

# Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina

## Tomo V



Grupo de Estudios  
de Medio Ambiente



**CiN REUN**  
Red de Editoriales  
de Universidades Nacionales  
de la Argentina



Libro  
Universitario  
Argentino





**CONTAMINACIÓN  
ATMOSFÉRICA E  
HÍDRICA EN ARGENTINA**

**TOMO V**

**2019**



Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina Tomo V : Contribuciones del VII Congreso PROIMCA y V Congreso PRODECA / Maria Cecilia Panigatti ... [et al.] ; contribuciones de Maria Celeste Schierano ; Carina Andrea Griffa ; compilado por Maria Cecilia Panigatti ; Rosana Boglione. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2020.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-4998-41-5

1. Atmósfera. 2. Contaminación Atmosférica. 3. Contaminación del Agua. I. Panigatti , Maria Cecilia II. Schierano, Maria Celeste, colab. III. Griffa , Carina Andrea, colab. IV. Panigatti, Maria Cecilia, comp. V. Boglione, Rosana, comp.

CDD 577.276



**Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina Rector:**

Ing. Hector Eduardo **Aiassa**

**Vicerrector:** Ing. Haroldo **Avetta**

**Secretaria Académica:** Ing. Liliana Raquel **Cuenca Pletsch**

**Secretaria Ciencia, Tecnología y Posgrado:** Dr. Horacio **Leone**



**Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rafaela**

**Decano:** Ing. Oscar **David**

**Vicedecano:** Ing. Miguel Angel **Crispin**

**Secretario de Ciencia y Tecnología y Posgrado:** Ing. Marcelo **Laorden**

Programa de Medio Ambiente, Contingencias y Desarrollo Sustentable Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado

Grupo de Estudios de Medio Ambiente - GEM - Facultad Regional Rafaela



**edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional**

**Coordinador General a cargo:** Fernando H. **Cejas**

**Área de edición y publicación en papel:** Carlos **Busqued**

Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía, Ambiente: Dr. Jaime **Moragues**.

Queda hecho el depósito que marca la Ley Nº 11.723

© **edUTecNe, 2020**

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ) Buenos Aires,

República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina

ISBN 978-987-4998-22-4



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

## ORGANIZADORES



GRUPO DE ESTUDIOS  
DE MEDIO AMBIENTE

## COMITÉ ORGANIZADOR PROIMCA-PRODECA 2019

### Coordinadores Generales:

Dra. María Cecilia Panigatti

Dr. Salvador Enrique Puliafito

### Comisión Organizadora:

Lic. Carina Griffa

Lic. Rosana Boglione

Dra. María Celeste Schierano

Lic. Luciana Jennerich

Tec. Melina Asforno

Ing. Marcelo Laorden

Lic. Alejandra Leonor Mahieu

Alejandra López

Melisa Franzotti

Agostina Heredia

Gonzalo Gutiérrez



## COMITÉ CIENTÍFICO PROIMCA-PRODECA 2019

Dr. Salvador Enrique Puliafito

Dra. María Cecilia Panigatti

Dra. Florencia Ruggeri

Dra. Gabriela Lakkis

Dr. Elian Wolfram

Dr. Ruben Santos

Ing. Roberto Pepino Minetti

Dra. Andrea Pineda Rojas

Lic. Carina Griffa

Lic. Rosana Boglione

Dra. María Celeste Schierano

Bioq. Alejandro Farías

Dra. Angélica Heredia

Ing. Aloma Sartor

Lic. Sandra Caffaratti

Lic. Gabriela Sanchez

Dra. Romina Ma. Pascual Flores

Dr. Tomás Rafael Bolaño-Ortiz

Dra. Nerina Belén Lana

Ing. César Eduardo Boschi

Dr. Pablo Roberto Dalmaso

Ing. David Pablo Saldeña

## **El Congreso ha sido declarado de interés por:**

El Consejo Directivo de la Facultad Regional Rafaela a través de la resolución 179/19 del 23 de mayo de 2019.

La Cámara de Diputados de la Provincia de Santa Fe en la Sesión realizada el 19 de junio de 2019.

El Concejo Municipal de la ciudad de Rafaela, a través de la Resolución N° 2435 de fecha 6 de junio de 2019.



## Presentación

Con mucho entusiasmo y dedicación presentamos el quinto tomo sobre *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina*, fruto de la compilación de trabajos presentados en el Séptimo Congreso del Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica (PROIMCA) y Quinto Congreso del Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA) realizado en Rafaela, Santa Fe Argentina, los días 7, 8 y 9 de agosto de 2019.

Estos proyectos integradores son desarrollados en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) desde hace aproximadamente 10 años. Ambos pertenecen al Programa de Medio Ambiente, Contingencias Climáticas y Desarrollo Sustentable de la Universidad. PROIMCA y PRODECA se iniciaron con el objetivo de asociar y aunar esfuerzos de los diversos grupos de investigación que tiene la UTN en el área específica de la contaminación y calidad, de aire y de aguas, respectivamente.

Este quinto volumen continúa los libros preliminares que recopilan las contribuciones de artículos presentado en ediciones anteriores de los Congresos PROIMCA-PRODECA de los años 2011, 2013, 2015 y 2017. Estos congresos comenzaron con reuniones periódicas, en las cuales se realizaban presentaciones de trabajos de investigadores de las distintas facultades regionales de la UTN. Desde el año 2013, dichas reuniones comenzaron a incorporar investigadores de otras universidades e instituciones, transformándose en un Congreso Bianual de referencia en ambas temáticas.

En el año 2019 se desarrolla el VII Congreso PROIMCA y V Congreso PRODECA en la sede de la Facultad Regional Rafaela. El principal objetivo de este evento fue promover el conocimiento, la discusión y la sinergia entre los investigadores de diversas universidades e instituciones, exponiendo los resultados y avances de trabajos de investigación vinculados a temáticas ambientales. Se busca facilitar el intercambio de información científica, tecnológica y de innovación actualizada, fomentando la participación de investigadores formados como así también becarios y estudiantes que se inician en la investigación. En este ámbito también se pretende la vinculación con empresas de la ciudad y zona, interesadas en temas ambientales.

En esta oportunidad se han presentado 84 trabajos (orales y posters) 36 dedicados al estudio de la contaminación atmosférica y 48 dedicados al recurso hídrico.

Agradecemos a las instituciones organizadoras y a las instituciones y empresas.

Los invitamos a leer el libro.

Los editores

## **INSTITUCIONES PARTICIPANTES**

### **Universidad Tecnológica Nacional**

#### **Facultad Regional Avellaneda**

Departamento de Ingeniería Química

#### **Facultad Regional Bahía Blanca**

Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada (CIMTA)

GEIA- Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental

Grupo de Materiales Catalíticos para la remediación Ambiental

Departamento de Ingeniería Electrónica

#### **Facultad Regional Buenos Aires**

Departamento de Ciencias Básicas Unidad Química

Departamento de Ingeniería Química

Centro de Tecnologías Químicas

#### **Facultad Regional Concepción del Uruguay**

Grupo de Estudio de la Contaminación del Río Uruguay (GECRU)

#### **Facultad Regional Córdoba**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET)

Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)

#### **Facultad Regional La Rioja**

Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales (GAIA)

Docentes Ingeniería Sanitaria. Carrera Ingeniería Civil

Departamento de Ingeniería Civil

Departamento Materias Básicas

Departamento Ingeniería Electromecánica

Departamento Ingeniería Electrónica



**Facultad Regional Mendoza**

Grupos de Estudios de la Atmosfera y el Ambiente (GEAA)

**Facultad Regional Rafaela.**

Grupo de Estudios Medio Ambiente (GEM)

Laboratorio de Ingeniería Civil

**Facultad Regional Resistencia**

Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos.

**Facultad Regional Villa María**

Laboratorio de Química y Microbiología de Aguas y Efluentes

**Facultad Regional Tucumán**

Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA

**Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).**

**Universidad Nacional del Litoral**

**Facultad de Ingeniería Química**

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL)

Química Analítica

Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC)

**Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET.

**Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas**

Cátedra de Práctica Profesional de Bioquímica

Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal

Cátedra de Morfología Normal

### **Universidad de San Martín**

Escuela de Ciencia y Tecnología.

### **Universidad Nacional del Sur**

Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET).

Depto. Biología y Ciencias Biomédicas-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET).

Depto. Biología Bioquímica y Farmacia-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET).

Departamento de Ingeniería

### **Universidad Nacional de San Juan**

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

### **Universidad Nacional de Rosario**

Centro de Ingeniería Sanitaria

Facultad Ciencias Exactas y Agrimensura

### **Universidad Nacional de San Luis**

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias

### **Universidad Nacional de Entre Ríos**

Facultad de Ciencias de la Salud

### **Universidad Nacional de Córdoba**

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Facultad de Ciencias Agropecuarias

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Facultad de Ciencias Agropecuarias

INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Ecotoxicología

Carrera Esp. en Criminalística y Actividades Periciales.

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos



## **Universidad Nacional de la Patagonia Austral**

Instituto de Tecnología Aplicada

Unidad Académica Caleta Olivia

## **Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)**

Estación Experimental Rafaela.

Agencia de Extensión Rural INTA Venado Tuerto, Argentina.

Estación Experimental Agropecuaria Pergamino, INTA, Buenos Aires, Argentina.

## **Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)**

Instituto Nacional de Tecnología Industrial- Lácteos Laboratorio de Ambiente  
(Sede Rafaela).

Laboratorio de Química del Agua

Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Química– Edificio 38.

Laboratorio de Geología Aplicada y Ambiental

Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Construcciones – Edificio 33.

Grupo de Investigación y Desarrollo en Protección del Ambiente

Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Celulosa y Papel – Edificio 49.

## **Ministerio del Interior**

Dirección de Cuencas

Dirección Nacional de Política Hídrica y Coordinación Federal

Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica

## **Hospital Dr. Julio C. Perrando**

Servicio de Bioingeniería

## **CEAMSE**

Complejo Ambiental Villa Domínico.

Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado

## **CNEA**

División Química de la Remediación Ambiental, GQ, CAC,

Departamento Física de la Materia Condensada, GIYA, CAC, CNEA.

## Patrocinantes



## Apoyan este evento:



## **Agradecemos la colaboración de las siguientes empresas:**

Aguas y Procesos S.A.

Mahle Argentina S.A.

Senador de la Provincia de Santa Fe Alcides Calvo

Sucesores de Alfredo Williner y sus productos Ilolay

Laboratorios Crisol SRL. Proveedor Integral de Insumos para Laboratorio.

Municipalidad de Rafaela

Instituto para el Desarrollo sustentable de Rafaela

Asociación Gremial de Docentes de la Universidad Tecnológica Nacional FAGDUT

Marengo S.A.

Lácteos Verónica S.A.

Papeltécnica SAIC. Envases Especiales de Papel corrugado

Grupo Basso

Supermercado Pingüino

Vivero Rosa del Desierto

Lheritier S.A.

Centro de Embalaje

Alimentos América SRL

## Contenido

<b>PRIMERA PARTE. ARTÍCULOS COMPLETOS DEL VII CONGRESO PROIMCA .....</b>	<b>21</b>
<b>Monitoreo de calidad del aire. Métodos e instrumentación. ....</b>	<b>22</b>
Evaluación del contenido de aldehídos en la atmósfera de la ciudad de Cordoba .....	23
Tecnologías iot aplicadas al Monitoreo de PM10 y PM2.5 en calidad de aire de la Ciudad de Córdoba.....	32
Evaluación de la concentración de METANO en argentina a partir de los datos satelitales gosat y sciamachy.....	46
Impacto de las emisiones por quema de biomasa sobre los patrones de precipitación en la provincia de Mendoza .....	57
Desarrollo de una rueda de olor como herramienta de gestión de olores en un relleno sanitario .....	67
Caracterización temporal de material particulado en Córdoba: número de partículas de pm10 y fracciones submicrométricas.....	78
<b>Modelos numéricos.....</b>	<b>87</b>
Inventario de alta resolución de las emisiones de metano del sector agricultura y ganadería .....	88
Especiación de inventarios de emisiones de aerosoles y compuestos orgánicos volátiles para el modelo WRF-CHEM, aplicado a los esquemas CBMZ Y MOZART .....	100
Distribución espacial y patrones de pops en la atmósfera del gran mendoza utilizando el sistema de modelado WRF/CALMET/ CALPUFF .....	112
Avances en el estudio del impacto de Partículas absorbentes de luz en la reducción de albedo en nieve en los andes centrales .....	125
<b>Cambio Global Climático. Huella de Carbono .....</b>	<b>135</b>
Huella de carbono: captación de agua versus alumbrado público .....	136
Huella de carbono de bicicleta eléctrica y su comparación con sistemas de transporte en argentina .....	147
<b>Calidad del aire y actividades contaminantes (Minería, petróleo, polos industriales, otros).....</b>	<b>158</b>
Detección de regiones de procedencia de dióxido de azufre frente a eventos, en Gran La Plata .....	159
<b>Transporte .....</b>	<b>170</b>
Estudio de inserción de vehículos eléctricos en una red de distribución según diferentes tecnologías de cargadores y hábitos de consumo del usuario .....	171
Transporte privado de pasajeros como servicio público, aportes para la gestión ambiental urbana, el caso de tandil, argentina.....	184
Emisiones atmosféricas generadas por la Actividad Aeroportuaria. Caso de Estudio: Aeropuerto Internacional Córdoba .....	196

Emisiones de Gases de Efecto Invernadero y contaminantes del aire generadas por el Parque Vehicular de la ciudad de Córdoba .....	206
<b>Contaminación acústica.....</b>	<b>216</b>
Evaluación del impacto acústico generado por la ampliación a gran escala de una planta industrial en la ciudad de bahía blanca .....	217
Análisis de la dinámica temporal de la contaminación acústica en un punto fijo de la ciudad de Córdoba.....	227
<b>Calidad de aire urbano y salud.....</b>	<b>235</b>
Reduccion de la contaminacion por mercurio con la aparicion de la tecnologia led ..	236
Fotocatalisis heterogénea para la inactivación de bioaerosoles en ambientes interiores .....	247
Estado de la calidad del aire de la ciudad de Córdoba: Actualización a casi dos décadas de su última evaluación.....	257
Acciones de saneamiento ambiental en la promoción de la salud respiratoria: experiencia en el jardín municipal de Alto Verde .....	269
Estudio del SISTEMA plata/titania como posible CATALIZADOR de óxidos de nitrógeno .....	279
Evaluación de riesgo ambiental por exposición a emisiones de fundición secundaria de plomo .....	292
Influencia de la nubosidad en la atenuación de radiación UV en situaciones de transporte de masas de bajo ozono en latitudes medias .....	302
Control de emisión de material particulado ambiental respirable en equipos secadores de arroz .....	312
Técnicas de Reducción de Óxidos de Nitrógeno (nox) en Planta de Energía Térmica con Hornos de Parrilla Inclínada móvil.....	319
<b>SEGUNDA PARTE ARTÍCULOS COMPLETOS DEL V CONGRESO PRODECA.....</b>	<b>326</b>
<b>Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación.....</b>	<b>327</b>
Especiación de arsénico en agua por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros .....	328
Hidroarsenicismo – actualización del mapa de arsenico de la rioja .....	336
Determinación de LA dureza de aguas por cromatografía catiónica: comparación metodológica por pares .....	343
Estudio comparativo de técnicas para determinación de arsénico en aguas subterráneas.....	350
Evaluación de la calidad del agua para uso recreativo del rio Ctalamochita.....	357
Primera etapa del diseño y desarrollo de un dispositivo de monitoreo remoto de calidad de agua .....	368



Interlaboratorio de arsénico empleando muestras referencia y aguas subterráneas de Rafaela (Santa Fe) y Cintra (Córdoba) .....	379
<b>Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial y subterránea. ....</b>	<b>390</b>
Análisis bidimensional de la calidad de agua del río Uruguay aguas abajo de la represa de Salto Grande mediante el modelo numérico MOHID .....	391
Salud de poblaciones con Arsénico en agua subterránea, generando estrategias de comunicación de riesgos .....	403
Crecimiento urbano y su influencia sobre los iones mayoritarios y nitrato antropogénico en ríos de montaña.....	415
Avances en la regionalización de curvas de duración de caudales para la provincia de Entre Ríos .....	426
Huella hídrica de un cultivo para alimentación animal en el centro oeste de la provincia de Santa Fe (Rafaela).....	438
<b>Modelos hidrológicos. Hidrología y cambio global climático.....</b>	<b>449</b>
Evaluación mediante índice de calidad de aguas DE arroyos de “cuenca de la zona sur” de la provincia de Buenos Aires .....	450
Simulación del flujo de agua subterráneas del acuífero pampeano en la ciudad de Rafaela, Santa Fe (Argentina).....	461
Aplicación del modelo QUAL2K para la predicción de la calidad del agua del río Suquia bajo diferentes escenarios de gestión.....	470
<b>Gestión del agua y la energía. Abastecimiento de agua. ....</b>	<b>479</b>
Efecto de la temperatura en la producción de biohidrógeno usando distintas fuentes de inóculo .....	480
Equipos para abatimiento de arsénico en agua para consumo humano por combinación de tecnologías: filtros de arena, procesos de oxidación avanzada y electrocoagulación .....	488
<b>Calidad del agua y actividades contaminantes. ....</b>	<b>499</b>
Concentraciones de fluoruros y de arsénico en localidades de la provincia de La Rioja .....	500
Modelo regresivo lineal a tramos basada en la detección automática de puntos de cambio en series de tiempo de calidad de agua .....	513
Control de turbidez en estuarios mediante lagunas de absorción dinámica.....	521
Desinfección de agua con UV-C: estudio del daño al adn de dos indicadores de calidad de agua mediante ERIC-PCR .....	532
Variación de la calidad del agua en dos balnearios públicos .....	541
Indicadores de la calidad del agua mediante los índices de contaminación .....	547
Evaluación de riesgo de contaminación por nitratos en agua subterránea de Colonia Caroya, Córdoba. ....	554

Evaluación de la eficiencia del uso del agua y el riesgo de contaminación por agroquímicos en producciones hortícolas periurbanas del norte de Córdoba.....	561
<b>Remediación de aguas. Humedales.....</b>	<b>570</b>
Tratamiento terciario de efluentes de una empresa láctea utilizando Wetlands construidos ....	571
Eficiencias de remoción y dinámica de contaminantes en wetlands de flujo subsuperficial para el tratamiento de efluentes de una industria láctea .....	584
Estudio fotocatalítico comparativo utilizando TiO <sub>2</sub> para la remediación de arsénico en aguas .....	597
Análisis de funcionamiento de una planta de desalación de agua con tecnología de humidificación y deshumidificación en la provincia de Santa Cruz .....	603
Diseño de un biorreactor anaeróbico para el tratamiento de excretas de bovinos y generación de biogas en una comunidad agropecuaria .....	611
Remoción de arsénico en aguas subterráneas empleando columnas de adsorción ...	624
Técnicas analíticas por fluorescencia de rayos X para estudios in vivo de la rizofiltración de zinc .....	632
Remoción de Arsénico mediante la aplicación de arcillas naturales .....	643
<b>Tratamiento de efluentes industriales. Reúso. Normativas.....</b>	<b>650</b>
Gestión de residuos líquidos peligrosos generados en laboratorio físicoquímico de análisis: desde una simple destilación a la planta piloto .....	651
Bacillus Licheniformis como agente de biodegradación de Furfural y formador de biofilm .....	660
Degradación de colorantes textiles Por métodos electroquímicos .....	667
Acondicionamiento de aguas residuales de la industria olivícola de Córdoba.....	675
Pellets de plásticos reciclados: su utilización como medio de soporte bacteriano en lechos percoladores para tratamiento de aguas residuales industriales.....	684
<b>El rol de la Ingeniería en los problemas del agua. Educación.....</b>	<b>696</b>
Procesos de oxidación avanzada, ingeniería catalítica para la remediación ambiental .....	697
Procesos de oxidación avanzada utilizando TiO <sub>2</sub> para la remediación microbiana de aguas .....	707
<b>Docencia. Trabajos finales. Tesis de Maestría .....</b>	<b>714</b>
Determinación de sustancias odoríferas en agua de bebida POR SPME/GC/MSMS (triple cuadrupolo) .....	715
Reúso de agua cloacal para riego de flores ornamentales en Tucuman.....	728
Evaluación del estado trófico de lagunas de tratamiento de efluentes lácteos.....	740
Estudio teórico comparativo de síntesis de Acetato de Fenilo .....	750

Evaluación del contenido de aldehídos en la atmósfera de la ciudad de Cordoba .....	758
Tecnologías IOT aplicadas al Monitoreo de PM10 y PM2.5 en calidad de aire de la Ciudad de Córdoba. ....	759
Evaluación de la concentración de metano en argentina a partir de los datos satelitales Gosat y Sciamachy.....	760
Impacto de las emisiones por quema de biomasa sobre los patrones de precipitación en la provincia de Mendoza .....	761
Desarrollo de una rueda de olor como herramienta de gestión de olores en un relleno sanitario .....	762
Caracterización temporal de material particulado en córdoba: número de partículas de pm10 y fracciones submicrométricas.....	763
Envirosmartcba: relevamiento y actualización de la situación ambiental de la Ciudad de Córdoba – Parte 1.....	764
Comparación de la variabilidad de pesos en filtros sin desecador y con desecador para PM10 .....	765
Variabilidad espacial y temporal de monóxido de carbono y aerosoles en ciudades latinoamericanas .....	766
Análisis de aguas por espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) .....	767
Inventario de alta resolución de las emisiones de metano del sector agricultura y ganadería .....	768
Especiación de inventarios de emisiones de aerosoles y compuestos orgánicos volátiles para el modelo WRF-CHEM, aplicado a los esquemas CBMZ y MOZART .....	769
Distribución espacial y patrones de pops en la atmósfera del gran Mendoza utilizando el sistema de modelado WRF/CALMET/ CALPUFF.....	770
Avances en el estudio del impacto de Partículas absorbentes de luz en la reducción de albedo en nieve en los andes centrales .....	771
Huella de carbono: captación de agua versus alumbrado público .....	772
Huella de carbono de bicicleta eléctrica y su comparación con sistemas de transporte en Argentina .....	773
Detección de regiones de procedencia de dióxido de azufre frente a eventos, en Gran La Plata .....	774
Estudio de inserción de vehículos eléctricos en una red de distribución según diferentes tecnologías de cargadores y hábitos de consumo del usuario .....	775
Transporte privado de pasajeros como servicio público, aportes para la gestión ambiental urbana, el caso de Tandil, Argentina.....	776
Emisiones atmosféricas generadas por la Actividad Aeroportuaria. Caso de Estudio: Aeropuerto Internacional Córdoba .....	777

Emisiones de Gases de Efecto Invernadero y contaminantes del aire generadas por el Parque Vehicular de la ciudad de Córdoba .....	778
Evaluación del impacto acústico generado por la ampliación a gran escala de una planta industrial en la ciudad de Bahía Blanca .....	779
Análisis de la dinámica temporal de la contaminación acústica en un punto fijo de la ciudad de Córdoba.....	780
Reduccion de la contaminacion por mercurio con la aparicion de la tecnologia led ..	781
Fotocatalisis heterogénea para la inactivación de bioaerosoles en ambientes interiores .....	782
Estado de la calidad del aire de la ciudad de Córdoba: Actualización a casi dos décadas de su última evaluación.....	783
Acciones de saneamiento ambiental en la promoción de la salud respiratoria: experiencia en el jardín municipal de Alto Verde .....	784
Estudio del sistema plata/titania como posible catalizador de óxidos de nitrógeno ..	785
Evaluación de riesgo ambiental por exposición a emisiones de fundición secundaria de plomo .....	786
Influencia de la nubosidad en la atenuación de radiación UV en situaciones de transporte de masas de bajo ozono en latitudes medias .....	787
Control de emisión de material particulado ambiental respirable en equipos secadores de arroz .....	788
Técnicas de Reducción de Óxidos de Nitrógeno (nox) en Planta de Energía Térmica con Hornos de Parrilla Inclineda móvil.....	789
Contaminación de aire en planta compresora de gas natural .....	790
<b>CUARTA PARTE. RESÚMENES DEL V CONGRESO PRODECA .....</b>	<b>791</b>
Especiación de arsénico en agua por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros .....	792
Hidroarsenicismo – actualización del mapa de arsenico de La Rioja.....	793
Determinación de LA dureza DE aguas por cromatografía catiónica: comparación metodológica por pares .....	794
Estudio comparativo de técnicas para determinación de arsénico en aguas subterráneas .....	795
Evaluación de la calidad del agua para uso recreativo del rio Ctalamochita .....	796
Primera etapa del diseño y desarrollo de un dispositivo de monitoreo remoto de calidad de agua .....	797
Interlaboratorio de arsénico empleando muestras referencia y aguas subterráneas de Rafaela (Santa Fe) y Cintra (Córdoba) .....	798
Análisis bidimensional de la calidad de agua del río Uruguay aguas abajo de la represa de Salto Grande mediante el modelo numérico MOHID .....	799

Salud de poblaciones con Arsénico en agua subterránea, generando estrategias de comunicación de riesgos .....	800
Crecimiento urbano y su influencia sobre los iones mayoritarios y nitrato antropogénico en ríos de montaña.....	801
Avances en la regionalización de curvas de duración de caudales para la provincia de Entre Ríos .....	802
Huella hídrica de un cultivo para alimentación animal en el centro oeste de la provincia de Santa Fe (Rafaela) .....	803
Evaluación mediante índice de calidad de aguas de arroyos de “cuenca de la zona sur” de la provincia de Buenos Aires .....	804
Simulación del flujo de agua subterráneas del acuífero pampeano en la ciudad de Rafaela, Santa Fe (Argentina) .....	805
Aplicación del modelo Qual2K para la predicción de la calidad del agua del río Suquía bajo diferentes escenarios de gestión.....	806
Efecto de la temperatura en la producción de biohidrógeno usando distintas fuentes de inóculo .....	807
Equipos para abatimiento de arsénico en agua para consumo humano por combinación de tecnologías: filtros de arena, procesos de oxidación avanzada y electrocoagulación .....	808
Concentraciones de fluoruros y de arsénico en localidades de la provincia de La Rioja .....	809
Modelo regresivo lineal a tramos basada en la detección automática de puntos de cambio en series de tiempo de calidad de agua .....	810
Control de turbidez en estuarios mediante lagunas de absorción dinámica.....	811
Desinfección de agua con UV-C: estudio del daño al adn de dos indicadores de calidad de agua mediante ERIC-PCR .....	812
Variación de la calidad del agua en dos balnearios públicos .....	813
Indicadores de la calidad del agua mediante los índices de contaminación .....	814
Evaluación de riesgo de contaminación por nitratos en agua subterránea de Colonia Caroya, Córdoba. ....	815
Evaluación de la eficiencia del uso del agua y el riesgo de contaminación por agroquímicos en producciones hortícolas periurbanas del norte de Córdoba.....	816
Tratamiento terciario de efluentes de una empresa láctea utilizando Wetlands construidos .....	817
Estudio fotocatalítico comparativo utilizando TiO <sub>2</sub> para la remediación de arsénico en aguas .....	818
Análisis de funcionamiento de una planta de desalación de agua con tecnología de humidificación y deshumidificación en la provincia de Santa Cruz .....	819



Diseño de un biorreactor anaeróbico para el tratamiento de excretas de bovinos y generación de biogas en una comunidad agropecuaria .....	820
Remoción de arsénico en aguas subterráneas empleando columnas de adsorción ...	821
Técnicas analíticas por fluorescencia de rayos X para estudios in vivo de la rizofiltración de zinc .....	822
Remoción de arsénico mediante la aplicación de arcillas naturales.....	823
Sistemas Wetlands para el tratamiento de efluentes industriales en Argentina .....	824
Selección de especies de macrófitos para ser utilizadas en un humedal de flujo sub superficial vertical para el tratamiento de líquido lixiviado proveniente de un relleno sanitario cerrado. ....	825
Efecto de la matriz acuosa en la remoción de Arsénico(v) mediante coagulación química y electrocoagulación.....	826
Gestión de residuos líquidos peligrosos generados en laboratorio fisicoquímico de análisis: desde una simple destilación a la planta piloto .....	827
Bacillus licheniformis como agente de biodegradación de furfural y formador de biofilm .....	828
Degradación de colorantes textiles Por métodos electroquímicos .....	829
Acondicionamiento de aguas residuales de la industria olivícola de Córdoba.....	830
Pellets de plásticos reciclados: su utilización como medio de soporte bacteriano en lechos percoladores para tratamiento de aguas residuales industriales.....	831
Nanopartículas bimetálicas biosintetizadas con extractos acuosos de yerba mate: caracterización y degradación catalítica de colorantes industriales.....	832
Procesos de oxidación avanzada, ingeniería catalítica para la remediación ambiental .....	833
Procesos de oxidación avanzada utilizando tio <sub>2</sub> para la remediación microbiologica de aguas .....	834
Determinación de sustancias odoríferas EN agua de bebida POR SPME/GC/MSMS (triple cuadrupolo) .....	835
Reúso de agua cloacal para riego de flores ornamentales en Tucuman.....	836
Evaluación del estado trófico de lagunas de tratamiento de efluentes lácteos.....	837
Estudio teórico comparativo de síntesis de acetato de fenilo .....	838
Adas – dispenser de agua con remoción de arsénico. Proyecto de inversión .....	839

**Primera parte**

**Artículos completos del  
VII Congreso PROIMCA**

**Monitoreo de calidad del aire.**

**Métodos e instrumentación.**

**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE ALDEHÍDOS EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE  
CORDOBA**

**Fonseca, José M.; Pepino Minetti, Roberto y Trangoni, Cecilia.**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba  
e-mail: jfonseca@ciqa.com.ar

**Resumen.** *En la atmósfera existen una gran cantidad de compuestos químicos que determinan la calidad del aire y que pueden afectar al medio ambiente y a la salud humana. Estos compuestos provienen tanto de la actividad antrópica como de la propia naturaleza, y también como resultado de procesos fisicoquímicos que ocurren en la atmósfera. Parte de los compuestos químicos que son importantes a nivel de salud humana, debido a su alta reactividad, son los correspondientes a la familia de los aldehídos. Los aldehídos, más precisamente el formaldehído, pueden provocar irritación en los ojos y de las vías aéreas; pero lo más importante es que está clasificado como cancerígeno (Grupo 1) por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de mediciones de aldehídos, principalmente formaldehído y acetaldehído, en calidad de aire de la Ciudad de Córdoba. El motivo del mismo fue que en la ciudad no existían mediciones de este tipo y no se conocía el comportamiento de esta familia de compuestos orgánicos de forma local. Se realizaron mediciones en distintos puntos de la ciudad y en distintas épocas del año, dichos puntos fueron determinados teniendo en cuenta el tránsito vehicular y la cercanía a zonas industriales. Los métodos de medición utilizados son los aprobados por la US- EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) para los cuales se utilizaron equipos propios de nuestro laboratorio. Los resultados de las determinaciones indican que existen niveles que en muchos casos superan los valores recomendados por organismos internacionales y que la concentración de los mismos es afectada tanto por el tránsito vehicular como por la acción del sol en las propias reacciones de la atmósfera. También se ha logrado identificar las horas del día en las cuales se presentan las mayores concentraciones.*

**Palabras clave:** formaldehído, acetaldehído, calidad de aire, Córdoba

## 1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea a la tierra y sus funciones son vitales para garantizar el desarrollo de la vida en el planeta. La capa más cercana a la superficie terrestre es la tropósfera y dentro de ella se producen la mayoría de las reacciones fisicoquímicas resultantes de la interacción entre los seres vivos, los componentes gaseosos y el efecto de la radiación solar. La tropósfera también concentra el 90% de la masa total de la atmósfera, compuesta principalmente por nitrógeno, oxígeno y otros gases; y que al estar en fase gaseosa puede admitir otros compuestos que estén en esa fase, como por ejemplo el vapor de agua. En la tropósfera se suceden todos los fenómenos climatológicos que afectan la superficie terrestre.

Tanto la actividad antrópica como la propia naturaleza producen una gran variedad de compuestos químicos que pueden estar en fase gaseosa o directamente ser emitidos de esta forma y la atmósfera actúa como receptora de todos estos compuestos. La mayoría de los compuestos emitidos forman parte del equilibrio dinámico de la vida en la tierra, como son el oxígeno, dióxido de carbono y el vapor de agua, el resto se completa con nitrógeno que para una gran cantidad de procesos actúa como un medio inerte, pero al ser el mayoritario, aporta sus características termodinámicas a la mezcla completa.

Dentro de los compuestos que son emitidos a la atmósfera están los compuestos orgánicos que dependiendo del tamaño molecular pueden pasar fácilmente a la fase gaseosa. Los compuestos orgánicos están formados principalmente por átomos como carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno y a nivel biológico tienen gran importancia ya que intervienen en muchas reacciones.

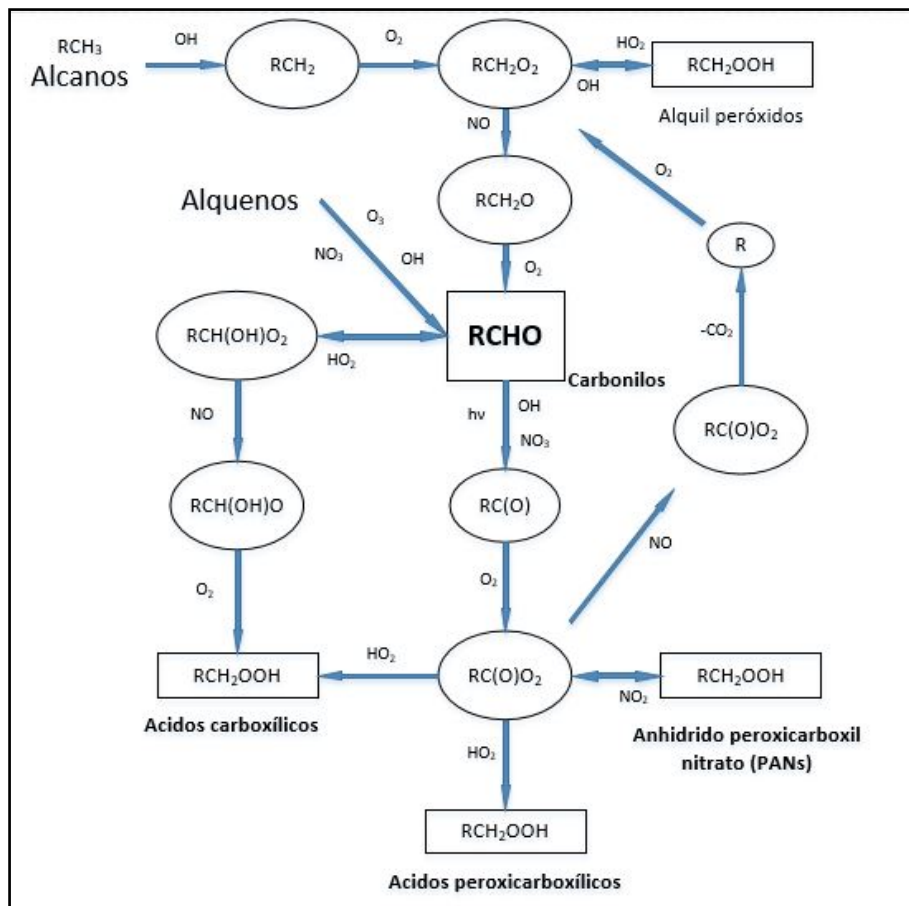
Por otro lado, también existen otros compuestos que a pesar de no estar en fase gaseosa pueden estar en suspensión gracias a su forma y su baja densidad respecto a la atmósfera, como por ejemplo el material particulado.

Existe una gran variedad de compuestos orgánicos que son liberados a la atmósfera ya sea de la propia naturaleza como de la actividad humana. Estos compuestos orgánicos pueden tener efectos nocivos sobre la salud humana o sobre la misma naturaleza y en ese sentido es que en este trabajo se trata de observar los niveles de cierto grupo de compuestos orgánicos a los que estamos expuestos en la ciudad de Córdoba. La familia de compuestos orgánicos sobre la cual se realizaron los estudios es la de los aldehídos, ya que son compuestos con gran reactividad y pueden ser muy volátiles.

Los aldehídos son compuestos orgánicos parcialmente oxidados y que poseen uno o varios grupos funcionales carbonilos, la presencia en la molécula de este tipo de grupos funcionales le confiere una alta reactividad química y es por esta razón que pueden afectar una gran variedad de procesos biológicos importantes. En el ser humano, el formaldehído, en bajas concentraciones, puede producir irritaciones en la piel, los ojos, nariz y garganta y afectará en mayor medida a las personas más sensibles como el caso de los que sufren de asma. Además, el formaldehído es considerado como carcinógeno grupo 1 por la IARC (Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer, por sus siglas en inglés), esta clasificación indica que el compuesto ha dado evidencias de ser un agente que se asocia con el cáncer en seres humanos tal como lo indica Uchiyama (2011).

Los aldehídos pueden provenir de diferentes fuentes, como contaminantes primarios, estando presentes en una gran variedad de productos utilizados diariamente como por ejemplo los plásticos, resinas y productos acrílicos; productos alimenticios y de perfumería y en la industria textil y farmacéutica; y se los utiliza como agentes

antisépticos y preservadores, como herbicidas, fungicidas y pesticidas. Los aldehídos se generan también en todos los procesos de combustión de hidrocarburos, principalmente en medios de transporte. Los aldehídos también pueden aparecer, como contaminantes secundarios, por la fotooxidación de otros compuestos orgánicos. Los grupos carbonilos en la atmósfera contribuyen a las reacciones de formación del conjunto de radicales fotoquímicos que forman el smog fotoquímico. El formaldehído reacciona con radicales oxidrilos para dar radicales carbonilos que reaccionan rápidamente con el oxígeno dando monóxido de carbono y radicales HO<sub>2</sub> (ver Figura 1). Los carbonilos son precursores de ácidos carboxílicos y de oxidantes incluyendo el ozono, peroxicarboxilnitratos (PANs) y ácidos peroxicarboxílicos (Herrington y Hays, 2012).



**Figura 1.** Reacciones fotoquímicas con compuestos con grupos carbonilo (Herrington y Hays, 2012)

Desde el punto de vista legal podemos mencionar la Ley Nac. 24051 Dec. 831/93 - Anexo II -Tabla 10 que establece valores guía para las concentraciones de acetaldehído y formaldehído en aire ambiental.

El objetivo de este trabajo se centra en la determinación de las concentraciones de aldehídos, más precisamente formaldehído y acetaldehído, en distintos sectores de la ciudad de Córdoba, comparándolos con valores guía y evaluando su comportamiento frente a las variaciones diurnas y estacionales.



## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Sectores de muestreo

La ciudad de Córdoba es una ciudad, como muchas otras, en las que el desarrollo industrial ha ido creciendo en conjunto con la población y muchas zonas “industriales” han quedado rodeadas de zonas urbanas por lo que no pueden diferenciarse tan precisamente. Lo que se puede señalar son zonas en donde existen mayor cantidad de industrias y que las denominaremos “zonas industrializadas” (ver Figura 2). Para el desarrollo del experimento se propuso realizar determinaciones de concentraciones de aldehídos en distintos sectores de la ciudad de Córdoba, clasificándolos en zonas urbanas y zonas industrializadas.

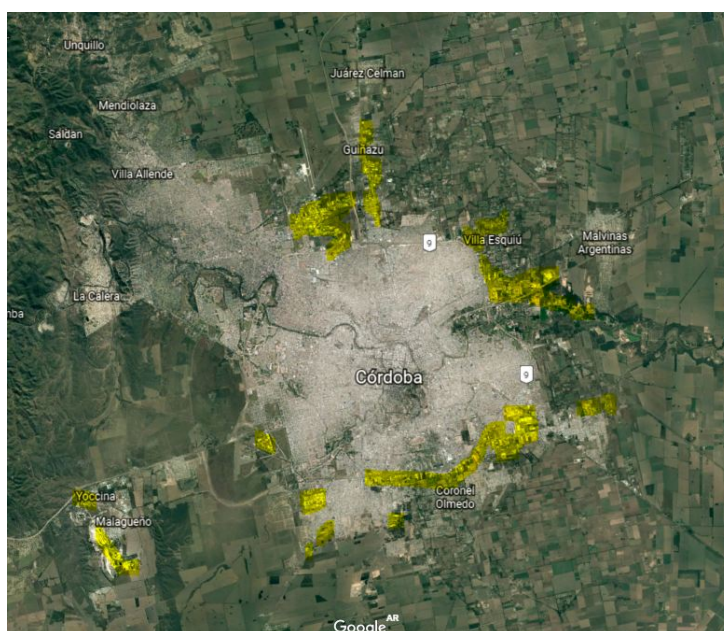
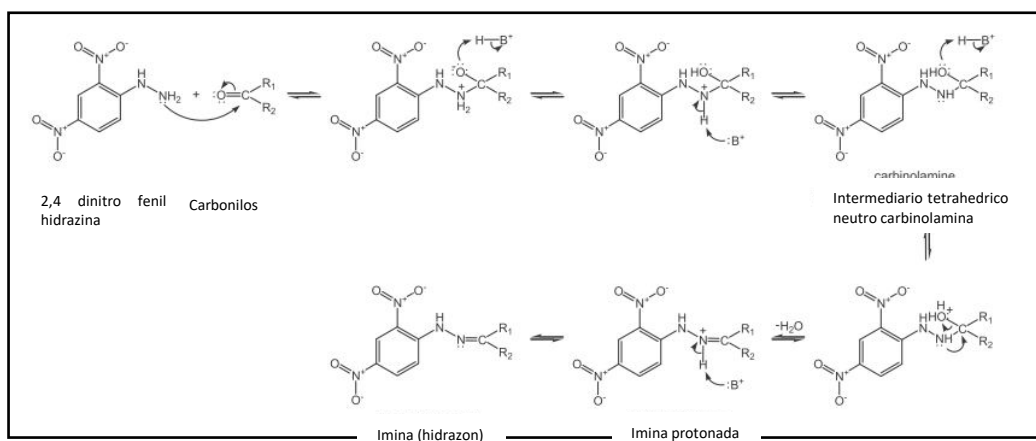


Figura 2. Sectores industriales en la Ciudad de Córdoba (resaltado en amarillo)

### 2.2. Metodología

Los aldehídos son compuestos altamente reactivos por lo que son difíciles de determinar con precisión utilizando métodos tradicionalmente usados para otros compuestos orgánicos. Es por ello que se aprovecha esta alta reactividad para derivatizarlo en otro compuesto que sea más estable y se pueda conservar hasta su determinación analítica. Esto se logra utilizando un compuesto de la familia de las hidracinas para formar una sustancia derivada, siendo el compuesto derivatizante la DNPH (dinitrofenilhidrazina), que reaccionará con los aldehídos formando la hidrazona correspondiente. La reacción de derivatización comienza con el ataque del grupo amino de la hidrazina al carbono del grupo carbonilo, luego se forma un compuesto intermediario tetrahédrico neutro, carbinolamina, por la ganancia de un protón por el ión alcóxido y la pérdida de un protón del ion amonio. El intermediario neutro está en equilibrio con dos formas protonadas, esta protonación se puede dar tanto en el átomo de oxígeno como en el de nitrógeno. La eliminación de agua del intermediario protonado en el átomo de oxígeno forma una hidrazona protonada que al perder un protón da la hidrazona (ver Figura 3).



**Figura 3.** Formación de la hidrazona derivada del compuesto carbonilo. (Uchiyama et al, 2011)

Para realizar las determinaciones de aldehídos en aire se necesita poner en contacto el aire en cuestión con la solución derivatizante, en ese sentido existen dos formas de hacerlo, una es haciendo burbujear la muestra en burbujeadores con la solución y la otra es haciendo pasar la muestra por tubos que contienen sílica gel impregnada con la misma solución. La determinación con tubos de adsorción es mejor ya que se logra mayor superficie de contacto.

Las determinaciones de aldehídos se realizaron según la norma US EPA TO-11A (Winberry et al., 1999) en donde para ello se utilizaron tubos de adsorción de vidrio que contienen sílica gel impregnada con DNPH en medio ácido.

El método EPA TO-11A consiste en hacer pasar una muestra gaseosa a un determinado caudal por el interior de un tubo que contiene sílica gel, de tamaño de malla 20/40, impregnada con DNPH. Para tomar la muestra gaseosa se utiliza una bomba de vacío cuyo caudal esté controlado y tenga mediciones de temperatura y presión para la compensación del mismo.

Una vez que el muestreo ha sido realizado, los tubos deben ser almacenados según lo requiere la norma. Para poder realizar las determinaciones analíticas se debe realizar una extracción de la sílica gel impregnada, esto se hace haciendo pasar una determinada cantidad de acetonitrilo por cada tubo logrando una solución de extracción que luego será inyectada en un cromatógrafo líquido de alta performance con detector ultravioleta (HPLC-UV).

### 2.3. Equipos empleados

Los equipos utilizados para las determinaciones fueron los siguientes:

- Bomba de muestreo marca SKC, modelo Airchek Touch
- Estación meteorológica, marca Davis, modelo Vantage Pro
- Tubos de sílica marca SKC, modelo 226-119
- Cromatógrafo líquido marca ThermoFischer, modelo Ultimate3000

### 2.4. Condiciones de muestreo

Los muestreos fueron realizados según lo indica la norma, utilizando un caudal de 0.5 L/min y cubriendo los tubos con papel aluminio para evitar la luz directa sobre la sílica impregnada. El tiempo de muestreo fue seleccionado según los momentos del día que se quería abarcar, la mayoría de las muestras fueron de dos horas de duración. Se procesaron un total de 122 muestras distribuidas en las distintas zonas

ya mencionadas y en distintos horarios y estaciones del año. Por otro lado, se realizaron observaciones de las condiciones atmosféricas medidas con una estación meteorológica portátil.

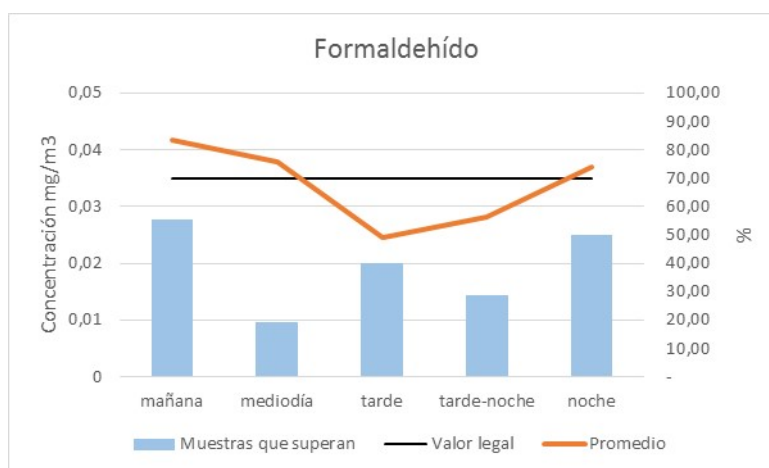
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos se agruparon las determinaciones según distintas consideraciones buscando establecer los valores a los que está expuesta la población en la ciudad y sus variaciones respecto al momento del día y a la estación del año. En la siguiente Tabla se indican los valores promedio para los distintos momentos del día, clasificados en mañana, mediodía, tarde, tarde-noche y noche, sin discriminar en estaciones del año ni en zonas de la ciudad.

**Tabla 1.** Resultados promedio para el total de muestras en los distintos momentos del día

	Mañana		Mediodía		Tarde		Tarde-noche		Noche	
	Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv
Formaldehído (mg/m <sup>3</sup> )	0,0403	0,0348	0,0321	0,0640	0,0246	0,0256	0,0282	0,0384	0,0332	0,0269
Acetaldehído (mg/m <sup>3</sup> )	0,0104	0,0190	0,0052	0,0118	0,0041	0,0021	0,0023	0,0024	0,0042	0,0037

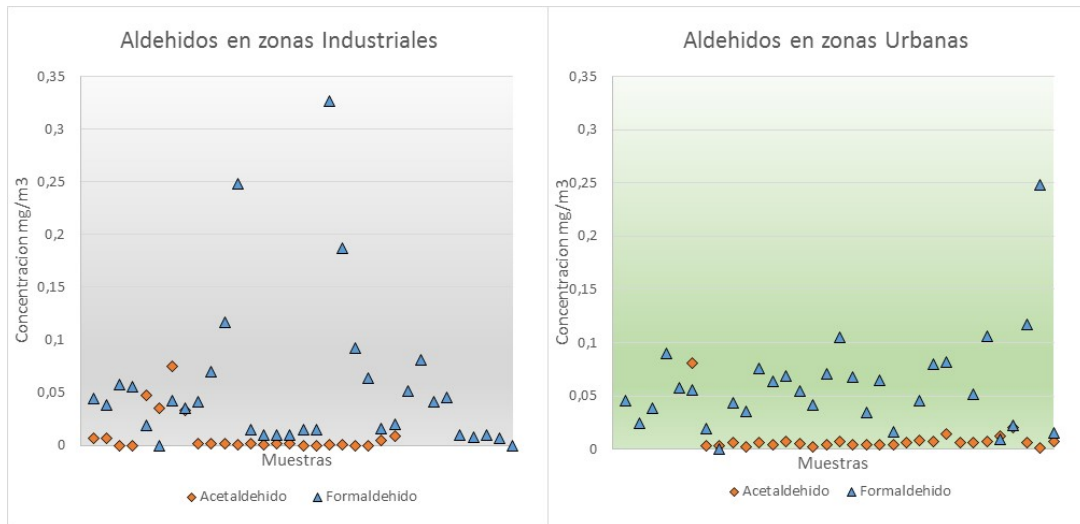
Estos datos fueron graficados, sólo para el caso del formaldehído, comparandolos con un valor de referencia e indicando el porcentaje de muestras de cada momento del día a Ley Nac. N° 24051 Dec. 831 Tabla 10. Las muestras graficadas corresponden a ambas zonas, urbanas e industriales, en días con baja nubosidad y en todas las estaciones del año (ver Figura 4).



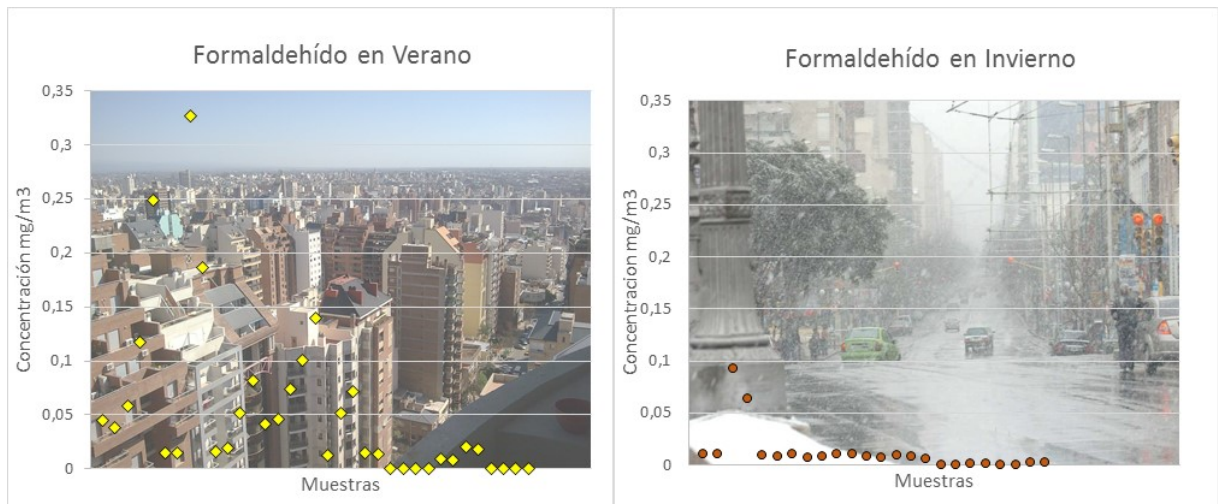
**Figura 4.** Concentraciones de formaldehído

Por un lado, se buscó relacionar las concentraciones de aldehídos con los distintos sectores de la ciudad, tal como se había mencionado anteriormente. Las zonas diferenciadas son urbana e industrializada y los datos corresponden a días con baja nubosidad sin discriminar estaciones del año (ver Figura 5).

Por otro lado, se evaluaron los datos diferenciando las estaciones más extremas del año, en cuanto a las temperaturas, en invierno y verano (ver Figura 6), solo se consideraron concentraciones de formaldehído y los datos corresponden a días despejados o parcialmente nublados con muestreos hechos durante el día.

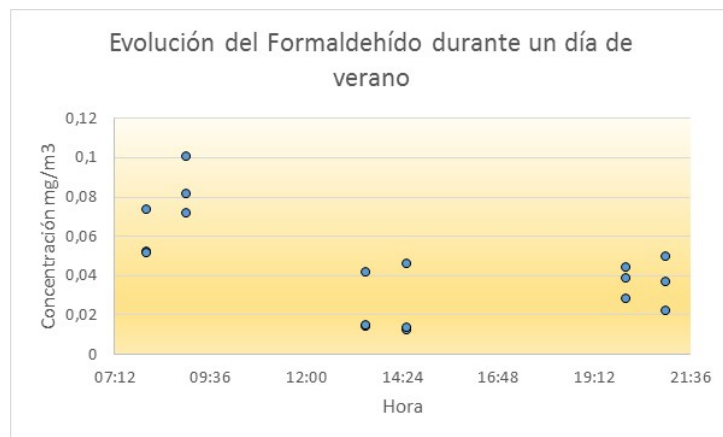


**Figura 5.** Concentraciones de aldehídos en distintos sectores de la ciudad

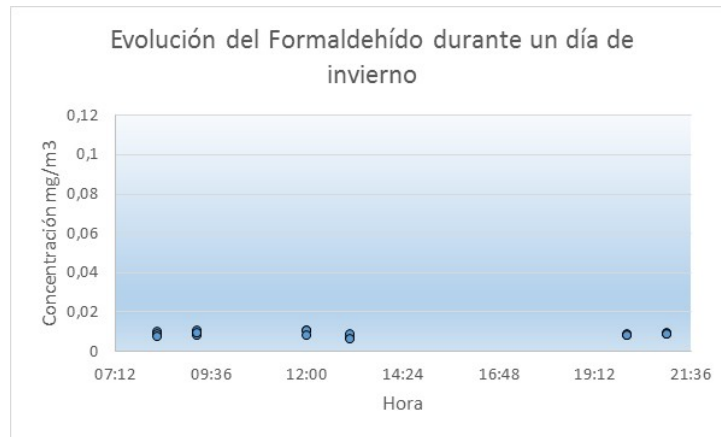


**Figura 6.** Concentraciones de formaldehído en verano e invierno

Por último, se realizó un monitoreo en un día particular de verano y otro en un día particular del invierno considerando tanto zonas industriales como urbanas con el fin de determinar la evolución de los aldehídos durante el día (ver Figuras 7 y 8).



**Figura 7.** Evolución de concentraciones durante un día de verano



**Figura 8.** Evolución de concentraciones durante un día de invierno

Los resultados son comparables con los obtenidos en otras ciudades del mundo (Grutter, M. et al., 2004; Huixiong et al., 2010; Dai et al., 2012) aunque los valores obtenidos resultaron superiores en la mayoría de los casos.

Los valores promedio obtenidos para cada momento del día tuvieron una alta dispersión.

Las concentraciones determinadas en las distintas zonas indican que en muchos casos se superan los valores guía recomendados. Los resultados obtenidos de acetaldehído fueron muy inferiores a los obtenidos para el formaldehído, es por esta razón que se trabajó más sobre este compuesto.

La evolución de las concentraciones de formaldehído durante el transcurso de un día indica que puede estar interviniendo en reacciones fotoquímicas produciendo precursores del smog fotoquímico.

#### 4. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se puede concluir que:

- Se pudo desarrollar el método de muestreo correctamente
- Se pudieron determinar concentraciones de aldehídos en la ciudad de Córdoba en distintos sectores
- Los valores obtenidos en las distintas condiciones fueron coherentes con trabajos realizados en otras ciudades
- La estrategia de muestreo fue eficiente
- Los valores de las concentraciones de formaldehído mostraron una fuerte dependencia de la estación del año
- La combustión de los motores de vehículos equipados con GNC pueden ser una fuente importante de formaldehído

#### 5. BIBLIOGRAFIA

Dai, W.T., Sai Hang Ho, S., Ho, K.F., Liu, W.D., Cao, J.J., Lee, S.C. (2012). Seasonal and diurnal variations of mono- and di-carbonyls in Xi'an, China. *Atmospheric Research* 113, 102–112

Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G., Baez, A. (2004). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmospheric Environment* 39, 1027–1034.

Herrington, J.S., Hays, M.D. (2012). Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents. *Atmospheric Environment*, 55, 179-184.

Huixiong Lü, Quan-Ying Cai, Sheng Wen, Yuguang Chi, Songjun Guo, Guoying Sheng, Jiamo Fu (2010). Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China. *Science of the Total Environment* 408, 3523–3529.

Uchiyama, Shigehisa, Inaba, Yohei, Kunugita, Naoki (2011). Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879, 1282–1289.

Winberry W.; Tejada S.; Lonneman B.; Kleindienst T. (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b)*. Web: <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>.

**TECNOLOGÍAS IOT APLICADAS AL MONITOREO DE PM10 Y PM2.5 EN CALIDAD DE AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA.**

**Guanuco, Luis<sup>1</sup>; Guerrero, Pablo<sup>2</sup>; Fonseca, José María<sup>2</sup>; López, Eduardo<sup>2</sup>, Pepino Minetti, Roberto<sup>2</sup> y Riva, Guillermo<sup>1</sup>.**

1: Grupo de Investigación y Transferencia de Electrónica Avanzada (GInTEA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: guanucoluis@gmail.com

2: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: ciqa@ciqa.com.ar

**Resumen.** *El desarrollo industrial en inmediaciones de centros poblados y el notable crecimiento urbano tienen consecuencias directas en la calidad del aire, y por ende, en la salud de las personas. El monitoreo continuo de los contaminantes en diferentes puntos de un área urbana, como ser PM2.5 y PM10, permite tener una estimación cuantitativa y un diagnóstico más real para la toma de acciones correctivas y preventivas. Motivado por intereses comunes entre integrantes del Grupo GInTEA y el Centro CIQA pertenecientes a la Facultad Regional Córdoba de la UTN, ha sido posible el planteo de un trabajo interdisciplinario de interés social que permitirá el desarrollo de tesis de Maestría en Ingeniería de Sistemas Embebidos y en Ingeniería Ambiental. Como caso de estudio, se describe en este trabajo la instalación de sensores de bajo costo en diferentes puntos estratégicos de la Ciudad de Córdoba conformando una red inalámbrica implementada con tecnologías de comunicaciones de gran área y de baja potencia conocidas como LPWANs (Low Power Wide Area Networks). Este tipo de tecnología permite disponer de redes de estaciones para recopilar los datos adquiridos por los sensores y transmitirlos a una estación central de procesamiento cubriendo grandes distancias (~10Km) a un costo energético muy bajo. Si bien existen todavía desafíos a superar en la utilización de sensores de bajo costo, los mismos han mostrado ser una poderosa herramienta para evaluar la variabilidad espacial de la contaminación en sistemas complejos como son los entornos urbanos. Finalmente, se describen los resultados obtenidos entre sensores de diferentes proveedores y equipos de referencia, y se realizan recomendaciones y observaciones para futuras aplicaciones de LPWANs. La posibilidad de contar con sensores de bajo costo y la facilidad en la adición de nuevos sensores en la red propuesta, proporcionan un enorme potencial al desarrollo de este tipo de soluciones.*

**Palabras clave:** Monitoreo de calidad de aire, Contaminantes criterio, Estación de calidad del aire, ICA.



## **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años se han desarrollado una gran variedad de sistemas de comunicaciones inalámbricos. La evolución en la integración de los sistemas embebidos ha permitido la aparición de nuevos protocolos de comunicación orientados a crear redes de sensores inalámbricos (wireless sensor networks, WSNs) cada vez con mayor alcance respecto a la distancia de comunicación y a una sustancial reducción de consumo de energía. Ejemplo de ello son los sistemas de comunicación LoRa, NB-IoT, SIGFOX, entre otros. A su vez los paradigmas como el Internet de las Cosas (Internet of Things, IoT), Big Data y el concepto Smart-City han potenciado la implementación de nuevos sistemas de comunicación inalámbrica. Sin embargo, los desarrolladores se encuentran con nuevos y desafiantes problemas como ser la inter-operabilidad entre estos sistemas y la capacidad a re-adaptación ante situaciones adversas como por ejemplo la interferencia que pueden limitar el funcionamiento de una red. Este trabajo presenta un estudio de las diferentes tecnologías de comunicaciones disponibles en la actualidad para el desarrollo de WSNs, sus ventajas y desventajas, y la selección del sistema de comunicación más adecuado para la implementación de un sistema de monitoreo de la calidad del aire para la Ciudad de Córdoba. El proyecto “Red de Sensores Inalámbricos para el Monitoreo de la Calidad del Aire” es un desarrollo interdisciplinario que se encuentra relacionado al convenio entre la UTN y la Municipalidad de la Ciudad de Córdoba, y a su vez es financiado por el programa Innovación y Capital Humano de la Agencia para el Desarrollo Económico de Córdoba (ADEC). Dentro de la UTN, el GinTEA lleva adelante el desarrollo de las plataformas de comunicación inalámbrico. Mientras que el CIQA proporciona el desarrollo de las plataformas de adquisición de parámetros físicos a monitorear.

## **2. CONSIDERACIONES DEL SISTEMA DE MEDICIÓN BASADOS EN SENSORES INALÁMBRICOS**

### **2.1. Descripción del problema**

Consideremos una situación en la que se pretende realizar las mediciones de determinados parámetros físicos para los cuales se deben relevar diferentes puntos distribuidos en un espacio geográfico. La validez de los resultados está relacionada con la precisión del sensor/transductor, la cantidad de muestras y qué tan representativas son con respecto a su naturaleza. Sin embargo, la principal dificultad es la recopilación de los datos obtenidos por los diferentes componentes del sistema. Aquí se demanda una infraestructura de comunicación que cumpla con los requerimientos de quienes realizarán el análisis de las mediciones. Si suponemos que las mediciones se realizan en un laboratorio se podría considerar la utilización de un sistema cableado para conectar los diferentes sensores que registran la medición, pero sí los puntos a medir se encuentran en unidades de kilómetros, ya debería considerarse la utilización de comunicaciones inalámbricas.

En la actualidad, las comunicaciones inalámbricas han ganado gran parte del mercado en todas las industrias. Las WSNs surgieron como aplicaciones militares, pero posteriormente se masificó su implementación en otros ámbitos y contextos. La evolución tecnológica permitió el desarrollo de dispositivos electrónicos de bajo costo y altas prestaciones computacionales. Esto acentuó los esfuerzos en I+D de tecnologías

de redes y procesamiento de datos en un entorno más dinámico y expansivo (International Electrotechnical Commission, 2014) A su vez, la evolución de lo que conocemos como Internet proyecta la integración de tecnologías de comunicaciones heterogéneas que contribuyen sustancialmente al concepto de IoT. Las redes de sensores basados en protocolos “cerrados” o propietarios limitan su expansión al mundo exterior (acceso a Internet). En estos sistemas se considera la utilización de Gateway y el uso de aplicaciones específicas capaces de proporcionar capacidad de expansión de los datos en la WSN a otros dispositivos conectados a Internet (Mainetti et al., 2011). El desafío de las redes de comunicaciones inalámbricas, concebidas como WSN, es la capacidad de integrar dichas redes a la red global de Internet bajo el concepto de IOT.

## **2.2. Caso de estudio**

El caso de estudio considerado en esta propuesta, para contextualizar la problemática planteada en los párrafos anteriores, es el monitoreo de la calidad del aire en la Ciudad de Córdoba. La contaminación del aire tiene no solo un impacto negativo sobre el medio ambiente, sino principalmente sobre la salud de los residentes urbanos. Podemos reconocer como fuentes más importantes de emisiones contaminantes a las producidas por el tráfico vehicular, por las aeronaves, por las Estaciones de Servicio y por las Industrias predominantes en la ciudad (Autopartistas, Metalúrgicas, Plásticas, etc). El crecimiento de la ciudad metropolitana de Córdoba necesita tanto para el desarrollo sostenible en armonía con el medio ambiente, como para los intereses de los ciudadanos y su bienestar, de información precisa sobre la calidad del aire en puntos estratégicos distribuidos en toda la ciudad y sus alrededores. Sin embargo, los sistemas de monitoreo ambiental apropiados de la ciudad de Córdoba están en la actualidad prácticamente ausentes.

Actualmente se consideran dos opciones para llevar a cabo el monitoreo: estaciones de calidad de aire por métodos de referencia, de alto costo, gran robustez y calidad de datos, y los llamados sistemas de bajo costo, que buscan aumentar la capacidad de generación de información con datos de menor precisión.

Lo específico de la medición de los parámetros que caracterizan la calidad del aire hace que se encuentre en el mercado costosos equipos y sin considerar la instalación y mantenimiento de los mismos. Además, con respecto a la infraestructura de comunicación, todas las estaciones utilizan un proveedor de telefonía móvil para establecer comunicación con la unidad central de análisis AQS-1 [3].

El sistema propuesto por el CIQA para el monitoreo de la calidad del aire en la ciudad de Córdoba está compuesto por estaciones distribuidas en lugares específicos de la Ciudad (ubicados dentro del anillo de circunvalación). En una primera evaluación, se consideró la utilización de la red de telefonía móvil para comunicar los diferentes módulos (denominados nodos en lo que refiere a la comunicación). Se identificaron varias desventajas en las evaluaciones de concepto realizadas: gastos en mantenimiento y uso de la red de telefonía comercial y problemas con la comunicación en nodos que se encuentran en ciertas zonas periféricas de la Ciudad son algunos de los hallazgos que han propiciado la búsqueda de sistemas de comunicaciones alternativos.

### 3. REDES LP-WAN DISPONIBLES EN LA ACTUALIDAD

Los sistemas de comunicaciones LP-WAN (Low Power Wide Area Networks) son la última evolución en tecnologías de comunicaciones para sistemas basados en IP. Estos son utilizados para proveer conectividad a sistemas embebidos de largo alcance con un uso muy reducido de energía en una gran variedad de aplicaciones. Estos sistemas de comunicaciones deben garantizar una duración de batería de al menos 10 años en los sistemas embebidos (hardware y software). Las principales tecnologías LP-WAN disponibles en mercado en la actualidad son LoRaWAN, CAT M1 (América), NB1 (Europa), SIGFOX, INGENU, entre otros.

En la Argentina se están comenzando a desplegar las primeras redes LoRaWAN. Ejemplo de ello, es la empresa YEAP (<http://www.yeap.com.ar>), perteneciente a ICONDOR que planea desplegar Gateways LoRa en Argentina y en todo latinoamérica para brindar soporte de comunicaciones a dispositivos embebidos con comunicación LoRa desplegados por los usuarios con costos de servicio de datos reducidos. En este sentido, los Gateways colocados en altura, son los encargados de enrutar los paquetes de datos enviados por los nodos de los usuarios hacia un servidor Web. Sin embargo, se puede desplegar infraestructura propia LoRaWAN, obteniendo mayor flexibilidad y control total de la red.

SIGFOX (<http://www.sigfox.com>), es otra de las tecnologías que ya han desembarcado en Argentina, contando con redes funcionales, pero ofrecida como una solución llave en mano, sin un control por parte del desarrollador de sistemas embebidos.

Por otro lado, las compañías prestadoras de servicios de telefonía móvil (TELECOM, MOVISTAR, CLARO) trabajan fuertemente en los últimos detalles técnicos para el despliegue masivo de CAT M1 en las principales ciudades de la Argentina, siendo esta tecnología la competidora de LoRaWAN. En este caso, los prestadores de servicio integran Gateways de acceso a Internet en las celdas de telefonía móvil. La principal competencia se encuentra en la oferta hacia los usuarios de redes de IoT por utilizar soluciones de comunicaciones en bandas no licenciadas, como el caso de LoRaWAN y SIGFOX, o utilizar servicios de CAT M1 en bandas licenciadas ofrecidos por las empresas de telefonía móvil, los cuales garantizan calidad de servicio.

### 4. ESPECIFICACIONES DE LOS REQUERIMIENTOS DEL DESARROLLO

El relevamiento de los requerimientos del proyecto tuvo varias instancias. En la etapa de formulación del proyecto se realizaron relevamientos de la arquitectura del sistema de comunicación. A continuación, se describen estos requerimientos:

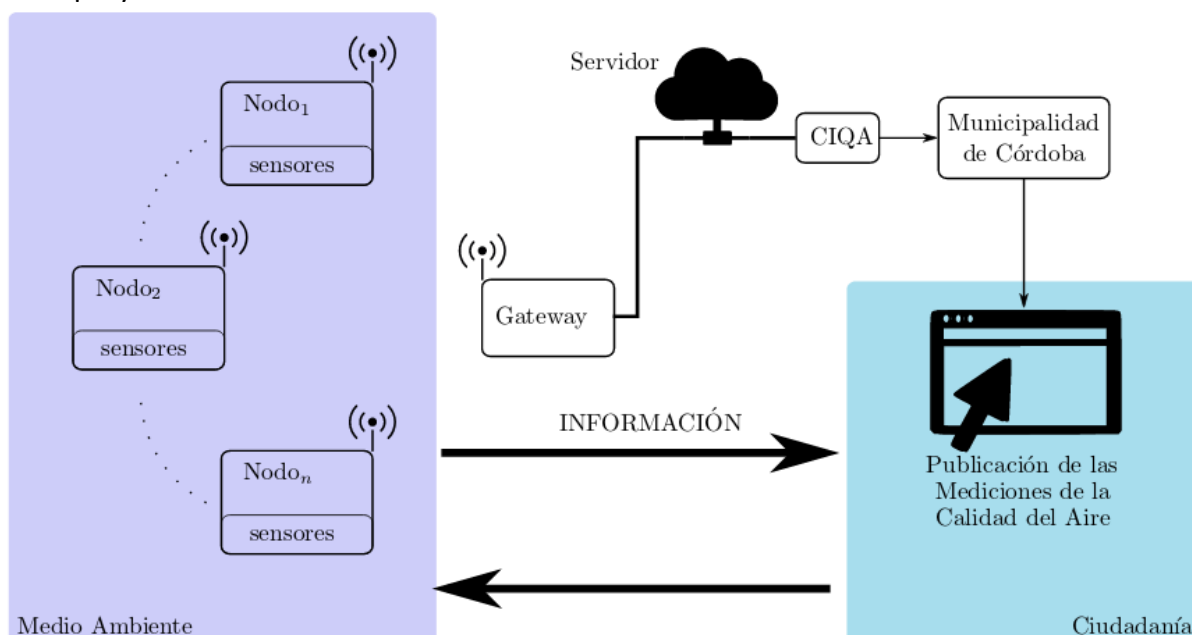
- Se deberá disponer de dos arquitecturas de sistemas diferentes.
- Los módulos sensores (nodos) adquieren datos desde sensores/transductores de particulado. En un principio estos datos no proporcionan información publicable.
- El módulo de comunicación central recolecta datos de todos los nodos distribuidos espacialmente, y es la unidad que posterior al procesamiento de los datos generará información publicable para su análisis.
- Se espera una cantidad máxima de 100 nodos sensores.
- Los nodos de comunicación estarán ubicados a distancias que van de 5 a 15 Km desde el centro de recolección de datos en la UTN.
- Los nodos estarán ubicados físicamente en los puntos más altos disponibles en las instituciones educativas seleccionadas.
- El módulo central de recolección de datos realizará el acondicionamiento de los

datos relevados para ser transferidos a un servidor.

- Los nodos tendrán acceso a alimentación de la red eléctrica.
- Los nodos de comunicación dispondrán de una batería interna que les permitirán una autonomía de 30 días en la configuración de enlace de mayor consumo de energía.
- En los nodos se dispondrá de un dispositivo de procesamiento que interactúa entre el módulo de adquisición de parámetros físico y la etapa de RF.
- Los nodos contarán con una interfaz de comunicación serial que será la principal fuente de ingreso de datos a ser procesados.

## 5. ANÁLISIS DEL SISTEMA DE COMUNICACIÓN PROPUESTO

Los requerimientos especificados en este proyecto permiten reducir el espectro de posibles soluciones tecnológicas. A continuación, se analizarán diferentes propuestas con el objetivo de ofrecer conocimiento para un primer modelo de sistema que dé solución a dichas especificaciones. En la Figura 1 se presenta un diagrama en bloque del sistema general que permite la identificación de los diferentes dispositivos requeridos en el proyecto.



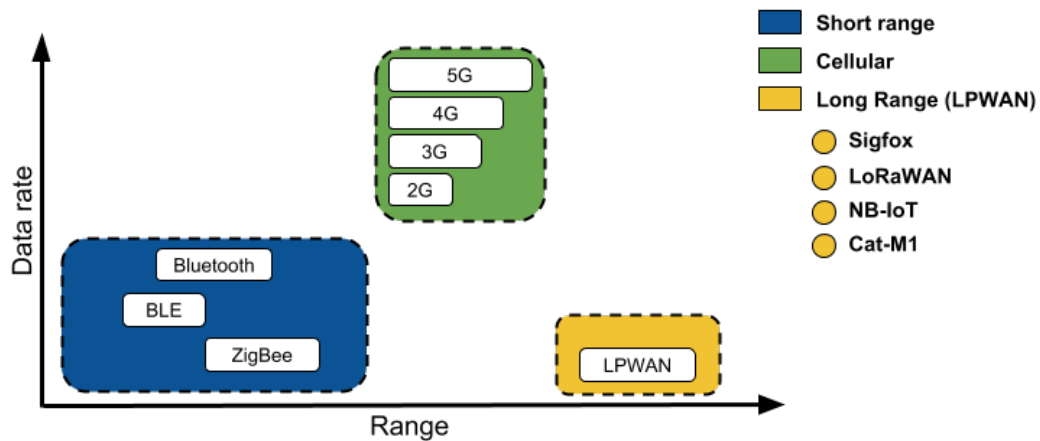
**Figura 1.** Diseño del sistema de comunicación para las primeras evaluaciones

Los bloques denominados Nodos están ubicados en diferentes puntos y son quienes realizan la adquisición de los parámetros físicos del aire. Los nodos están compuestos por transductores que realizan la lectura de los parámetros del aire, una unidad de procesamiento como puede ser un microcontrolador y finalmente un módulo de comunicación. El Gateway interactúa con todos los nodos y adquiere la información de cada uno de ellos. Esta información es acondicionada y almacenada en un Servidor ubicado en el CIQA. Con los datos ya disponibles en el Centro, estos son analizados y puestos a disposición de los interesados.

### 5.1. Módulos principales de comunicación

Uno de los desafíos de nuestro proyecto es lograr enlaces de radio desde diferentes puntos de la Ciudad de Córdoba. Es por esta razón que se comenzó por el análisis de este requerimiento. Se considera la utilización de radios en bandas de frecuencias

no-licenciadas disponibles en la región. Como se puede ver en la Figura 2 las comunicaciones Bluetooth y ZigBee tienen menos alcance que las bandas de telefonía celular y a su vez las alternativas como SigFox, LoRa ofrecen alcances similares a las de telefonías comerciales a una tasa de datos menor, pero en frecuencias libres, lo que las hace ideales para nuestro proyecto.



**Figura 2.** Relación entre diferentes tecnologías de comunicación inalámbrica

Los protocolos mencionados anteriormente, Sigfox, LoRaWAN, NB-IoT y Cat-M1, están clasificados como LP-WAN. Estos son redes diseñadas para lograr una gran cobertura de comunicación a una baja tasa de datos y alta autonomía operando con baterías. Las LP-WAN pueden ser usadas para crear redes privadas como también ofrecer servicios o infraestructuras a propietarios de sensores que desarrollan aplicaciones otros otros servicios. En Argentina se están ofreciendo todos los tipos de redes LP-WAN, siendo nuestro proyecto el que promueve el uso de esta tecnología hacia la comunidad académica como parte de la Tesis de Maestría y por otro lado promoviendo el ofrecimiento de servicios IoT con la instalación de un Gateway en la UTN.

Los análisis de las diferentes tecnologías de comunicación inalámbrica arrojaron como resultado la preferencia de los módulos LoRa en comparación con el resto de las tecnologías de largo alcance presentadas en la Figura 2. Las tecnologías NB-IoT y Cat-M1 tienen una cierta dependencia de infraestructuras comerciales. Si bien estas tecnologías fueron concebidas para ser utilizadas para lograr enlaces de gran alcance y una excelente autonomía, sus puntos de acceso (gateway/router) serán soportados por las antenas de las compañías de telefonía móvil. Mientras que SigFox también tiene una veta comercial ya que existen ciertas restricciones en los transceptores que soporten dicho protocolo.

### 5.1.1. Módulo FiPy

En el GInTEA ya se lograron diferentes experiencias con la tecnología LoRa por lo que las primeras evaluaciones se utilizaron módulos disponibles en el Grupo. Se disponían de las plataformas de desarrollo FiPy (<https://pycom.io/product/fipy/>) fabricadas por PyCOM. Los módulos FiPy (Figura 3) son plataformas de evaluación de tecnologías de comunicación como: WiFi, BLE, celular LTE-CAT M1/NB1, LoRa y Sigfox. Estos módulos fueron configurados y se desarrolló software que permite la comunicación entre dos módulos FiPy se tiene un primer limitante en el consumo de energía. Si bien en los requerimientos se sabe que el módulo de comunicación tendrá alimentación de la línea

eléctrica (220V), los FiPy demandan una corriente mayor a 50 mA solamente con los dispositivos principales en funcionamiento, mientras que esta corriente aumenta cuando se pone en ejecución el firmware para la etapa de radiocomunicación.

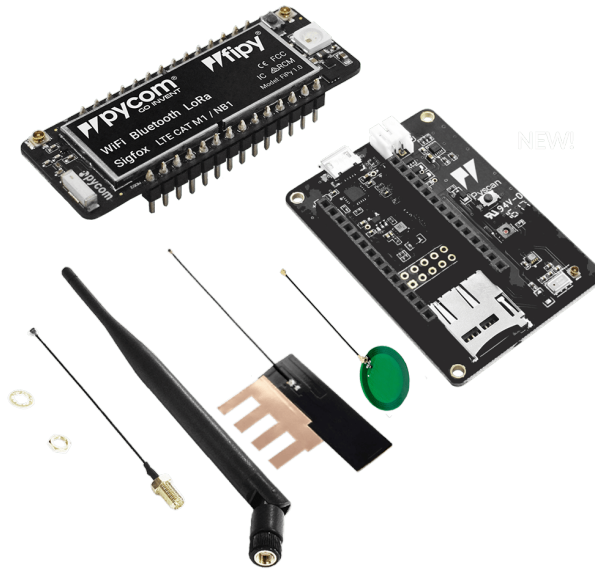


Figura 3. Módulo de comunicación inalámbrico FiPy

### 5.1.2. Módulo DM164139

Otra plataforma considerada para las pruebas fue el DM164139 (<https://www.microchip.com/Developmenttools/ProductDetails/dm164139>) basado en el integrado RN2903 desarrollados por Microchip (Figura 4). A diferencia del FiPy, el RN2903 está pensado para trabajar únicamente con la tecnología LoRa lo que lo hace más eficiente y más económico a la vez. El dispositivo tiene un consumo de 3mA en su modo de espera y en la configuración de mayor demanda se consume unos 120 mA. La plataforma DM164139 está diseñada para poder realizar sistemas completos ya que tiene disponible un microcontrolador, periféricos como pulsadores, LED y pantalla, además de contar con la posibilidad de alimentación desde un conector micro-USB o pilas AAA.



Figura 4. Módulo de comunicación inalámbrico DM164139

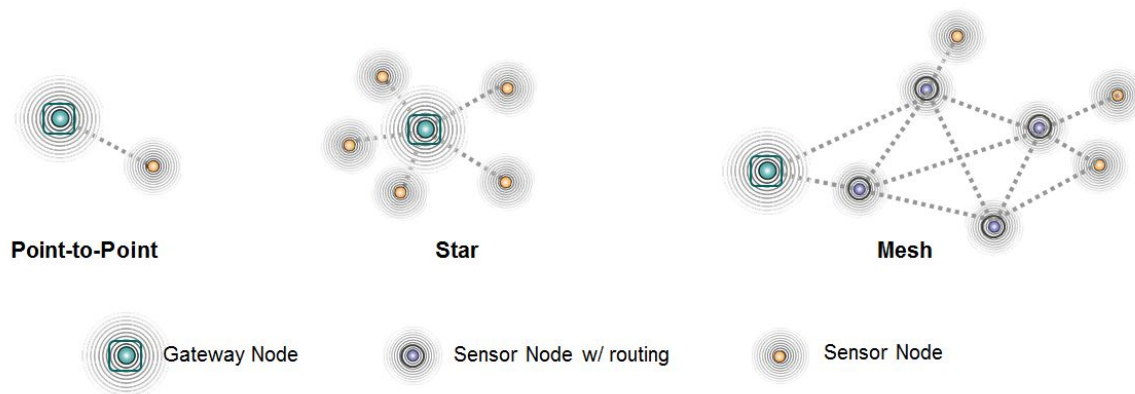
### 5.1.3. Selección de módulos

De las diferentes evaluaciones realizadas se optó por el uso de los módulos de Microchip DM164139. Si bien en ambos casos se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto al enlace, los FiPy presentan un consumo excesivo si se compara con los módulos DM164139. Esto no es algo difícil de deducir ya que este último solo implementa LoRa mientras que el primero ofrece muchas otras tecnologías de radio enlaces.

Otra cuestión no menor fue la factibilidad de encontrar proveedores de los módulos de Microchip en comparación con los de PyCOM. El FiPy tiene excelentes perspectivas para ser una plataforma de evaluación en la academia, pero no así en aplicaciones específicas en la que se requiere cumplir con requerimientos a un bajo costo en consumo energético y precio.

### 5.2 Concentrador de datos (Gateway)

Ya definidos los módulos de comunicación se relevaron los requerimientos para el concentrador de los datos proporcionados por los nodos. Esta topología está relacionada con la tecnología que se utilice. En la Figura 5 se presentan las topologías más utilizadas en aplicaciones como la que se está desarrollando.



**Figura 5.** Topologías de redes inalámbricas de sensores

En el caso de LoRa la topología que soporta es estrella (star). Por lo que se requiere un Gateway que interactúe con sus diferentes nodos. Esto no impide realizar evaluaciones del protocolo, de hecho, previo a la adquisición del gateway se realizaron pruebas con los módulos FiPy y DM164159.

Existe una gran variedad de gateway con diferentes prestaciones y aplicaciones. Se analizan desde los industriales hasta los de uso en prototipado (evaluación en laboratorios). Al igual que las prestaciones, se tiene una gran variedad de precios entre los diferentes gateway. Los requerimientos planteados en el proyecto permiten definir qué dispositivo puede satisfacer las necesidades planteadas.

#### 5.2.1 Gateways industriales

Los gateway de mayor difusión y rendimiento en el ámbito industrial son fabricados por Laird Technology y KerLink. Estos ofrecen capacidades superiores a las requeridas en el proyecto además que demandarían un gasto superior al presupuesto asignado. De todas formas, se los presenta a continuación:

- RG1xx Laird Technology ofrece tres modelos de Gateway según la aplicación (<https://connectivity.lairdtech.com/iot-platforms/wireless-gateways>), los módulos pueden ser para integración con computadoras (PCIe), indoor para uso en laboratorio y una versión robusta outdoor para instalación en exterior. Se ofrece en estos gateway 8 canales y sus precios rondan de U\$S250 a U\$S 730.
- Wirnet Station KerLink es uno de los referentes en desarrollo de gateway industriales (<https://www.kerlink.com/product/wirnet-station/>). Con capacidad de canales similar a los RG1xx, el Wirnet presenta mayor robustez y referencias en implementaciones de cobertura en grandes ciudades. El costo es de U\$S940.

### 5.2.2 Gateways alternativos

La cantidad de nodos que componen el sistema como así también la cantidad de información que se transmitirá y la latencia son algunos datos que definirán el gateway. La búsqueda de referencia permite encontrar alternativas a los gateways industriales descritos anteriormente. Tanto Microchip como Dragino son dos fabricantes de gateway de bajas prestaciones:

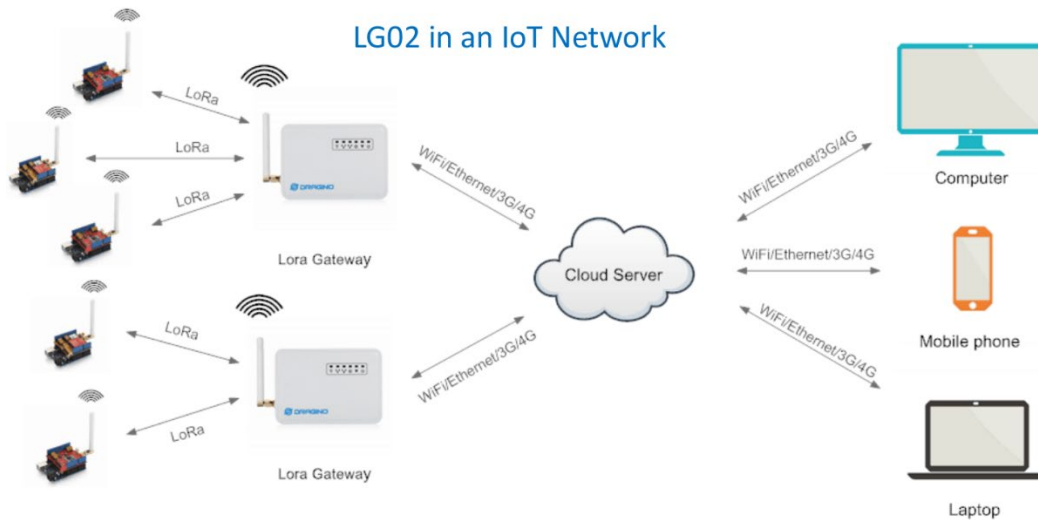
- DV164140-2 Está compuesto por dos módulos: core y radio. Fabricado por Microchip (<https://www.microchip.com/DevelopmentTools/ProductDetails/dv164140-2>), estos gateway son ofrecidos como complemento de los módulos LoRa DM164159. Estos proporcionan una excelente flexibilidad para el desarrollo en laboratorio, pero no cumple con ningún tipo de estándar para ser montado en ambientes robusto. Estos gateway tienen 8 canales y tienen un costo de U\$S 500.
- LG02 Dragino es una empresa joven (2010) que ofrecen diferentes productos para IoT. El gateway LG02 (<http://www.dragino.com/products/lora/item/135-lg02.html>) es uno de sus productos más difundidos por las prestaciones que ofrece a un precio relativamente bajo (U\$S 150). Este dispositivo viene con gabinete que sí bien no es outdoor, con algunas adaptaciones podría instalarse en la intemperie. Con respecto a sus capacidades de comunicación, tiene dos canales LoRa lo que permite conectar hasta unos 500 nodos con una tasa baja de datos. Además, ofrece conectividad WiFi y dos puertos ethernet para su integración a otras redes informáticas.

### 5.2.3 Selección de gateway

El análisis realizado sobre los diferentes gateway tanto el performance, alcance y costo; se decide seleccionar el gateway de Dragino: LG02. El costo fue uno de los puntos fuertes en la decisión como así también el formato en que viene embebido.

En la Figura 6 se presenta un sistema completo en el que se utiliza el LG02. Los nodos proporcionan datos mediante el protocolo LoRa, el gateway los recibe y transfiere la información hacia un servidor al que pueden acceder cualquier dispositivo mediante la red global.





**Figura 6.** Sistema completo

Con los diferentes elementos que componen la primera versión de evaluación de conceptos, se propone un diseño que permita superar la primera etapa de desarrollo. En la primera prueba de concepto para evaluar el sistema se tienen dos nodos de comunicación LoRa basados en el RN2903 de Microchip (Figura 6). Como se dijo anteriormente, los DM164139 tienen embebidos un sensor de temperatura y otro de luz. Estos parámetros físicos son enviados al Gateway para su visualización. Los módulos disponen de un zócalo para alimentar con pilas AAA pero además se utiliza un pack de baterías con un conector micro-USB para darle más autonomía en caso mayores exigencias de consumo en el módulo.

El Dragino LG02 será instalado en la UTN, ubicándolo en la torre más alta de la Universidad. Se busca la mayor altura para el Gateway de forma de tener buena comunicación con los nodos sensores. El LG02 será conectado a un puerto ethernet para que pueda ser accedido desde su dirección IP. Además, se gestiona los recursos del gateway para ser conectado al servidor de TTN (<https://www.thethingsnetwork.org>). TTN ofrece hosting a proyectos que difundan IoT, lo que ubica nuestro desarrollo como uno de los pocos proyectos que instala este tipo de tecnología en la Ciudad de Córdoba con la motivación de ofrecer servicios y recursos a la comunidad.

Finalmente, se realiza desde una computadora la lectura de los datos de los sensores. Las posibilidades son dos:

**TTN** Este servidor ofrece una consola (<https://console.thethingsnetwork.org/>) para acceder a los datos que se transfieren desde los nodos hacia el gateway. Además, permite integrar dichos datos a otras plataformas online para la presentación y visualización de los datos.

**Consola bash** El LG02 tiene internamente un sistema operativo GNU/Linux y ofrece la posibilidad de conexión mediante una consola bash utilizando el protocolo SSH. Por lo que podemos acceder desde cualquier computadora en la misma red que el gateway y posteriormente a los datos que se transfieren tanto desde los nodos al gateway como desde el gateway a otros puntos.

En la Figura 7 se muestran el gateway instalado en un gabinete estanco previo a la instalación en la torre para su puesta en funcionamiento en campo, y también los dos módulos evaluados.



**Figura 7:** Fotografía de los dispositivos previo a su instalación en las pruebas de concepto

Además de los recursos de software que ofrece la plataforma TTN existen otras plataformas para la presentación amigable de los datos recibidos en el gateway y disponibles a través de internet, un ejemplo para la visualización de información es la plataforma Cayenne. Esta plataforma es una de las primeras en permitir diseños drag-and-drop ofreciendo a desarrolladores, diseñadores e ingenieros una manera rápida de obtener prototipos para la visualización de datos para redes IoT (<https://mydevices.com/cayenne/docs/intro>). Se puede acceder a los datos de los nodos LoRa tanto por una aplicación móvil como también desde un navegador Web como se ve en la Figura 8.



**Figura 8.** Plataforma web Cayenne para la visualización de datos online

## 6. SENSORES DE PM2.5 Y PM10

Para la medición continua de PM2.5 y PM10 se han adquirido varios sensores provenientes de diferentes fabricantes, pero que coinciden en el principio de medición. Los sensores que están siendo evaluados se basan en un laser que utiliza la dispersión de luz (ver Figura 9) para la detección y conteo de las partículas en el rango de concentración de 0-1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los mismos poseen un muy bajo consumo. Su potencial aplicación es para mediciones ambientales y de calidad de aire.

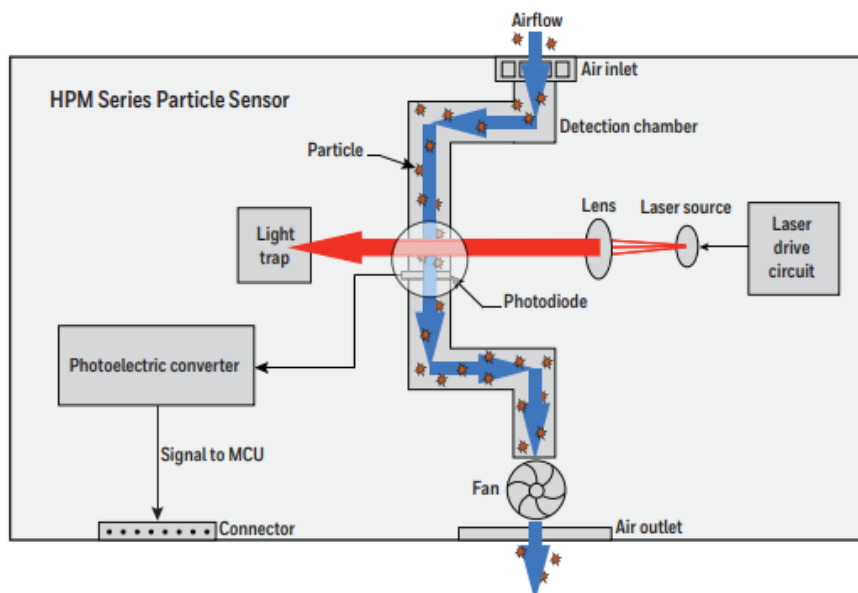


Figura 9. Modo de operación del sensor.

Posee salida de transmisión de datos UART con un protocolo dedicado, con formato de datos de 32bits (Figura 10).

Byte Number	Head0	Head0	Head0
Byte0	Head0	0x42	fixed
Byte1	Head1	0x4d	
Byte2	Len_H	...	Frame Length = 2x13+2(data length + checksum length)
Byte3	Len_L	...	
Byte4	Data0_H	...	reserve
Byte5	Data0_L	...	
Byte6	Data1_H	...	PM2.5 concentration (standard particulate matter)
Byte7	Data1_L	...	
Byte8	Data2_H	...	PM10 concentration (standard particulate matter)
Byte9	Data2_L	...	

Figura 10. Trama de salida de datos

Los sensores se conectan a una placa de adquisición de datos, la cual tenía conexión UART y a su incluía una memoria SD, en donde se realiza el almacenamiento de los valores relevados por el sensor de particulado. De esta manera se obtuvieron los registros de varios días de medición.

Dichos sensores están siendo evaluados contrastando su comportamiento frente a un equipo de medición continua aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos que analiza partículas por atenuación beta (Figura 11) siguiendo las recomendaciones de organismos internacionales de referencia (Williams et al., 2014).



**Figura 11.** Evaluación de sensores de bajo costo vs referencia

## 7. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Superados los ensayos y evaluaciones de las diferentes plataformas de comunicación y sensado, se describen las principales conclusiones o hitos que permitirán avanzar a la siguiente fase de desarrollo.

- Se buscaron diferentes tecnologías para redes de sensores inalámbricos y las características que ofrece LoRa son superadoras al resto de los protocolos.
- Los módulos DM164139 de Microchip proporciona flexibilidad y autonomía para la primera etapa de evaluación
- El gateway Dragino LG02 permitió la adquisición de los datos enviados por los nodos DM164139 y se lograron visualizar en una computadora los parámetros físicos como temperatura y luz de cada nodo.
- En concordancia con la planificación del proyecto, se continuará con las últimas etapas de ensayo de los módulos de comunicación. Esto tiene que ver con las diferentes configuraciones de los radios RN2903 y lograr los enlaces a las distancias requeridas. Las plataformas embebidas con las que se trabajaron son placas comerciales por lo que no se ha realizado ningún desarrollo de electrónica. En la etapa siguiente se desarrollarán los diseños electrónicos para con los ajustes necesarios y acorde a las necesidades del proyecto. Aquí las notas de aplicación de los dispositivos integrados serán clave para que el diseño tenga un performance aceptable.
- Paralelamente se está evaluando sensores de diferentes proveedores para evaluar su comportamiento entre ellos y con un equipo de referencia.
- Con la segunda etapa se realizarán las pruebas en campo más importante y en ese sentido se trabajará en la documentación para gestionar los test unitarios y de sistema que convaliden el hardware desarrollado y permitan su posterior integración con todo el resto del sistema que compone la Red de Sensores Inalámbricos para el Monitoreo de la Calidad del Aire.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

International Electrotechnical Commission, Internet of Things: Wireless Sensor Networks. (2014). Geneva, Switzerland. ISBN 978-2-8322-1834-1.

Mainetti, L.; Patrono, L; and Vilei (2011). Evolution of Wireless Sensor Networks towards the Internet of Things: a Survey. Proceedings of the 19th International Conference on Software, Telecommunications and Computer Networks (SoftCOM).

Environment S.A., MMS Micro-Monitoring Station. Web <http://www.ambiente-sa.com/products-page/en/air-quality-monitoring-en/mms-air-quality-monitoring-station-aqms/>

Williams, R., A. Kaufman, T. Hanley, J. Rice, y Garvey, S. (2014). Evaluation of Field-deployed Low Cost PM Sensors. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/464 (NTIS PB 2015-102104).

**EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METANO EN ARGENTINA A PARTIR DE LOS DATOS SATELITALES GOSAT Y SCIAMACHY**

**Puliafito, S. Enrique<sup>1,2\*</sup>; Caballero, Gabriel<sup>1</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: enrique.puliafito@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *El metano es un gas de efecto invernadero que produce un importante forzamiento radiativo global, proveniente especialmente de la actividad ganadera, los cultivos de arroz, el uso de gas natural, el tratamiento de los residuos y de los humedales. En este artículo evaluamos la columna total de metano y sus concentraciones en superficie sobre Argentina para los años 2002-2016. Para ello utilizamos datos provenientes de las plataformas satelitales SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography, a bordo del ENVISAT; 2002-2009) y GOSAT (Greenhouse gases observing satellite; disponible desde 2009). Adicionalmente se compararon las mediciones de metano de una estación en Ushuaia. Se realizó una evaluación de los promedios latitudinales / longitudinales a intervalos de 0.5°, y un estudio de las concentraciones oceánicas vs continentales a fin de desacoplar posibles variaciones latitudinales y temporales globales. A partir de estos análisis, se observa que los promedios latitudinales del sector continental aumentan a una tasa de 10 ppb/grado, de sur a norte, mientras que el sector marítimo permanece constante. Desde una perspectiva temporal, los valores de concentración promedio mensual tienen una amplitud de 40-50 ppb, con valores mínimos en marzo y valores máximos en septiembre. Los valores de concentración absoluta han estado aumentando desde 2007, luego de un período de estabilización entre 2002 a 2006, mostrando una tasa promedio de 0.4% por mes para la estación GAW de Ushuaia (54.8S, 68.3W) y una tasa promedio de 0.26% por mes para los datos de superficies GOSAT (a 925 ± 14 mb presión atmosférica). El crecimiento de metano continental podría asociarse con el incremento de las actividades productoras de metano en Argentina.*

**Palabras clave:** Metano, GOSAT, SCIAMACHY, datos satelitales, Argentina

## 1. INTRODUCCIÓN

Muchos investigadores opinan que controlar las emisiones de metano es una buena estrategia de corto plazo para mitigar el calentamiento global (Shindell et al., 2004; Hansen et al., 2000, 2012; West et al., 2006; Isasken et al. 2009). El balance global de CH<sub>4</sub> de fuentes (503±95 Tg/año) y sumideros (515±85 Tg/año) (Wuebles y Hayhoe, 2002; Fowler et al, 2009) indica que los principales sectores antrópicos que contribuyen a las emisiones de metano son la producción de energía: venteos de la producción de gas natural (106 Tg/año), la agricultura: cultivos de arroz (60 Tg/año), la ganadería: a través de la fermentación entérica (81 Tg/año), la quema de biomasa (50 Tg/año) y el tratamiento de residuos industriales y residenciales (61 Tg/año). Pero el metano también tiene fuentes de emisiones naturales: la actividad microbiana en humedales (100 Tg/año), la fermentación entérica de animales y termitas (20 Tg/año), los océanos (4 Tg/año) y otras fuentes como incendios naturales y sedimentos marinos que aportan otros 21 Tg/año. El suelo y el transporte a la estratósfera son débiles sumideros de CH<sub>4</sub> (30 Tg/año y 40 Tg/año respectivamente), siendo la oxidación troposférica por el OH el principal mecanismo de remoción (445 Tg/año) (Fowler et al, 2009). El incremento de la ganadería y el uso de fertilizantes están aumentando las emisiones de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O a nivel global.

Los aumentos de la temperatura global están incrementando las emisiones de metano debido al descongelamiento de zonas que antes estaban bajo el hielo (Hansen, 2012; Zhang et al., 2017). Este incremento de metano a su vez incrementa la temperatura, exponiendo nuevos humedales y mostrando una importante realimentación con el cambio global. Las observaciones atmosféricas muestran aumentos importantes de los niveles de metano durante el siglo XX a una tasa constante de aproximadamente 15 ppb/año, con cierta estabilización en la década de 1990 y volviendo a crecer rápidamente a partir de 2006 (NOAA-CDIAC data <http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/methane.html>; Blake, 2013; IPCC 2007). Las causas de estos cambios de pendientes no se conocen exactamente, pero sí muestran una compleja realimentación del metano y la biosfera. Esta importante realimentación y dudas respecto de las fuentes y sumideros de metano han motivado a muchos investigadores profundizar en los estudios sobre el metano. En este artículo se presentará un análisis temporal y espacial de concentraciones de metano sobre la Argentina, medidas por las plataformas satelitales. Adicionalmente se mostrarán las mediciones de metano de una estación de superficie en Ushuaia.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Datos satelitales de metano

El satélite SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography, a bordo del ENVISAT; 2002-2009; <https://earth.esa.int/web/guest/missions/esa-operational-eo-missions/envisat/instruments/sciamachy>) es un espectrómetro de imágenes cuyo objetivo principal es realizar mediciones globales de gases traza en la troposfera y en la estratosfera. La radiación solar transmitida, retro-dispersada y reflejada desde la atmósfera se registra a una resolución espectral relativamente alta (0.2 nm a 0.5 nm) en el rango de 240 nm a 1700 nm, y en regiones seleccionadas entre 2000 nm y 2400 nm.

Esto permite detectar muchos gases trazas diferentes a pesar de las bajas concentraciones, entre ellas metano.

GOSAT (Greenhouse gases observing satellite, <http://www.gosat.nies.go.jp/en/>); observa la luz infrarroja reflejada y emitida desde la superficie de la tierra y la atmósfera. El instrumento de observación a bordo del satélite usa un sensor térmico y de infrarrojo cercano para observación de carbono determinando las columnas totales de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Este instrumento vuela a una altitud de aproximadamente 666 km y completa una revolución en unos 100 minutos. El satélite regresa al mismo punto en el espacio en tres días. Los datos están disponibles a partir del año 2009.

La resolución espacial sobre la superficie es de aproximadamente 60×40 km<sup>2</sup> para SCIAMACHY y 10×10 km<sup>2</sup> para GOSAT.

En este estudio usamos datos de los años 2003-2016 sobre la Argentina. Los datos globales de metano ya se han publicado en forma de fracción molar seca promediada en columnas -X<sub>CH<sub>4</sub></sub>- (Frankenberg et al., 2005a, 2005b y 2011). Schepers et al. (2012) y Butz et al. (2011) han presentado los datos X<sub>CH<sub>4</sub></sub> de GOSAT utilizando el algoritmo Proxy RemoTeCv1.0. También se usaron datos de concentraciones superficiales medidas en la estación GAW (Global Atmospheric Watch de la Organización Meteorológica Mundial operado por el Servicio Meteorológico Nacional de Argentina) en la ciudad de Ushuaia (GAW, 2018), de los años 1994 a 2016.

Dado que los datos de las pasadas de los satélites tienen una frecuencia de tres a cuatro días, se agruparon los datos en forma mensual. Debe notarse que debido a la presencia de nubes o dispersión por aerosoles y otros problemas instrumentales (Butz et al., 2011), esta información no está siempre presente.

## 2.2 Columna total y perfiles de concentraciones

La medición física del instrumento, que observa la atmósfera terrestre, es proporcional a la columna total de dicho gas, es decir la columna integrada de toda la concentración de ese gas desde el suelo hasta el instrumento. Si se conocen los perfiles en altura de la temperatura, presión y concentraciones de metano, la columna total se define por:

$$V_{CH_4} = \int_{sup}^{sat} (X_{CH_4} \times n_{aire}) ds$$

$$n_{aire} = \frac{Av \times P}{R \times T} = \frac{6,02 \times 10^{23} \frac{moleculas}{mol} \times 101325 Pa}{8,314 \frac{Pa m^3}{mol K} \times 273 K} = 2,69 \times 10^{25} moléculas/m^3$$

Donde s(m) es el camino recorrido por la información desde el satélite a la superficie; V<sub>CH<sub>4</sub></sub> se mide en unidades dobson (1 unidad dobson equivale 2,69×10<sup>20</sup> moléculas por m<sup>2</sup>; 100 unidades dobson equivalen a 1 mm de gas comprimido a presión y temperatura constante). Debido a la densidad de la atmósfera, que desciende en forma exponencial a medida que se asciende en altura, la información principal proviene de las primeras capas de la atmósfera entre la superficie y unos 4 km de altura. Dependiendo de la longitud de onda que se use, la señal medida es más sensible a un gas u a otro. La columna total se expresa como el número de moléculas de gas en una columna sobre un área de superficie unitaria. La medición de la columna del gas en cuestión está influenciada por la columna total de aire, entre ello influye la cantidad de vapor de agua disponible en esa columna. Por ello se divide la columna del gas en la columna por la columna promedio de aire seco (Deutscher et al., 2010);



$$X_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{\frac{P_s}{g \times m_{seco}} - V_{H_2O} \frac{m_{H_2O}}{m_{seco}}} = \frac{V_{CH_4}}{\frac{V_{O_2}}{X_{O_2}}} = \frac{V_{CH_4}}{\frac{V_{O_2}}{0.2095}} = 0.2095 \frac{V_{CH_4}}{V_{O_2}} \quad (1)$$

$X_{CH_4}$ : fracción molar de la columna promedio de metano en aire seco;  $V_{CH_4}$ ,  $V_{H_2O}$ ,  $V_{O_2}$ : columna vertical del gas (metano, agua, oxígeno, respectivamente) (moléculas  $cm^{-2}$ );  $P_s$ : presión superficial (mb);  $g$ : aceleración de la gravedad;  $m_{seco}$ : masa molecular aire seco (28.964 g  $mol^{-1}$ );  $m_{H_2O}$ : masa molecular del agua (18.02g  $mol^{-1}$ ). Se sabe que el perfil atmosférico del oxígeno tiene una fracción molar constante de aire seco de 0.2095, lo que permite poner la presión del aire seco en función del oxígeno en vez de la presión del aire. Como  $V_{O_2}$  también se mide simultáneamente con el de metano, se puede calcular  $V_{CH_4}$  en función de  $V_{O_2}$ . Los perfiles en altura de la concentración de metano en aire seco  $X_{CH_4}$  también se pueden determinar como una relación entre las columnas totales de metano y dióxido de carbono (algoritmo Proxy RemoTeCv1.0), ya que el  $CO_2$  es muy estable en la atmósfera, y se mide juntamente con la del metano:

$$X_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{V_{CO_2}} X_{CO_2\_APRIORI} \quad (2)$$

Donde  $V_{CH_4}$  y  $V_{CO_2}$  son las columnas totales de metano y dióxido de carbono respectivamente, y  $X_{CO_2\_APRIORI}$  es la concentración de dióxido de carbono a priori para esa altura. El perfil  $X_{CO_2}$  se obtiene en forma iterativa aplicando un método de inversión (Rodgers, 1990; Puliafito, 1995):

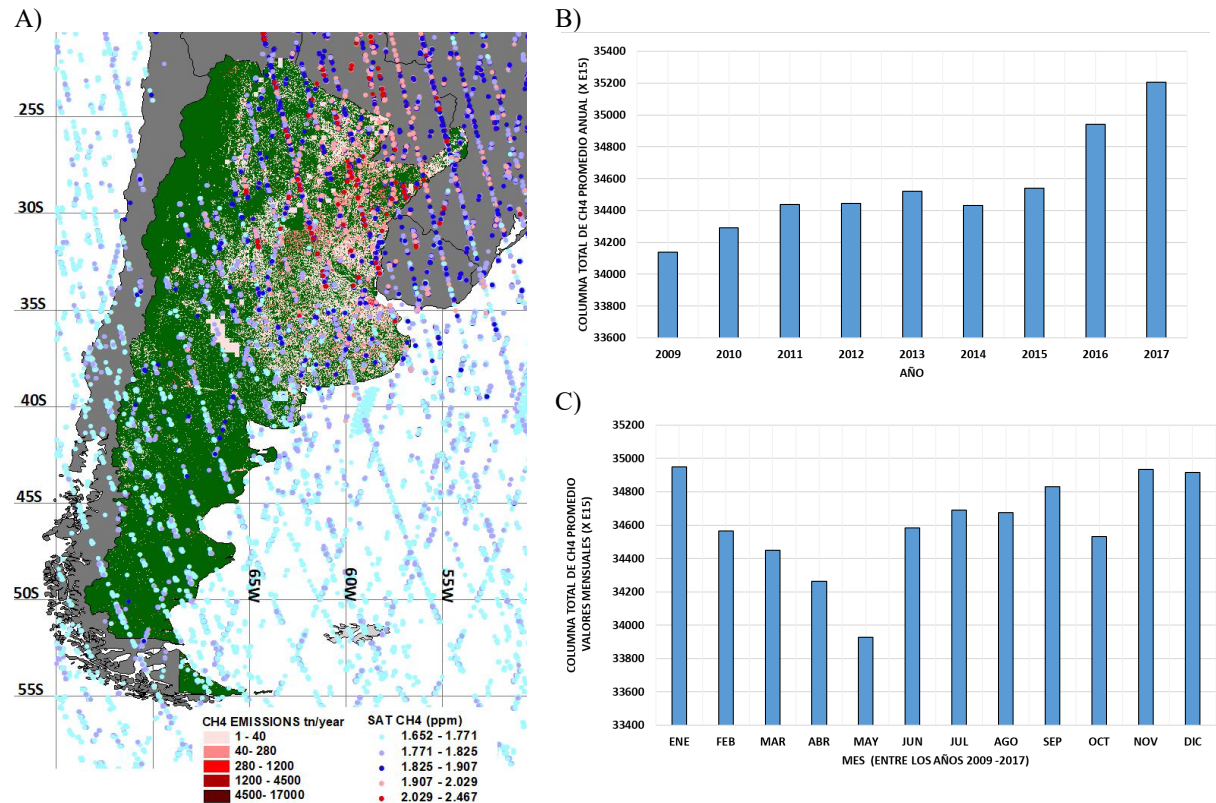
$$X_{n+1} = X_n + G(y - KX_n) \quad (3)$$

$$G = S_A K^T (K S_A K + S_O)^{-1}$$

Donde  $X_{n+1}$  es el perfil (i.e. de  $CH_4$  o  $CO_2$ ) obtenido en la iteración  $n+1$ ,  $X_n$  es el perfil a priori,  $K$  incluye información sobre la respuesta espectral de la atmósfera a la frecuencia de trabajo;  $G$  es la matriz (o funciones de peso) que traduce la frecuencia en altura; e y son las mediciones a las dadas frecuencias (o longitudes de onda de trabajo, en este caso de 2 a 2,3  $\mu m$ ).  $S_A$  y  $S_O$  son las matrices de covarianza que capturan la variabilidad de la información a-priori e instrumental/observacional respectivamente. Debe notarse dos cosas: primero que la respuesta final es función del a priori; este a priori resume todo el conocimiento estadístico que tenemos de los perfiles de metano para cada parte de la atmósfera (incluido en  $S_A$ ). Y segundo que la matriz  $G$  depende del nivel de ruido de la medición y (incluido en  $S_O$ ); estos aspectos definen la resolución vertical del perfil en altura de las concentraciones de metano. En este trabajo se usaron los datos ya calculados de perfiles de altura y columna total, disponibles en la página del instrumento, validadas en las publicaciones arriba mencionadas.

### 3. RESULTADOS

La Figura 1 (A) muestra las trayectorias de los satélites y las mediciones disponibles de las concentraciones de metano en la capa superficial ( $925 \pm 14$  HP). Se aprecia que, a pesar de la longitud de la serie, los datos no cubren el territorio nacional en forma uniforme. La Figura 1 (B) muestra los promedios anuales de columna total para Argentina entre los años 2009 y 2017 medios por GOSAT. La Figura 1 (C) muestra los promedios mensuales para los mismos años. Se aprecia un crecimiento del 0,43% anual. La variación mensual muestra un mínimo en los meses de abril-mayo, incrementándose en la primavera con máximos en verano.

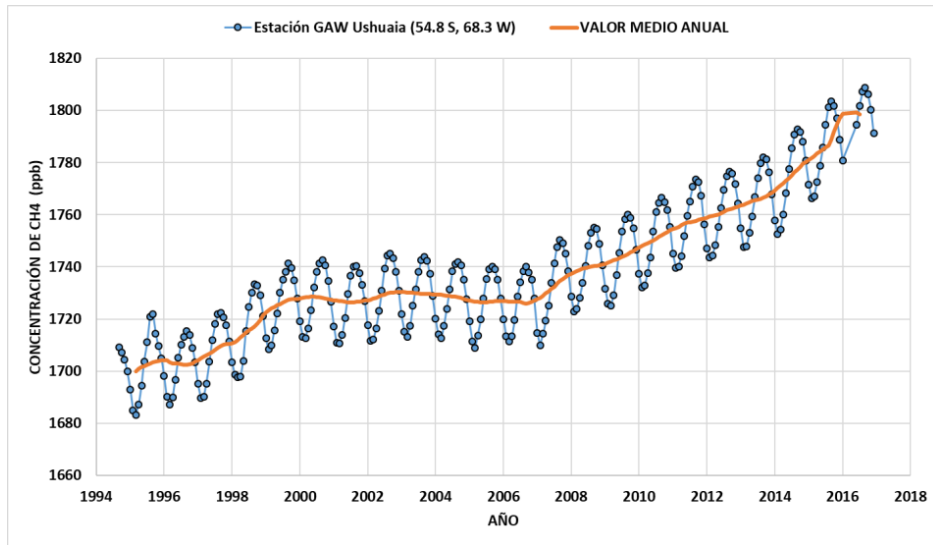


**Figura 1.** A) Concentraciones de metano (ppm) de la capa superficial ( $925 \pm 14$  hP) medidas por GOSAT entre los años 2009-2016 sobre Argentina superpuesto a un inventario de metano en ton/año (Puliafito et al, 2019). Paneles de la izquierda: promedios de las columnas total de metano medidos por GOSAT entre los años 2009-2017 sobre Argentina. B) variación anual; C) variación mensual estacional.

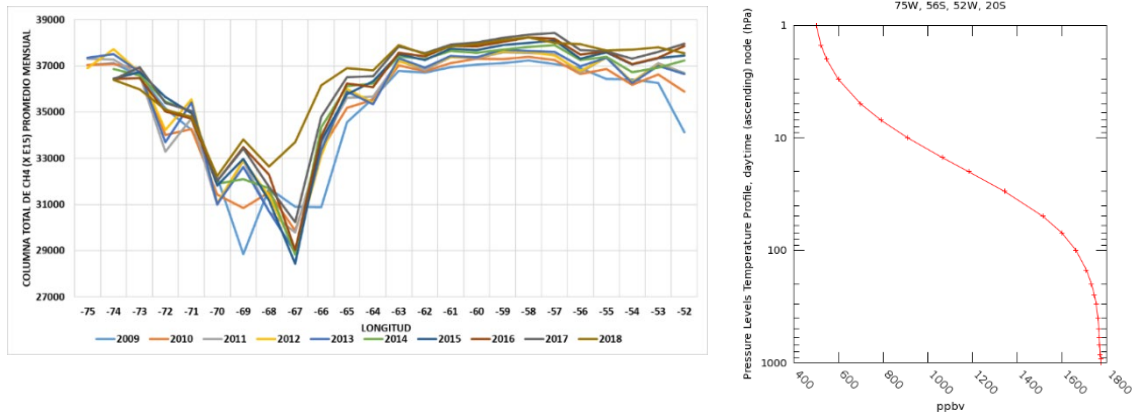
Esta variación está asociada a la temperatura que regula los ciclos biológicos, el aumento de las emisiones por la ganadería, pero también al incremento de los incendios en setiembre octubre, especialmente en el NE argentino. La variación anual y estacional puede verse claramente en las concentraciones de metano medidas en la estación GAW de Ushuaia (Figura 2). En esta figura se aprecia también la tendencia global, con una etapa de estabilización entre los años 1998 y 2006 y cambios en la pendiente a partir de 2006, como se mencionaba en la introducción. Aunque existen muchas incertidumbres respecto de este período, Kirschke et al. (2013) lo atribuyen a una reducción-estabilización de las emisiones globales y un aumento estabilización de la actividad microbiana. Otra posible causa podría ser el incremento en la explotación y uso del gas natural. La técnica de explotación por fracking, muy extendido en EE.UU. tiene mayores emisiones por venteo que los pozos convencionales (NAS, 2018, Frackenberg et al., 2016).

La Figura 3 muestra cortes latitudinales de la columna total de metano entre los años 2009 y 2018. Nótese que la fuerte caída entre las longitudes  $72^{\circ}\text{W}$  y  $65^{\circ}\text{W}$  corresponden a las pasadas satelitales sobre la Cordillera de los Andes. Cómo las alturas superan los 3500 m en la mayor parte de este macizo, las columnas de metano se ven fuertemente reducidas. En consecuencia, la zona W y NW de Argentina no presenta perfiles en altura de esa zona (ver Figura 1A). Las longitudes  $64^{\circ}\text{W}$  y  $55^{\circ}\text{W}$  corresponden a la Pampa húmeda, NE y Mesopotamia argentina, ubicación de las mayores emisiones de metano,

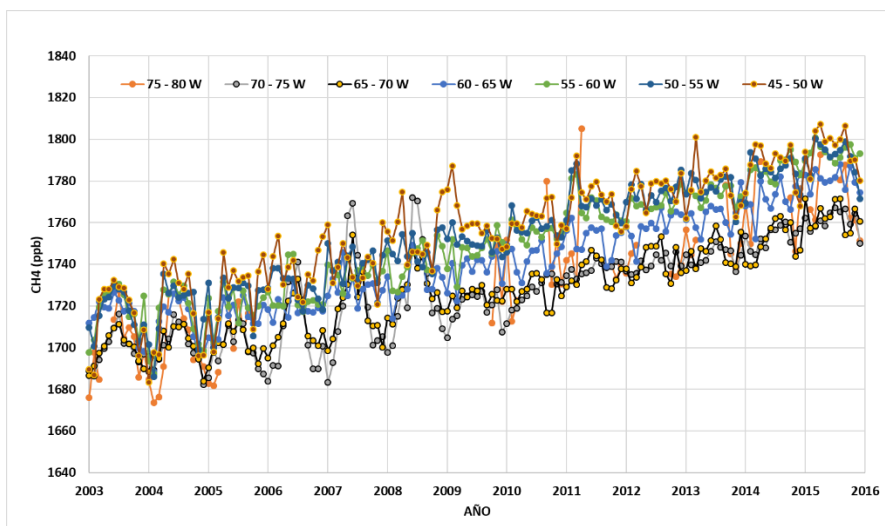
tanto del sector agrícola ganadero como de los mayores centros urbano (Puliafito et al., 2019, 2017).



**Figura 2.** Promedio de concentraciones superficiales medidos en la estación GAW de Ushuaia (GAW, 2018), superpuesto en anaranjado el valor medio anual corrido.

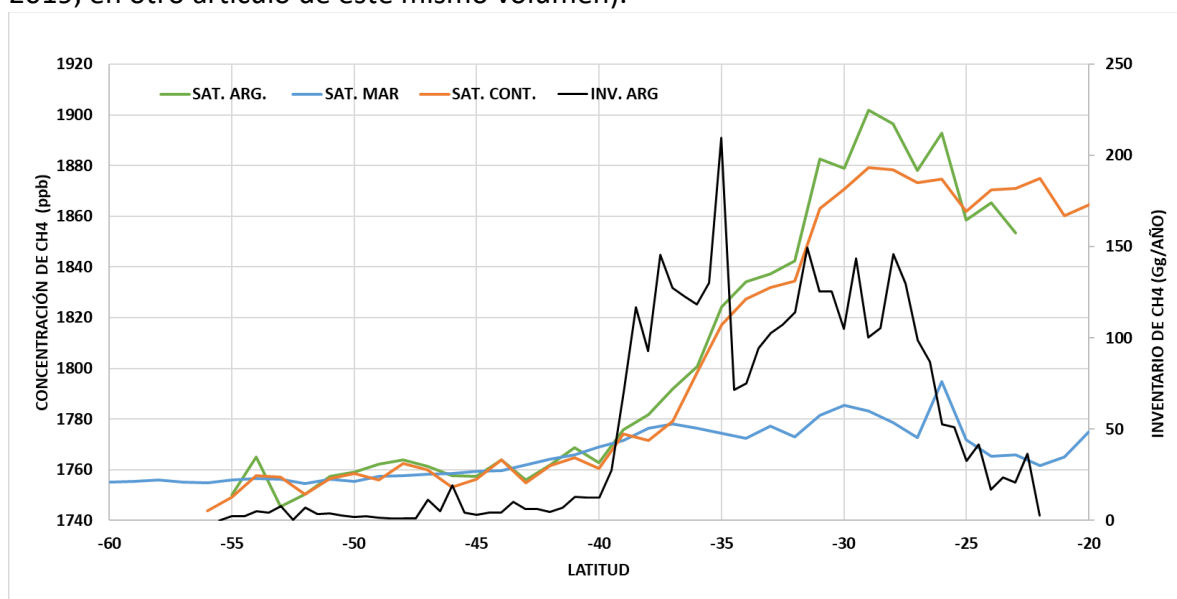


**Figura 3.** Izq: Promedio longitudinal de las columnas total de metano medido por GOSAT y SCIAMACHY entre los años 2009-2018 sobre Argentina. Der: Perfil de metano promedio sobre Argentina.



**Figura 4.** Concentraciones superficiales ( $925 \pm 14$  hPa) mensuales de metano. Promedio Latitudinal ( $15^{\circ}\text{S} - 55^{\circ}\text{S}$ ) medidas por GOSAT y SCIAMACHY para bandas de 5 grados entre las longitudes  $45^{\circ}\text{W}$  y  $80^{\circ}\text{W}$ .

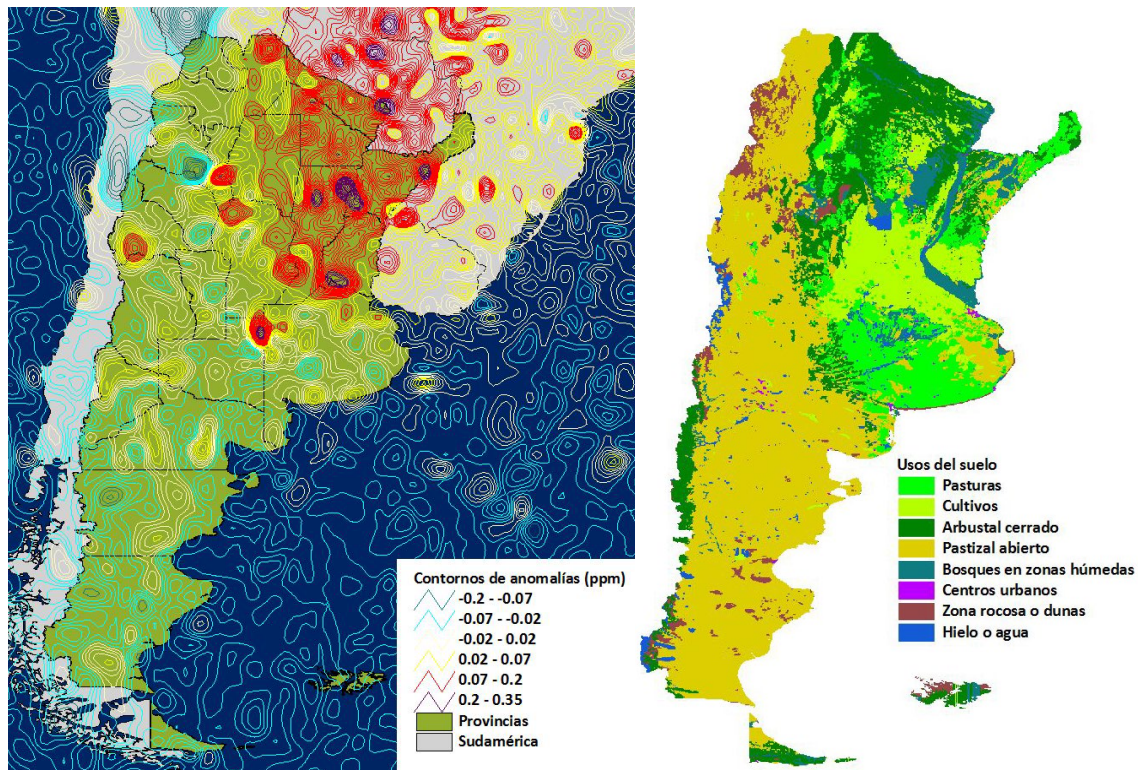
Figura 4 muestra un promedio mensual latitudinal de  $\text{CH}_4$  para varios rangos de longitudes entre los años 2003-2017. Los promedios anuales han pasado de 1700 ppb (partes por mil millones en el volumen) en 2003 a 1770 ppb en 2016. La Figura 5 muestra las variaciones latitudinales de las concentraciones de metano. Se ha separado aquellos datos medidos sobre el mar (línea azul), sobre el continente sudamericano (entre las latitudes  $55^{\circ}\text{S}$  y  $20^{\circ}\text{S}$ ) (línea marrón), y sobre la Argentina continental (línea verde). Se observa que: a) las concentraciones medidas sobre el mar para diversas latitudes se mantienen casi constantes ( $1756 \pm 4.3$  ppb) -incluye Atlántico Sur y parte de la costa Pacífica de Chile-(Figura 2); b) las concentraciones sobre el continente aumentan de sur a norte con una tasa promedio de 2.6 ppb/grado, coincidentes con una mayor masa territorial y actividad humana; c) a partir de los  $40^{\circ}\text{S}$  hacia el norte crecen tanto las concentraciones como el inventario nacional de metano (mostrado en Puliafito et al., 2019, en otro artículo de este mismo volumen).



**Figura 5.** Promedio latitudinal de las concentraciones superficiales ( $925 \pm 14$  hPa) entre los años 2003-2016 sobre Argentina medidos por GOSAT y SCIAMACHY. Se ha discriminado entre medidas sobre el mar



(línea celeste); sobre el continente (línea marrón); sobre Argentina (línea verde), e inventario (ver Puliafito et al., 2019).



**Figura 6.** Línea de contornos de anomalías de las concentraciones superficiales ( $925 \pm 14$  hp) entre los años 2003-2016 sobre Argentina medidos por GOSAT y SCIAMACHY. Panel izquierdo: La anomalía se calculó como la concentración actual menos el promedio de todos los datos (1786 ppb). Panel derecho: usos del suelo según INTA (<http://www.geointa.inta.gob.ar/category/uso-y-cobertura-del-suelo/>)

**Tabla 1.** Concentraciones superficiales de metano ( $925 \pm 14$  HP) medidas por GOSAT (en ppb) entre los años 2009-2016, según el tipo de suelo.

TIPO DE USOS DEL SUELO	N	METANO	Anomalía*	Desv. Est.
Océano Atlántico	1137	1.756	-30	13
Océano Pacífico	355	1.757	-30	14
Suelos pedregosos, rocas, zonas áridas	7	1.762	-25	3
Pastizal abierto, zona secano	188	1.769	-17	22
Salinas y dunas	3	1.800	14	7
Cuerpos de agua estacionario	8	1.803	17	20
Zona continental sudamericana (excluida la Argentina)	844	1.819	32	59
Cultivos de herbáceas gramíneas (trigo, maíz, arroz, otras)	107	1.822	36	55
Bosques y arbustales cerrados	88	1.861	74	65
Humedales	46	1.920	134	64
Cuerpos de agua en movimiento	3	1.952	166	73

La Anomalía se define como ( $CH_4 - CH_4$  promedio);  $CH_4$  promedio=1786 ppb. N: número de mediciones.

### 3. DISCUSION

La Figura 6 muestra en el panel izquierdo un mapa con los contornos de anomalías de metano sobre el territorio nacional en base de las mediciones satelitales. La Anomalía se define como ( $CH_4 - CH_4$  promedio), siendo en este caso el  $CH_4$  promedio=1786 ppb. Los colores rojos indican anomalías positivas ( $CH_4 > 1786$  ppb) y las líneas celestes valores negativos, los colores claros valores neutros. En el panel de la derecha se muestra un mapa de los usos del suelo de Argentina (INTA, 2013). Se aprecia que las anomalías positivas se encuentran en el noreste argentino (NEA), mientras que los valores negativos se hallan en el mar y la zona Patagónica. Algunos puntos positivos se resaltan en Cuyo y la zona Pampeana. La Tabla 1 resume estos resultados. Debe notarse que esta relación con el uso del suelo no discrimina entre emisiones naturales y antrópicas que se realizan sobre ese tipo de suelo. Para ello debe compararse con un inventario de metano de actividades antrópicas. Los valores positivos del NEA se deben a varios factores, los usos tipos de suelo (bosques y arbustales cerrados y humedales), pero también a incendios. El área positiva en la zona pampena central puede atribuirse a los incendios de verano. La producción ganadera y los arrozales son los responsables de las emisiones en la zona norte de Prov. de Buenos Aires, sur de Córdoba, Santa Fe y Entre Ríos. Algunas zonas levemente positivas en Neuquén y sur de Mendoza, puede atribuirse a la extracción y venteo de gas natural. Las zonas áridas parecieran funcionar como sumideros de metano, a menos que zonas de producción de hidrocarburos. Las zonas urbanas son zonas emisoras de metano, ya sea por el consumo de gas natural, como por el tratamiento de aguas residuales y residuos sólidos urbanos.

### 4. CONCLUSIONES

- Se evaluó la columna total de metano y sus concentraciones en superficie sobre Argentina para los años 2003-2016, usando las plataformas satelitales SCIAMACHY
- Se realizó una evaluación de los promedios latitudinales / longitudinales a intervalos de 0.5°, y un estudio de las concentraciones oceánicas vs continentales a fin de desacoplar posibles variaciones latitudinales y temporales globales.
- A partir de estos análisis, se observa que los promedios latitudinales del sector continental aumentan a una tasa de 10 ppb/grado, de sur a norte, mientras que el sector marítimo permanece constante.
- Desde una perspectiva temporal, los valores de concentración promedio mensual tienen una amplitud de 40-50 ppb, con valores mínimos en marzo y valores máximos en septiembre.
- Los valores de concentración absoluta han estado aumentando desde 2007, luego de un período de estabilización entre 2002 a 2006, mostrando una tasa promedio de 0.4% por mes para la estación GAW de Ushuaia (54.8S, 68.3W) y una tasa promedio de 0.26% por mes para los datos de superficies.
- El crecimiento de metano continental podría asociarse con el incremento de las actividades productoras de metano en Argentina y emisiones provenientes del uso del suelo.

## 5. BIBLIOGRAFIA

Blake. D. (2013). Methane. Non-methane Hydrocarbons. Alkyl Nitrates and Chlorinated Carbon Compounds including 3 Chlorofluorocarbons (CFC-11, CFC-12, and CFC-113) in Whole-air Samples. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge National Laboratory. U.S. Department of Energy. Oak Ridge Tenn. U.S.A.

<http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/otheratg/blake/blake.html>.

Butz A., Guerlet S., Hasekamp O., Schepers D., Galli A., Aben I., Frankenberg C., Hartmann J., Tran H., Kuze A., Keppel-Aleks G., Toon G., Wunch D., Wennberg P., Deutscher N., Griffith D., Macatangay R., Messerschmidt J., Notholt J. and Warneke T. (2011). Toward accurate CO<sub>2</sub> and CO<sub>4</sub> observations from GOSAT, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L14812.

<https://doi:10.1029/2011GL047888>.

Deutscher, M., Griffith<sup>1</sup>, D., Bryant G. (2010) Total column CO<sub>2</sub> measurements at Darwin, Australia – site description and calibration against in situ aircraft profiles. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 947–958. <https://doi:10.5194/amt-3-947-2010>.

Fowler D.; Pilegaard. K.; Sutton. M.A.; Ambus. P.; Raivonen. M.; Duyzer. J.; Simpson. D.; Fagerli. H.; Fuzzi. S.; Schjoerring. J.K. (2009). Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions. *Atmos. Environ.* 43. 5193–5267. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>.

Frankenberg C., Aben I., Bergamaschi P., Dlugokencky E., van Hees R., Houweling S., van der Meer P., Snel R., and P. Tol (2011), Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability, *J. Geophys. Res.*, 116, D04302, <https://doi:10.1029/2010JD014849>.

Frankenberg C., Meirink J., van Weele M., Platt U., and Wagner T. (2005a). Assessing methane emissions from global space-borne observations, *Science*, 308, 1010–1014. <https://doi:10.1126/science.1106644>.

Frankenberg C., U. Platt, and T. Wagner (2005b). Iterative maximum a posteriori (IMAP)-DOAS for retrieval of strongly absorbing trace gases: Model studies for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> retrieval from near infrared spectra of SCIAMACHY onboard ENVISAT, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 9–22; <https://doi.org/10.5194/acp-5-9-2005>.

Frankenberg C., Thorpe A., Thompson D., Hulley G., Kort E., Nick Vance. (2016) Airborne methane remote measurements reveal heavytail flux distribution in Four Corners region. *PNAS*, vol. 113 (35), 9734–9739. [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1605617113](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1605617113).

GAW: Global Atmospheric Watch, a program from World Meteorological Organization. [http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/ghgbull06\\_en.html](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/ghgbull06_en.html) and World Data Center for Greenhouse Gases (WDCGG) <https://gaw.kishou.jp/>

Hansen J, Sato M, Russell G, Kharecha P. (2012): Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Phil Trans R Soc A* 371: 20120294.

Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lacis A., and Oinas V. (2000): Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario, *PNAS*, 97(18), 9875–9880.

<https://doi.org/10.1073/pnas.170278997>.

INTA (2013) Instituto nacional de Tecnología Agropecuaria, Dinámica Territorial del uso y cobertura del suelo. <http://www.geointa.inta.gob.ar/category/uso-y-cobertura-del-suelo/>

IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment. *Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L, Eds.; Cambridge University Press: Cambridge. UK/New York. NY. USA. 2007.

Isaksen I., Granier. C., Myhre. G., Berntsen T.K., Dalsøren S.B., Gauss M., Klimont Z., Benestad R., Bousquet P., Collins W., Cox T., Eyring V., Fowler. D., Fuzzi S., Jöckel P., Laj. P., Lohmann U., Maione M., Monks P., Prevot A., Raes F., Richter A., Rognerud B., Schulz M., Shindell D., Stevenson D., Storelvmo T., Wang W.C., (2009): Atmospheric composition change: Climate-Chemistry interactions, *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 33, pp. 5138-5192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.003>.

Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais P., Zeng G (and 48 authors) (2013) Three decades of global methane sources and sinks, *Nature Geosciences* 6 (10): 813-823. <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>.

NAS (2018): National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *Improving Characterization of Anthropogenic Methane Emissions in the United States*. Washington, DC: The National Academies Press. doi: <https://doi.org/10.17226/24987>.

Puliafito, Enrique, Bevilacqua R.; Olivero J.; Degenhardt W. (1995) "Retrieval Error Comparison for several inversion Techniques used in Limb-scanning mm-wave spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, D7, p. 14.257 -1.267.

Puliafito, S. E.; Allende, D., Castesana, P., Ruggeri, M. (2017) High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with Edgar global emission database. *Heliyon* 3 e00489. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00489>.

Rodgers, C. (1990) Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurement. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, No. D5, 5587-5595.

SAGyP. 2017. Secretaría de Agricultura. Ganadería y Pesca. Ministerio de Agroindustria: <http://www.agroindustria.gob.ar>.

Schepers D., Guerlet S., Butz A., Landgraf J., Frankenberg C., Hasekamp O., Blavier J., Deutscher N., Griffith D., Hase F., Kyro E., Morino I., Sherlock V., Sussmann R. and I. Aben I. (2012) Methane retrievals from Greenhouse Gases Observing Satellite (GOSAT) shortwave infrared measurements: Performance comparison of proxy and physics retrieval algorithms. *J. Geophys. Res.*, 117, D10307, <https://doi.org/10.1029/2012JD017549>.

Shindell. D.T.. Walter. B.P.. Faluvegi. G. (2004) Impacts of climate change on methane emissions from wetlands. *Geophysical Research Letters*. VOL. 31. L21202. <https://doi.org/10.1029/2004GL021009>.

West I.J., Fiore A., Horowitz L., Mauzerall D. (2006) Global health benefits of mitigating ozone pollution with methane emission controls *PNAS*. March 14. vol. 103 (11). 3988–3993. [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0600201103](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0600201103).

Wuebbles, D.J. y Hayhoe. K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews* 57. 177–210. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9).

Zhang, z. Niklaus e. Zimmermann, Andrea Stenke, Xin Li, Elke I. Hodson, Gaofeng Zhu, Chunlin Huang, and Benjamin Poulter (2017) Emerging role of wetland methane emissions in driving 21st century climate change. *Pnas* september 5. 114 (36) 9647-9652. <https://doi.org/10.1073/pnas.1618765114>.



**IMPACTO DE LAS EMISIONES POR QUEMA DE BIOMASA SOBRE LOS PATRONES DE PRECIPITACIÓN EN LA PROVINCIA DE MENDOZA**

**Pascual Flores, Romina<sup>1,2</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás<sup>1,2</sup>; Puliafito, Enrique<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente  
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Mendoza (UTN-FRM)  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: rominapascual@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *La quema de biomasa tiene impactos significativos en la contaminación del aire, el cambio climático y la salud humana. Los incendios son una fuente importante de materia gaseosa y particulada, especialmente partículas finas (PM 2.5) y aerosoles carbonosos. En Argentina se registran alrededor de 1000 focos de incendio por año, producto del desmonte, quemas agrícolas y catástrofes naturales. Mediciones y estudios numéricos recientes demuestran la existencia de un efecto significativo de las partículas de aerosol sobre la cantidad y la distribución espacial de las precipitaciones. Algunos estudios han encontrado que la precipitación se ve reducida en áreas con alto grado de contaminación atmosférica, sin embargo, otros han encontrado aumento de precipitaciones alrededor de estas áreas. Esta controversia en los resultados probablemente se asocie a las condiciones ambientales de cada zona investigada, el grado de afectación ha de depender de la estabilidad atmosférica y, debido a esto, los efectos de los aerosoles sobre la precipitación pueden cambiar de acuerdo al lugar. A fin de reducir la incertidumbre y ampliar el conocimiento existente sobre esta relación material particulado de quemas y lluvias en la provincia de Mendoza, se seleccionaron bases de datos de incendio y precipitación con suficiente longitud, validadas externamente, disponibles para el territorio argentino. Los resultados promedios del análisis de datos satelitales de incendio (MODIS) y precipitación (CHIRPS) durante un período de 10 años (2007/2017) muestran que, a mayores cargas de PM presentes en la atmósfera, como consecuencia de incendios en la zona, menores son los registros de precipitación acumulada. Para atmósferas con elevadas concentraciones de material particulado, producto de la quema, la disminución en las cantidades acumuladas de lluvia es de aproximadamente el 26%.*

**Palabras clave:** quema de biomasa, PM 2.5, precipitaciones, cambio climático

## 1. INTRODUCCIÓN

La quema de biomasa representa una fuente importante de aerosoles y gases que tienen un papel significativo en los cambios climáticos. La quema de biomasa emite una gran cantidad de contaminantes, tanto gaseosos como partículas (Andreae & Merlet, 2001). Se estima que las emisiones totales de carbono a la atmósfera rondan los 4000 Tg por año. El 90% de los incendios registrados son de origen antrópico, y están relacionados con prácticas agrícolas y manejo de la tierra (Hao & Liu, 1994). Estas emisiones generan cambios atmosféricos significativos. La quema de biomasa modifica el albedo de la superficie, cambiando los balances de radiación y los contaminantes emitidos producen cambios en la composición química del aire, actuando sobre el ciclo hidrológico y el clima. Se ha demostrado que las emisiones de incendios forestales en Sudamérica influyen notablemente en el equilibrio radiativo regional y mundial, tanto directamente, mediante procesos de dispersión y absorción (Artaxo et al., 2006; Procopio et al., 2004), como indirectamente, mediante el cambio de la microfísica de nubes y la lluvia, y al modificar la formación de nubes, con una influencia significativa en el ciclo global del agua (Andreae et al., 2004; Koren et al., 2006). Algunos estudios de simulación realizados en Brasil indican que el aumento de aerosoles por quema de biomasa reduciría la precipitación regional (Freitas et al., 2005).

En América del Sur, son muchos los estudios que dan cuenta del impacto de las emisiones por quema de biomasa en la región (Castro Videla et al., 2013; Lara et al., 2005; Pereira et al., 2009), la mayoría se concentran en los impactos globales y regionales pero también hay efectos adversos sobre la calidad de aire a escala local. Se estima que el continente de América del Sur genera la mayor carga de aerosoles de quema de biomasa del mundo, alrededor del 50% de los cuales se exporta fuera de sus límites, dominando gran parte del hemisferio sur (Koch et al., 2007). Ésta es la mayor fuente de aerosoles atmosféricos en América del Sur fuera de las emisiones producidas por las mega-ciudades y eventuales erupciones volcánicas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Argentina es un país de 42 millones de habitantes con una extensión geográfica continental de 2780400 km<sup>2</sup>. En Argentina se registran alrededor de 1000 focos de incendio por año, producto del desmonte, quemadas agrícolas y catástrofes naturales.

La idea principal de este estudio fue evaluar el impacto de los incendios sobre las precipitaciones en una zona árida. Se quiso comprobar que los aerosoles generados en incendios desarrollados alrededor de un punto sobre la provincia de Mendoza, provocan algún impacto sobre los patrones de precipitación. Para ello, se seleccionaron diferentes bases de datos con suficiente longitud, validadas externamente, disponibles para el territorio nacional.

### 2.1. Base de datos de incendios

Para la localización de quema de pastizales y otros incendios de biomasa (naturales y/o artificiales) se usó la colección C6 del sensor MODerate resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) a bordo de los satélites Terra y Aqua (Giglio et al., 2013) (Giglio et al., 2009), entre los años 2007 y 2017. Esta colección provee dos tipos de productos: puntos de fuego (fire-events) y área quemada (con porcentajes correspondientes a diversos usos de suelos). Para estimar las emisiones se tuvo en

cuenta el área afectada y el tipo de suelo detectados (IPCC 2006, Vol. 4, Cap 2, Ec. 2.27, EMEP 2013, Cap. 11.B):

$$E_{\text{FIRE}}(c) = \sum_{n,l} [A_{\text{FIRE}}(l) \times \alpha(l) \times \beta(l) \times EF(l, c)] \quad (1)$$

Donde:

$E_{\text{FIRE}}$ : Emisión total del contaminante c

$\alpha$ : Fracción disponible de biomasa sobre el suelo (kg.m<sup>-2</sup>)

$\beta$ : Factor de combustión (fracción de biomasa que realmente se quema)

$A_{\text{FIRE}}$ : Área quemada por tipo de suelo

EF: Factor de emisión para cada contaminante y tipo de vegetación o uso del suelo.

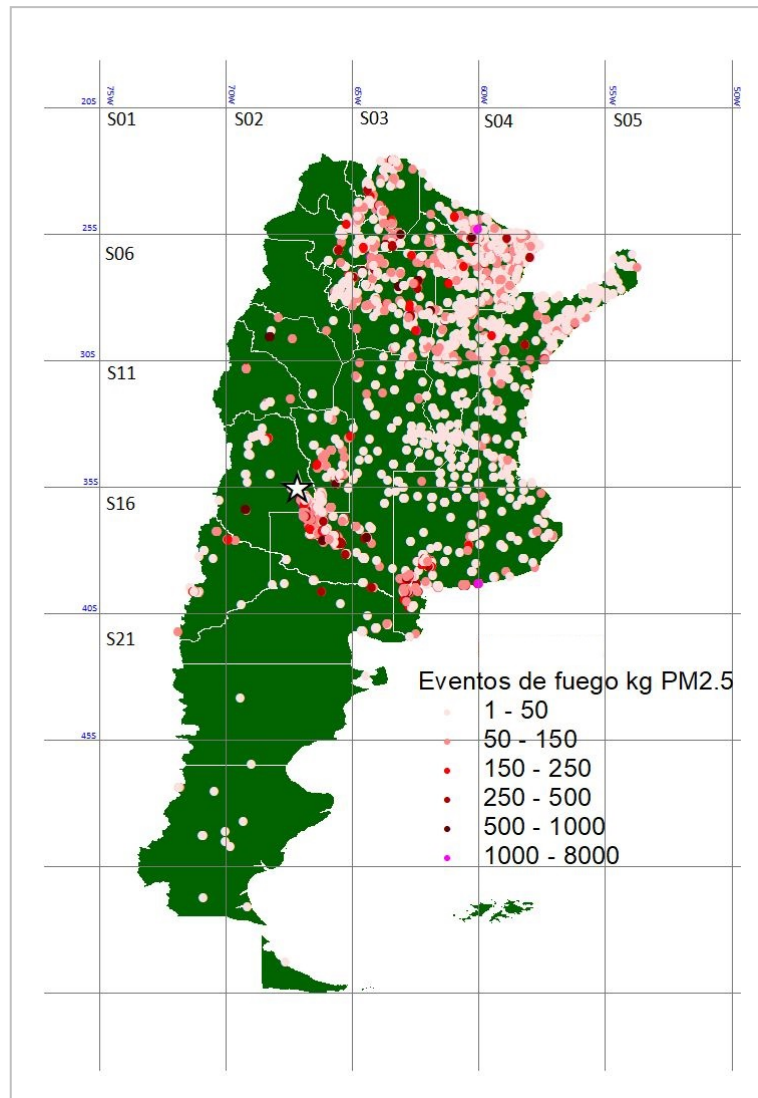
Las emisiones detectadas en suelo urbano, se consideraron como quema de residuos urbanos no controlados. La quema accidental o inducida de residuos urbanos que no fueron dispuestos en los vertederos es una situación o práctica muy habitual en centros urbanos.

## 2.2. Base de datos de precipitación

El producto de precipitación mensual CHIRPS se obtuvo a través del sitio web Climate Hazards Group (CHG) de la Universidad de California en Santa Barbara (UCSB) (<http://chg.geog.ucsb.edu/data/chirps/index.html>).

Este conjunto de datos de precipitación se actualiza casi en tiempo real, tiene una cobertura casi global, con una resolución espacial de 0.05 ° (aproximadamente 5 km) y varias escalas de tiempo. El conjunto de datos CHIRPS se produjo combinando estimaciones de precipitación basadas en observaciones de la duración de la nube de infrarrojos fríos (CCD) calibrada utilizando el análisis de precipitación multisatelital (MSPA) de la Misión de medición de lluvias tropicales (TRMM) con datos de estaciones in situ de una variedad de fuentes, incluyendo datos nacionales y fuentes regionales. Además, la resolución espacial de CHIRPS es mayor que la de otros conjuntos de datos de precipitación global basados en satélites, lo que hace que sea ventajoso analizar las variaciones de precipitación a pequeñas escalas.

El conjunto de datos de CHIRPS puede capturar las características de la temporada de lluvias en Los Andes Centrales. CHIRPS logra mejores resultados para las estaciones ubicadas en la región con un máximo de precipitación en verano, en su mayoría ubicadas en la región de Cuyo (Rivera et al., 2018).



**Figura 1.** Eventos de fuego registrados y sus correspondientes emisiones en kg de PM 2.5 en enero de 2013

### 2.3. Análisis de datos

Para correlacionar la información de incendios con la información de precipitaciones obtenidas de los satélites se dividió a la Argentina en sectores de 5x5°, quedando el área total desagregada en 5x7 sectores desde la esquina superior NO (-75, -20) tal y como se muestra en las Figuras 1 y 2, abarcando el territorio nacional. Esta metodología ha sido aplicada en estudios previos como (Loeb & Schuster, 2008) para trabajar con regiones individuales más pequeñas.

s1	s2	s3	s4	s5
s6	s7	s8	s9	s10
s11	s12	s13	s14	s15
s16	s17	s18	s19	s20
s21	s22	s23	s24	s25
s26	s27	s28	s29	s30
s31	s32	s33	s34	s35

**Figura 2.** Distribución de sectores definidos para el análisis de la relación entre precipitaciones e incendios en Argentina entre 2007-2017. En rojo, punto dentro de la provincia de Mendoza, seleccionado para el análisis.

En cada sector se acumularon los eventos de incendios ocurridos entre los años 2007 y 2017 y se calcularon las emisiones de material particulado PM 2.5 según la ecuación (1). Para cada sector definido, se calcularon los totales, máximos, mínimos, medianas y promedios de incendio. Se obtuvo información tanto mensual como anual para el período de 10 años.

Tanto s3, como s8 y s9 muestran mayor cantidad de incendios durante los meses de primavera (septiembre, octubre y noviembre), que pueden estar relacionados con la quema de biomasa en el Norte Argentino, producto del desmonte, quemas agrícolas y catástrofes naturales. Mientras que s17 y s18 tienen mayor registro de incendios durante el mes central del verano, enero, especialmente por la ocurrencia de tormentas eléctricas que incendian los pastizales secos de la zona.

Respecto de las precipitaciones, se eligió un punto dentro de los límites de la provincia de Mendoza, correspondiendo a un punto sobre la cuadrícula, entre s12 y s17.

Los sectores 12, 13, 17 y 18 se eligieron por ser los más cercanos al punto seleccionado. Se establecieron ciertas condiciones para estudiar correlaciones entre sectores y para la obtención de información más localizada. Los días con registro de precipitaciones en el punto de referencia se dividieron en 3 grupos de acuerdo al nivel de emisiones presuntamente presentes debido a la existencia de incendios locales. Seleccionamos días en que hubiese precipitaciones en el punto de referencia y las emisiones derivadas de los incendios cumplieran alguna de las condiciones.

Condición 1: Atmósfera Limpia ( $E < 150\text{kg}$ )

Existe incendio en s12, s13, s17, s18

Las emisiones acumuladas de PM 2.5 en los cuatro sectores están entre 0 y 150 kg

Condición 2: Atmósfera Media ( $150\text{kg} < E < 500\text{kg}$ )

Existe incendio en s12, s13, s17, s18

Las emisiones acumuladas de PM 2.5 en los cuatro sectores están entre 150 y 500 kg

Condición 3: Atmósfera Cargada ( $E > 500\text{kg}$ )

Existe incendio en s12, s13, s17, s18

Las emisiones acumuladas de PM 2.5 en los cuatro sectores superan los 500 kg

### 3. RESULTADOS

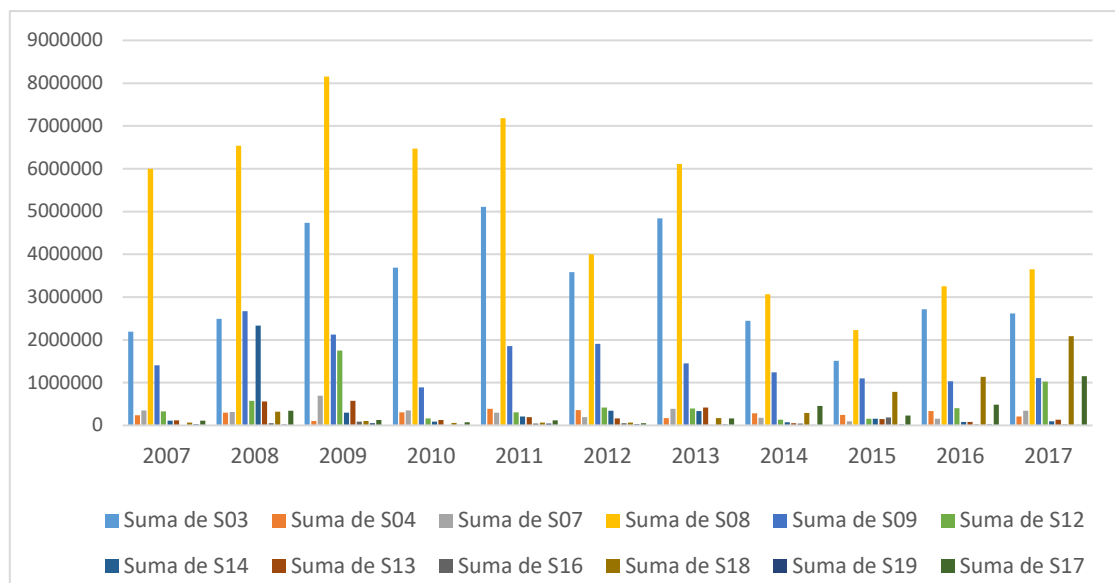
#### 3.1. Relación entre incendios y precipitaciones

La Tabla 1 resume los datos de incendio obtenidos de los sectores que resultaron más significativos en el grillado del territorio argentino durante este estudio, expuesto en la Figura 2.

**Tabla 1.** Estadísticas para los sectores más significativos del área en estudio (emisiones en toneladas/año)

	SECTOR									
	s3	s8	s9	s12	s13	s14	s16	s17	s18	s19
<b>MAXIMO</b>	502.03	768.32	223.42	185.42	158.96	462.20	100.68	128.75	323.71	6.82
<b>MEDIANA</b>	461	1.040	531	82	100	60	-	12	27	-
<b>PROMEDIO</b>	8.940	14.100	4.177	1.405	641	1.027	135	828	1.281	71
<b>CONTAR 0</b>	1.091	521	779	1.168	707	1.276	3.471	1.883	1.534	2.153
<b>CONTAR TOTAL</b>	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018	4.018
<b>CONTAR &gt;0</b>	2.927	3.497	3.239	2.850	3.311	2.742	547	2.135	2.484	1.865
<b>&gt;0/TOTAL</b>	73%	87%	81%	71%	82%	68%	14%	53%	62%	46%

Como puede verse en la Figura 3, elaborada a partir de los datos de incendio, a través de los años existe una tendencia a la disminución de éstos. Esto puede ser debido a la disminución en la quema de masa de residuos agrícolas y a la aplicación de métodos de siembra directa.



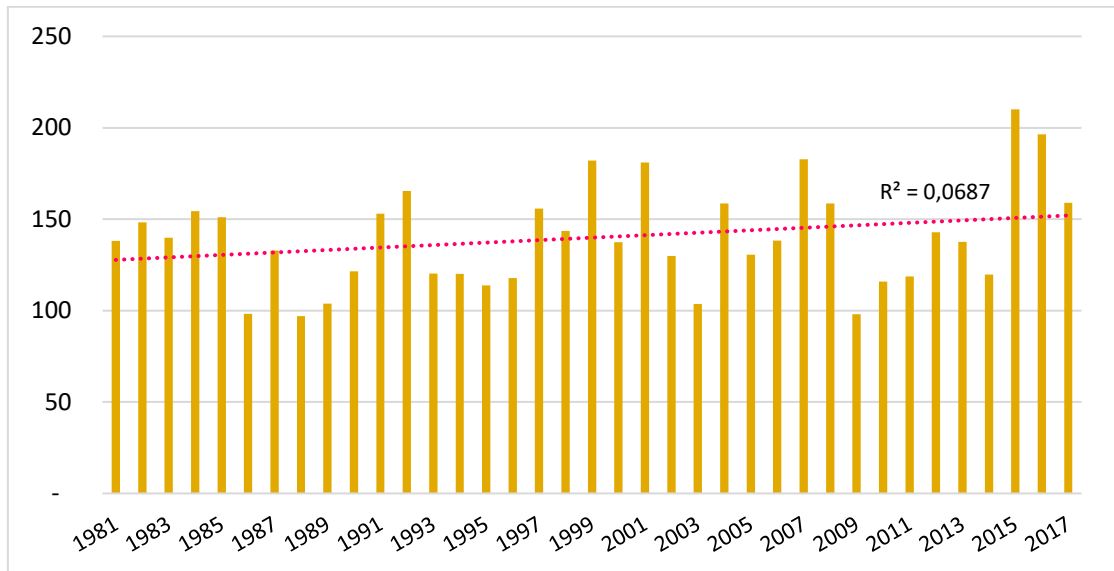
**Figura 3.** Incendios registrados por sector en el período comprendido entre 2007 y 2017

Con la base de datos obtenida de CHIRPS para el punto un punto ubicado en la provincia de Menoza (35°S, 67.5°O) puede verse al realizar el análisis de la serie temporal, que

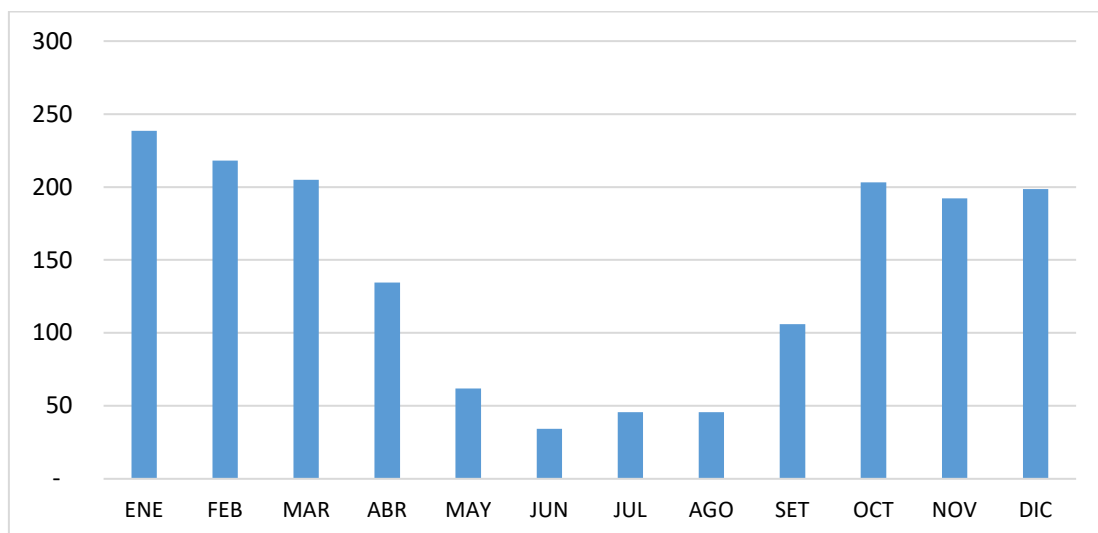
existe una tendencia levemente positiva al aumento de precipitaciones a lo largo del tiempo.

En la Figura 4 se muestra el promedio de precipitaciones anuales entre los años 1981 y 2017, la tendencia lineal indica un  $R^2$  de 0,0687.

En la Figura 5 se puede ver con claridad la distribución estacional de precipitaciones en el punto de estudio, la gráfica muestra la prevalencia de las precipitaciones veraniegas por sobre las otras estaciones. Las estaciones intermedias, otoño y primavera, también poseen precipitaciones, pero con cantidades totales menores.



**Figura 4.** Promedio de precipitaciones anuales a partir de datos obtenidos de CHIRPS en mm entre 1981 y 2017



**Figura 5.** Promedio de precipitaciones mensuales a partir de datos obtenidos de CHIRPS en mm entre 1981 y 2017

La Tabla 2 muestra los resultados promedio del análisis sobre los datos satelitales de incendio (MODIS) y precipitación (CHIRPS) en un período de 10 años, bajo las

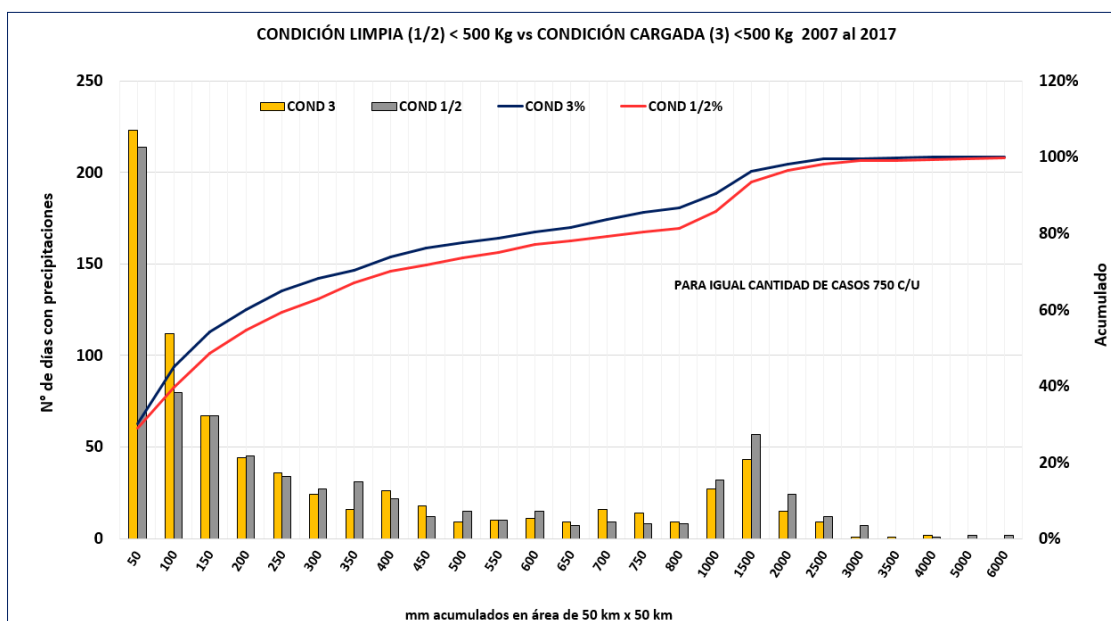
condiciones descritas en la sección previa. Los promedios corresponden a un área de 50km x 50km sobre el punto de análisis seleccionado.

**Tabla 2.** Promedios anuales de precipitaciones (mm) y de PM 2.5 (kg) obtenidos del análisis de datos satelitales para el territorio argentino en el período comprendido entre 2007 y 2017

	PROMEDIO PRECIPITACIONES (mm)			PROMEDIO PM 2,5 (kg)		
	150kg>E	150kg<E<500kg	E>500kg			
	Condición 1	Condición 2	Condición 3	Condición 1	Condición 2	Condición 3
<b>2007</b>	594	589	442	59	316	4167
<b>2008</b>	494	426	392	83	302	6869
<b>2009</b>	243	323	190	70	314	14874
<b>2010</b>	414	256	316	80	305	1766
<b>2011</b>	487	843	232	61	304	2527
<b>2012</b>	346	341	322	74	292	4923
<b>2013</b>	281	397	391	70	259	6624
<b>2014</b>	307	490	284	67	285	8311
<b>2016</b>	459	581	342	70	280	13545
<b>2017</b>	763	263	363	47	293	19645
<b>Prom.Totales</b>	455	445	<b>337</b>	68	297	<b>8518</b>

Finalmente se llevó a cabo un análisis sobre los 10 años en donde para igual cantidad de casos, 750 condiciones atmosféricas limpias y 750 condiciones atmosféricas cargadas hubo 36% días con lluvia y 64% días sin lluvia.

La línea roja (Figura 6) por debajo indica que los eventos con mayor cantidad de precipitación son más frecuentes en ambientes más limpios para la atmósfera típica de Mendoza.



**Figura 6.** Comparación entre las precipitaciones acumuladas (mm) registradas para dos condiciones atmosféricas. Condición limpia E<500kg y condición cargada E>500kg

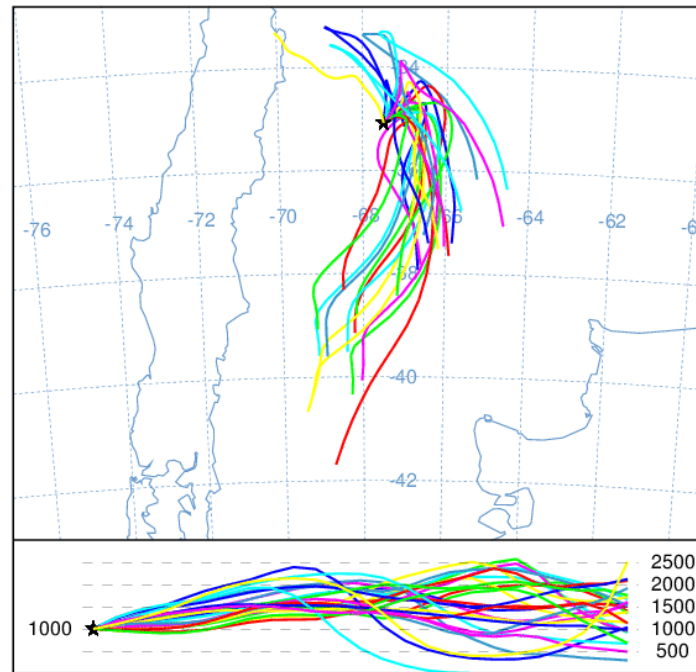
### 3.2. Análisis de trayectorias con HYSPLIT

Finalmente, para investigar el papel del transporte de largo alcance en la concentración de aerosoles sobre el territorio argentino, se calcularon entre 2 y 3 días de retro-



trayectorias de las masas de aire hasta los 3000 m sobre el nivel del suelo (altura aproximada de la formación de nubes e inicio de las precipitaciones) utilizando el Modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Tejectory Model) (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015).

Para un día determinado del 2013 a las 21 UTC, en el cual hubo registro de incendio y precipitación, para un período de 48 horas, se observa que la dirección del viento que llega al punto analizado (35°S, 67.5°O) proviene desde los sectores del territorio argentino en donde hubo registro de incendios según el análisis efectuado previamente (Figura 7).



**Figura 7.** Retrotrayectorias para el evento analizado en esta investigación utilizando NOAA/ MODELO HYSPLIT

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados de este estudio muestran que al registrarse mayor cantidad de PM 2.5 como consecuencia de la existencia de incendios sobre los sectores de la Argentina que rodean al punto de Mendoza, las precipitaciones acumuladas presentan una disminución.
- Si bien estas tendencias pueden estar enmascaradas por el cambio climático, los análisis llevados a cabo en el desarrollo de este trabajo son los primeros en su tipo aplicados sobre el territorio argentino, y análisis similares llevados a cabo sobre otros puntos del país muestran el mismo comportamiento.
- Si se considera como atmósfera limpia, aquella con cantidades de PM inferiores a 150kg, puede notarse que al aumentar los totales de kg emitidos entre 150-500, las precipitaciones disminuyen en un 2%, mientras que para una atmósfera cargada con más de 500kg de PM la disminución en las cantidades acumuladas es de aproximadamente el 26%.
- La investigación demuestra cómo las mayores disminuciones de lluvias se registran cuando las cantidades de PM se incrementan en aproximadamente 125 veces.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Andreae, M. O., & Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *15*(4), 955–966.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, a. a., Frank, G. P., Longo, K. M., & Silva-Dias, M. a. F. (2004). Smoking Rain Clouds over the Amazon. *Science*, *303*(5662), 1337–1342. <https://doi.org/10.1126/science.1092779>.
- Artaxo, P., Oliveira, P. H. F., Lara, L., Pauliquevis, T. M., Rizzo, L., Pires, C., ... Correia, A. L. (2006). Efeitos Climáticos De Partículas De Aerossóis Biogênicos E Emitidos Em Queimadas Na Amazônia. *Revista Brasileira de Meteorologia*, *21*(3a), 122–168.
- Castro Videla, F., Barnaba, F., Angelini, F., Cremades, P., & Gobbi, G. P. (2013). The relative role of amazonian and non-amazonian fires in building up the aerosol optical depth in south america: A five year study (2005-2009). *Atmospheric Research*, *122*, 298–309. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.10.026>
- Freitas, S. R. (2005). Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics*, *5*(1–2), 135–167. <https://doi.org/10.1007/s10652-005-0243-7>
- Hao, W. M., & Liu, M.-H. (1994). Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, *8*(4), 495–503. <https://doi.org/10.1029/94GB02086>
- Koren, I., Kaufman, Y. J., Washington, R., Todd, M. C., Rudich, Y., Martins, J. V., & Rosenfeld, D. (2006). The Bodélé depression: A single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest. *Environmental Research Letters*, *1*(1). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/1/1/014005>
- Lara, L. L., Artaxo, P., Martinelli, L. A., Camargo, P. B., Victoria, R. L., & Ferraz, E. S. B. (2005). Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, *39*(26), 4627–4637. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.026>
- Loeb, N. G., & Schuster, G. L. (2008). An observational study of the relationship between cloud, aerosol and meteorology in broken low-level cloud conditions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *113*(14), 1–9. <https://doi.org/10.1029/2007JD009763>
- Pereira, G., Freitas, S. R., Moraes, E. C., Ferreira, N. J., Shimabukuro, Y. E., Rao, V. B., & Longo, K. M. (2009). Estimating trace gas and aerosol emissions over South America: Relationship between fire radiative energy released and aerosol optical depth observations. *Atmospheric Environment*, *43*(40), 6388–6397. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.013>
- Procopio, A. S., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Schafer, J. S., & Holben, B. N. (2004). Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. *Geophysical Research Letters*, *31*(3), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2003GL018646>
- Rivera, J. A., Marianetti, G., & Hinrichs, S. (2018). Validation of CHIRPS precipitation dataset along the Central Andes of Argentina. *Atmospheric Research*, *213*(January), 437–449. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.06.023>
- Rolph, G., Stein, A., & Stunder, B. (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling & Software*, *95*, 210–228. <https://doi.org/10.1016/J.ENVSOFT.2017.06.025>
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *96*(12), 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

**DESARROLLO DE UNA RUEDA DE OLOR COMO HERRAMIENTA DE GESTIÓN DE  
OLORES EN UN RELLENO SANITARIO**

**Pepino Minetti, Roberto C. y Lisciotta, Fiorella Z.**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba  
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

**Resumen.** *Los olores generados por rellenos sanitarios son una problemática actual debido que estos sitios de disposición de residuos se encuentran cada vez más cerca del escenario urbano. A medida que se expanden los barrios hacia la periferia de las ciudades, las quejas por malos olores se vuelven más frecuentes. Si bien no son necesariamente tóxicos o peligrosos para la salud humana, el bienestar psicofísico y el comportamiento de las personas está influenciado negativamente por la exposición a olores. Esto constituye uno de los desafíos más críticos que debe enfrentar actualmente la gestión de residuos sólidos urbanos. En vista de la mencionada problemática, el presente trabajo tiene como principal objetivo la evaluación tanto cualitativa como cuantitativa de las emisiones gaseosas de uno de los rellenos sanitarios más importantes del interior de Argentina. Para diseñar estrategias adecuadas a fin de reducir las molestias relacionadas con el olor, es necesario contar con métodos específicos para la medición de la emisión de olores y la evaluación de su impacto, desacreditando la creencia común de que la caracterización del olor es más arte que ciencia. Se utilizó como herramienta fundamental una rueda de olores actualizada y modificada para el uso específico de este trabajo. La misma permitió caracterizar los olores y vincularlos con sus correspondientes compuestos químicos, causantes del olor percibido. Rancio, putrefacto, frutal, solvente, etc., son algunos de los olores predominantes que fueron individualizados mediante técnicas sensoriales; mientras que el análisis por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas y precedido por un sistema de desorción térmica indicaron que: o-cimeno, d-limoneno, ácido hexanoico, ácido butanoico, o-xileno, nonano, decano y sulfuro de hidrógeno son los compuestos químicos con mayor presencia en las emisiones. Por último, los análisis cromatográficos y olfativos ponen de manifiesto la existencia de dos tipos característicos de olores relacionados con la edad de los residuos.*

**Palabras clave:** Relleno sanitario, caracterización, emisiones gaseosas, rueda de olor.

## 1. INTRODUCCIÓN

Si bien los olores no implican un peligro directo para la salud humana, innegablemente representan un significativo malestar para la población. Caracterizados como intensos y desagradables, éstos se consideran como un tipo de contaminación que causa desagrado y baja la calidad medioambiental, conduciendo así, al empeoramiento de las condiciones de vida. En consecuencia, ciertos países tomaron conciencia de la importancia en adoptar medidas específicas para la evaluación y control del impacto de olores (Lucernoni et al., 2017), específicamente en rellenos sanitarios que son una de las principales fuentes de emisión de olores. En estos casos, los olores son la razón más importante de queja ante las autoridades. Sin embargo, en muchas ocasiones, contaminantes que realmente son perjudiciales para la salud pasan desapercibidos por su falta de olor. Debido a lo desagradable de su condición, una mínima percepción, muy por debajo de los límites normales de exposición conlleva a una idea equivocada y se los relaciona con compuestos altamente tóxicos (Sironi et al., 2014).

La emisión de olores es uno de los mayores problemas ambientales y uno de los desafíos más críticos que enfrenta la industria de la gestión de residuos. Dado el auge del crecimiento urbano, los basurales se encuentran cada vez más cerca de la población y las quejas con respecto a ellos son cada vez más frecuentes, causando dificultades y tensiones con el sector público. A su vez, la naturaleza fugitiva de sus emisiones los hace difíciles de interceptar y tratar (Meeroff et al., 2016).

Los sentidos son el principal nexo informativo que el ser humano tiene con el medio ambiente. El cerebro integra la información externa recibida, la compara con registros históricos almacenados en el mismo y, junto con un comportamiento esperable, elabora una conducta frente a un olor específico. La adaptación a un olor en particular ocurre cuando las personas se acostumbran a él; afectando el umbral de detección. Es por eso, que su determinación resulta de lo más desafiante, dada la subjetividad inherente del tópico en cuestión (Pepino Minetti et al., 2017). Para el diseño de estrategias apropiadas para la gestión de olores, es necesario poseer métodos específicos que permitan la medición eficaz y objetiva de las emisiones y así evaluar su impacto; desmitificando, así la idea que la caracterización de olores es más un arte que una ciencia (Lucernoni et al., 2017). La evaluación de las emisiones de un relleno sanitario es aún más compleja dadas las características específicas de este tipo de fuente.

El Método de Perfilado de Olores (OPM) fue desarrollado originalmente para identificar fuentes de olores primarias en plantas de tratamiento de efluentes líquidos para el control de olores. Consiste en la evaluación de tres aspectos: carácter, intensidad y duración. Algunos de estos principios son útiles para el presente estudio en rellenos sanitarios. La rueda de olor define el carácter, mientras que la intensidad se describe a través de una escala de descriptores (Curren et al., 2016).

La rueda de olor comunica las propiedades olfativas de las mediciones a través de una representación gráfica de los distintos tipos de carácter de olor que se podrían llegar a experimentar, asociados a sus correspondientes compuestos químicos en un ambiente específico. Por lo tanto, ésta puede ser útil para definir y describir olores desagradables y sugerir cómo tratarlos (Fisher et al., 2018). La rueda de olor consiste de tres anillos: un anillo interno segmentado en categorías generales de olores (como por ejemplo: rancio); un anillo intermedio especificando descriptores de olores dentro de cada categoría general (como por ejemplo: vinagre); el anillo externo identifica los

compuestos químicos asociados a cada categoría y descriptores (como por ejemplo: ácido acético) (Curren et al., 2016). En resumen, el propósito de la rueda de olor es identificar los problemas y los compuestos químicos causantes de los mismos y así facilitar el control y el monitoreo de las emisiones. La intensidad se puede caracterizar a través de descriptores, como la escala de n-butanol o la escala de análisis de perfil del sabor (FPA). Esta última utiliza una escala de intensidades de siete puntos para medir la intensidad de un sabor y el carácter de un olor específico (APHA, 2017).

El método recientemente descrito fue diseñado y llevado a cabo específicamente en laboratorios para prueba de olores en efluentes líquidos. Por su parte, el IPPC (The Integrated Pollution Prevention and Control) de la Comunidad Europea elaboró una guía para la regulación de olores, la cual establece un protocolo para un “sniff- testing” (prueba de olfato), más práctica y aplicable al trabajo de campo orientado a calidad de aire (IPCC, 2002).

Según el método del IPCC, hay cuatro características usadas para describir emisiones de olores. El tono hedónico es un parámetro de lo desagradable que puede resultar un olor, juzgado por un grupo de panelistas. La calidad del olor es un atributo que queda expresado en términos de descriptores (como por ejemplo: frutal, pescado, etc.). La concentración es la cantidad de olor presente en una muestra de aire. Por último, la intensidad es la magnitud de la percepción. Este protocolo representa una rápida evaluación instrumental que permite la realización de un juicio subjetivo de la presencia, fuerza y carácter de un determinado olor. Como consta de una evaluación subjetiva, las categorías a distinguir son más generales. El período de observación debe durar un tiempo estándar, generalmente 5 minutos en cada ubicación. Durante este tiempo se puede evaluar la intensidad y extensión del olor. Además se debe llevar un registro de las condiciones atmosféricas durante dicha evaluación. Estas pautas fueron las que se siguieron para desarrollar la prueba de olor en el relleno sanitario de Piedra Blanca, uno de los rellenos sanitarios más importantes del interior de Argentina.

Los análisis químicos, como la cromatografía de gases (GC), son las técnicas más consolidadas para la caracterización de olores y la identificación de sus concentraciones en el aire ambiente. Sin embargo, a menudo no se relacionan directamente con la experiencia sensorial humana. Las muestras de olores a menudo contienen múltiples odorantes y componentes, que pueden tener efectos sinérgicos o antagónicos sobre la forma en que se perciben estos odorantes (Curren et al., 2016). Es por ello que la evaluación de olores puede volverse altamente compleja y no siempre efectiva, dada la dificultad de relacionar la sensación humana provocada por una mezcla olorosa con su composición química. Por otro lado, la olfatometría dinámica tiene la desventaja de depender de la variabilidad del olfato humano y cuantificar los olores únicamente en términos de intensidad o concentración sin proporcionar ninguna información sobre la calidad del olor (Sironi et al., 2014).

Los estudios cuantitativos de las emisiones en vertederos se pueden realizar utilizando diferentes técnicas. En el presente trabajo se decidió utilizar el método US-EPA TO-17. Este procedimiento de monitoreo consiste en extraer un volumen de aire determinado a través de un tubo con lecho adsorbente para recolectar VOC's (Compuestos orgánicos volátiles) seguido de un procedimiento analítico que involucra desorción térmica y cromatografía gaseosa acoplado a un detector de masas (TD-GC-MS) (US-EPA, 1999). Los resultados muestran la prevalencia de los siguientes compuestos: o-cimeno (alquilbencenos), d-limoneno, ácidos hexanoicos, ácidos butanoicos, o-xileno, nonano y

decano. En general, se reconoce que la colección de VOC's en las muestras de aire mediante el paso a través de un lecho de múltiples adsorbentes sólidos tiene varias ventajas: estas incluyen el tamaño pequeño y el peso ligero del tubo absorbente y el equipo de asistencia (bomba de muestreo), la disponibilidad de una gran selección de adsorbentes para lograr reterner un amplio conjunto de analitos, y la colocación del tubo absorbente como el primer elemento en el tren de muestreo para reducir la posibilidad de contaminación de elementos aguas arriba (US-EPA, 1999).

En lo que respecta al gas de vertedero, también llamado biogás, es el resultado de una secuencia de procesos químicos, físicos y biológicos desarrollados dentro del relleno. La composición del biogás depende en gran medida del tipo y la edad de los residuos eliminados. Por volumen, el biogás en los rellenos sanitarios que poseen un buen sistema de recolección contiene típicamente entre el 45% a 60% de metano ( $\text{CH}_4$ ) y 40% a 60% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). El gas de vertedero también puede incluir pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno, amoníaco, sulfuros, hidrógeno, monóxido de carbono y VOC's (US-EPA, Landfill Basics, 2001). El  $\text{CH}_4$  es un potente gas de efecto invernadero, 21 veces más que el  $\text{CO}_2$ . Ambos componentes son gases asfixiantes y en el caso del  $\text{CH}_4$ , también es inflamable. De aquí la importancia de su captura y tratamiento. Una serie de factores ambientales influyen en la producción de biogás. Con respecto a la composición de los residuos, cuanto mayor sea la fracción orgánica, más gas de vertedero se produce. Cuantos más productos químicos estén dispuestos en el relleno sanitario, más probabilidades habrá de que se produzcan VOC's y otros gases. En cuanto a la edad de los residuos, generalmente, los residuos recientemente enterrados producen más gases de vertedero a través de la descomposición bacteriana, la volatilización y las reacciones químicas que los residuos más antiguos. El  $\text{CH}_4$  se producirá sólo cuando el oxígeno ya no esté presente en el relleno sanitario. La presencia de humedad en un relleno sanitario aumenta la producción de gas dado que fomenta la descomposición bacteriana. La temperatura a su vez, tiene un efecto importante: a medida que aumenta la temperatura del relleno sanitario, aumenta la actividad bacteriana, lo que resulta en una mayor producción de biogás .

Las bacterias descomponen los residuos en cuatro fases. La composición del gas producido cambia con cada una de las fases de descomposición. Los rellenos sanitarios a menudo aceptan desechos durante un período de 20 a 30 años, por lo que, el conjunto de desechos en un vertedero pueden estar experimentando varias fases de descomposición a la vez. Esto significa que los residuos más antiguos en un área podrían estar en una fase de descomposición diferente a los residuos recientemente enterrados en otra área. Durante la primera fase de descomposición, las bacterias aeróbicas consumen oxígeno mientras rompen largas cadenas moleculares. En esta etapa, el subproducto principal es el  $\text{CO}_2$ . El contenido de nitrógeno es alto al comienzo de esta fase, pero disminuye a lo largo de las cuatro fases. La fase I continúa hasta que se agota el oxígeno disponible, lo que lleva a la fase II. En un proceso anaeróbico, las bacterias convierten los compuestos creados por las bacterias aeróbicas en ácidos acético, láctico, fórmico y alcoholes como el metanol y el etanol. El relleno sanitario se vuelve altamente ácido y cuando los ácidos se mezclan con la humedad, hacen que ciertos nutrientes se disuelvan, haciendo que el nitrógeno y el fósforo estén disponibles. Los subproductos gaseosos de este proceso son  $\text{CO}_2$  e hidrógeno. La fase III comienza cuando ciertos tipos de bacterias anaeróbicas consumen los ácidos orgánicos producidos en la fase II y forman acetatos y ácidos orgánicos. Los vertederos se convierten en un entorno más

neutro para que las bacterias productoras de  $\text{CH}_4$  se establezcan. La fase IV comienza cuando tanto la composición como las tasas de producción de biogás se mantienen relativamente constantes. El gas producido adquiere la composición típica (45% - 60%  $\text{CH}_4$ , 40% - 60%  $\text{CO}_2$  y 2% a 9% de otros gases) a una tasa que puede extenderse más allá de los 20 años (US-EPA, Landfill Basics, 2001).

El objetivo de este trabajo es caracterizar detalladamente las emisiones gaseosas del relleno sanitario Piedra Blanca, identificar los compuestos químicos principales y cuantificarlos, así como evaluar las emisiones de olores presentes, utilizando la rueda de olores como herramienta para definir el carácter del olor, vinculándolos con compuestos químicos específicos a través técnicas analíticas apropiadas siguiendo el método US-EPA TO-17.

## 2. MÉTODOS Y MATERIALES

### 2.1. El sitio

Las muestras para llevar a cabo el estudio se tomaron en el relleno sanitario "Piedra Blanca", ubicado cerca de la Ruta Nacional 36, a 11 km al sur del centro de la ciudad de Córdoba, Argentina. Este relleno se ubica a 2,2 km del distrito más cercano y está clasificado como "Relleno sanitario para la eliminación de residuos sólidos municipales no peligrosos". Actualmente, esta instalación es la única disponible para la ciudad de Córdoba y dieciocho municipios más. Ésta es la razón principal por la que analizar sus emisiones es absolutamente necesario y de gran relevancia.

El área se caracteriza por una precipitación media anual de 800 mm, con una temperatura media de 25.2°C en el verano y 12.1°C en el invierno. La celda del relleno sanitario (Figura 1) tiene un área proyectada de 25 hectáreas con una profundidad de 26 metros cada una y la superficie total de la instalación es de 60 hectáreas. Fue inaugurado en 2010 y su fecha de cierre se proyectó en agosto de 2016, pero aún continúa en servicio. La tasa de eliminación de RSU (residuos sólidos urbanos) es de alrededor de 70000 Mg/mes.



**Figura 1.** Relleno sanitario Piedra Blanca

La composición típica de los residuos consiste en un 58,2% de residuos orgánicos y alimentos, un 10,06% de papel mezclado, un 12,51% de plástico, un 0,64% de madera, un 2,02% de metales, un 4,63% de vidrio y un 11,94% de otros. Tal como se esperaba para países en desarrollo, la clase de residuo más importante son alimentos y residuos orgánicos, que definen las principales características del biogás obtenido en el sitio. Los residuos se compactan en capas de 30 cm de espesor en el relleno sanitario. Al final de cada operación, o después de cada cinco capas, los desechos se cubren con 20 cm de suelo compactado (Francisca et al., 2016).

El plan de acción del sitio posee un procedimiento muy simple para el de tratamiento de gases, que consiste en la construcción de cámaras de venteo con tuberías que terminan un metro y medio por encima del sistema de cobertura del relleno sanitario. Por lo tanto, el gas de vertedero se ventea directamente a la atmósfera. No existe un sistema de recirculación de lixiviados en el relleno sanitario. El programa de manejo de lixiviados incluye la extracción del líquido de las cámaras de lixiviados ubicadas en la periferia de la celda. Cuando la altura del lixiviado por encima de la línea de fondo es superior a 30 cm, se lo recircula inyectándolo nuevamente dentro de la celda (Francisca et al., 2016). Actualmente se ha finalizado la instalación de una planta de tratamiento fisicoquímico de los mismos.

Se han realizado varias visitas para elaborar el presente estudio. Algunos de ellas tuvieron un enfoque específicamente sensorial para elaborar un análisis cualitativo de las emisiones de olor. Las restantes, se realizaron con el fin de tomar muestras para un posterior examen en laboratorio y poder identificar los compuestos químicos presentes en los gases emitidos por algunas de las 14 tuberías de venteo dispuestas en la instalación (Figura 2) hasta el momento.



Figura 2. Cámaras de venteo del relleno sanitario

## 2.2. Procedimiento de muestro y análisis químico

La toma de muestra es una etapa crítica para la correcta y pertinente caracterización y medición de las emisiones gaseosas. El objetivo de la toma de muestra es poder obtener información que sea representativa sobre las características de los gases del vertedero y la fuente de olor, mediante la recopilación de una fracción de volumen adecuada del gas (Lucernoni et al., 2017).

El trabajo de campo se realizó siguiendo el método estándar europeo CEN/TS 13649, que proporciona procedimientos para el muestreo, el acondicionamiento de muestras y el análisis de VOC's individuales en gases residuales. La toma de muestra se realizó por retención en adsorbentes, el acondicionamiento de los mismos por termodesorción y el posterior análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). La espectrometría de masas ha demostrado ser la técnica más adecuada para



detección e identificación de compuestos, dados los buenos resultados que se obtienen para tal fin, incluso a bajas concentraciones.

Se tomaron muestras de una serie de tuberías subterráneas perforadas que recogen el biogás generado y permiten el venteo seguro del mismo. Estos tubos de PVC terminan, en algunos casos, hasta dos metros por encima de la cubierta de la celda. Para la extracción de la muestra, se requirió el uso de una bomba de muestreo portátil con capacidad para mantener un funcionamiento continuo y un caudal constante. Para la conexión de la bomba al tubo adsorbente se utilizó una manguera de Tygon®, de longitud y diámetro adecuado para evitar estrangulaciones y fugas en las conexiones. Los flujos de muestreo recomendados para la evaluación de la calidad del aire se encuentran entre 70 y 120 ml/min dependiendo de la concentración esperada de la muestra y del tiempo requerido; habiéndose utilizado 75 ml/min en este caso.

Como se mencionó anteriormente, se empleó como método de preparación de muestra en laboratorio la termodesorción, esto se debe a que la desorción térmica (TD) es una herramienta versátil que logra la pre-concentración de analitos antes de la GC. Se la utiliza para analizar compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en una amplia gama de tipos de muestras. Al concentrar los vapores orgánicos de una muestra en un volumen muy pequeño de gas portador, aumenta la sensibilidad del método hacia los analitos que se encuentran en trazas, ayuda a minimizar las interferencias y permite la detección de compuestos a nivel de ppb o inferior. En la actualidad, se considera ampliamente que la TD es superior a la extracción por solvente por razones de practicidad y rendimiento analítico (MARKES, 2016). En primer lugar, el tubo de muestreo se calienta en un flujo de gas portador y los analitos se introducen en una trampa enfriada, que normalmente se mantiene entre la temperatura ambiente y -30°C. Los tubos y trampas suelen contener múltiples adsorbentes para el análisis de una amplia gama de analitos. Los tubos utilizados contienen 70 mg de Carbotrap® (baja fuerza de adsorción), 100 mg de Carbopack X® (media fuerza de adsorción) y 90 mg de Carboxen 569® (alta fuerza de adsorción).

En ambos extremos de los adsorbentes, se debe colocar lana de vidrio sin hundir. Esta combinación permite la captura de un amplio número de VOC's y la determinación de diferentes tipos de compuestos en una sola muestra.

Una vez tomadas las muestras, los tubos multilecho se cerraron inmediatamente, luego se llevaron al laboratorio, donde se mantuvieron a 4°C hasta su análisis. El análisis se realizó dentro de la semana de la toma de muestra.

Los ajustes del equipo de TD/GC-MS se establecieron según el método US-EPA TO-17. Luego del procedimiento de desorción térmica llevado a cabo en un equipo Markes Unity-Ultra-xr, se realizó una cromatografía gaseosa para evaluar la composición del gas, utilizando un GC Thermo Scientific TRACE serie 1300 acoplado a un detector MS Thermo Scientific ISQ LT.

Se tomaron varias muestras de biogás en diferentes cámaras de venteo y en distintos períodos. Ocho muestras se recolectaron en mayo, mientras que en octubre fueron tres. De esas tres muestras en octubre, dos coincidieron con cámaras de venteo analizadas en mayo, la tercera se realizó en una nueva cámara de biogás. En mayo, se analizaron las cámaras de venteo número cuatro, cinco, seis, ocho, nueve, diez, once y doce. Los números cinco y nueve se repitieron en octubre con la adición del nuevo conducto de ventilación. El estudio de la composición del biogás de un mismo venteo, pero con una

diferencia de cinco meses tiene sus ventajas; permite apreciar la evolución del gas del vertedero y cómo su composición cambia con el tiempo.

En cuanto al análisis de olores en el sitio, se empleó la olfatometría de campo utilizando un olfatómetro Scentroid SM100. La olfatometría de campo presenta tres ventajas principales: la muestra no se degrada, bajo costo de operación por muestra y resultados inmediatos. El olfatómetro es un dispositivo que se utiliza normalmente para determinar la concentración de olor de una muestra a través de un panelista seleccionado. El olfatómetro puede diluir con precisión la muestra con aire neutro e inodoro empleando un regulador de dilución que controla cuánta muestra se extrae y se mezcla con aire limpio. El aire limpio se suministra a través de un depósito de aire analítico a alta presión alojado en una mochila para permitir la movilidad del técnico, cuyo caudal se regula según las normas (Pepino Minetti et al., 2017; Khan et al., 2018; Bakhtari, 2013).

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El carácter del olor fue evaluado usando la rueda de Olor para un relleno sanitario (Figura 3), ya que se consideró a la misma como una excelente herramienta de gestión dada su simplicidad. Esta rueda de olores proporcionó descriptores estandarizados de olores para su caracterización, en los que luego, se basaron los análisis químicos (Curren et al., 2016). Se seleccionó un panel de 4 inspectores para evaluar el carácter e intensidad de los olores en el vertedero y en los lugares cercanos. Aunque la prueba de olfato puede identificar y cuantificar múltiples caracteres de olor, los panelistas pueden identificar caracteres específicos de olor en una mezcla compleja. Cuantos más odorantes haya, mayor será la posibilidad de que el panel de olores pueda fallar en la detección de un olor con una concentración umbral baja. Influenciado también por el tono hedónico del olor que puede afectar la percepción.

Los olores principalmente identificados pertenecen a las categorías: rancio, dulce, fragante y solvente de la rueda de olores, que se relacionan con compuestos químicos específicos. Estos resultados coinciden con los obtenidos tras analizar las muestras tomadas de las cámaras de venteo mediante desorción térmica y cromatografía de gases. Por lo tanto, la idea de utilizar los olores como guía para predecir el tipo de compuestos presentes en el aire ambiente se mantiene. Los resultados de la cromatografía muestran la presencia de terpenos, principalmente cimeno y limoneno, incluidos en la categoría de fragantes y afrutados. Asimismo, el ácido butírico se encontró en proporciones significativas, como es de esperar en el caso de los RSU, debido a su carácter de olor rancio.

Los alcanos tienen una importancia relevante, más específicamente el butano, nonano y decano. Al igual que los xilenos, este tipo de compuestos fueron asimilados con olor a disolvente e hidrocarburo. En cuanto a la categoría de olor dulce, la butanona y el tolueno muestran prevalencia en los resultados cromatográficos, aunque no en la misma proporción que los mencionados anteriormente.

A pesar de los resultados obtenidos, y del grado de coincidencia entre la evaluación de olores y el análisis químico, varios compuestos no pudieron ser individualizados por los sentidos de los panelistas y que también forman parte del aire. El 1-etil-2,4-dimetilbenceno, el etanol, el ácido hexanoico, el isobutano y el estireno son el caso.

Los perfiles cromatográficos de las muestras analizadas de diferentes tubos de venteo que difieren en ubicación y edad muestran algunas diferencias en la cantidad y altura de los picos, pero en general, los compuestos mayoritarios pertenecen a las familias de los

terpenos, alcanos y ácidos orgánicos. La Figura 4 corresponde a una de las cámaras de venteo más antigua (la cuarta), mientras que la Figura 5 corresponde a la última establecida en el predio. Es notoria la cantidad de picos y su altura, que se observan en la segunda cromatografía. La última cámara tiene una actividad más significativa que la cámara número cuatro, posiblemente debido a la menor antigüedad de los desechos. Es plausible que, debido al tiempo transcurrido, la cámara más antigua ya haya pasado por las distintas fases de generación de biogás y ahora se encuentre en la última fase donde la composición de las emisiones permanece relativamente estable y el medio tiene un pH neutro que favorece la generación de principalmente metano, dióxido de carbono y los compuestos orgánicos volátiles que se mencionaban anteriormente como predominantes en un relleno sanitario. Los compuestos más ligeros desaparecen, primero debido a la facilidad con que las bacterias los degradan, por lo que ya no se pueden apreciar en la cromatografía de cámara más antigua. Sólo quedan compuestos de mayor peso molecular que las bacterias no han podido degradar aún. Por el contrario, la cámara más nueva puede encontrarse en las primeras etapas cuando todavía se forman y emiten muchos de los VOC's, ya que no se ha acercado a la fase estable en la que la generación de compuestos orgánicos volátiles disminuye hasta que se mantiene constante. Muestra una prevalencia de alcoholes y ácidos orgánicos, en proporciones más altas que en la cámara número cuatro. Las Tablas 1 y 2 muestran el número y el compuesto correspondiente de los picos más altos, señalando los compuestos más abundantes.

A continuación, se presenta la rueda de olor (Figura 3) generada en base a los resultados obtenidos de los ensayos sensoriales e instrumentales:

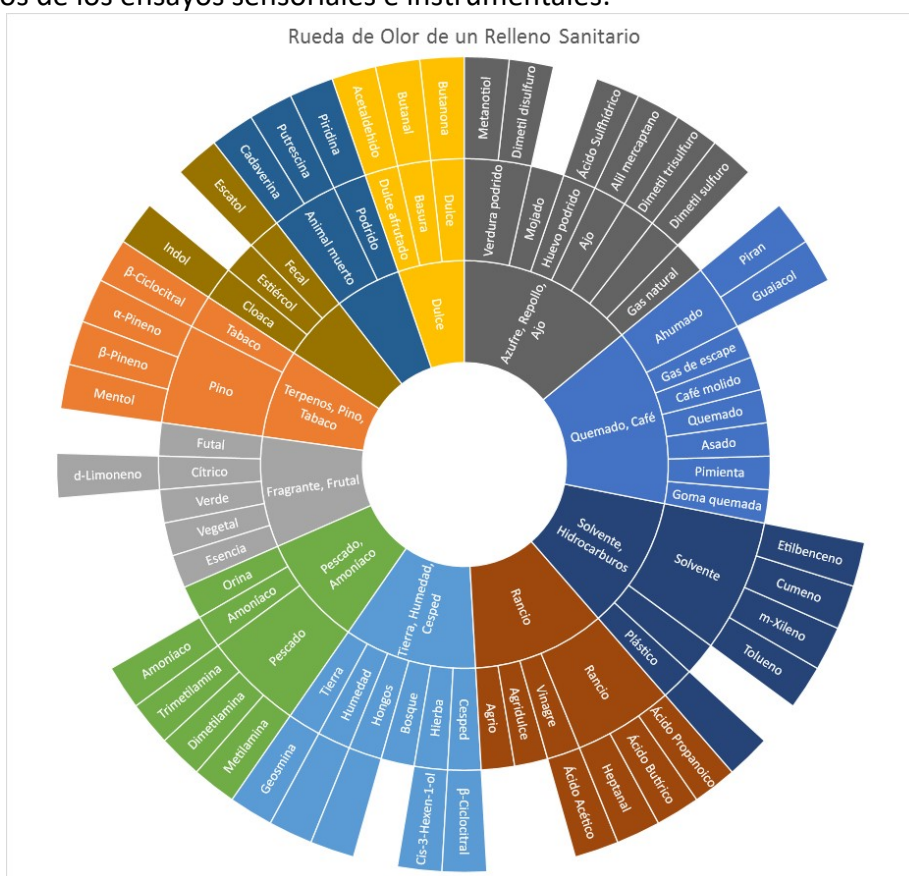


Figura 3. Rueda de olor.

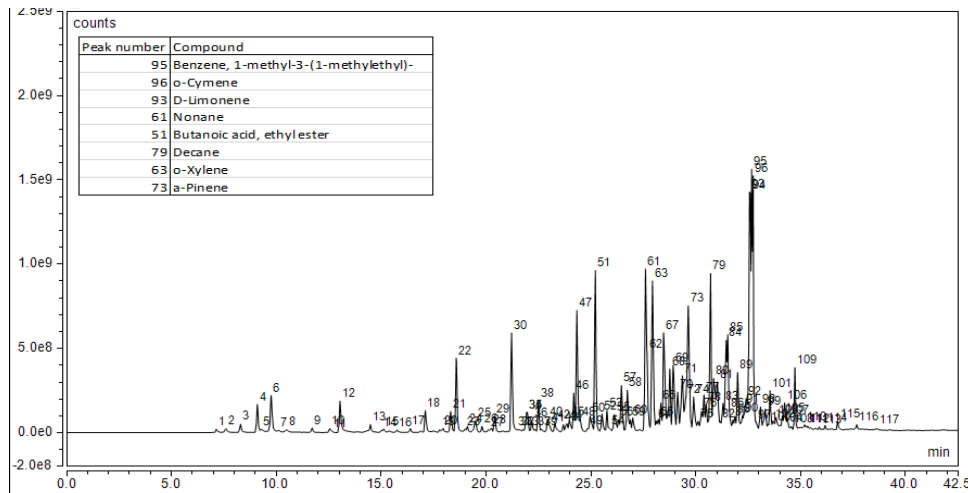


Figura 4. Perfil cromatográfico de la cámara de venteo número cuatro

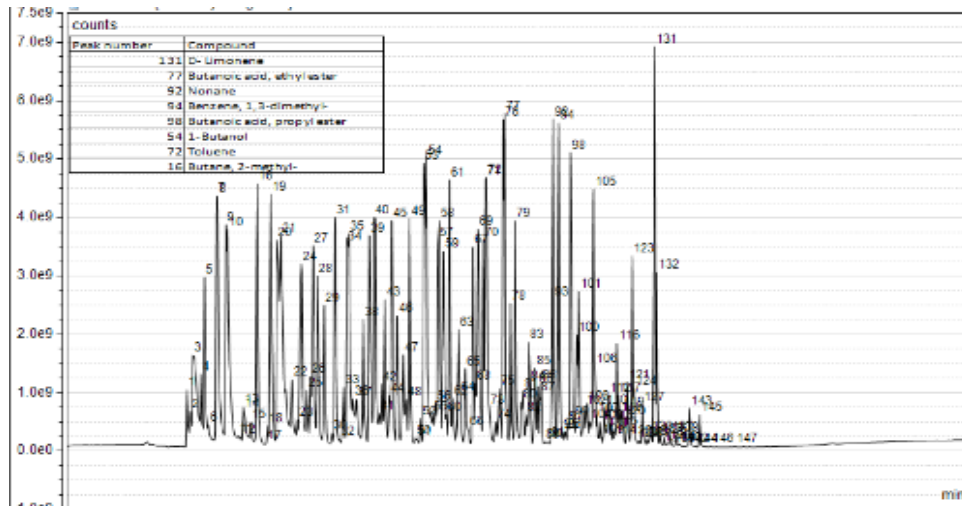


Figura 5. Perfil cromatográfico de la cámara de venteo más reciente.

Tabla 1. Compuestos presentes en cámara cuatro

NÚMERO DE PICO	COMPUESTO
95	1-METIL-3-(1-METILETIL)-BENCENO
96	O-CIMENO
93	D-LIMONENO
61	NONANO
51	ÁCIDO BUTANOICO, ETIL ÉSTER
79	DECANO
63	O-XILENO
73	A-PINENO

Tabla 2. Compuestos presentes en última cámara

NÚMERO DE PICO	COMPUESTO
131	D-LIMONENO
77	ÁCIDO BUTANOICO, ETIL ÉSTER
92	NONANO
94	1,3- DIMETIL-BENCENO
98	ÁCIDO BUTANOICO, PROPIL ÉSTER
54	1-BUTANOL
72	TOLUENO
16	2- METIL-BUTANO

#### 4. CONCLUSIONES

Del trabajo de investigación realizado se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- El método cualitativo de olfatometría de campo fue útil para caracterizar y distinguir entre las fuentes de olor en un vertedero municipal de residuos sólidos.
- El panel pudo identificar las categorías de olores generales; sin embargo, se necesita

más capacitación para poder hacer distinciones más finas debido a la complejidad de las muestras.

- Las deficiencias en las pruebas de olores se compensaron con el uso de análisis químicos, que fueron útiles para obtener un perfil más detallado de la calidad del aire ambiente.
- La dependencia de la calidad de las emisiones con la antigüedad de los residuos se confirmó y se apreció fácilmente en los perfiles cromatográficos, que permiten apreciar las diferencias entre una cámara de venteo que funciona hace diez años y una cámara que se ha instalado recientemente.
- La rueda de olor generada puede ser utilizada como una herramienta de gestión del recurso aire en rellenos sanitarios de Argentina.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association (APHA) (2017) Standard method for examination of water and wastewater, 23rd edn. APHA, AWWA, WPCF, Washington.

Bakhtari, A. (2013). Odour analysis using field olfactometer. Scentroid.

Curren J., Hallis S., Snyder C., Suffet IMH.. (2016). Identification and quantification of nuisance odors at a trash transfer station. Waste Management. Vol. 58, pág. 52-61.

Fisher R., Barczak R., Suffet IHM., Hayes J., Stuetz R. (2018). Framework for the use of odour wheels to manage odours throughout wastewater biosolids processing. Science of the Total Environment, 214- 223.

Francisca F., Montoro M., Glatstein D. (2016). Technical and economic evaluation of biogas capture and treatment for "Piedras Blancas" landfill in Cordoba, Argentina. Journal of the Air & Waste Management. Vol. 67(5), pág. 537-543.

Khan et al. (2018). Volatile Organic Compound Analysis by Sorbent Tube-Thermal Desorption-Gas Chromatography: A Review. International Journal of Engineering and Technology. Vol. 7, pág. 165-175.

IPCC - EU (2002). Regulation and Permitting. En IPCC, Horizontal Guidance for Odour.

Lucernoni F., Capelli L., Sironi S. (2017). Comparison of different approaches for the estimation of odour emissions from landfill surfaces. Waste Management, Vol. 63, pág. 345-353.

MARKES. (2016). Application Note 119 - Highly efficient monitoring of VOCs in stack emissions using sorbent tubes analysed by TD-GC-MS in accordance with European Standard Method CEN/TS 13649. MARKES International.

Meeroff D., Roblyer J., Vidovic M. (2018). Investigation of Effective Odor Control Strategies. Hinkley Center for Solid and Hazardous Waste Management.

Pepino Minetti R., Fonseca J.M., Slythe J., Fernández Marenchino J., López E., Torres J. (2017). Gestión de olores y su análisis en calidad de aire. En Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina – Tomo IV. Contribuciones del VI Congreso PROIMCA y IV Congreso PRODECA. Edutecne.

Sironi S., Capelli L., Del Rosso R. (2014). Odor Emissions. En Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.

US-EPA. (1999). EPA's Compendium Method TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. EPA/625/R-96/010b.

US-EPA. (2001). Landfill Basics. En E. O. Waste, Landfills Regulation.

**CARACTERIZACIÓN TEMPORAL DE MATERIAL PARTICULADO EN CÓRDOBA: NÚMERO DE PARTÍCULAS DE PM<sub>10</sub> Y FRACCIONES SUBMICROMÉTRICAS**

**Conto Echeverria, Guido R.<sup>1</sup>; Toselli, Beatriz M.<sup>1</sup> y Palancar, Gustavo G.<sup>1</sup>**

1: INFIQC-CNICET/Departamento de Físicoquímica,  
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba  
Haya de la torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina  
e-mail: gconto@fcq.unc.edu.ar

**Resumen.** *El material particulado (PM), o aerosoles, es considerado uno de los principales contaminantes troposféricos. Tanto su composición y tamaño como su distribución espacial y temporal presentan una gran variabilidad, por lo que estas partículas tienen importantes efectos en campos como la salud y la química atmosférica. A pesar de esto, en Córdoba, la distribución de tamaños del PM no ha sido aún estudiada y debidamente caracterizada. En este trabajo se caracterizó temporalmente la variación en el número de partículas (PM) para períodos horarios y mensuales entre agosto de 2018 y marzo de 2019 en la ciudad de Córdoba. Para determinar esto se usó un contador de partículas Met One 212-2 Profiler que determina fracciones de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 10.0  $\mu\text{m}$ , así como también información meteorológica de rosas de vientos y análisis de masas de aire. El material particulado PM<sub>2.5</sub> se estimó por interpolación lineal entre PM<sub>2</sub> y PM<sub>3</sub>. Los máximos y promedios varían con el tamaño siendo respectivamente de  $2.5 \times 10^7$  y  $4.2 \times 10^6$  cuentas/ $\text{m}^3$  para PM<sub>0.5</sub> y de  $6.0 \times 10^4$  y  $1.9 \times 10^4$  cuentas/ $\text{m}^3$  para PM<sub>10</sub>. Se encontró en la variación horaria, que se presentan dos máximos en cantidad de partículas (cuentas/ $\text{m}^3$ ), uno antes de las 8:00 y el otro después de las 18:00, como también un notable aumento en los valores promedios horarios de todas las fracciones entre las 15:00 y 15:30, lo cual se debió a una gran tormenta de viento, mostrando la fuerte influencia de la meteorología en los niveles de PM. La variación mensual muestra una disminución hacia los meses de verano en todas las fracciones. La concentración de las partículas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), se obtuvo suponiendo partículas esféricas y una densidad de  $1.65 \text{ g cm}^{-3}$ , encontrándose que algunos valores superan los estándares de US-EPA para las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>) y gruesas (PM<sub>10</sub>).*

**Palabras clave:** Aerosoles, PM<sub>0.5</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>, Córdoba

## 1. INTRODUCCIÓN

El material particulado PM (o aerosoles), es una compleja mezcla de partículas sólidas y líquidas incluyendo partículas de contaminantes (smog, tabaco, hollín, entre otros) y contaminantes biológicos (polen, polvo alérgico) (Kim et al., 2016). Estos tienen dimensiones micrométricas y submicrométricas y son considerados los principales contaminantes troposféricos teniendo grandes implicancias en la salud y en el ambiente (WHO, 2018). Tanto su composición y tamaño como su distribución espacial y temporal presentan una gran variabilidad, por lo que estas partículas tienen importantes efectos en campos como la salud siendo las principales causantes de enfermedades respiratorias y cardíacas en la actualidad, incluso llegando a causar ciertos tipos de cáncer y muchas problemáticas sanitarias en ambientes contaminados. El crecimiento industrial, de la población y la emisión de fábricas, combinados con diferentes eventos meteorológicos, son factores que favorecen un aumento en la cantidad de partículas en suspensión en la tropósfera (Lanzaco et al. 2017).

El PM de acuerdo a su origen y composición puede dispersar o absorber la radiación solar generando cambios en el balance energético de la tierra. Estos cambios pueden enfriar o calentar la atmósfera y/o la superficie lo cual genera un gran impacto sobre la química atmosférica y sobre las reacciones químicas que tienen lugar en ella. El PM está distribuido en partículas gruesas, finas y ultrafinas. Las gruesas (con diámetros entre 2.5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ ) pueden estar constituidas por hollín, polen, cemento o partículas metálicas, entre otras y son difícilmente transportadas grandes distancias en la atmósfera. Las finas son todas aquellas cuyo diámetro aerodinámico es menor a 2.5  $\mu\text{m}$ , por lo cual pueden ser transportadas grandes distancias y son, actualmente, un parámetro de medida de contaminación (Gomisceka et al., 2004). Las partículas ultrafinas o fracción ultrafina (< 0.1  $\mu\text{m}$ ) son aquellas cuyo diámetro aerodinámico es hasta 0.1  $\mu\text{m}$ , también pueden ser transportadas grandes distancias y una exposición prolongada a ellas es altamente perjudicial para la salud (Bocchi et al., 2019; Sarti et al., 2015).

A pesar de la importancia del PM, en Córdoba, la distribución de tamaños de PM no ha sido aún debidamente caracterizada. En este trabajo se utilizó una campaña de 7 meses, iniciando en agosto de 2018 y presentando resultados hasta marzo de 2019. El mes de enero de 2019 no fue incluido en el análisis ya que estuvo caracterizado por una alta frecuencia de precipitaciones y una disminución significativa en el PM en la Ciudad de Córdoba (Olcese et al. 2014).

Se realizaron mediciones del número de partículas en la ciudad de Córdoba para caracterizar la variación de la distribución de tamaños desde 0.5 (PM<sub>0.5</sub>) hasta 10 (PM<sub>10</sub>) micras de diámetro aerodinámico según su variabilidad horaria, diaria y en episodios puntuales (incendios en las sierras de Córdoba).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se utilizaron mediciones realizadas en una explanada de la Ciudad Universitaria de la ciudad de Córdoba, distante unos 3 km del centro de la ciudad. Este sitio es caracterizado por grandes superficies abiertas, edificios de baja altura, gran cantidad de árboles, alto tránsito peatonal y de colectivos urbanos y grandes superficies de suelo desnudo. Para las mediciones se utilizó un equipo Met One 212-2 Profiler, el cual funciona con una bomba de succión (1 L min<sup>-1</sup>), un láser de diodo y un fotodiodo para medir tamaño y cantidad de partículas en función de la dispersión causada por las

mismas al pasar a través del haz láser. Los tamaños discriminados son 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 10.0  $\mu\text{m}$ .

En detalle, el Met One Profiler 212-2 detecta y evalúa la dispersión de la luz provocada por las partículas en suspensión, proporcionando medidas en tiempo-real. La muestra de aire es introducida en el equipo mediante una bomba interna a la vez que un sistema de retroalimentación mantiene el flujo constante en 1 LPM. Cuando una partícula cruza el haz láser, este es dispersado en forma proporcional a la sección transversal de la partícula. La luz dispersada se recoge sobre un amplio ángulo perpendicular al flujo de aire y del haz láser y centrado en el fotodiodo. El fotodiodo convierte la señal de luz dispersada en un pulso con un voltaje proporcional al tamaño de partícula. La altura del pulso se compara con ocho niveles de voltajes programables. Si la altura del pulso es mayor que un dado nivel de voltaje, el contador para ese canal se incrementa. En este trabajo, a fin de observar detalladamente los cambios en el número de partículas, se registraron los resultados cada 60 segundos.

Una vez obtenidos los resultados, y a fin de estimar experimentalmente la concentración de partículas y, en un futuro, compararla frente a estándares internacionales de calidad de aire, la cantidad de partículas medidas por el equipo en cuentas  $\text{m}^{-3}$  se convirtió a concentración en  $\mu\text{gm}^{-3}$  suponiendo partículas esféricas y densidad constante de  $1.65 \text{gcm}^{-3}$ , siguiendo el trabajo de Tittarelli et al. (2008).

Por otro lado, se construyeron rosas de vientos con la velocidad y dirección de vientos que circulan en Córdoba, para evaluar el impacto de la meteorología sobre el PM medido en Córdoba. Los datos de vientos fueron tomados de weather.com (datos del Aeropuerto Córdoba Ambrosio Taravella) y las rosas de vientos se construyeron para periodos mensuales. Una descripción de la meteorología de la ciudad de Córdoba puede consultarse en Palancar y Toselli (2004).

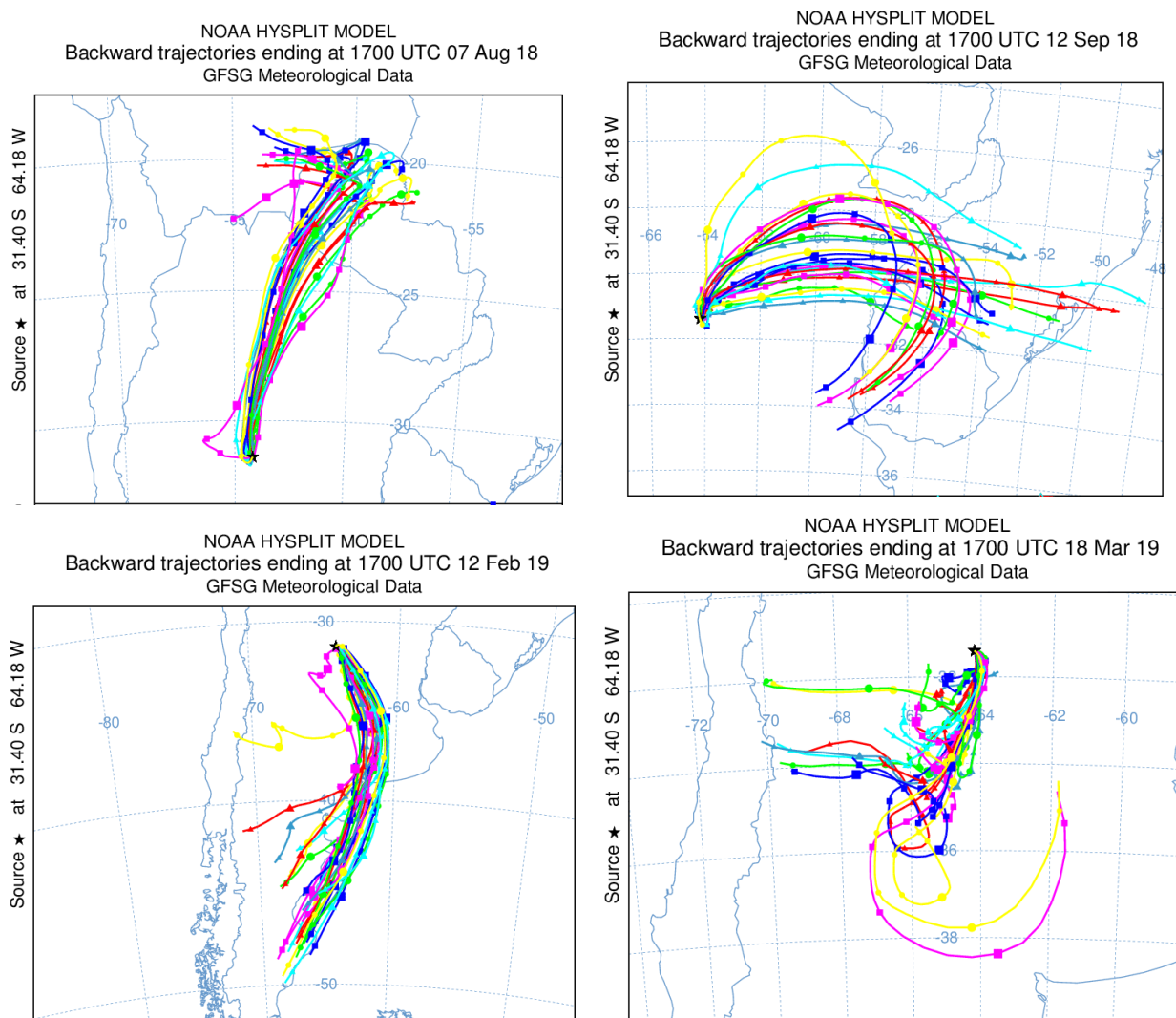
Finalmente, se calcularon trayectorias regresivas de las masas de aire que arriban a Córdoba, usando el modelo HYSPLIT, para evaluar el aporte de la meteorología sobre los días con mayor concentración de PM para los meses representativos de cada estación del año. El modelo HYSPLIT, fue configurado para obtener retrotrayectorias del recorrido de las masas de aire de las últimas 48 horas hasta llegar al sitio de medida con coordenadas de latitud 31.4S y longitud 64.18O, usando información meteorológica de reanálisis tomadas de GDAS global con  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  de resolución, para las variables de altura del terreno (m), temperatura potencial y ambiente (K), precipitaciones (mm/h), humedad relativa (%), profundidad de la capa mixta (m) y flujo de radiación solar descendente ( $\text{Wm}^{-2}$ ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

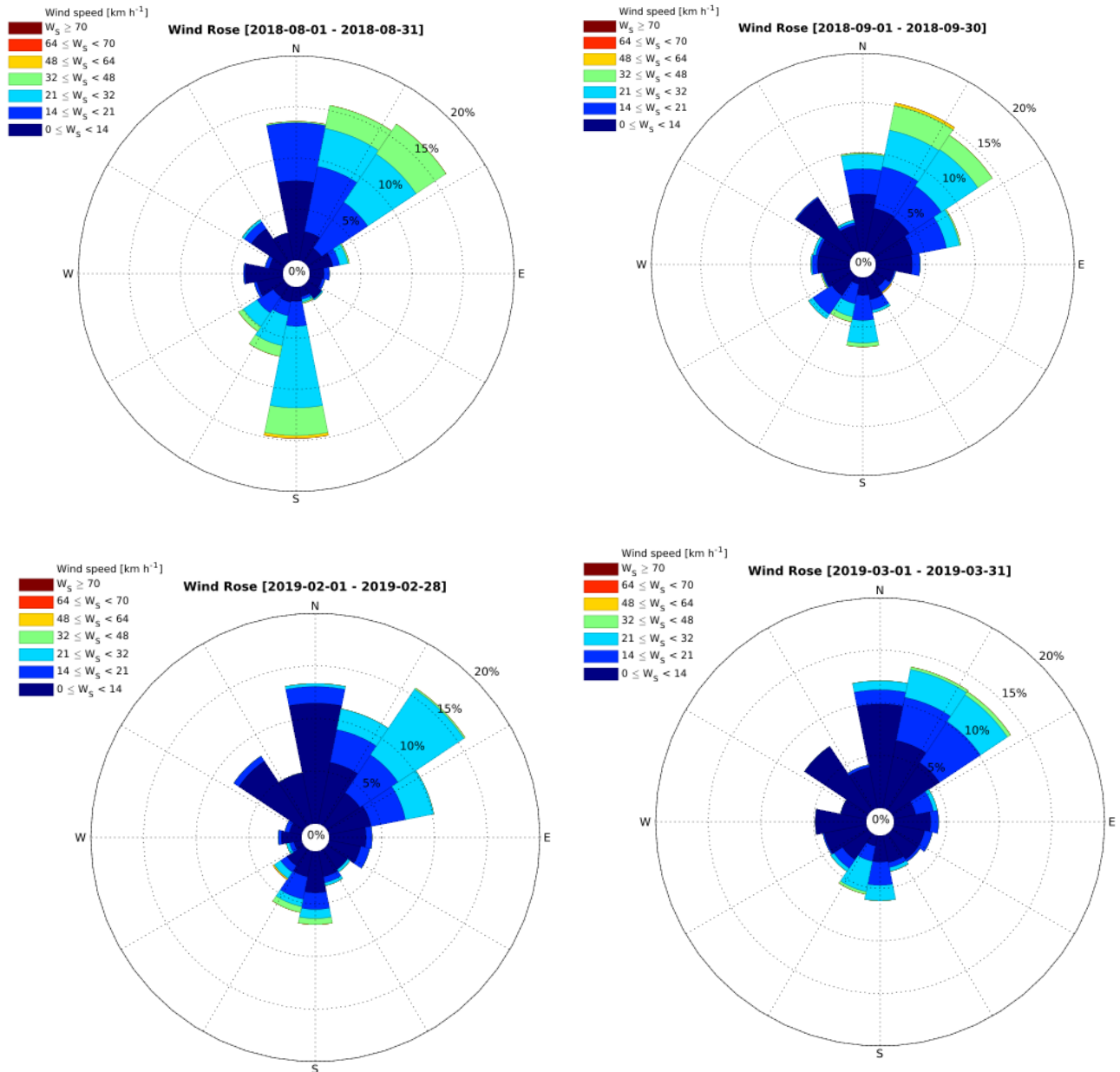
El material particulado presenta una gran variabilidad temporal, debido a la meteorología local y a la influencia del tráfico, para evidenciar esto se usaron gráficos de trayectorias y rosas de vientos con la finalidad de mejorar la interpretación del impacto de la meteorología sobre el PM en la ciudad de Córdoba. En la Figura 1, se muestran las trayectorias regresivas para los días con mayor concentración de PM respectivamente en agosto, septiembre, febrero y marzo, se observa que las masas de aire que llegan a Córdoba, provienen mayoritariamente del noreste y del suroeste, en la Figura 1 se evidencia que para los meses de agosto y septiembre las masas de aire predominantes provienen del noreste, caracterizadas por tener una alta carga de PM, mientras que para los meses de febrero y marzo las masas de aire que predominantes



proviene del sureste y suroeste, caracterizadas por tener una baja carga de PM (esto depende de la presencia o no de precipitaciones, para los días calculados no se reportó precipitaciones). Un comportamiento similar puede apreciarse en la Figura 2, donde se presentan las rosas de vientos como promedios mensuales, para agosto, septiembre, febrero y marzo, se aprecia en los gráficos la variación en la dirección y velocidad del viento en km/h, encontrando que para agosto y septiembre fuertes ráfagas de viento en días puntuales y provenientes del noreste afectan considerablemente la carga del PM en Córdoba.



**Figura 1.** Trayectorias regresivas de las masas de aire que circulan a Córdoba, calculadas con el modelo HYSPLIT para los meses agosto, septiembre de 2018 y febrero y marzo de 2019.



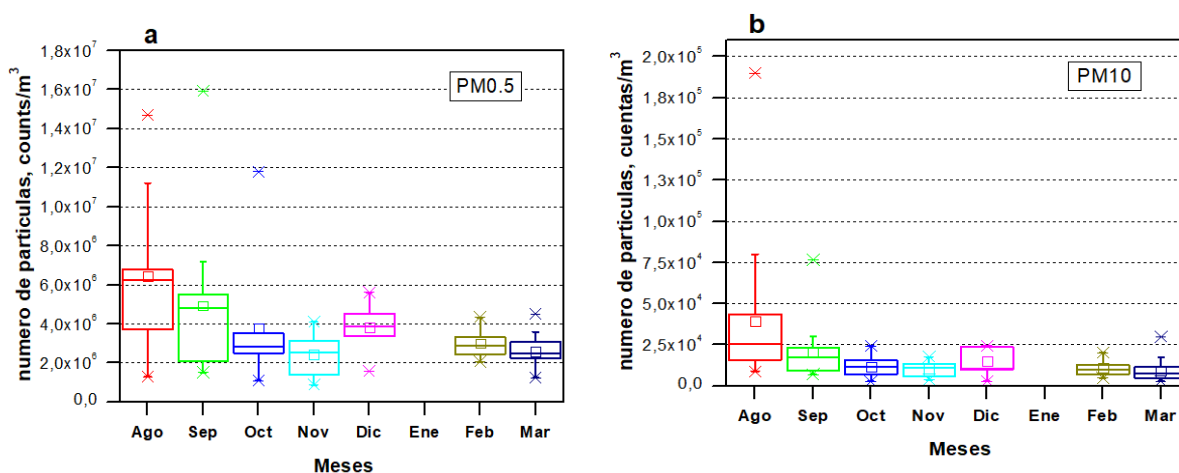
**Figura 2.** Promedio mensual de las rosas de vientos para los meses de agosto, septiembre (2018), febrero y marzo (2019).

En la Figura 3, se presentan gráficos de caja y bigotes para el PM medido con el equipo Met One, en cuentas por metro cúbico, evidenciando los máximos, mínimos, promedios, percentil 75 y meses con mayor dispersión para las medidas de esta campaña, es posible observar la distribución del PM mensual, que al comparar con el mapa de vientos para cada mes se puede apreciar la fuerte influencia de los vientos sobre la carga mensual del PM.

En general, los niveles de PM (como promedios mensuales) disminuyen desde el invierno hacia el otoño (pasando por el verano) con mayor dispersión en el mes de agosto como se aprecia en la Figura 3.

Con estos valores se calculó la concentración de partículas en  $\mu\text{g m}^{-3}$ , aproximando la densidad y suponiendo una forma esférica de las partículas (Tittarelli et al., 2008; Corn

et al., 1971). La concentración de las partículas en  $\mu\text{g m}^{-3}$  es necesaria para tener un valor de PM de la caracterización mensual y de esta forma tener una medida comparable con los estándares de calidad de aire (Bhardwaj y Pruthi, 2019). Estos valores reflejan la misma tendencia que los promedios mensuales obtenidos en cuentas  $\text{m}^{-3}$ .



**Figura 3.** Variación del número de partículas en el periodo agosto 2018 y marzo 2019. a) fracción submicrométrica (PM0.5) y b) fracción gruesas (PM10).

En la Figura 4, se observa que los máximos en concentración de partículas submicrométricas tienen el valor más elevado para el mes de Septiembre ( $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) mientras para partículas gruesas se encontró un valor más elevado para el mes de Agosto ( $160 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Esto es esperado debido a la meteorología de Córdoba donde el invierno es seco y el mes de agosto (y a veces también septiembre) es caracterizado por fuertes vientos que soplan durante todo el día. El suelo seco y la acción del viento hacen que la concentración de partículas en aire se incremente rápidamente, perdurando y aumentando a lo largo de varios días hasta un episodio de lluvia o viento proveniente del Sur. Esto permite evidenciar la fuerte influencia de la meteorología en la caracterización temporal del material particulado en la ciudad de Córdoba.

En las Figuras 5, 6, 7 y 8 se muestra el comportamiento horario (como promedio mensual) para las fracciones de PM0.5, PM 1.0, PM 2.5 y PM 10 para agosto, septiembre, enero y febrero, respectivamente. Dependiendo del mes, se encontraron mayores niveles de partículas durante la mañana (septiembre y marzo) o durante la tarde (febrero), las cuales podrían ser atribuidas a cambios en la dirección del viento y/o al aumento del tráfico en esa franja horaria en el lugar de medición. En general el PM 10 muestra en todos los meses un comportamiento diferente al de las fracciones menores. El mes de agosto presenta una excepción (debido a los característicos fuertes vientos) ya que en todas las fracciones se observa un episodio de fuerte viento (agosto 15-15:30 hs) que, debido a su magnitud, generó un notable aumento en la carga de PM que afectó incluso los promedios mensuales. En términos relativos, este aumento es más evidente en la fracción PM10 (aproximadamente 7 veces la concentración a las 9.00 hs) ya que son las partículas de mayor masa. En general, los valores de los meses de febrero y marzo muestran valores de concentración notablemente menores debido a que el verano es habitualmente lluvioso en la región de Córdoba. El suelo habitualmente húmedo y las lluvias frecuentes impiden la acumulación de partículas en el aire.

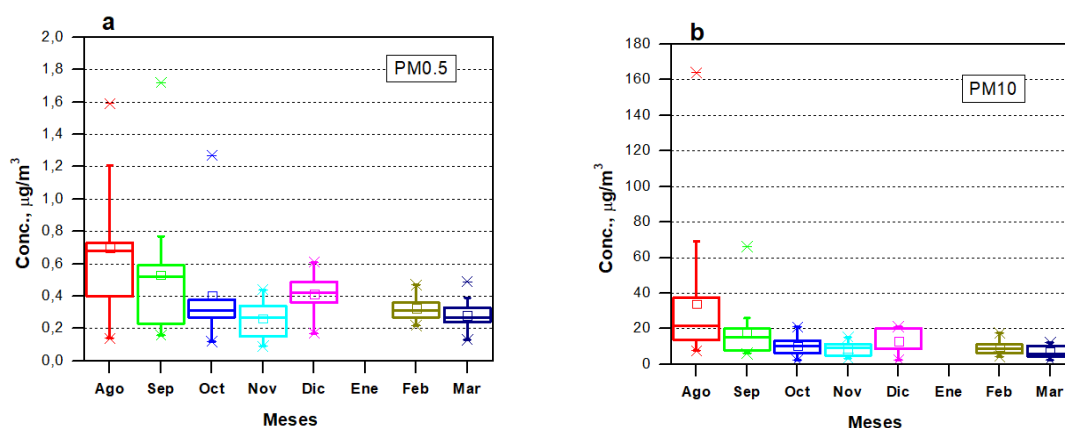


Figura 4. Variación en la concentración de partículas en el periodo agosto 2018 y marzo 2019. a) fracción submicrométrica (PM0.5) y b) fracción gruesas (PM10).

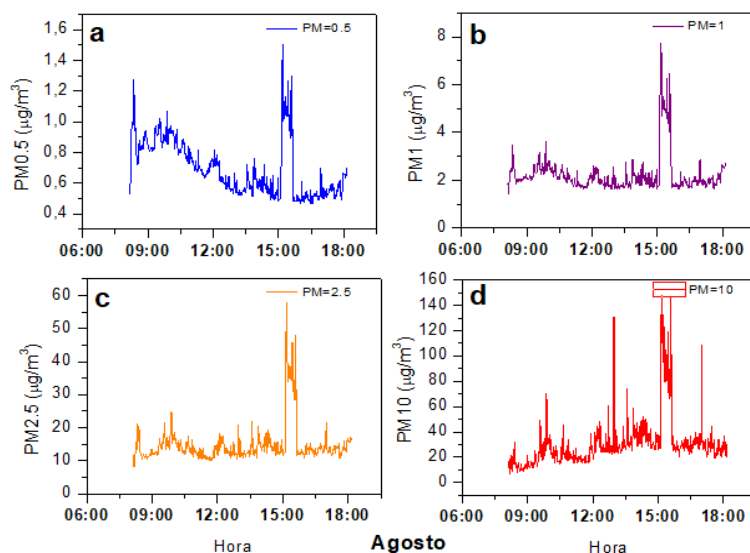


Figura 5. Variación horaria (como promedio mensual) de la concentración de PM0.5 (a), PM1.0 (b), PM2.5 (c) y PM10 (d) para el mes de agosto de 2018.

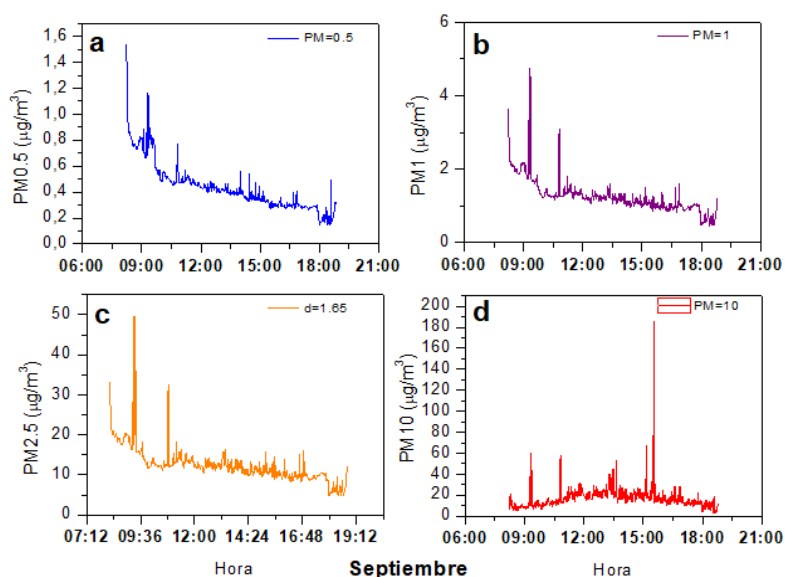
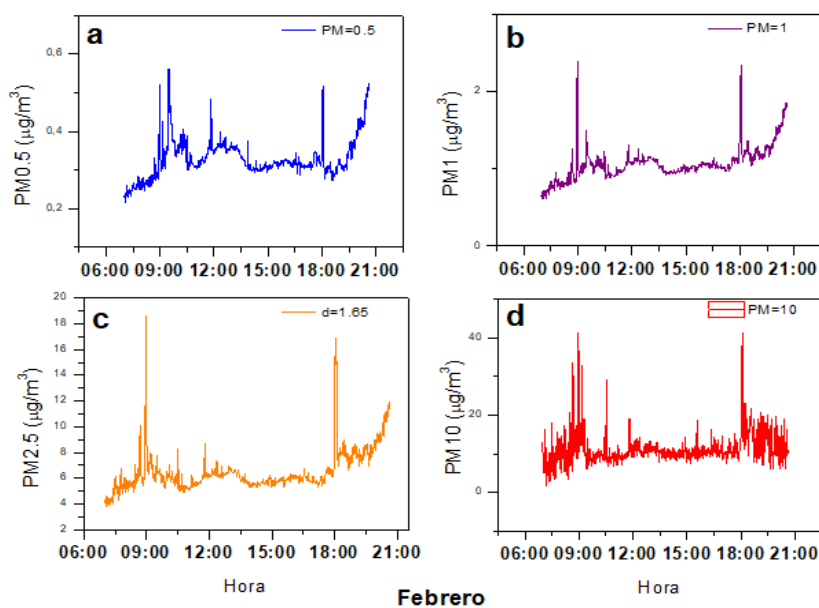
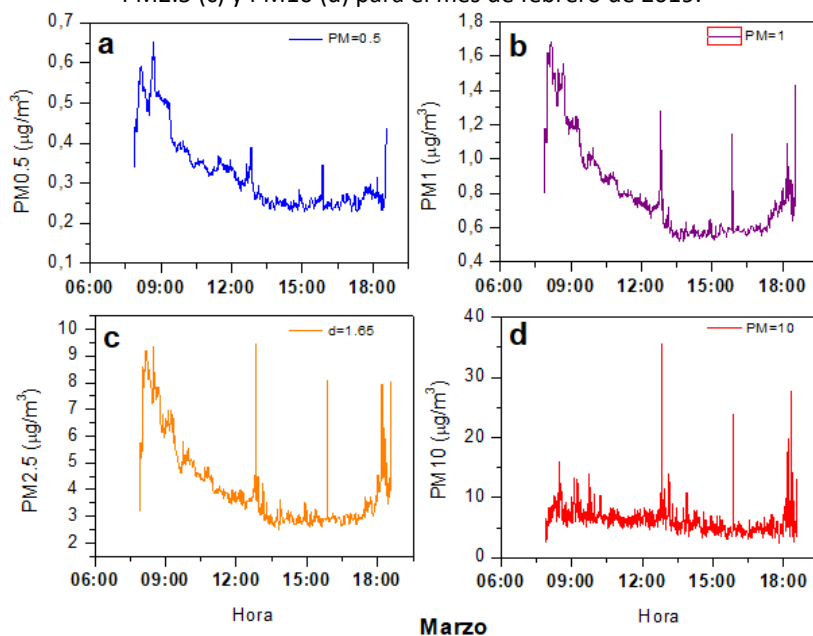


Figura 6. Variación horaria (como promedio mensual) de la concentración de PM0.5 (a), PM1.0 (b), PM2.5 (c) y PM10 (d) para el mes de septiembre de 2018.



**Figura 7.** Variación horaria (como promedio mensual) de la concentración de PM0.5 (a), PM1.0 (b), PM2.5 (c) y PM10 (d) para el mes de febrero de 2019.



**Figura 8.** Variación horaria (como promedio mensual) de la concentración de PM0.5 (a), PM1.0 (b), PM2.5 (c) y PM10 (d) para el mes de marzo de 2019.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se usaron cálculos de trayectorias regresivas para ver la procedencia de las masas de aire que llegan a la ciudad de Córdoba.
- Se construyeron gráficos de rosas de vientos, caracterizando mensualmente la dirección y velocidad de los vientos que llegan a Córdoba para el periodo estudiado.
- Se caracterizó la variación temporal del PM discriminado por tamaños para fracciones desde 0,5 a 10,0  $\mu\text{m}$  en la ciudad de Córdoba para los meses entre agosto 2018 y marzo de 2019.
- Las variaciones horarias reflejan la influencia del viento (episodios, variación horaria y mensual) y el tráfico (altas concentraciones en horas pico) a lo largo del día en el sitio de medición. Estudios complementarios de vientos y asignación de fuentes

deben realizarse para relacionar la variación horaria promedio mensual de las distintas fracciones con su correspondiente origen.

- Las concentraciones estimadas de partículas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) muestran valores consistentes con los encontrados en otros lugares del mundo y en el mismo sitio de medición pero se requieren estudios complementarios para evaluar la validez del valor de densidad usado para las partículas locales y la aproximación de partícula esférica.
- Se necesitan más mediciones para completar el análisis anual y comparar los resultados frente a mediciones directas de concentración realizadas en diferentes meses en el mismo sitio de medición (Lanzaco *et al.*, 2017).

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Bhardwaj, R., Pruthi, D. (2019). Variability analysis in PM2.5 monitoring. Data in brief. 24, 103774.

Bocchi, C., Bazzini, C., Fontana, F., Pinto, G., Martino, Anna, Cassoni, F. (2019). Characterization of urban aerosol: seasonal variation of genotoxicity of the water-soluble portion of PM2.5 and PM1. Mutation Research. 841, 23-30

Corn, M., Montgomery, T. L., Esmen, N. A. (1971). Suspended Particulate Matter: Seasonal Variation in Specific Surface Areas and Densities. Environmental Science & Technology. 5, 155-158.

Gomisceka, B., Haucka, H., Stoppera, S., Preininga, O. (2004). Spatial and temporal variations of PM1, PM2.5, PM10 and particle number concentration during the AUPHEP- project. Atmospheric Environment 38, 3917–3934.

Kim, K. E., Cho, D., Park, H. J. (2016). Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases. Life Sciences 152, 126–134.

Lanzaco, B. L., Olcese, L. E., Querol, X., Toselli, B. M. (2017). Analysis of PM2.5 in Cordoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. Atmospheric Environment 171, 49-58.

Olcese, L., Palancar Gustavo, G., Toselli Beatriz M. (2014). Aerosol optical properties in central Argentina. Journal of Aerosol Science 68, 25–37.

Palancar, Gustavo G., Toselli, Beatriz M (2004). Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Cordoba City, Argentina. Atmospheric Environment 38, 1073-1082.

Sarti, E., Pasti, L., Rossi, M., Ascanelli, M., Pagnoni, A., Trombini, M., Remelli, M. (2015). The composition of PM1 and PM2.5 samples, metals and their water soluble fractions in the Bologna area (Italy). Atmospheric Pollution Research 6, 708-718.

Tittarelli, A., Borgini, A., Bertoldi, M., De Saeger, E., Ruprecht, A., Stefanoni, R, Tagliabue, G., Contiero, P, Crosignani, P. (2008). Estimation of particle mass concentration in ambient air using a particle counter. Atmospheric Environment 42, 8543–8548.

Weather.com: <https://weather.com/>. Acceso: marzo 2019.

World Health Organization. (2018). World Health Statistics 2018: Monitoring health for the SDGs. 2018. Tomado de: <https://www.who.int/gho/publications/en/>. Acceso: febrero 2019.

# **Modelos numéricos**

**INVENTARIO DE ALTA RESOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE METANO DEL SECTOR  
AGRICULTURA Y GANADERÍA**

**Puliafito, S. Enrique<sup>1,2\*</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2</sup>López-  
Noreña, Ana I.<sup>1,2</sup>;**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTON – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: enrique.puliafito@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *El metano en la atmósfera es un potente gas de efecto invernadero, ya que absorbe más energía por unidad de masa que el dióxido de carbono produciendo un efecto importante en el forzamiento radiativo global. Dado el creciente interés en caracterizar estas emisiones a nivel global con mayor precisión, presentamos un inventario de emisiones de metano de alta resolución (0,025° lat/long) para Argentina para el sector agrícola-ganadero. Argentina es un importante productor de ganado que emite un promedio de 2700 Gg/año de CH<sub>4</sub> de un total para todos los sectores de 3500 Gg/año, lo que representa el 75% de las emisiones nacionales de metano y el 23% de las emisiones nacionales de GEI. Otras emisiones de metano derivadas del sector son la quema de residuo agrícola 0,9% (31 Gg/año); el cultivo de arroz 0,9% (30 Gg/año) el resto proviene de los incendios naturales o provocados, el tratamiento de los residuos y la explotación/uso del gas natural como fuente de energía. En este artículo se muestra el proceso metodológico para la asignación espacial de las emisiones de CH<sub>4</sub> y otras emisiones derivadas del sector agrícola-ganadero, tomando el año 2014 como referencia. Las emisiones de metano y de amoníaco por manejo del estiércol y las emisiones de amoníaco proveniente de residuos agrícolas encabezan los impactos más significativos del sector agrícola ganadero. Se muestran además las variaciones anuales de los últimos 25 años.*

**Palabras clave:** Metano, Inventario de emisiones, agricultura, ganadería, Argentina



## 1. INTRODUCCIÓN

El metano en la atmósfera es un potente gas de efecto invernadero. Debido a que absorbe más energía por unidad de masa que el dióxido de carbono, produce un efecto muy importante en el forzamiento radiativo global (NAS, 2018). Un balance global de  $503 \pm 95$  y  $515 \pm 85$  Tg/año de  $\text{CH}_4$  de fuentes y sumideros respectivamente (Wuebles y Hayhoe, 2002; Fowler et al, 2009) indica que los principales sectores antrópicos que contribuyen a las emisiones de metano son la producción de energía: venteos de la producción de gas natural (106 Tg/año), la agricultura: cultivos de arroz (60 Tg/año), la ganadería: a través de la fermentación entérica (81 Tg/año), la quema de biomasa (50 Tg/año) y el tratamiento de residuos industriales y residenciales (61 Tg/año). Pero el metano también tiene fuentes de emisiones naturales: la actividad microbiana en humedales (100 Tg/año), la fermentación entérica de animales y termitas 20 Tg/año, los océanos (4 Tg/año) y otras fuentes como incendios naturales y sedimentos marinos aportan con 21 Tg/año. El suelo y el transporte a la estratósfera son débiles sumideros de  $\text{CH}_4$  (30 Tg/año y 40 Tg/año respectivamente), siendo la oxidación troposférica por el OH el principal mecanismo de remoción estimada en 445 Tg/año (Fowler et al, 2009). El incremento de la ganadería y el uso de fertilizantes están aumentando las emisiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a nivel global.

El balance de los principales gases de efecto invernadero (GHG) se reporta en  $\text{CO}_2\text{eq}$ , y se calcula como la suma ponderada del dióxido de carbono, el metano y el óxido nitroso, con un potencial de calentamiento de 1, 21 y 310 veces respectivamente. La Tercera Comunicación Nacional Argentina (TCNA, 2015) al IPCC ha informado sobre los balances de GHG de la República Argentina del año 2012 (y actualizaciones bienales de los años 2014 y 2016) para los principales sectores: energía, transporte, industria, ganadería, agricultura y silvicultura, desde un enfoque top-down. Según este reporte la Argentina emite 368 Tg  $\text{CO}_2\text{eq}$ , de los cuales el sector energía representa el 53%, la agricultura, la ganadería y los cambios de uso del suelo el 39%, los procesos industriales y los residuos el 4% cada uno. En este trabajo nos interesa mostrar una distribución geográfica en alta resolución de  $0.025^\circ$  de longitud  $\times$   $0.025^\circ$  de latitud, (aprox. 2,5 km) de las emisiones a la atmósfera de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y otros contaminantes que afectan la calidad del aire proveniente del sector agrícola ganadero y por quema de biomasa. Este mapa tiene por objeto su uso tanto en modelos numéricos de pronósticos de calidad del aire como en modelos de cambio climático colaborando a mejorar las estimaciones de estas especies. En trabajos anteriores se ha realizado un mapa de emisiones del sector energético y transporte (Puliafito, et al 2015, 2017), por lo que esta parte viene a complementar el inventario anterior.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Argentina es un país de 42 millones de habitantes con una extensión geográfica continental de 2 780 400  $\text{km}^2$ . Cría 52 millones de cabeza de ganado y cultiva 31 millones de ha con una producción de granos de 123 millones de toneladas anuales (Tabla 1). Los datos de producción se conocen a nivel departamental por lo que, a fin de realizar este inventario, se distribuyó la información en un mapa base grillado con celdas de  $0.025^\circ$  lat./long. de resolución en un área que va desde  $21^\circ$  a  $55^\circ$  latitud sur y  $53^\circ$  a  $73^\circ$  longitud oeste (cartografía WGS84, EPSG 4326). El área de estudio está compuesta por 700,000 celdas correspondientes al sector marítimo continental y costero de Argentina. Las

fuentes de los datos de la actividad se tomaron de los organismos nacionales como la Secretaría de Agricultura y Ganadería (SAyGN), la Agencia de Control Sanitario Animal (SENASA), la Agencia de Estadísticas y Censos (INDEC) y el portal de datos del Ministerio de Energía (MINEM), Ministerio de Medio Ambiente a través de la Tercera Comunicación Nacional Argentina (TCNA, 2015).

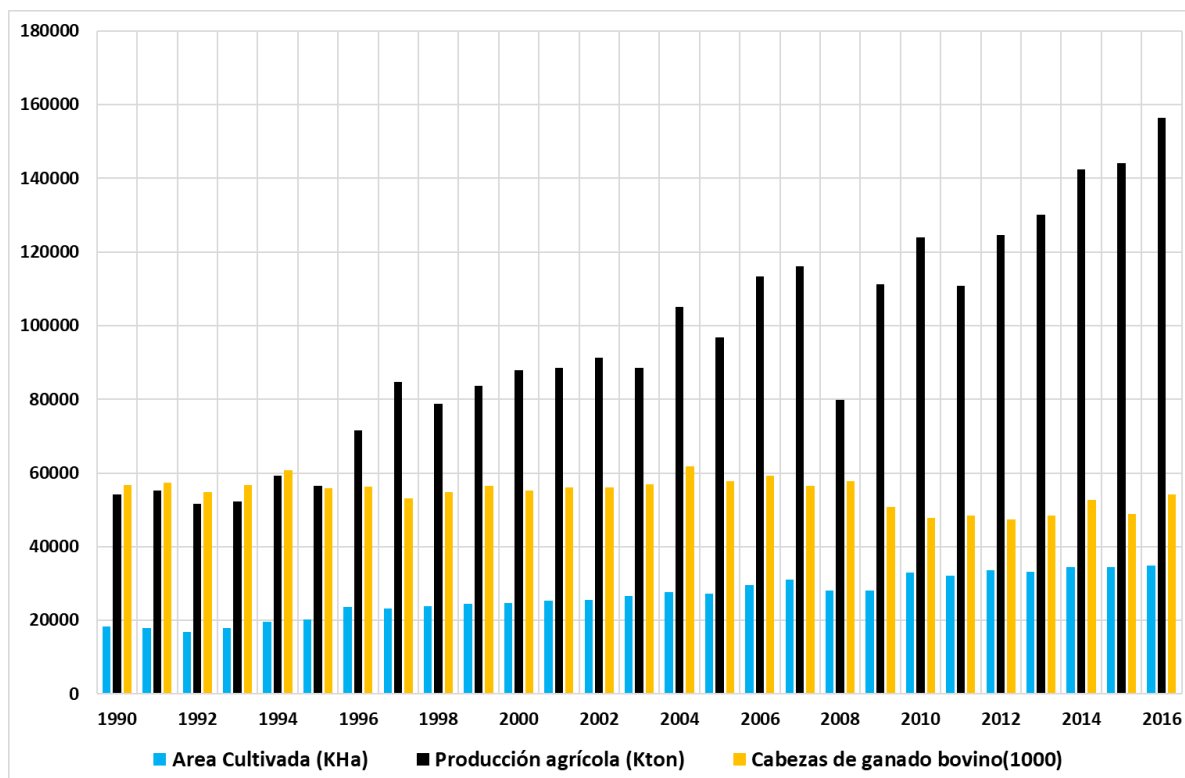


Figura 1. Producción agrícola ganadera argentina

Tabla 1. Producción ganadera (en miles de cabezas). Ref: SAGN (2017)

Ganado	1990	1994	1998	2002	2006	2010	2014	2016
Bovino carne	47307	49279	44498	48528	54560	45731	48311	49543
Bovino leche	3693	3877	3587	3593	3393	3218	3335	3349
Asnos/Mulas	130	130	153	173	120	66	66	66
Aves	30000	30000	60000	76666	110000	142000	187479	212601
Búfalos	1	1	1	49	64	78	6004	6735
Camellos	150	150	155	425	508	613	763	809
Caprinos	3700	4000	3430	4022	4030	4037	4041	4041
Caballos	2000	2000	1839	2001	2005	1937	1919	1919
Ovinos	22000	17000	13520	12502	15837	15025	14533	14859
Cerdos	2100	2383	2467	2149	3476	3395	6004	6734
<b>Total</b>	<b>111081</b>	<b>108820</b>	<b>129651</b>	<b>150107</b>	<b>193992</b>	<b>216100</b>	<b>272456</b>	<b>300655</b>

## 2.1 Ganadería

Para la estimación de las emisiones se consideraron: el stock de ganado bovino destinado a la producción de carne, el ganado bovino destinado a la producción de

leche, la producción de todo otro tipo de ganado menor (ovino, camélido, caprino, asnal y mular) y aves de corral (Tabla 1). Se calcularon las emisiones de CH<sub>4</sub> en la fermentación entérica por la cría de ganado, y por manejo del estiércol (CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O) y emisiones específicas de calidad del aire de estas como los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, TSP), amoníaco (NH<sub>3</sub>) y compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMVOC). No se incluye en este trabajo las emisiones por uso de combustible de máquinas agrícolas, tractores, transporte de ganado, las que ya fueron incluidas en el inventario de emisiones del sector transporte (Puliafito et al, 2017).

La actividad (existencias de cada tipo de animal  $j$ ) está organizada por departamento  $d$ ; tipo de producción  $p$  (leche o carne) y zona agropecuaria  $z$ .

**Tabla 2.** Factores promedio de emisión de metano para la producción ganadera (en kg CH<sub>4</sub>/cabeza/año)

ANIMAL	FERMENTACION ENTERICA		ESTIERCOL	
	LECHE	CARNE	LECHE	CARNES
Bueyes	79,19	84,17	1,47	1,96
Novillitos	51,64	56,27	0,68	0,94
Novillos	51,64	56,27	0,68	0,94
Vacas	108,48	84,17	8,35	1,91
Vaquillonas	50,69	84,17	0,94	1,82
Toros	79,19	65,78	1,47	1,58
Toritos	74,52	31,92	1,36	0,92

Las zonas agropecuarias productivas pueden incluir varios departamentos.

$$E_{GAN}(c, d) = \sum_j [A_{GAN}(j, d, p, z) \times FE_{GAN}(c, j, d, p, z)] \quad (1)$$

Donde  $E_{GAN}(c, d)$  es la emisión del contaminante  $c$  en el distrito  $d$ ,  $A_{GAN}$  es la actividad ganadera,  $FE_{GAN}$  es el factor de emisión específico del contaminante considerado, dependiente del animal, edad, producción y zona agropecuaria. Para el ganado bovino se consideraron 9 zonas agropecuarias para la producción de carne y 21 zonas agropecuarias para la producción de leche. El resto de la producción animal se los agrupó una única zona productiva.

El ganado bovino está dividido en 9 categorías de acuerdo a la edad y tipo de producción. La Tabla 2 muestra los factores de emisión de metano para la producción de carne y leche según el tipo de animal. Para el cálculo de las emisiones de NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se contabilizaron las emisiones directas e indirectas por excretas de animales en diversos sistemas pastoriles siguiendo a Castesana et al, (2018). La emisión procedentes de excretas de animales son: (i) el estiércol depositado en edificios, en patios y durante el pastoreo de animales, (ii) el almacenamiento de estiércol y (iii) la aplicación de estiércol en la tierra, donde el término 'estiércol' incluye ambos estiércol y orina, tanto para ganado bovino como ganado menor. Para el cálculo del resto de los contaminantes (NO<sub>x</sub>, VOC, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, TSP) se usó un factor de emisión para producción de carne y uno para producción de leche para el ganado bovino (TCNA 2015). Para el ganado menor u otros tipos de producción animal (aves, porcinos, caprinos, equinos, camélidos, etc.) se usó un único factor por tipo de producción. La información ganadera disponible está organizada a nivel departamental discriminada por tipo de animal, edad, producción y zona agropecuaria. A fin de distribuirla en celdas de 0,025° se utilizó la información de la localización espacial de los establecimientos  $R(x, y, d, p)$  por tipo de producción  $p$ : estancias, tambos, avícolas, etc. disponibles en la base de datos SAGyN (2017). Por lo tanto la actividad departamental  $A_{GAN-DEP}$  se distribuyó proporcionalmente al número de

establecimientos  $R(x,y,d,p)$  existentes en cada departamento, acorde a su tipo de producción.

$$A_{GAN}(x,y) = A_{GAN-DEP}(j,d,p,z) \times R(x,y,d,p) / \sum_d R(x,y,d,p) \quad (2)$$

## 2.2 Agricultura

Desde el enfoque de las emisiones de gases de efecto invernadero, la gestión de los sistemas agrícolas incluye las emisiones de metano proveniente de los cultivos de arroz, y las emisiones de  $N_2O$ ,  $NH_3$  y  $NO_x$  derivados del uso fertilizantes. Desde el enfoque de la calidad del aire, la quema de residuos de cosecha implica un aporte importante de gases y material particulado.

Los datos de la Secretaría de Agroindustria, contienen las superficies anuales cultivadas/cosechadas (ha/año) y la producción (ton/año) por tipo de cultivo (cereal, oleaginosa, forrajera, etc.) y por departamento (Tabla 2 y Figura 2).

**Tabla 3.** Producción agrícola (Kton); Ref. SGAN (2017)

Cultivo	1990	1994	1998	2002	2006	2010	2014	2016
Cebada	327	345	538	550	1268	2983	2925	3308
Algodón	789	1125	618	202	545	1033	795	616
Poroto seco	242	236	340	216	328	333	605	414
Lino	457	152	86	11	34	32	17	17
Maíz	7684	11403	13503	15002	21755	23800	33817	49476
Mijo	136	65	46	22	14	8	5	5
Avena	695	357	383	488	243	660	525	785
Maní	242	236	340	216	328	333	605	414
Arroz	348	926	1658	718	1080	1748	1558	1328
Centeno	55	54	66	79	17	44	97	79
Sorgo	2252	1649	3222	2664	2795	4458	3098	2527
Soja	10861	12133	20000	34707	47483	48879	61447	54972
Azúcar	14417	12850	16671	17507	16380	15798	14910	0
Girasol	4033	5800	7125	3714	3498	3672	3158	3547
Trigo	11037	11406	12601	12399	14663	16068	14143	18625
<b>Total</b>	<b>53574</b>	<b>58739</b>	<b>77197</b>	<b>88492</b>	<b>110432</b>	<b>119848</b>	<b>137706</b>	<b>136112</b>

### a) Emisiones de los arrozales.

Las emisiones de  $CH_4$  de arroz  $E_{ARR}$  se calcularon según IPCC 2006 (Vol. 4; Cap. 5; Ec. 5.1). Estas emisiones son proporcionales a la superficie cultivada  $S_{ARR}$  multiplicada por los días de cultivo  $t_{ARR}$  (en días anuales) y un factor de emisión  $FE_{ARR}$  ajustado a los días de cultivos (kg  $CH_4$  /ha/día):

$$E_{ARR}(d) = S_{ARR}(d) \times t_{ARR} \times FE_{ARR}(d) \quad (3)$$

Asumimos el factor de emisión del IPCC 2006 (Vol. 4; Cap. 5; Ec. 5.2, Tabla 5.12):

$$FE_{ARR}(d) = EF_C \times SF_W \times SF_P \times SF_O \times SF_{S,R} \quad (4)$$

Siendo  $EF_C$  un factor de emisión diario básico,  $SF$  son factores de ajustes al régimen hídrico durante  $W$ , previo  $P$  tipo de abono orgánico  $O$  cultivo y tipo de suelo  $S$ ,  $R$  respectivamente. Aplicándose a la zona productiva Argentina los siguientes valores:

$EF_C = 1.3$  kg CH<sub>4</sub>/ha/día;  $S_{FW} = 0.078$ ;  $S_{FP} = 1.22$ ;  $S_{FO} = 1.0$ ;  $S_{FS,R} = 1.0$ . Con  $t_{ARR} = 100$  días de cultivos, se obtuvo un factor anual por ha de 123 kg/año (datos de TCNA, 2015).

b) *Emisiones por uso de fertilizantes*

Para el cálculo de las emisiones directas de N<sub>2</sub>O-N por aportes netos de nitrógeno provenientes de los suelos agrícolas se usaron las recomendaciones del IPCC 2006 (Vol 4., Cap. 11, Ec 11.1). Se usó la cantidad anual de N aplicado a los suelos en forma de fertilizante sintético,  $F_{SN}$  (kg N/año); la cantidad anual de N en los residuos agrícolas (aéreos y subterráneos) por la renovación de forraje/pastura que regresan al suelo de los residuos de cosecha  $F_{RC}$  (kg N/año). Las emisiones de N<sub>2</sub>O por orina y estiércol en suelos bajo pastoreo se incluyeron en las emisiones de la ganadería.

$$E_{N_2O-N-DIREC} = [F_{SN} + F_{RC}] \times EF_1 \quad (5)$$

Del IPCC 2006 (Vol. 4; Cap. 11, Tabla 11.1):  $EF_1 = 0,01$ , las emisiones de N<sub>2</sub>O se calculan multiplicando  $E_{N_2O-N} \times 44/28$  que es la proporción de N<sub>2</sub>O en las emisiones de N<sub>2</sub>O-N.

La masa de fertilizante sintético  $F_{SN}(d,i)$  aplicado a cada cultivo  $i$  por departamento  $d$ , depende de la cantidad o dosis aplicada por tipo de cultivo y la superficie de ese cultivo  $S(d,i)$ . El valor publicado por FERTILIZAR(2017) indica las toneladas anuales utilizadas por tipo de cultivo, dosis medias aplicadas por cada tipo de fertilizante y su grado N correspondiente (Tabla 17). La masa total de fertilizantes por tipo y cultivo  $M_{FER}$ , se distribuye proporcionalmente a la cantidad de superficie cultivada del cultivo  $i$  por departamento  $d$ :

$$F_{SN}(d,i) = \sum_k [M_{FER}(k,i) \times g_N(k)] \times \frac{S(d,i)}{\sum_d S(i)} \quad (6)$$

Donde  $M_{FER}(k,i)$  es la masa de fertilizantes tipo  $k$  utilizados por cultivo  $i$  y  $g_N(k)$  es el grado N del fertilizante  $k$ . El uso de úrea se trató en forma similar a los fertilizantes sintéticos.

Las aplicaciones de los fertilizantes nitrogenados producen además de la emisión directa (Ec. 5), dos caminos adicionales de exposición a la atmósfera de N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>: por volatilización y por lixiviado/escorrentía, los que se calculan como una proporción de los emitidos en forma directa (IPCC 2006, Vol. 4; Cap. 11, Figura 11.1):

$$E_{N_2O-N-INDIREC}(c,d) = F_{SN} \times [EF_{VOL} \times EF_4 + EF_{LIX} \times EF_5] \quad (7)$$

Se asumieron los valores sugeridos (IPCC 2006, Vol. 4; Cap. 11, Tabla 11.1):  $EF_4 = 0.01$ ;  $EF_5 = 0.0075$ . La cantidad de nitrógenos anuales derivados del aporte de los residuos de cosecha se calcularon según la directiva IPCC 2006 (Vol 4, Cap 11, Eq. 11.6 y Tabla 11.2)

$$F_{RC}(d,i) = Crop(d,i) \times Fr_{REN} \times \{ [S(d,i) - S_{BURN}(d,i) \times Cf] \times R_{AG}(d,i) N_{AG}(d,i) \times (1 - Fr_{REMO}) + R_{BG} \times N_{BG} \times S(d,i) \} \quad (8)$$

$S(d,i)$  es la superficie cosechada del cultivo,  $Crop$  es el rendimiento anual de materia seca cosechada por cultivo  $i$  y distrito  $d$ ;  $Crop(d,i) = Y_{FRESH} \times F_{DRY}$ ; donde  $Y_{FRESH}$  es el rendimiento en fresco y  $F_{DRY}$  es un factor de corrección a masa seca.  $S_{BURN}$  es la superficie quemada del cultivo,  $Cf$  es un factor de combustión,  $Fr_{REN}$  es la fracción del cultivo quemado que se renueva anualmente,  $R_{AG}$  es la relación entre la materia seca de los residuos aéreos sobre el suelo ( $AG_{DM}$ ) y el rendimiento de la cosecha.  $N_{AG}$  contenido de nitrógeno de la materia seca;  $Fr_{REMO}$  es la fracción de los residuos de cosechas que se aprovecha en otros usos y se retira del suelo.  $R_{BG}$  es la relación entre los residuos de cosecha subterráneos (debajo del suelo) y la materia seca cosechada  $Crop$ .

*c) Emisiones directas por quema de los residuos de cosecha.*

La quema de los residuos de cosecha de ciertos cultivos, en especial caña de azúcar y lino emite una serie de contaminantes tal como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NOX, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NMVOC (no metánico), CO, PM2.5, EC y OC. Estas emisiones E<sub>BRC(c,d)</sub> se calcularon para cada departamento d, cultivo i y contaminante c.

$$E_{BRC}(c, d) = \sum_i [Y(i, d) \times W(i) \times F_{DRY}(i) \times Q(i) \times Cf(i) \times EF(c, i)] \quad (9)$$

Donde  $Y(i, d)$  es la producción del cultivo  $i$  en el departamento  $d$ ,  $W(i)$  es la proporción del residuo a la producción,  $F_{DRY}(i)$  es la fracción de materia seca,  $Q(i)$  fracción de materia quemada en el campo y  $C$  es la eficiencia de combustión.  $EF$  es el factor de emisión de los contaminantes seleccionados por tipo de cultivo según el informe IPCC 2006 (Vol 4, Cap 11, Tabla 11.2).

A fin de asignar las emisiones en la resolución del inventario propuesto, de 0,025°(lat/lon), se utilizó un mapa de usos del suelo de INTA con 17 categorías (similar al de Globcover de USGS) (Arino, et al., 2012) y se lo intersectó con el mapa base grillado de Argentina. Es decir, cada celda contiene un dato con el tipo de uso de suelo, de la cual nos interesan solo aquellas celdas con suelos capaces de sustentar agricultura. A partir de estos mapas se dispone de información sobre la cantidad disponible de ha aptas por distrito. Se distribuyeron en forma aleatoria la cantidad de ha correspondientes a cada cultivo por departamento, considerando que cada celda pueda tener un solo cultivo con un área mínima de 50 ha y un máximo 525 ha. Si bien esta distribución puede no representar exactamente la distribución geográfica real, sí ocupa el tipo y cantidad de ha cultivadas en el suelo correcto, mejorando la distribución por departamento actual disponible. Por otra parte, la cultura agrícola en general, cambia y rota los tipos de cultivo por temporada, con lo cual se mantienen de hecho una incertidumbre geográfica anual dentro de cada distrito. Esta asignación espacial aleatoria basado en imágenes satelitales y toda otra información relevante sobre plausibilidad de uso agrícola ha sido usado en la estimación de rendimientos y distribución de cosechas en otros países y por la FAO (You y Wood, 2006). En Argentina el Ministerio de Producción y Trabajo (Ministerio de Agroindustria hasta el 2018) usa este método para relevar las ha sembradas, pero esta información sólo está disponible como totales por cultivo y por distritos.

### 3. RESULTADOS

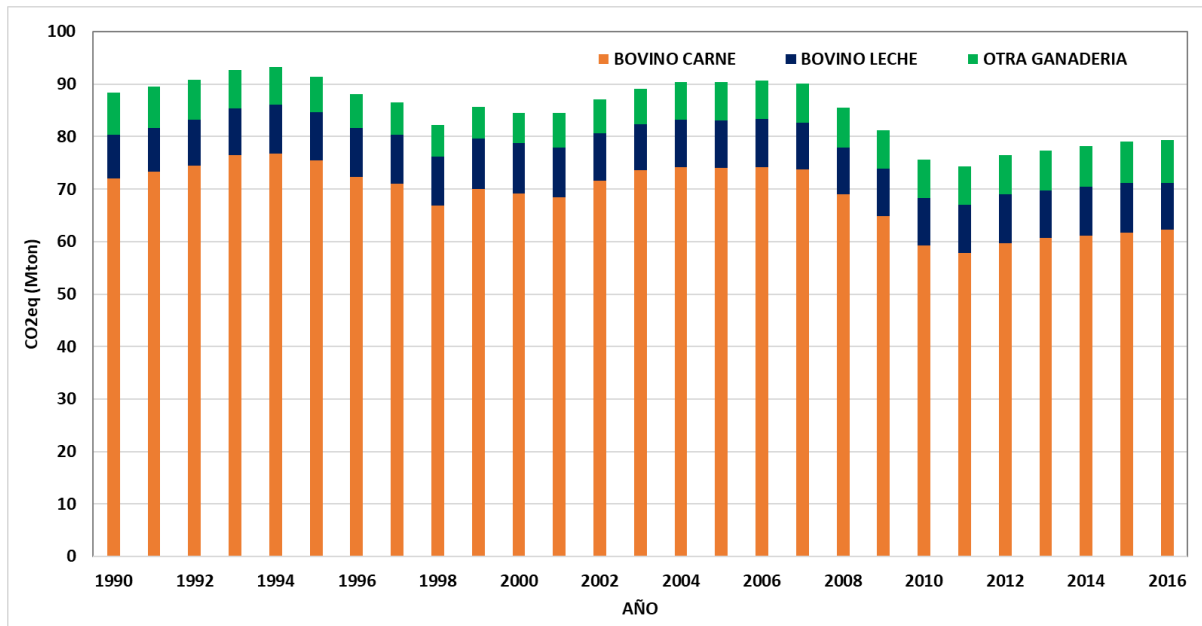
#### 3.1 Mapa base

Siguiendo los formatos típicos de un sistema GIS, se usó el formato polígono para representar las provincias, departamentos y las localidades urbanas. Se usó el formato de punto para los establecimientos agrícolas como tambos, estancias y centros de acopio de granos.

#### 3.2 Emisiones de la ganadería

La Tabla 1 muestra la evolución de la actividad ganadera y la Tabla 4 muestra el total de estas emisiones para Argentina para el año 2014 según la zona productiva y tipo de producción (carne o leche). La Figura 3 muestra la evolución las emisiones de efecto invernadero medidas como CO<sub>2</sub>eq entre 1990 y 2016. Esta serie muestra emisiones que oscilan alrededor de los 75 ± 5 Tg CO<sub>2</sub>eq con una leve tendencia a disminuir. Se aprecia claramente que (p. ej. para el año 2014) el principal sector es la producción de carne

bovina con 76% (60 Tg CO<sub>2</sub>eq) de las emisiones, el 12% (9,4 Tg CO<sub>2</sub>eq) provienen de la producción de leche (bovina) y 12% (9,7 Tg CO<sub>2</sub>eq) de la producción de otras ganaderías.



**Figura 3.** Emisiones de la ganadería para el año 2014: a) metano y b) amoníaco.

**Tabla 4.** Detalle de las emisiones de la producción ganadera (2014) en Gg

Gg/año	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	VOC	TSP	PM10	PM25
Bovinos carne	2113	52,18	64,73	4,15	173,9	28,51	13,05	8,70
Bovinos leche	305	9,21	22,68	0,37	16,13	3,53	1,61	1,05
Asnos	1,0	0,13	0,82	0,01	0,14	0,02	0,01	0,01
Aves	3,75	5,25	41,25	0,94	0,94	35,62	7,50	0,00
Búfalos	0,49	0,05	0,33	0,01	0,01	0,12	0,06	0,04
Camélidos	39,70	1,22	2,14	0,02	0,02	0,26	0,12	0,08
Caprinos	23,44	2,42	3,23	0,03	0,03	0,57	0,24	0,08
Equinos	44,15	3,45	19,19	0,04	0,04	0,92	0,42	0,27
Ovinos	73,39	5,00	9,37	0,12	0,12	2,19	0,94	0,31
Porcinos	9,77	0,83	15,38	0,29	0,29	4,36	0,58	0,04
	<b>2614,1</b>	<b>79,75</b>	<b>179,12</b>	<b>5,97</b>	<b>191,63</b>	<b>76,11</b>	<b>24,53</b>	<b>10,57</b>

La Tabla 4 muestra que de las emisiones 2600 Gg de metano, el 81 % corresponde a la producción de carne, 125 a la producción de leche y el restante 7% a otras ganaderías. La Figura 4 muestra la distribución espacial de las emisiones de metano y amoníaco para la ganadería. Según su distribución geográfica el 30% de la producción de carne está en las zona del noreste argentino (NEA) y 15% en la zona norte pampeana lo que se aprecia con mayor intensidad de rojos en la Figura 4. La mayor parte de estas emisiones se ubican en la zona de suelos fértiles cultivables de Argentina. Los puntos más claros en la Figura 4 representan las emisiones provenientes de otras ganaderías y sectores avícolas, las que se distribuyen en casi todo el país.

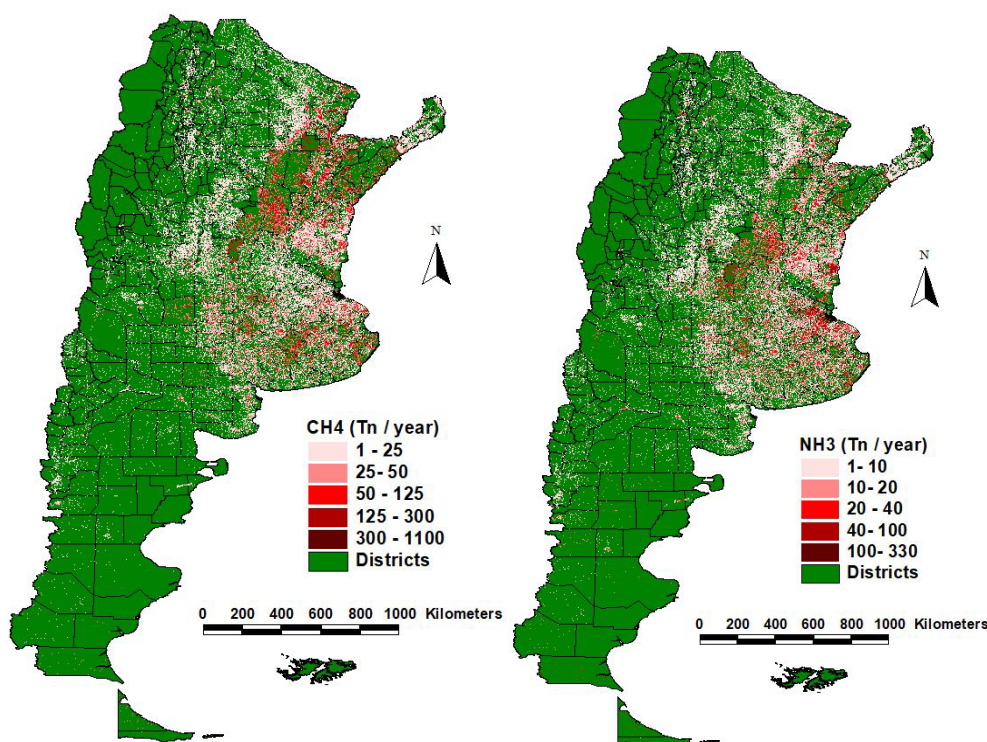


Figura 4. Emisiones de la ganadería para el año 2014 en Gg/año por celda: a) metano y b) amoníaco.

### 3.3 Emisiones de la agricultura

La Figura 1 y la Tabla 3 muestran la evolución de la producción de granos y cereales de Argentina, se observa que desde el año 1990 la producción se duplicó (de 59 millones en 1990/91 a 136 millones de ton en 2016). En el mismo período la superficie cosechada pasó de 18 millones de ha a 34 millones de ha. La superficie sembrada de arroz se ha incrementado de 89 mil ha en 1990 a 200 mil ha en 2016 con una producción actual de 1,36 millones de ton. Este incremento en la producción de cereales y oleaginosas estuvo asociado al aumento del uso de fertilizantes y cambios en el tipo de producción (de tierra arable a siembra directa). En el año 2016 se usaron 3,6 millones de toneladas de fertilizantes aplicadas en 20,5 millones de ha cultivadas. De estos fertilizantes, se aplicaron: 605 mil ton a los cultivos de maíz, 506 mil ton a soja, 486 mil ton a trigo, 187 mil ton a cebada, el resto a otros cultivos. La masa, dosis media (kg/ha) por tipo de cultivo y tipo de fertilizante se estableció de acuerdo a datos de consumo / cultivos disponibles en la Cámara Argentina de Industrias de Fertilizantes y Agroquímicos de Argentina (Fertilizar, 2017). Los tipos de fertilizantes de base nitrogenados utilizados son los UAN: solución de nitrato de amonio y urea; DAP: fosfato diamónico; MAP: fosfato de monoamonio. Se aprecia un incremento constante en el uso de fertilizantes, por la expansión de la superficie cultivable y el incremento de la producción agrícola, con proyecciones a llegar a 200 millones de ton en el año 2030.

Tabla 5. Detalle de las emisiones de la agricultura en Gg/año (1990-2016)

Crop	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	VOC	CO	PM <sub>2.5</sub>
Caña de azúcar	3,7 (0,7)	3,6 (0,6)	3 (0,6)	5,8 (1,8)	1,2 (0,3)	75 (14)	4,5 (0,9)
Lino	-	-	-	0,3 (0,1)	-	1,3 (1,9)	-



Arrozal	33 (9,8)	0,1 (0,03)	-	1,7 (0,9)	-	-	-
Maíz	-	3,3 (1,7)	0,4 (0,3)	30 (16)	1,4 (0,5)	-	-
Trigo	-	2,8 (0,6)	0,3 (0,2)	17,5 (9,2)	2,0 (0,4)	-	0,3 (0,06)
Soja	-	9,4 (4,5)	1,4 (0,9)	8 (5,2)	5,1 (2,1)	-	0,8 (0,3)
Cebada	-	0,4 (0,3)	0,2 (0,3)	7 (3,8)	0,2 (0,17)	-	-
Girasol	-	0,8 (0,25)	-	2,7 (1,5)	0,9 (0,3)	-	0,2 (0,04)
Sorgo	-	0,6 (0,15)	-	3,7 (202)	0,25 (0,06)	-	-
Algodón	-	0,4 (0,2)	-	-	0,2 (0,08)	-	-
Frijol seco	-	-	-	-	0,1 (0,1)	-	-
Alpiste	-	-	-	0,1 (0,1)	-	-	-
Mijo	-	-	-	0,8 (0,4)	-	-	-
Avena	-	-	-	0,2 (0,12)	-	-	-
Maní	-	0,11 (0,06)	-	0,7 (0,3)	0,1 (0,04)	-	-
Colza	-	-	-	0,4 (0,21)	-	-	-
Centeno	-	0,1 (0,03)	-	0,2 (0,11)	0,1 (0,03)	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>36 (7)</b>	<b>22 (3)</b>	<b>5,5 (1)</b>	<b>82 (14)</b>	<b>11,7 (1,5)</b>	<b>76 (15)</b>	<b>6,2 (1)</b>

(-): Emisiones < a 10 Ton/año; números entre paréntesis indica desviación estándar.

Se aprecia en la Tabla 5 que el mayor aporte de las emisiones de la agricultura proviene de la quema de residuos de cosecha, especialmente asociadas a los cultivos de caña de azúcar y lino (1598 Gg de CO<sub>2</sub>; 3,7 Gg de CH<sub>4</sub>; 3,6 Gg de N<sub>2</sub>O; 4,5 Gg de PM<sub>2.5</sub>; 75 Gg de CO y 1,2 Gg VOC). Las emisiones de metano de los arrozales alcanzan los 33 Gg. Las emisiones nitrogenadas asociadas al uso de fertilizantes provienen especialmente de los cultivos de soja, maíz y trigo son 17 Gg de N<sub>2</sub>O, 5,5 Gg de NO<sub>x</sub>, y 82 Gg de NH<sub>3</sub> entre otras. Finalmente, la Tabla 6 muestra un balance de las emisiones a la atmósfera de todos los sectores para el año 2014. Con excepción de las emisiones de los sectores agrícola ganadero, que se muestran en este artículo, el resto de los sectores se tomaron de Puliafito et al., (2015, 2017), el sector de procesos industriales se tomó de TCNA (2015).

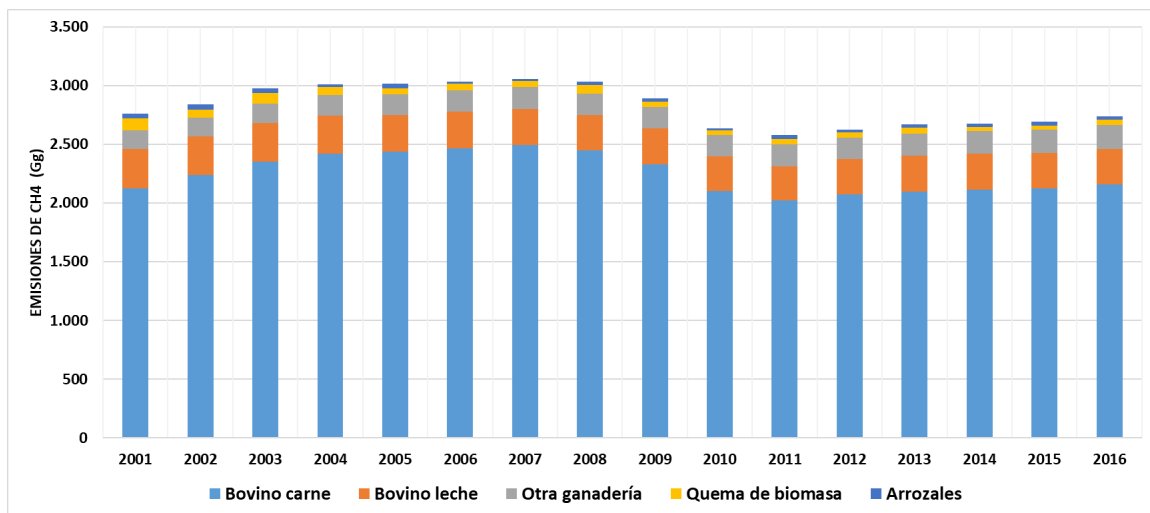


Figura 5. Emisiones de metano de Argentina por ganadería, agricultura y quema de biomasa.

Tabla 6. Emisiones totales de Argentina Gg/año (año 2014)

SECTOR	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	VOC
TRANSPORTE (*)	19,4	4,4	3,2	53572	11,5	11,3	21,4	482	1750	370
ENERGIA (*)	190,4	1,2	0,03	47781	77,9	76,7	49,9	210	33,1	84

<b>RESID.+COMER. (*)</b>	7,1	0,6	3,7	52530	96,3	96,3	36,3	134,3	490	20,3
<b>GANADERIA</b>	2647	79,4	180,5		23,8	11,1		6,8		294
<b>AGRICULTURA</b>	30	34,4	159,5	349	2,1	2,1		10,2		13,7
<b>QUEMA BIOMASA (*)</b>	31	0,6	6,2	6432	15,6	52,8	1,3	5,5	498	5,5
<b>RESIDUOS (**)</b>	581									
<b>PROC. INDUS. (**)</b>	70	114		35700	58.2	57.3	56	53	32	206
<b>TOTAL</b>	<b>3620</b>	<b>235</b>	<b>353</b>	<b>196364</b>	<b>285</b>	<b>308</b>	<b>165</b>	<b>902</b>	<b>2,803</b>	<b>994</b>

Nota: Con excepción de las emisiones de los sectores agrícola ganadero, (\*) se tomó de Puliafito et al, (2015, 2017); y (\*\*) Tomado de TCNA (2015).

En la Tabla 6 se concluye que la ganadería representa el 75,5 % de las emisiones totales de metano. Las emisiones totales de GEI de la Tabla 6 da 355 Tg CO<sub>2</sub>eq, el sector agrícola ganadero aporta con 92 Tg CO<sub>2</sub>eq, lo que equivale al 26% del total nacional. Las emisiones de metano de la ganadería producen 56 Tg CO<sub>2</sub>eq o 16% del total.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se presenta un inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera de la actividad de ganadería, agricultura. Este incluye metano, amoníaco, material particulado y otros gases que afectan la calidad del aire.
- Si bien existen inventarios nacionales de gases de efecto invernadero a nivel nacional para algunos años selectos (1994, 2000, 2014, 2016), el inventario aquí presentado incluye además otros gases que afectan la calidad del aire y los despliega en un mapa de alta resolución de 0.025°.
- Este mapa complementa el trabajo de Puliafito et al. (2015, 2017), donde se incluyen otros sectores en alta resolución.
- Argentina es un importante productor de ganado vacuno emitiendo 2160 Gg/año de metano del sector carnes, 300 Gg del sector lechero y otros 200 Gg anuales de otros ganados, totalizando 2660 Gg, lo cual representan el 75% de las emisiones totales de metano y 16% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero.
- Las emisiones de metano de la ganadería (75% del total de todos los sectores) y las emisiones de amoníaco, por del manejo de estiércol (45% del total de NH<sub>3</sub>) y por residuos agrícolas (51% del total de NH<sub>3</sub>), encabezan los impactos más significativos de del sector agrícola ganadero.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Arino O., Ramos-Perez J. J, Kalogirou V., Bontemps S., Defourny P., Van Bogaert E. (2012): Global Land Cover Map for 2009 (GlobCover 2009). © European Space Agency (ESA) & Université Catholique de Louvain (UCL). PANGAEA. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.787668>

Castesana, P., Dawidowski, L., Finster, L., Gómez, D., Taboada, M (2018): Ammonia emissions from the agriculture sector in Argentina; 2000–2012, Atmospheric Environment 178, 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.003>

Fertilizar. 2017. Estadísticas Asociación Civil Fertilizar: <http://www.fertilizar.org.ar>

- Fowler. D.; Pilegaard. K.; Sutton. M.A.; Ambus. P.; Raivonen. M.; Duyzer. J.; Simpson. D.; Fagerli. H.; Fuzzi. S.; Schjoerring. J.K. (2009): Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions. *Atmos. Environ.* 43. 5193–5267. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>
- INDEC. 2002. Censo Nacional Agropecuario 2002. Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). Argentina.
- IPCC. 2006. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Institute for Global Environmental Strategies (IGES). Hayama. Japan.
- MINEM: Ministerio de Energía de Argentina: <https://datos.minem.gob.ar/>
- NAS (2018): National Academies of Sciences. Engineering. and Medicine. *Improving Characterization of Anthropogenic Methane Emissions in the United States*. Washington. DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/24987>.
- Puliafito, S.E., Allende, D., Pinto, S., Castesana, P. (2015): High resolution inventory of GHG emissions of the road transport sector in Argentina, *Atmospheric Environment* 101, 303-311 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.040>
- Puliafito, S. Enrique; Allende, David G., Castesana, Paula S., Ruggeri, María F. (2017): High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with Edgar global emission database. *Heliyon* 3 (2017) e00489. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00489>
- SAGyP. 2017. Secretaría de Agricultura. Ganadería y Pesca. Ministerio de Agroindustria: <http://www.agroindustria.gob.ar>
- SENASA. 2017. Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. Ministerio de Agroindustria de la Nación <http://www.senasa.gov.ar>
- TCNA (2015): Tercera Comunicación Nacional Argentina al Panel Intergubernamental de Cambio Climático. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. [www.ambiente.gob.ar/tercera-comunicacion-nacional/](http://www.ambiente.gob.ar/tercera-comunicacion-nacional/)
- Wuebbles, D. y Hayhoe. K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews* 57. 177–210. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9)
- You L.y Wood. S. (2006): An entropy approach to spatial disaggregation of agricultural production *Agricultural Systems* 90, 329–347. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2006.01.008>

**ESPECIACION DE INVENTARIOS DE EMISIONES DE AEROSOLES Y COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES PARA EL MODELO WRF-CHEM, APLICADO A LOS ESQUEMAS CBMZ Y MOZART**

**Lopez Noreña, Ana I.<sup>1,2,3</sup>; Fernandez, Rafael P.,<sup>1,2,3</sup> y Puliafito, Salvador E.<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodriguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: ailopezn@unal.edu.co

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

3. FCEN-Uncuyo-Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Cuyo Padre Jorge Contreras 1300, M5502 JMA, Mendoza

**Resumen.** *El modelo WRF-Chem, es ampliamente utilizado para la modelación de la calidad del aire a escala local y regional. La obtención de una simulación con una apropiada caracterización del área y periodo de estudio correspondientes, depende tanto de la configuración seleccionada para las simulaciones (parametrizaciones), así como de los datos de entrada que se utilicen, tales como las condiciones iniciales y de contorno (químicas / meteorológicas) y/o de los diferentes inventarios emisiones de gases y aerosoles (naturales y antropogénicos). Dada la gran variedad de inventarios de emisión y mecanismos químicos disponibles, es preciso realizar un pre-procesamiento que permita acoplar de manera consistente los datos de entrada a la configuración que se quiera utilizar, de tal modo que el formato en el cual se proporcionan las emisiones sea compatible con el esquema químico seleccionado. El propósito de este trabajo es presentar las especificaciones técnicas y metodológicas que fueron necesarias para la incorporación simultánea de los inventarios de emisiones antropogénicas global (EDGAR-HTAP) y regional (inventario elaborado por el grupo GEAA) en el modelo WRF-Chem. Puntualmente se describen los esquemas de especiación aplicados a dichos inventarios para insertarlos como variables de entrada al modelo mediante herramientas de pre-procesamiento disponibles (anthro\_emis y fire\_emis), de manera tal de poder realizar simulaciones de calidad de aire utilizando los esquemas químicos RADM-2, CBM-Z y MOZART-4. Finalmente son presentadas las Tablas de especiación obtenidas con su correspondiente mapa de distribución de especies para Argentina.*

**Palabras clave:** Aerosoles atmosféricos, WRF-Chem, Inventario de emisiones, Calidad de aire, Especiación química.

## 1. INTRODUCCIÓN

El modelado de la calidad del aire es un problema de alta complejidad, que requiere de sistemas de simulación que realizan diversas aproximaciones numéricas para poder describir la dinámica de la atmósfera. Estos modelos, necesitan una buena representación de los procesos meteorológicos y químicos, ya que ambos están fuertemente acoplados y ocurren de manera simultánea. Su utilización resulta imprescindible a la hora de estudiar los efectos que pueden tener los contaminantes emitidos sobre la salud de las personas y la naturaleza.

En la escala regional, uno de los modelos más utilizado es el WRF-Chem (Weather Research and Forecasting model with Chemistry) (Grell et al., 2005). El cual se basa en el modelo meteorológico WRF y permite realizar simulaciones acoplando la química y la meteorología de manera “online”, considerando ambos procesos en la misma grilla, los mismos esquemas físico y de transporte y sin tener que realizar ningún tipo de interpolación temporal. Para estas simulaciones, también se requiere una descripción de las reacciones químicas atmosféricas que vienen dadas por un determinado mecanismo químico, en el cual son consideradas una serie de especies o conjuntos de especies que se agrupan de acuerdo a similitudes en estructura química o reactividad. Para funcionar correctamente el modelo requiere información de entrada tal como condiciones iniciales y de contorno (químicas y meteorológicas), y tasas de emisiones de contaminantes atmosféricos (naturales y antropogénicas). Además, debe seleccionarse el mecanismo químico y esquema de aerosoles específicos cuyas consideraciones se correspondan con el objetivo de la simulación. Entre los mecanismos químicos más usados en los modelos de transporte se encuentran RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism) (Stockwell et al., 1990), CBMZ (Carbon-Bond Mechanism version Z) (Zaveri & Peters, 1999), RADM-2 (Regional Acid Deposition Model, 2nd generation) (Stockwell et al., 1990), MOZART4 (Model of Ozone and Related Chemical Tracers) (Emmons et al., 2010) y SAPRC-99 (Statewide Air Pollution Research Center).

En el grupo GEAA, se han desarrollado inventarios de emisiones de alta resolución para la región de Argentina (Puliafito et al., 2017) así como avances en las herramientas disponibles para transformar estos inventarios en archivos legibles por el modelo WRF-Chem (Schiaivone et al., 2017). Sin embargo, hasta ahora no se encuentra disponible una metodología estándar de especiación que permita introducir las emisiones de gases y aerosoles al modelo teniendo en cuenta los distintos mecanismos químicos disponibles. Este procedimiento es particularmente importante en el caso de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMVOCs: por sus siglas en inglés) cuya emisión total (tal cual se presenta en el inventario de emisiones) está compuesta por una gran variedad de especies químicas agrupadas y requiere ser distribuida a la hora de ingresarla al modelo. Dicha distribución varía de acuerdo con los requerimientos de cada mecanismo químico, por lo tanto, es necesario generar Tablas de especiación que permitan mapear fácilmente los compuestos de un mecanismo u otro mediante factores porcentuales específicos.

En este trabajo se plantean las bases para un procedimiento estándar de mapeo para los mecanismos MOZART-4, RADM-2 y CBMZ. Si bien el desarrollo ha sido originalmente abordado para la región de Argentina el procedimiento es extensible a otras partes de Sudamérica y/o resto del mundo. En primera instancia se describen las herramientas y bases de datos a utilizar junto con sus modificaciones correspondientes. Luego se detalla

el procedimiento de especiación y las Tablas de mapeo entre los distintos mecanismos. Finalmente se verifican los resultados obtenidos mediante la representación cuantificada de la aplicación de las Tablas de mapeo para el inventario de emisiones de alta resolución de Argentina.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En WRF-Chem es necesaria la introducción de inventarios de emisiones para obtener resultados más aproximados a la realidad. Estos inventarios de emisiones son publicados a través de diferentes fuentes cuya estructura y contenido usualmente no se encuentran en un formato compatible para ser utilizado directamente por el modelo. Para obtener archivos que si sean legibles, existen pre-procesadores que adaptan estructuralmente dichos inventarios para que coincidan con la resolución espacial y temporal requerida por la simulación (redimensionamiento espacio-temporal). Dado que el contenido de los inventarios esta ordenado de acuerdo a una serie de grupos químicos que suelen ser distintos a los utilizados por los mecanismos químicos del modelo, además del redimensionamiento, los pre-procesadores deben realizar la asociación necesaria entre las especies originales y las especies consideradas en el mecanismo químico, utilizando mapas de especiación previamente determinados y que varían de acuerdo a cada mecanismo.

A continuación, se presenta el desarrollo metodológico de los mapas de especiación para los inventarios de emisiones antropogénicas EDGAR-HTAP V2 (Emission database for global atmospheric research - Hemispheric Transport of Air Pollution) y GEAA (Inventario Argentino de emisiones a la atmósfera, desarrollado por el Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales) usados por el pre-procesador *anthro\_emis* y también para el inventario de emisiones por quema de biomasa FINN utilizado en el pre-procesador *fire\_emis*.

### 2.1. Especiación química para la herramienta *anthro\_emis*

En este trabajo se implementa una versión de *anthro\_emis* modificada por Schiavone et al.(2017) que permite realizar un redimensionamiento espacial y temporal, incluyendo perfiles temporales diarios y estacionales definidos por el usuario para las diferentes fuentes de emisiones. Adicionalmente, *anthro\_emis* fue adaptado para aceptar como archivos de entrada una o más bases de datos de manera simultánea, permitiendo el uso de datos provenientes de un inventario de emisiones regional de alta resolución, para los lugares donde haya disponibilidad y al mismo tiempo complementar el resto del dominio con los valores asignados en el inventario global.

En este caso, la base de datos global se obtiene del proyecto EDGAR-HTAP V2<sup>1</sup> que contiene datos totales anuales y mensuales con una resolución espacial de 0.1 x 0.1 grados para los años de referencia 2008 y 2010, con última actualización en septiembre del 2013 (Koffi et al., 2016). Incluye las especies gaseosas CH<sub>4</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC, NH<sub>3</sub>, y los tipos de aerosoles PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, BC, OC y se encuentra categorizado en 7 sectores. Como base de datos local se utilizó el inventario GEAA , que contiene datos

---

<sup>1</sup> <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/htap.php>

con resolución espacial de 0.025 x 0.025 grados, para el año de referencia 2014, con última actualización diciembre 2018 (Puliafito et al., 2017). Incluye los valores totales anuales para 8 especies de gases (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NMVOC, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) y tres tipos de aerosoles (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y BC), categorizadas en 15 sectores.

En la Tabla 1 se presentan los sectores incluidos en cada uno de los inventarios junto con una breve descripción de los mismos. Dado que no se tiene la misma cantidad de sectores en ambos inventarios también se presentan las agrupaciones correspondientes. Para el inventario GEAA se presentan junto con el nombre del sector, sus respectivas siglas identificadoras para facilitar la diferenciación entre los inventarios.

**Tabla 1.** Sectores incluidos en los inventarios local y regional. Elaboración propia a partir de (Koffi et al., 2016; Puliafito et al., 2017)

EDGAR-HTAP		GEAA	
sector	descripción	sector	descripción
Agricultura	Para NH <sub>3</sub> se adiciona el sector agricultura, pero no incluye la quema de residuos agrícolas.	Agricultura	Omite la quema de residuos de cosecha (AGRI)
Energía	Industria de la energía.	Centrales	Centrales eléctricas (CENT)
		Fugitivas	Venteo de antorchas y pozos (FUGI):
Industria	Industrias manufactureras, minas, metal, cemento, química.	Cemento	Industria cementera (CEME)
		Refinerías	Industria petroquímica (REFI)
		Industria manufacturera	consumo industria manufacturera (INDM)
Residencial	Calefacción / refrigeración de edificios, equipamiento / iluminación de edificios y tratamiento de residuos.	Residencial	Calefacción, refrigeración, equipamiento e iluminación en el sector residencial. (RESI)
		Residuos urbanos	Tratamiento de residuos urbanos (RESU)
		Comercial	Calefacción , refrigeración, equipamiento e iluminación de comercios (COME)
Barcos	Navegación internacional	Barcos	Navegación nacional e internacional (BARC)
Transporte	Transporte terrestre incluido vehículos, trenes, navegación interna	Vehicular	Transporte terrestre (VEHI)
		Trenes	Circulación de trenes (TREN)

## 2.2. Especiación química para la herramienta *fire\_emis*

El modelo WRF-Chem, a través de la herramienta *fire\_emis*, permite incorporar el inventario de emisiones de alta resolución FINN (Fire INventory from NCAR) en un formato de contenido legible para el modelo. Dicha base de datos contiene estimaciones de quema de biomasa a cielo abierto, generadas a partir de observaciones satelitales de incendios activos, cobertura terrestre, factores de emisión y cargas de combustible estimadas. Posee resolución espacial de 1km<sup>2</sup> y resolución temporal diaria (Wiedinmyer et al., 2011).

Esta información, se encuentra disponible al público de manera online, y directamente especiada para los mecanismos: MOZART-4, SAPRC-99 y GEOS\_chem. Cualquiera de ellos puede ser seleccionado como archivo de entrada para el *fire\_emis* y a partir de este generar los archivos en formato NetCDF con la estructura correspondiente para ingresar al modelo. En general son introducidos de manera horaria y con separación para cada uno de los dominios de la simulación. Para este trabajo son utilizados los datos especiados para el esquema MOZART-4.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección se presentan las Tablas de especiación obtenidas junto con sus respectivos cálculos y equivalencias para generar archivos con contenido compatible para tres conjuntos de mecanismos químicos MOZART-4/GOCART, CBM-Z/MOSAIC y RADM-2/MADE-SORGAM. Cada uno de ellos este compuesto por un mecanismo químico en fase gaseosa (MOZART-4, CBM-Z o RADM-2) y un esquema de aerosoles (GOCART, MOSAIC y MADE-SORGAM). Una descripción más completa de estos mecanismos puede encontrarse en (Emmons et al., 2010; McFiggans et al., 2014; Stockwell et al., 1990; Zaveri & Peters, 1999).

Es importante tener en cuenta que incluso cuando el inventario ya está listo para ser utilizado por el mecanismo MOZART-4 (tanto en el caso de las emisiones antropogénicas como las de quema de biomasa), la forma en que deben ingresarse los nombres de las especies en los diferentes procesadores, puede presentar pequeñas variaciones que de no ser consideradas correctamente, el modelo WRF-Chem no estará en capacidad de reconocer la especie para incluirla en la modelación. En la herramienta *anthro\_emis*, los nombres de todas las especies deben contener el prefijo "E\_" seguido del nombre del compuesto en mayúscula. Además, a las especies particuladas de tamaño grueso, es decir las provenientes de la especiación del PM10 se les agrega el sufijo "C" (coarse). En la herramienta *fire\_emis*, las especies que se ingresan al modelo, deben contener en su nombre el prefijo "ebu\_in\_" seguido del nombre del compuesto en minúscula.

#### 3.1. Mapas de especiación

##### 3.1.1. Factores de especiación para aerosoles en *anthro\_emis*

En general, las emisiones antropogénicas para aerosoles son presentadas en los inventarios en forma de material particulado (PM) con diámetro aerodinámico menor o igual a 10  $\mu\text{m}$  y 2.5  $\mu\text{m}$ . En algunos casos, junto con la cantidad total, se incluyen otras especies que corresponden a cierto porcentaje del material particulado ( $\text{SO}_4$ , BC y OC). Para aquellos casos en que dichas variables no están disponibles, pueden obtenerse redistribuyendo los valores totales de material particulado de acuerdo a su composición, de manera que se logre la mayor cantidad de especies de aerosoles requeridas para cada mecanismo químico tal como se muestra en la Tabla 2.

Para especiar los inventarios de emisiones EDGAR-HTAP y GEAA se sigue la metodología de distribución porcentual desarrollada por la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) para la herramienta de especiación SVDAT (Speciation Data Validation Analysis Tool) (Peterson et al.). En la cual, se asigna el 27% del material particulado para sulfato en forma de aerosol ( $\text{SO}_4$ ), 23% para carbono orgánico (OC) y 3% al carbono elemental (EC, también llamado BC por sus siglas en inglés: black carbon). Además de la subdivisión anterior, los mecanismos CBM-Z/MOSAIC y RADM-2/MADE-SORGAM utilizan una misma forma de distribución para los aerosoles, la cual implica una segunda división por tamaños, que se realiza siguiendo la metodología expuesta en (McFiggans et al., 2014; Tuccella et al., 2012), de tal forma que todas las especies de aerosoles (sin incluir las partículas de tamaño grueso), deben ser subdivididas en un 20% para el modo de nucleación (modo I) y 80% para el modo de acumulación (modo J). Nótese que en la Tabla 2, la segunda columna hace referencia a las especies utilizadas por el mecanismo MOZART-4 y la última columna es válida tanto para RADM-2 como para CBM-Z.



### 3.1.2. Factores de especiación para gases en *anthro\_emis*

Las especies gaseosas que se quieren incluir son asignadas de manera directa a su correspondiente especie de entrada en el inventario, exceptuando los NMVOCs (sección 3.1.3.) y el grupo de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Este último grupo, dentro del modelo se emite en forma de NO y NO<sub>2</sub>, por lo tanto es necesario redistribuirlo. Históricamente casi el 100% de los óxidos de nitrógeno corresponden a NO, sin embargo, en los últimos años, el incremento del parque automotor ha traído consigo un aumento en las cantidades emitidas de NO<sub>2</sub> (Carslaw, 2010; Tuccella et al., 2012). En consecuencia, se asigna un 10 % de la cantidad total de óxidos de nitrógeno para el NO<sub>2</sub> y el 90% restante es para NO.

### 3.1.3. Factores de especiación para compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMVOCs) en *anthro\_emis*

El grupo de compuestos NMVOCs, se puede encontrar en los inventarios de emisiones como una única variable, sin embargo, la incorporación de estas emisiones en la simulación requiere redistribuir la cantidad total en diferentes especies o grupos de especies químicas que varían según el mecanismo químico a utilizar. En esta sección se muestran los desarrollos realizados para los tres tipos de mecanismos en cuestión.

**Tabla 2.** Especies aerosoles y gases requeridas por cada mecanismo químico del modelo, con su correspondiente especie en los inventarios de emisiones. (No incluye NMVOC)

Especie en el mecanismo MOZART-4	Especie en los inventarios EDGAR-HTAP y GEAA	Especie en el mecanismo CBM-Z	Especie en el mecanismo RADM-2	Especie en los inventarios EDGAR-HTAP y GEAA
E_NO	0.9 NO <sub>x</sub>	E_NO	E_NO	0.9 NO <sub>x</sub>
E_NO2	0.1 NO <sub>x</sub>	E_NO2	E_NO2	0.1 NO <sub>x</sub>
E_NH3	NH <sub>3</sub>	E_NH3	E_NH3	NH <sub>3</sub>
E_CO	CO	E_CO	E_CO	CO
E_SO2	SO <sub>2</sub>	E_SO2	E_SO2	SO <sub>2</sub>
E_PM_10	PM <sub>10</sub>	E_PM_10	E_PM_10	PM <sub>10</sub>
E_PM_25	PM <sub>2.5</sub>	E_PM25I	E_PM25I	0.2 PM <sub>2.5</sub>
		E_PM25J	E_PM25J	0.8 PM <sub>2.5</sub>
E_BC	BC ó 0.03 PM <sub>2.5</sub>	E_ECI	E_ECI	0.2 BC ó 0.2 (0.03 PM <sub>2.5</sub> )
		E_ECJ	E_ECJ	0.8 BC ó 0.8 (0.03 PM <sub>2.5</sub> )
		E_ECC	E_ECC	0.03 PM <sub>10</sub>
E_OC	OC ó 0.23 PM <sub>2.5</sub>	E_ORGI	E_ORGI	0.2 OC ó 0.2 (0.23 PM <sub>2.5</sub> )
		E_ORGJ	E_ORGJ	0.8 OC ó 0.8 (0.23 PM <sub>2.5</sub> )
		E_ORGC	E_ORGC	0.23 PM <sub>10</sub>
E_sulf	0.27 PM <sub>2.5</sub>	E_SO4I	E_SO4I	0.2 (0.27 PM <sub>2.5</sub> )
		E_SO4J	E_SO4J	0.8 (0.27 PM <sub>2.5</sub> )
		E_SO4C	E_SO4C	0.27 PM <sub>10</sub>

### 3.1.3.1. Mozart-4

Dentro de la información oficial del inventario EDGAR-HTAP<sup>2</sup>, se encuentran los porcentajes estimados para la especiación de los NMVOCs en el mecanismo MOZART-4. Partiendo de dichos porcentajes y de las equivalencias propuestas por (Emmons et al., 2010; Zaveri & Peters, 1999), se obtienen Tablas de mapeo aproximadas para CBM-Z y RADM-2. En la Tabla 3 se muestran las especies requeridas por WRF-Chem al utilizar el mecanismo químico MOZART-4, junto con una breve descripción y la fracción (respecto a la unidad) del total de NMVOCs que representa cada especie. Cabe resaltar que las cantidades emitidas de isopreno y mono-terpeno a la atmósfera provienen mayormente de fuentes biogénicas. Por tanto, hasta ahora en las emisiones antropogénicas se les asigna un valor de cero.

A continuación, se presentan los detalles de la especiación implementada para CBM-Z y RADM-2 especificando aquellas especies cuya fracción del total se asigna directamente a partir de las Tablas de equivalencias y los casos en que son necesarias operaciones adicionales, especificando la distribución original en MOZART-4 y en qué grupo fueron reasignadas.

**Tabla 3.** Especies de NMVOCs precisadas por el modelo WRF-Chem para el mecanismo MOZART-4 . (Castro, Fernández, Allende, & Cremades, 2011; Emmons et al., 2010; Koffi et al., 2016)

Especie en WRF-Chem	Masa molar (g/mol)	Descripción	Fracción del total de NMVOCs que representa
E_BIGALK	72.15 (Basado en c5h12)	C5H12 agrupación de alcanos C > 3	0,504
E_BIGENE	56.11 (Basado en c4h8)	C4H8 agrupación de alquenos C > 3	0,049
E_C3H6	42.08	Propeno	0,019
E_C3H8	44.09	Propano	0,055
E_C2H4	28.05	Eteno	0,047
E_C2H5OH	46.07	Etanol	0,035
E_C2H6	30.07	Etano	0,051
E_CH2O	30.03	Formaldehido	0,007
E_CH3CHO	44.05	Acetaldehido	0,014
E_CH3COCH3	58.08	Acetona	0,002
E_CH3OH	32.04	Metanol	0,002
E_MEK	72.11	Metilacetona (butanona)	0,009
E_TOLUENE	92.14	C6H5(CH3) Agrupación de aromáticos	0,205
E_ISOP	68.12	C5H8 Isopreno	0
E_C10H16	136.23	Agrupación de monoterpenos como $\alpha$ -pineno	0
TOTAL			1

### 3.1.3.2. Cbm-z

Las especies: eteno (ETH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), formaldehido (CH<sub>2</sub>O), acetaldehido (CH<sub>3</sub>CHO), isopreno (ISOP) y metanol (CH<sub>3</sub>OH), poseen una equivalencia directa con especies del mecanismo MOZART- 4, por tanto, se les asigna el mismo factor.

<sup>2</sup> <http://iek8wikis.iek.fz-juelich.de/HTAPWiki/WP1.1?action=AttachFile&do=view&target=mechanism+species+mapping+tables>

Para las demás especies, los factores son determinados teniendo en cuenta similaridad en reactividad, peso molecular y analogías entre los mecanismos químicos, siguiendo las operaciones que se presentan a continuación. El resultado final de todos los procedimientos puede observarse en la Tabla 4.

El grupo AONE, reúne los factores correspondientes de acetonas ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) y la metiletilcetona (MEK), que se encontraban separados en MOZART-4. La agrupación de alquenos BIGENE, se distribuye en tres especies asignando el 90% a las olefinas terminales (OLT) e intermedias (OLI) (distribuyendo 50/50 para cada una) y el 10% para el grupo de parafinas (PAR, paraffin carbon). En este último grupo también se tienen en cuenta los factores que en MOZART-4 pertenecen a BIGALK ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$  agrupación de alcanos), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y propeno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). El porcentaje total perteneciente al tolueno (TOLUENE en MOZART-4) pasa a dividirse en partes iguales para dos nuevas especies: tolueno (TOL) y xileno (XYL).

Para ejemplificar las operaciones realizadas se muestra el caso de la composición del grupo de las parafinas (PAR):

$$E_{\text{PAR}_{\text{CBM-z}}} = 0.1 \text{ BIGENE}_{\text{MOZART-4}} + \text{C}_3\text{H}_8_{\text{MOZART-4}} + \text{C}_3\text{H}_6_{\text{MOZART-4}} + \text{BIGALK}_{\text{MOZART-4}} \\ = 0.1 * [0,049] + [0,055] + [0,019] + [0,504] = 0,583$$

**Tabla 4.** Composición de NMVOCs precisada por el modelo WRF-Chem para el mecanismo CBM-Z. Elaboración propia a partir de (Emmons et al., 2010; Zaveri & Peters, 1999)

Especie en WRF-Chem	Masa molar (g/mol)	Descripción	Especie de referencia en la especiación para MOZART-4	Fracción del total de NMVOCs que representa
E_ETH	28.05	Eteno	$\text{C}_2\text{H}_4$	0,047
E_C2H5OH	46.07	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,035
E_C2H6	30.07	Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	0,051
E_HCHO	30.03	Formaldehido	$\text{CH}_2\text{O}$	0,007
E_ALD2	44.05	Acetaldehido	$\text{CH}_3\text{CHO}$	0,014
E_CH3OH	32.04	Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	0,003
E_ISOP	68.12	Isopreno	ISOP	0
E_AONE	58.08	Acetonas y metil etil cetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{MEK}$	0,011
E_PAR	400.00	Hidrocarburos alcanos de formula general $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$ (paraffin carbon)	$0.1 \text{ BIGENE} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{BIGALK}$	0,583
E_OLT	42.08 (basada en el propeno)	Olefinas terminales (doble enlace en un extremo) alquenos	0.5 (0.9 BIGENE)	0,022
E_OLI	56.11 (basada en el buteno)	Olefinas internas (doble enlace en el interior) alquenos	0.5(0.5BIGENE)	0,022
E_TOL	92.14	Tolueno	0.5 TOLUENE	0,102
E_XYL	106.16	Xileno	0.5 TOLUENE	0.102
E_C10H16	68.12 (basada en el isopreno)	Monoterpenos	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ o 2 ISOP	0
TOTAL				1

### 3.1.3.3. Radm-2

En el mecanismo RADM-2, al igual que en la sección 3.1.3.2, existen varias especies para las cuales es posible realizar una asignación directa de los valores porcentuales basada en la información presentada por (Emmons et al., 2010). Estas especies son: alcanos ( $\text{HC}_5$ ), eteno (OL2), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), etano (ETH), formaldehido (HCHO), isopreno (ISO),

acetaldehído y aldehídos superiores (ALD). Al mismo tiempo, para hallar las proporciones correspondientes de los grupos de especies que son contemplados de manera diferente entre MOZART-4 y RADM-2 se aplican procedimientos adicionales descritos a continuación. Los factores finales obtenidos para este mecanismo se presentan en la Tabla 5. Nótese que una variable puede tener el mismo nombre en diferentes mecanismos y aun así no corresponder a la misma especie, como es el caso de ETH que en RADM-2 corresponde a etano y en CBM-Z es eteno.

El porcentaje completo de la categoría BIGENE en MOZART-4 se asigna a las olefinas, distribuyendo 50% en olefinas intermedias (OLI) y 50% en olefinas terminales (OLT). En este último grupo (OLT), se incluye también la cantidad previamente correspondiente al propeno en MOZART-4. El grupo KET, reúne las categorías originalmente separadas: acetonas ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) y metiletilcetonas (MEK). La proporción de tolueno (TOLUENE), al igual que en la sección 3.1.3.2 se divide en partes iguales entre el tolueno (TOL) y xileno (XYL). Finalmente, el propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se unen formando el grupo HC3.

**Tabla 5.** Composición de NMVOCs precisada por el modelo WRF-Chem para el mecanismo RADM-2. Elaboración propia a partir de (Emmons et al., 2010; Stockwell et al., 1990)

Especie en WRF-Chem	Masa molar (g/mol)	Descripción	Especie de referencia en la especiación para MOZART-4	Fración del total de NMVOCs que representa
E_HC5	72.00	Alcanos con tasa de OH constante (298, 1 atm) entre $3.4 \times 10^{-12}$ y $6.8 \times 10^{-12}$	BIGALK	0,504
E_OLT	42.08	Alquenos terminales	0.5 BIGENE + $\text{C}_3\text{H}_6$	0,044
E_OLI	56.11	Alquenos internos	0.5 BIGENE	0,025
E_HC3	44.00	Alcanos con tasa de OH constante entre $2.7 \times 10^{-13}$ y $3.4 \times 10^{-13}$	$\text{C}_3\text{H}_8$ + $\text{CH}_3\text{OH}$	0,057
E_OL2	28.05	Eteno	$\text{C}_2\text{H}_4$	0,047
E_C2H5OH	46.07	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,035
E_ETH	30.07	Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	0,051
E_HCHO	30.00	Formaldehído	$\text{CH}_2\text{O}$	0,007
E_ALD	44.05	Acetaldehído y aldehídos superiores	$\text{CH}_3\text{CHO}$	0,014
E_KET	72.08	Cetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ + MEK	0,011
E_TOL	92.14	Radical peroxy formado a partir del aromático tolueno	0.5 * TOLUENE	0,102
E_XYL	106.16	Radical peroxy formado a partir del aromático xileno	0.5 * TOLUENE	0,102
E_ISO	68.12	Isopreno	ISOP	0
TOTAL				1

### 3.1.4 Factores de especiación para la herramienta *fire\_emis*

Los archivos del inventario de emisiones FINN, se encuentran previamente especiados para MOZART-4, a partir de la información contenida en este inventario y siguiendo varios de los procedimientos/resultados obtenidos en la sección 3.1.3. se desarrollan mapas de especiación para incluir el inventario FINN a través de la herramienta *fire\_emis* adaptándolo a los mecanismos CBM-Z y RADM-2. En la Tabla 6 se presentan las especies requeridas por WRF-Chem para cada mecanismo químico, especificando la variable que le corresponde en el archivo de entrada.

**Tabla 6.** Especiación para el mecanismo RADM-2 con la herramienta *fire-emis*, partiendo del inventario

especiado según MOZART-4. Elaboración propia.

Especie de entrada para WRF-Chem	Especie del inventario FINN usada por RADM-2	Especie del inventario FINN usada por CBMZ	Especie del inventario FINN usada por MOZART-4
ebu_in_co	CO	CO	CO
ebu_in_no	NO	NO	NO
ebu_in_no2	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
ebu_in_co2	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
ebu_in_so2	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
ebu_in_nh3	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
ebu_in_oc	OC	OC	OC
ebu_in_bc	BC	BC	BC
ebu_in_pm25	PM <sub>25</sub>	PM <sub>25</sub>	PM <sub>25</sub>
ebu_in_pm10	PM <sub>10</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>10</sub>
ebu_in_eth / - / ebu_in_c2h6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
- / - / ebu_in_c3h8	-	-	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
ebu_in_hc3 / - / -	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>3</sub> OH	-	-
- / ebu_in_ch3oh / ebu_in_ch3oh	-	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
- / - / ebu_in_bigene	-	-	BIGENE
ebu_in_hc5 / - / ebu_in_bigalk	BIGALK	-	BIGALK
- / ebu_in_par / -	-	0.1 BIGENE + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + BIGALK	-
ebu_in_olt / ebu_in_olt / -	0.5 BIGENE + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.5 (0.9 BIGENE)	-
ebu_in_oli / ebu_in_oli / -	0.5 BIGENE	0.5 (0.9 BIGENE)	-
- / - / ebu_in_c3h6	-	-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
ebu_in_iso / ebu_in_isop / ebu_in_isop	ISOP	ISOP	ISOP
ebu_in_tol / ebu_in_tol / ebu_in_toluene	0.5 * TOLUENE	0.5 TOLUENE	TOLUENE
ebu_in_xyl / ebu_in_xyl / -	0.5 * TOLUENE	0.5 TOLUENE	-
ebu_in_csl / ebu_in_cres / ebu_in_cres	CRESOL	CRESOL	CRESOL
ebu_in_hcho / ebu_in_hcho / ebu_in_ch2o	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O
ebu_in_ald / ebu_in_ald2 / -	CH <sub>3</sub> CHO + GLYALD	CH <sub>3</sub> CHO + GLYALD	-
- / - / ebu_in_ch3cho	-	-	CH <sub>3</sub> CHO
- / - / ebu_in_glyald	-	-	GLYALD
ebu_in_ket / - / -	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + MEK	-	-
- / - / ebu_in_ch3coch3	-	-	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
- / - / ebu_in_mek	-	-	MEK
- / ebu_in_aone / -	-	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + MEK + HYAC	-
- / ebu_in_isopr / -	-	MACR + MVK	-
ebu_in_macr / - / ebu_in_macr	MACR	-	MACR
- / - / ebu_in_acetol	-	-	HYAC
- / - / ebu_in_mvck	-	-	MVK
ebu_in_c2h5oh	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
ebu_in_ora1 / - / -	HCOOH	-	-
ebu_in_ora2 / ebu_in_rcoo / ebu_in_ch3cooh	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH
- / - / ebu_in_c2h4	-	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
- / - / ebu_in_open	-	-	BIGALD
- / - / ebu_in_c10h16	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
- / - / ebu_in_mgly	-	-	CH <sub>3</sub> COCHO
- / - / ebu_in_gly	-	-	CH <sub>3</sub> COCHO

### 3.2. Cuantificación de la especiación

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.1 se generaron los archivos de entrada para el modelo WRF-Chem con la herramienta *anthro\_emis* para los mecanismos químicos RADM-2, MOZART-4 y CBMZ. En la Figura 1 se muestran las emisiones totales anuales obtenidos para argentina como referencia.

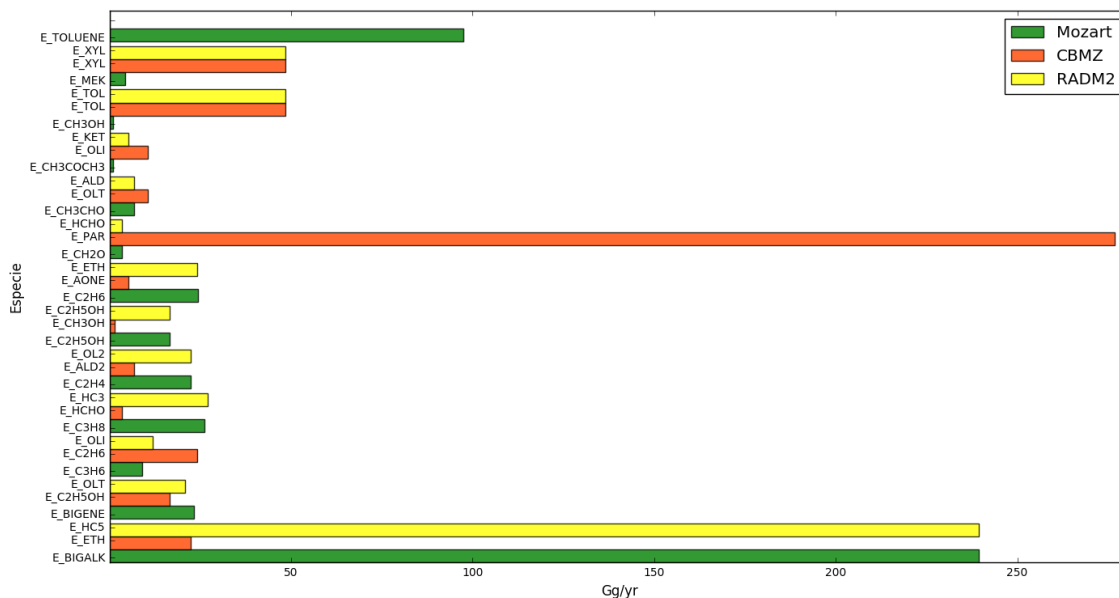


Figura 1. Emisiones totales de NMVOCs especiados según los tres mecanismos propuestos, para el territorio argentino.

## 4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

- Se observa una clara diferencia en la composición de NMVOCs entre los diferentes mecanismos. Por lo tanto, queda justificada la necesidad de una metodología de especiación que tenga en cuenta las características propias de cada mecanismo químico.
- En los mecanismos MOZART-4 y RADM-2 el grupo de los alcanos posee las emisiones predominantes, mientras que en CBM-Z es el grupo de las parafinas que presenta mayores valores, pues además de contener a los alcanos, contiene un porcentaje de alquenos y otras especies.
- Los valores de tolueno y xileno en CBM-Z y RADM-2 son iguales y puede verse que en las emisiones de MOZART-4 se obtiene el doble de tolueno que en los otros dos mecanismos ya que tienen incorporadas las emisiones de xileno.
- Aunque cada inventario de emisiones puede tener una composición diferente de aerosoles y gases, este trabajo representa una aproximación general a la distribución de especies de acuerdo con algunos de los mecanismos más utilizados por el modelo WRF-Chem, permitiendo la utilización de variados inventarios de emisiones de alta resolución que ayuden a mejorar los resultados finales de las simulaciones.
- Aun cuando se ofrece una metodología estándar para la especiación de gases y aerosoles, la composición de los mismos puede variar dependiendo de las tecnologías, y desarrollo regional. Es bueno complementar o ajustar la distribución

que se presenta en este trabajo de acuerdo a la información que se encuentre disponible sobre el área de estudio.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Carslaw, D. C. (2010). Evidence of an increasing NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions ratio from road traffic emissions, 39(2), 4793–4802. Web: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.023>
- Castro, F., Fernandez, R., Allende, D., & Cremades, P. (2011). Especiación Química de Emisiones para su Inclusión en WRF/Chem. *Contaminación Atmosférica E Hídrica En Argentina*, 279–288.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J. F., Pfister, G. G., Fillmore, D., ... Kloster, S. (2010). Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geoscientific Model Development*, 3(1), 43–67. Web: <https://doi.org/10.5194/gmd-3-43-2010>
- Grell, G. A., Peckhama, S. E., Schmitzc, R., McKeenb, S. A., Frostb, G., Skamarockd, W. C., & Eder, B. (2005). Fully coupled “online” chemistry within the WRF model, 39, 6957–6975. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Koffi, B., Dentener, F., Janssens-Maenhout, G., Guizzardi, D., Crippa, M., Diehl, T., ... European Commission. Joint Research Centre. (2016). *Hemispheric Transport of Air Pollution (HTAP) specification of the HTAP2 experiments: ensuring harmonized modelling*. Web: <https://doi.org/10.2788/725244>
- McFiggans, G., Archer-Nicholls, S., Allan, J., Hodnebrog, Ø., Utembe, S., Zaveri, R. A., ... Denier van der Gon, H. (2014). Gaseous chemistry and aerosol mechanism developments for version 3.5.1 of the online regional model, WRF-Chem. *Geoscientific Model Development*, 7(6), 2557–2579. Web: <https://doi.org/10.5194/gmd-7-2557-2014>
- Peterson, M. R., Rickman, E. E., & Homolya, J. B. (n.d.). *Data Analysis and Validation Support for PM<sub>2.5</sub> Chemical Speciation Networks- #82. U.S. EPA - report*.
- Puliafito, S. E., Allende, D. G., Castesana, P. S., & Ruggeri, M. F. (2017). High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with edgar global emission database. *Helion*, (November). Web: <https://doi.org/10.1016/j.helion.2017.e00489>
- Schiavone, J. F., Fernandez, R., Lopez, A. I., Santos, R., & Puliafito, E. (2017). Desarrollo de una herramienta de redimensionamiento espacial y temporal de emisiones naturales y antropogénicas. *PROIMCA - PRODECA*, 1–10.
- Stockwell, W. R., Middleton, P., & Chang, J. S. (1990). The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling, 95.
- Tuccella, P., Curci, G., Visconti, G., Bessagnet, B., Menut, L., & Park, R. J. (2012). Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study, 117, 1–15. Web: <https://doi.org/10.1029/2011JD016302>
- Wiedinmyer, C., Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Emmons, L. K., Al-Saadi, J. A., Orlando, J. J., & Soja, A. J. (2011). The Fire INventory from NCAR (FINN): a high-resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geoscientific Model Development*, (x), 625–641. Web: <https://doi.org/10.5194/gmd-4-625-2011>
- Zaveri, R. A., & Peters, L. K. (1999). A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D23), 30387–30415. Web: <https://doi.org/10.1029/1999JD900876>

**DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y PATRONES DE POPS EN LA ATMÓSFERA DEL GRAN MENDOZA UTILIZANDO EL SISTEMA DE MODELADO WRF/CALMET/ CALPUFF**

**M.F. Ruggeri<sup>1,2</sup>, N.B. Lana<sup>1,4</sup>, S.E. Puliafito<sup>2,3</sup>, J.C. Altamirano<sup>1,4\*</sup>**

1: Laboratorio de Química Ambiental, Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IANIGLA, CCT-CONICET), P.O. Box 131 Mendoza 5500, Argentina.

2: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza, Rodriguez 273, Mendoza, Argentina.

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

4: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.

**Resumen.** *El monitoreo global de contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés) en la atmósfera ha permitido conocer sus niveles y distribución en todo el mundo. Sin embargo, existen vacíos en el conocimiento de su comportamiento a nivel local. Este es el caso del área del Gran Mendoza, un área urbana de tamaño mediano ubicada en el centro oeste de Argentina. En este trabajo, se utilizó el sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF para estimar los niveles en el aire de cuatro familias de POPs (PCBs, PBDEs, DDT y HCB) en el área de estudio. El modelo se validó utilizando concentraciones atmosféricas medidas en once sitios durante 2011. Considerando ambos conjuntos de datos, concentraciones medidas y simuladas, se calcularon cinco métricas de rendimiento estadístico para cada familia de POP [error de sesgo medio (MBE), sesgo fraccional (FB), Error medio cuadrático normalizado (NMSE), Factor de dos (Fa2) y Coeficiente de correlación de Pearson (r)]. Los resultados mostraron una buena concordancia entre los datos modelados y medidos, mostrando que el sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF predice las concentraciones de POPs en el aire con una precisión razonable a escala local. Además, el patrón espacial obtenido en las simulaciones mostró que, tanto los niveles más bajos como los más altos pronosticados por el modelo, ocurrieron en áreas donde no se tomaron muestras, lo que sugiere que el gradiente real en las concentraciones de aire de los POPs sería mucho mayor que el reflejado por los datos medidos. Este trabajo destaca la utilidad de la implementación de un modelo de dispersión atmosférica, no solo en el estudio de la calidad del aire y los niveles de exposición, sino también como una herramienta para el diseño adecuado de las redes de monitoreo, teniendo en cuenta el tiempo y el costo que requieren las campañas de muestreo, y las conclusiones que se pretenden desprender del análisis de los datos obtenidos.*

**Palabras clave:** POPs, modelo de dispersión atmosférica, CALPUFF, Gran Mendoza.



## 1. INTRODUCCIÓN

El término “Compuestos Orgánicos Persistentes” (POPs por sus siglas en inglés “Permanent Organic Pollutants”) se refiere a un grupo heterogéneo de sustancias, pero con características comunes: origen antrópico, semivolatilidad, bioacumulación, toxicidad, propensión al traslado por grandes distancias y gran persistencia en el ambiente (Jones and de Voogt, 1999). Estos compuestos han sido medidos en todos los ambientes, incluso en aquellas áreas en donde no son utilizados o directamente emitidos (Finizio et al., 2006; Guzzella et al., 2011; Vecchiato et al., 2015). En este sentido, la atmósfera constituye una matriz ideal para el transporte de contaminantes desde sectores altamente industrializados y urbanizados hacia ecosistemas alejados de las fuentes de polución. En el caso de los POPs, este transporte puede llegar no solo a escala regional, sino incluso hemisférica o global (Hansen et al., 2004; Van Jaarsveld et al., 1997).

A nivel internacional, se han realizado esfuerzos para reducir los niveles y las emisiones de POPs en el ambiente, incluido el Convenio de Estocolmo, un tratado internacional firmado en 2001 y que entró en vigor en 2004. El Convenio considera una amplia gama de sustancias como plaguicidas organoclorados; productos químicos industriales; y subproductos no intencionales, principalmente derivados de actividades de combustión (UNEP, 2009).

Al igual que otros países latinoamericanos, Argentina se adhirió a la Convención en 2005 (SAyDS, 2005). Con el objetivo de cumplir este compromiso asumido, en el país se han llevado a cabo algunas acciones, incluso desde antes de esa fecha. La legislación se ha actualizado gradualmente en este sentido, con el fin de prohibir la fabricación, importación y uso de este tipo de sustancias, principalmente pesticidas organoclorados (OCP) (SAGyP, 1990) y bifenilos policlorados (PCBs) (SAyDS, 2002). Del mismo modo, todavía hay algunos POPs que no han sido regulados, como los éteres bifenilos polibromados (PBDEs), utilizados principalmente como retardantes de llama (FR), que aún no están restringidos en el país. Más allá de estos esfuerzos regulatorios, existen ciertas actividades antrópicas que no están reguladas y emiten POPs al medio ambiente. En el caso de los OCP, algunos pesticidas de uso actual incluyen dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) y hexaclorobenceno (HCB) en sus formulaciones, ya sea como precursores (es decir, dicofol) o como una parte minoritaria de los ingredientes activos (es decir, PCNB y clorotalonil) (Allende et al., 2016). Con respecto a los PCBs, se utilizaron ampliamente en transformadores eléctricos hasta que se prohibieron por completo en 2010. Sin embargo, la eliminación o limpieza de estos equipos ha sido gradual, lo que lleva a la presencia de fuentes puntuales. Además, hay algunas actividades urbanas e industriales asociadas con la liberación de POPs en la atmósfera. Las emisiones no intencionales causadas por eventos de quema a cielo abierto o la incineración de productos que contienen compuestos clorados o bromados constituyen una fuente atmosférica significativa de PCBs, HCB y PBDEs, así como también dioxinas (Allende et al., 2016; Silva-Barni et al., 2018). Asimismo, la adición de FR a los polímeros de bienes de consumo representa una fuente reconocida de emisión de PBDEs a la atmósfera (Allende et al., 2016).

Además de la actualización de la legislación, en Argentina se han realizado algunos estudios dirigidos a generar datos sobre los niveles ambientales y las liberaciones de POPs. Sin embargo, estos estudios son escasos y todavía existen algunas lagunas al

respecto (Allende et al., 2016; Tombesi et al., 2014), con información limitada sobre las concentraciones atmosféricas de POPs en Argentina. Trabajos anteriores han determinado niveles de OCP y PCBs en el aire (Silva-Barni et al., 2018; Tombesi et al., 2014), con menos reportes sobre las concentraciones de PBDEs y HCB (Poza et al., 2009). Estos estudios, como muchos otros en todo el mundo, (Guida et al., 2018; Harner et al., 2006), utilizaron muestreadores pasivos con discos de espuma de poliuretano (PUF) para muestrear y determinar las concentraciones atmosféricas de POPs. Estos muestreadores se caracterizan por su alta tasa de retención, bajo costo y manejo sencillo (Melymuk et al., 2011).

Sin embargo, estos muestreadores poseen una desventaja, ya que las concentraciones de este tipo de sustancias en el ambiente son generalmente bajas, por lo que se necesitan grandes cantidades de muestras para cuantificarlas. Como resultado, se obtienen mediciones de baja resolución tanto espacial como temporal (Hansen et al., 2004). En este contexto, el uso de modelos de dispersión basado en emisiones se presenta como una opción para obtener un panorama geoespacial de mayor cobertura. Además, estos modelos permiten establecer una relación entre las actividades antrópicas que producen las emisiones y los niveles de los contaminantes en el ambiente, como así también la posibilidad de predecir niveles esperados en asociación con distintos escenarios (Van Jaarsveld et al., 1997).

Otra característica del uso de modelos atmosféricos es la posibilidad de proporcionar información adicional sobre los procesos específicos de destino y transporte que regulan la liberación y distribución de contaminantes. Un caso de estudio bien diseñado en combinación con modelos de dispersión avanzados puede generar nuevos conocimientos en cuanto al destino e impacto de productos químicos liberados de diversas fuentes. Las técnicas de modelado, al ser comparadas con mediciones pueden proporcionar un mayor conocimiento de los inventarios de emisiones, mediante la identificación de lugares influenciados por fuentes indocumentadas.

En base a lo antes señalado, el presente trabajo presenta el modelado de dispersión atmosférica de cuatro POPs seleccionados para el año 2011 en el área del Gran Mendoza, una ciudad de tamaño mediano en el centro-oeste de Argentina, caracterizada por la combinación de un núcleo urbano con una alta densidad de población (aproximadamente 1 millón de habitantes en 2010) con periferias rurales de actividad agrícola intensiva en las estribaciones de la Cordillera de los Andes. Las sustancias modeladas fueron PCBs, PBDEs, HCB y DDT. El modelo seleccionado fue el sistema WRF/CALMET/CALPUFF, con el cual se simuló las fuentes de emisión descritas por los autores con anterioridad para el área de estudio (Allende et al., 2016). Para la validación del modelo, se realizaron mediciones de POPs en la atmósfera del área de estudio utilizando muestreadores pasivos, que fueron utilizadas para calcular indicadores estadísticos de desempeño del modelo.

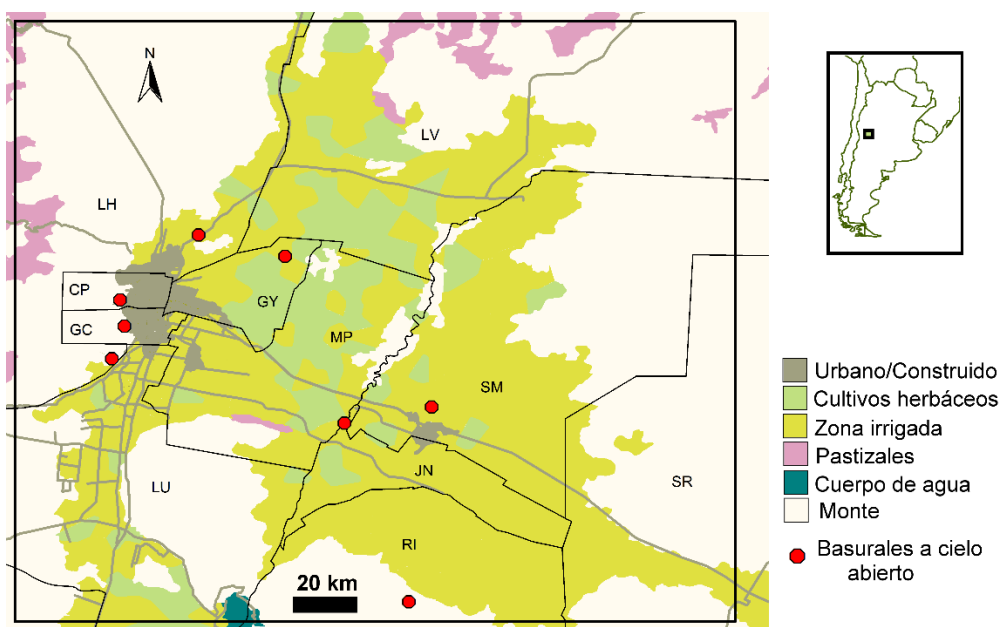
## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Área de estudio**

El Gran Mendoza (Figura 1) es la zona urbana más importante en el oeste de Argentina y la cuarta en población del país (aproximadamente 1 millón de habitantes en el último censo de 2010). Se ubica en el centro-oeste del país, en una región montañosa, en la ladera este de los Andes. El área urbanizada, de aproximadamente 16700 km<sup>2</sup>, se

extiende de manera irregular hacia el noreste, este y sur, ya que la Cordillera de los Andes impide el crecimiento de la ciudad hacia el oeste. El área circundante es un oasis fluvial productivo y la región vitivinícola más importante del país, concentrando casi dos tercios de la producción de vino del país, aunque también hay otros cultivos de importancia regional. Los principales complejos industriales se concentran en dos áreas en la periferia de la ciudad hacia el suroeste y el extremo norte, mientras que la producción agrícola y alimentaria se ubica principalmente en los lados sur y este. Algunas industrias medianas y pequeñas se encuentran dispersas en pequeños distritos industriales cerca del centro urbano. El conurbano posee varios sitios activos de eliminación de residuos sólidos urbanos (RSU), situados en la periferia o integrados en áreas suburbanas (Figura 1) (Allende et al., 2016).

Desde el punto de vista climático, el Gran Mendoza se encuentra en una región semiárida, con baja humedad relativa (<50%) y tasas de precipitación muy bajas ( $\sim 230 \text{ mm.año}^{-1}$ ), con lluvias principalmente durante los meses de verano austral. La cercanía de las montañas de los Andes tiene una fuerte influencia en la meteorología local y la calidad del aire, caracterizada por una variación día-noche debido a una circulación típica de valle-montaña (Pulíafito et al., 2015).



**Figura 1.** Área de estudio, con detalle de uso de suelo y ubicación de basurales a cielo abierto, donde se producen las emisiones de POPs a la atmósfera más significativas.

## 2.2 Muestreo y análisis

Los compuestos objetivo en este estudio fueron: 36 congéneres de PCBs (IUPAC n°: 18, 28, 31, 44, 47, 49, 52, 66, 74, 87, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 132, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 170, 171, 174, 177, 180, 183, 187, 194, 195, 199, 206, 209); 8 congéneres de PBDEs (n: 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209), DDT y HCB.

Si bien la determinación y cuantificación de PCBs y PBDEs se llevaron a cabo diferenciando por congener, el informe de los resultados, así como el modelado de la dispersión se realizaron en forma de sumatoria.

### 2.2.1 Muestreo

Para obtener las concentraciones de POPs en el aire de la suma de estudio, se utilizaron muestreadores pasivos con discos de espuma de poliuretano (Tisch Environmental, EE. UU) (Chaemfa et al., 2009). El período de exposición fue el comprendido entre diciembre de 2010 y abril de 2011 (verano austral) en 11 sitios en el área de estudio.

Antes de su colocación en los sitios seleccionados, los discos de los muestreadores fueron lavados mediante extracción Soxhlet con acetona y hexano (Merck, Alemania). En cada sitio, los discos se desplegaron aproximadamente 5 m sobre el suelo, dentro de una cámara de acero inoxidable enjuagada con solvente (Melymuk et al., 2011), para evitar contaminación o daños por luz solar, precipitaciones, vientos, etc. Se recolectaron blancos de campo (n = 4) siguiendo los mismos pasos que para las muestras de aire, pero sin colocación.

### 2.2.2 Análisis químicos de las muestras

Los discos de muestreo fueron adicionados con una cantidad conocida de estándares internos. Posteriormente, los analitos de interés fueron extraídos mediante Soxhlet con mezcla de hexano: acetona (3:1, v/v). El extracto obtenido se purificó en una columna de extracción en fase sólida con sílice acidificada (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 44% p/p; Merck, Alemania) y sulfato de sodio anhidro (Merck, Alemania). Los analitos se eluyeron con hexano y diclorometano. El extracto limpio se evaporó a sequedad incipiente bajo una corriente suave de N<sub>2</sub> y finalmente se reconstituyó en isooctano.

La detección y cuantificación de los analitos se llevó a cabo mediante GC-MS/ECNI utilizando un equipo Agilent 6890 GC (Palo Alto, CA, EE. UU) acoplado a un detector de masas Agilent 5973 MS con una fuente de ionización negativa por captura de electrones (ECNI).

La conversión de la cantidad de POPs acumulada en la muestra a una concentración en el aire implicó la derivación de volúmenes efectivos de muestra de aire. Se puede asumir una captación lineal durante todo el período de muestreo debido a la baja volatilidad de las sustancias involucradas (Harner et al., 2006; Melymuk et al., 2011). Por lo tanto, el volumen de aire equivalente se calculó como el producto de la tasa de muestreo de aire lineal del muestreador de disco PUF ( $\sim 3 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$ ) y el tiempo de exposición (número de días en cada punto de muestreo). Esto resultó en un volumen efectivo de muestra de aire de  $\sim 270 \text{ m}^3$ .

### 2.3 Sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF

El transporte atmosférico de los POPs emitidos se modeló en el dominio de interés utilizando el modelo CALMET/CALPUFF (Scire et al., 2000). El objetivo de la implementación de este modelo fue generar la distribución espacial de los niveles atmosféricos de los compuestos estudiados y contrastar esta información con los valores de las concentraciones medidas en el aire. Mediante dicha comparación se pudo evaluar la capacidad del modelo para reproducir la situación real de los contaminantes. El sistema de modelado está conformado por un modelo de diagnóstico meteorológico en tres dimensiones denominado CALMET y un modelo de transporte, dispersión, deposición y transformación química llamado CALPUFF.

CALMET es un modelo meteorológico que produce campos de vientos y temperaturas horarios en un dominio de modelado grillado en tres dimensiones, necesario para correr CALPUFF.

CALPUFF es un modelo de dispersión por soplos o “puffs”, multicapa, de estado no estacionario y multicomponente, que puede simular los efectos de las condiciones meteorológicas en el transporte, transformación y remoción de contaminantes. CALPUFF realiza sus cálculos tomando en cuenta la geografía del terreno, así como el tipo de uso de suelo sobre el cual se hace la modelación.

El dominio de modelado se organizó en una grilla horizontal de 90 x 90 km<sup>2</sup>, con 8100 celdas de 1 km x 1 km de resolución. Debido a la alta demanda computacional de los componentes del modelo, se eligió 1 mes para realizar las simulaciones (enero de 2011). Esto resulta adecuado para proporcionar una comprensión de la distribución general de POPs a lo largo de todo el período (diciembre de 2010/abril de 2011), teniendo en cuenta que los meses de la campaña de muestreo pertenecían a la misma temporada, por lo que los POP deberían tener el mismo comportamiento durante todo el período.

Para su funcionamiento, el modelo requirió las siguientes entradas:

Topografía, y uso y cobertura del suelo: las características del terreno se incorporaron utilizando los datos de Shuttle Radar Topography Mission (SRTM), disponibles en una resolución de 1 segundo de arco (aprox. 30 m) (U.S. Geological Survey, 2017). Los mapas de vegetación del Proyecto Global Land Cover 2000 (GLD 2000) para América del Sur, y los datos generados por el Departamento de Geografía de la Universidad de Maryland (UMD Global Land Cover) se utilizaron para incluir las características de uso y la cobertura del suelo (Hansen et al., 1998).

Emisiones: los compuestos modelados fueron DDT, HCB,  $\Sigma$ PCBs y  $\Sigma$ PBDEs. Se examinaron las fuentes de emisión dentro del área de interés y, a partir de esto, se preparó inventario de emisiones propio de las especies modeladas. Los detalles pueden consultarse en Allende et al. (2016). Dado que los contaminantes seleccionados no forman parte de la biblioteca CALPUFF predeterminada, se incluyeron considerando las dos formas en que se emiten: gas y partículas. Las partículas se modelaron como material particulado (PM) de tres diámetros aerodinámicos diferentes: PM<sub>10</sub>; PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Para cada fuente emisora se determinó una partición característica gas/partícula (Chen et al., 2006; Degrendele et al., 2015; Mandalakis et al., 2002; Simcik et al., 1998) y una distribución de tamaño para la fracción particulada (U.S Environmental Protection Agency, 1995). Las fuentes fueron modeladas, según sus características, como fuentes de área o fuentes puntuales.

Datos meteorológicos: El módulo CALMET requiere campos meteorológicos en superficie y altura como entradas. Sin embargo, solo hay una estación meteorológica disponible en el área de estudio. Los perfiles de temperatura y viento (radiosondas) no son medidos continuamente. Por lo tanto, para desarrollar la resolución espacial y temporal requerida, se usó el modelo de investigación y pronóstico del clima “Weather Research and Forecast” (WRF) (Skamarock et al., 2008) para obtener campos 3D que cubren el dominio y el período de modelado. Para este propósito, los valores de los parámetros meteorológicos por hora requeridos en cada celda fueron obtenidos con WRF. Este modelo ya ha sido utilizado y validado previamente por los autores en el área de estudio (Puliafito et al., 2015).

#### **2.4 Validación del modelo de dispersión implementado: Análisis estadístico de desempeño**

Para evaluar la habilidad del sistema de modelado para reproducir las concentraciones observadas, se calcularon cinco métricas de rendimiento estadístico para cada uno de los cuatro compuestos analizados: sesgo de error medio (MBE), sesgo fraccional (FB),

error cuadrático medio normalizado (NMSE) , Factor de dos (Fa2) y coeficiente de correlación de Pearson (r) (Kumar et al., 2006). Estas métricas permitieron evaluar el tamaño de las diferencias y el grado de correlación entre los valores pronosticados y observados.

Adicionalmente, la Figura 2 (izquierda) presenta gráficos de dispersión donde se muestra la dispersión sobre la línea 1: 1 ( $y=x$ ) con las concentraciones simuladas (eje y) versus las observadas en el aire (eje x) (Ghannam and El-Fadel, 2013).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. Concentraciones atmosféricas medidas de POPs

Los cuatro POPs (a saber, DDT, HCB,  $\Sigma$ PCB y  $\Sigma$ PBDE) se midieron en muestras de aire en concentraciones por encima de los límites de cuantificación (LOQ), y sus niveles atmosféricos medios ( $C_m$ , concentraciones medidas) en cada punto de muestreo se indican en la Tabla 1.

Los valores medidos de DDT y  $\Sigma$ PBDEs en el aire del área de estudio presentaron ordenes de magnitud comparables con otros estudios realizados en Latinoamérica (Pozo et al., 2016, 2009; Silva-Barni et al., 2018; Tombesi et al., 2014). Sin embargo, los niveles hallados de HCB (Guida et al., 2018; Ornellas Meire et al., 2016) y  $\Sigma$ PCBs (Pozo et al., 2016; Tombesi et al., 2014) se mostraron más bajos que otros reportados en el continente.

**Tabla 1.** Concentraciones medidas ( $C_m$ ) y simuladas ( $C_s$ ) ( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para DDT, HCB,  $\Sigma$ PCBs y  $\Sigma$ PBDEs en los puntos de muestreo.

Clasificación	Punto de muestreo	Ubicación	DDT		HCB		$\Sigma$ PCBs		$\Sigma$ PBDEs	
			$C_m$	$C_s$	$C_m$	$C_s$	$C_m$	$C_s$	$C_m$	$C_s$
RURAL	R1	-32.88° -68.92°	8.1	4.3	6.9	5.4	2.0	1.0	0.5	0.4
	R2	-32.87° -68.73°	10.9	12.6	5.9	6.3	1.8	2.5	0.7	2.3
	R3	-33.09° -68.75°	8.9	2.4	6.4	5.3	0.5	0.4	1.4	0.5
	R4	-33,19° -68.93°	83.2	25.1	4.7	5.2	2.2	0.4	0.7	0.2
SUBURBANO	S1	-32.90° -68.87°	11.5	9.3	9.7	10.7	4.0	2.0	0.8	3.1
	S2	-32.96° -68.79°	15.0	11.7	8.8	5.9	1.6	1.7	1.7	1.6
	S3	-33.04° -68.88°	12.5	10.9	7.1	6.5	1.5	2.9	0.7	0.6
URBANO	U1	-32.92° -68.85°	19.1	9.8	5.7	5.0	5.7	4.5	8.7	4.6
	U2	-32.89° -68.80°	23.8	14.2	7.9	6.8	6.1	3.2	1.8	3.8
	U3	-32.92° -68.82°	16.0	15.4	5.9	5.4	5.6	3.3	10.1	4.5
INDUSTRIAL	I1	-32.94° -68.75°	12.3	13.6	8.9	9.2	2.3	1.3	2.8	2.0
Media			20.1	11.7	7.1	6.5	3.0	2.1	2.7	2.2
Mediana			12.5	11.7	6.9	5.9	2.2	2.0	1.4	2.0
Desviación estándar			21.4	6.0	1.6	1.8	2.0	1.3	3.4	1.7

### 3.2 Validación del sistema de modelado

Para evaluar el desempeño del sistema de modelado, las concentraciones atmosféricas de POPs obtenidas en las simulaciones se compararon estadísticamente con los datos de observación. La Tabla 1 muestra los valores de concentraciones atmosféricas de DDT, HCB,  $\Sigma$ PCB y  $\Sigma$ PBDE ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) obtenidos a través de la implementación del modelo, en las ubicaciones de muestreo (Cs, concentraciones simuladas). La concentración medida de DDT en el aire en el sitio de muestreo R4 resultó en un valor atípico y no se consideró en los cálculos.

La Tabla 2 muestra las métricas de rendimiento utilizadas para comparar las predicciones del modelo CALPUFF con las concentraciones medidas para DDT, HCB,  $\Sigma$ PCB y  $\Sigma$ PBDE, siguiendo el método recomendado por Kumar (2006) para la validación de modelos ambientales, apropiado cuando la diferencia típica entre predicciones y observaciones es de aproximadamente un factor de dos (Rood, 2014).

Los resultados generales revelaron un muy buen rendimiento del modelo en la reproducción de mediciones en todas las ubicaciones, y muestran que el sistema de modelado es adecuado para la simulación de los niveles atmosféricos de POPs en el área de estudio. Los valores de las métricas se encontraban dentro del rango propuesto como deseable para los cuatro POPs estudiados, a excepción de NMSE y Fa2 para  $\Sigma$ PBDEs, que dieron como resultado 0.58 y 0.64 respectivamente.

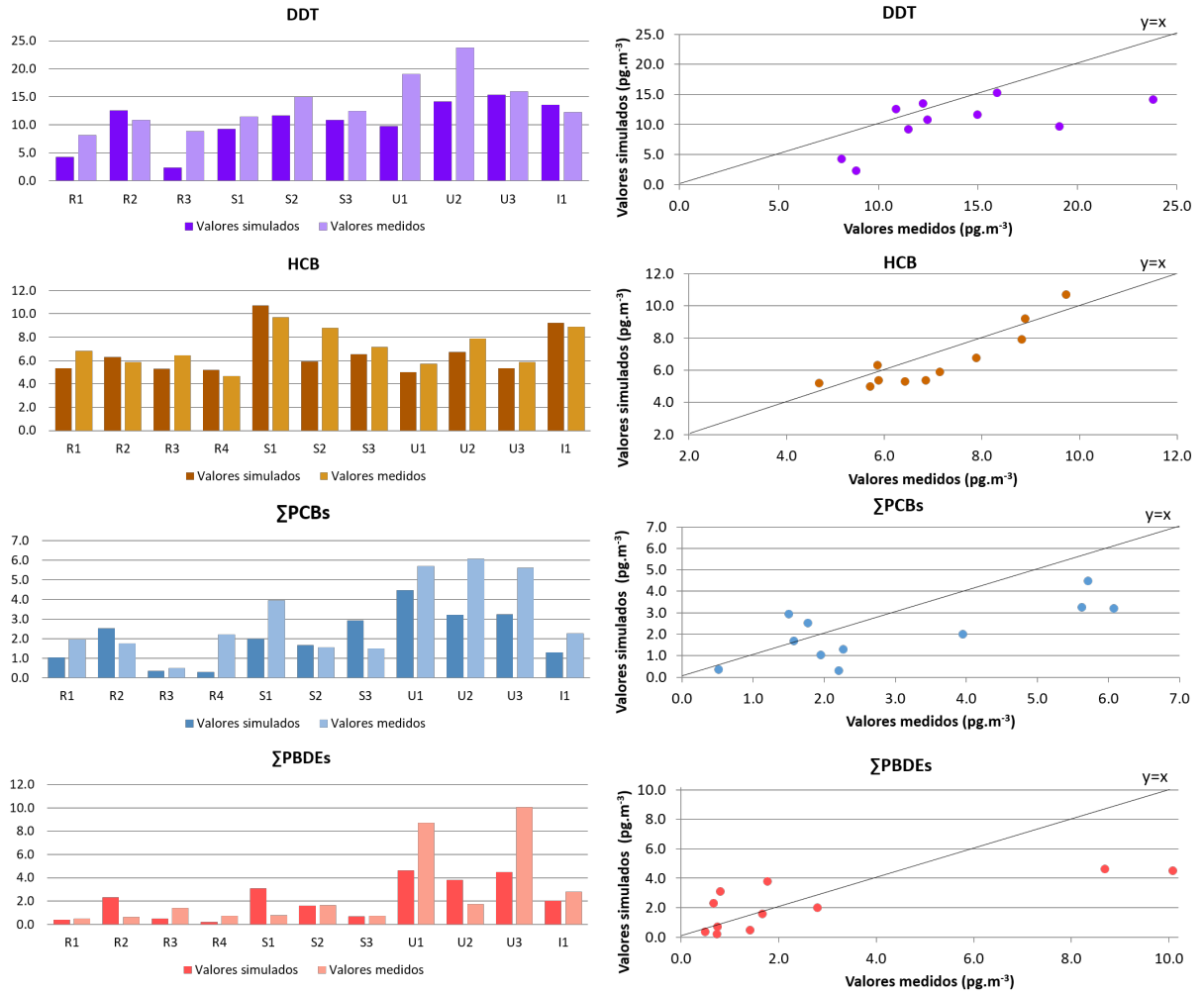
**Tabla 2.** Métricas estadísticas calculadas para evaluar el desempeño del modelo.

Métrica estadística	Valor deseado	DDT	HCB	$\Sigma$ PCBs	$\Sigma$ PBDEs
MBE	No definido	-3.38	-0.44	-0.64	-0.56
FB	$-0.5 \leq \text{FB} \leq +0.5$	0.28	0.1	0.36	0.23
NMSE	$\leq 0.5$	0.17	0.06	0.31	0.58
Fa2	$\geq 0.80$	0.90	1	0.91	0.64
R	$\sim 1$	0.61	0.89	0.74	0.75

### 3.3 Distribución espacial de POPs en el área de estudio

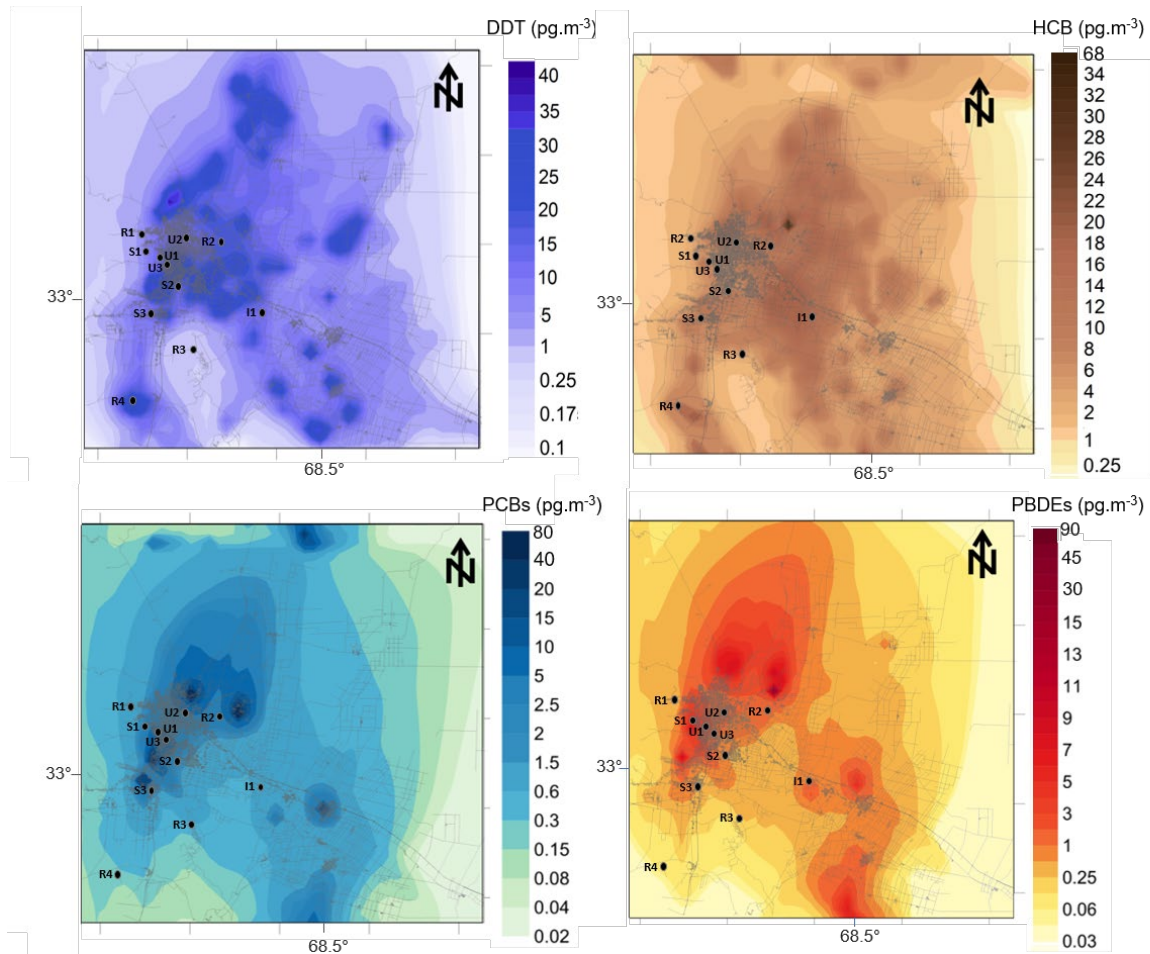
Los mapas de concentración generados por el modelo (Figura 3) mostraron un marcado gradiente horizontal, con las concentraciones más altas ubicadas alrededor de las fuentes de emisión. Las características del terreno, especialmente la presencia de la cordillera hacia el oeste, junto con la dirección predominante del viento produjeron una dispersión de contaminantes hacia el noreste.

Cabe destacar que los niveles más bajos o más altos pronosticados por el modelo ocurrieron en áreas donde no se tomaron muestras, lo que significa que el conjunto de datos medidos, por sí mismos, puede no haber reflejado correctamente el rango de concentraciones en el área de estudio.



**Figura 2.** Izquierda: comparación de los valores medidos y simulados ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en cada punto de muestreo. Derecha: diagramas de dispersión de las concentraciones medidas en el aire de los POPs ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) comparadas con los valores simulados para los puntos de muestreo.





**Figura 3.** Concentraciones atmosféricas de POPs promediadas 1 mes ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) obtenidas con el sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF en el área de estudio

#### 4. CONCLUSIONES

- Las concentraciones de POPs medidas en el área de estudio resultaron moderadas/bajas en comparación con otros estudios realizados en Latinoamérica.
- El análisis estadístico de validación de desempeño del sistema de modelado mostró un acuerdo satisfactorio en el área de estudio. Por lo tanto, dicho sistema podría usarse para predecir las concentraciones de POPs en el aire con una precisión razonable a escala local.
- El patrón espacial obtenido en las simulaciones mostró que los niveles más bajos o más altos pronosticados por el modelo ocurrieron en áreas donde no se tomaron muestras, lo que sugiere que el gradiente real en las concentraciones de aire de los POPs estudiados sería mucho mayor. En este sentido, cabe destacar la utilidad de la implementación de un modelo de dispersión atmosférica, no solo en el estudio de la calidad del aire y los niveles de exposición, sino también como una herramienta para el diseño adecuado de las redes de monitoreo, teniendo en cuenta el tiempo y el costo. que toman las campañas de muestreo, y las conclusiones que se pretenden sacar del análisis de los datos obtenidos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Allende, D., Ruggeri, M.F., Lana, B., Garro, K., Altamirano, J., Puliafito, E. (2016). Inventory of primary emissions of selected persistent organic pollutants to the atmosphere in the area of Great Mendoza. *Emerg. Contam.* 2, 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.12.001>
- Chaemfa, C., Barber, J.L., Kim, K.S., Harner, T., Jones, K.C. (2009). Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmos. Environ.* 43, 3843–3849. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.020>
- Chen, L.G., Mai, B.X., Bi, X.H., Chen, S.J., Wang, X.M., Ran, Y., Luo, X.J., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Zeng, E.Y. (2006). Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1190–1196. <https://doi.org/10.1021/es052123v>
- Degrendele, C., Okonski, K., Melymuk, L., Landlová, L., Kukučka, P., Audy, O., Kohoutek, J., Čupr, P., Klánová, J. (2015). Pesticides in the atmosphere: a comparison of gas-particle partitioning and particle size distribution of legacy and current-use pesticides. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 23651–23681. <https://doi.org/10.5194/acpd-15-23651-2015>
- Finizio, a, Villa, S., Raffaele, F., Vighi, M. (2006). Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.004>
- Ghannam, K., El-Fadel, M. (2013). A framework for emissions source apportionment in industrial areas: MM5/CALPUFF in a near-field application. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 63, 190–204. <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.739982>
- Guida, Y. de S., Meire, R.O., Torres, J.P.M., Malm, O. (2018). Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. *Environ. Pollut.* 242, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.061>
- Guzzella, L., Poma, G., De Paolis, A., Roscioli, C., Viviano, G., 2011. Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal. *Environ. Pollut.* 159, 2552–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.015>
- Hansen, K.M., Christensen, J.H., Brandt, J., Frohn, L.M., Geels, C. (2004). Physics Modelling atmospheric transport of  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane in the Northern Hemisphere with a 3-D dynamical model : DEHM-POP 1125–1137.
- Hansen, M., DeFries, R., Townshend, J.R.G., Sohlberg, R. (1998). UMD Global Land Cover Classification, 1 Kilometer, 1.0e. College Park, Maryland.
- Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A.M., Hung, H., Caine, J., Peters, A. (2006). Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environ. Pollut.* 144, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.053>
- Harnett, B., Hawes, T., Allen, T. (2008). Technical Issues Related to Use of the CALPUFF Modeling System for Near-field Applications. Research Triangle Park.
- Jones, K.C., de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.* 100, 209–221. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00098-6](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6)
- Kumar, A., Dixit, S., Varadarajan, C., Vijayan, A., Masuraha, A. (2006). Evaluation of the AERMOD dispersion model as a function of atmospheric stability for an urban area. *Environ. Prog.* 25, 141–151. <https://doi.org/10.1002/ep.10129>

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmos. Environ.* 36, 4023–4035. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00362-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00362-X)

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. a., Diamond, M.L. (2011). Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmos. Environ.* 45, 1867–1875. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.011>

Ornellas Meire, R., Khairy, M., Targino, A.C., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R., 2016. Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). *Chemosphere* 144, 2175–2182. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.133>

Pozo, K., Harner, T., Lee, S.C., Wania, F., Muir, D.C.G., Jones, K.C., 2009. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS Study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 796–803. <https://doi.org/10.1021/es802106a>

Pozo, K., Oyola, G., Estellano, V.H., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., Kukucka, P., Audi, O., Klánová, J., Metzдорff, A., Focardi, S., 2016. Organic Pollutants ( POPs ) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.054>

Puliafito, S.E., Allende, D.G., Mulena, C.G., Cremades, P., Lakkis, S.G., 2015. Evaluation of the WRF Model Configuration for Zonda Wind Events in a Complex Terrain. *Atmos. Res.* 166, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.06.011>

Rood, A.S., 2014. Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the Winter Validation Tracer Study dataset. *Atmos. Environ.* 89, 707–720. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.054>

SAGyP, 1990. Decreto 2121/90: Prohibición de importación, fabricación, fraccionamiento, comercialización y uso de productos de aplicación agrícola formulados a base de determinados principios activos.

SAyDS, 2005. Ley 26.011: Aprobación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

SAyDS, 2002. Ley 25.670: PCBs: Presupuestos para su gestión y eliminación.

Scire, J.S., Robe, F.R., Fernau, M.E., Yamartino, R.J., 2000. A User's Guide for the CALMET Meteorological Model.

Silva-Barni, M.F., Gonzalez, M., Wania, F., Lei, Y.D., Miglioranza, K.S.B., 2018. Spatial and temporal distribution of pesticides and PCBs in the atmosphere using XAD-resin based passive samplers: A case study in the Quequén Grande River watershed, Argentina. *Atmos. Pollut. Res.* 9, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.09.008>

Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J., 1998. Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* 32, 251–257. <https://doi.org/10.1021/es970557n>

Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Gill, D.O., Barker, D.M., Wang, W., Powers, J.G., 2008. A Description of the Advanced Research WRF Version 3. Mesoscale Microscale Meteorol. Div. Natl. Cent. Atmos. Res.

Tombesi, N., Pozo, K., Harner, T., 2014. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the Province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers. *Atmos. Pollut. Res.* 5, 170–178. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.021>

U.S. Geological Survey, 2017. Earth Explorer [WWW Document].  
<https://earthexplorer.usgs.gov/>

U.S. Environmental Protection Agency, 1995. Appendix B.2 Generalized Particle Size Distributions. *Compil. Air Pollut. Emiss. Factors, Vol. I Station. Point Area Sources, AP-42 90*, 1–22.

UNEP, 2009. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Stockholm, Sweden.

Van Jaarsveld, J. a., Van Pul, W. a. J., De Leeuw, F. a. a. M., 1997. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmos. Environ.* 31, 1011–1024. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00251-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00251-8)

Vecchiato, M., Argiriadis, E., Zambon, S., Barbante, C., Toscano, G., Gambaro, A., Piazza, R., 2015. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchem. J.* 119, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.10.010>

**AVANCES EN EL ESTUDIO DEL IMPACTO DE PARTÍCULAS ABSORBENTES DE LUZ EN LA REDUCCIÓN DE ALBEDO EN NIEVE EN LOS ANDES CENTRALES**

**Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2,\*</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>; López-Noreña, Ana I.<sup>1,2,3</sup>; Ruggeri, María F.<sup>1,2</sup>; Lakkis, Susan G.<sup>4,5</sup> y Puliafito, S. Enrique<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: tomas.bolano@utn.frm.edu.ar

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

3: FCEN - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
UNCuyo – Universidad Nacional de Cuyo  
Padre Jorge Contreras 1300, Mendoza (Mendoza)

4: PEPACG - Equipo Interdisciplinario para el Estudio del Cambio  
Facultad de Ciencias Agrarias  
PUCA - Pontificia Universidad Católica Argentina  
Av. Alicia Moreau de Justo 1600, C1107AFF CABA

5: FRBA – Faculta Regional Buenos Aires  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Mozart 2300 C1407IVT CABA

**Resumen.** *La criósfera en los Andes Centrales entre Argentina y Chile es un importante reservorio y fuente de agua para más de 8 millones de personas. En los últimos años, varios estudios muestran que el albedo en nieve está disminuyendo, esto implica un oscurecimiento de las superficies nivas ocasionado por cambios físicos y a la deposición de partículas absorbentes de la luz (LAP, por su sigla en inglés), por ende, una menor cantidad de agua disponible debido a que se está derritiendo más rápido las capas de nieve. Por esta razón, hemos desarrollado una metodología que combina un análisis espacio temporal de albedo en nieve con imágenes MODIS durante 17 años en la primavera austral, con la simulación de la dispersión de LAP usando el modelo WRF-Chem. Los resultados parciales muestran que LAP, como el Black Carbon o Negro de Humo están llegando a zonas cubierta con nieve y están relacionadas con variaciones diarias de albedo de hasta 33% observadas en las imágenes satélites MODIS para algunas cuencas, teniendo así un relevante impacto en los recursos hídricos disponibles en los Andes Centrales.*

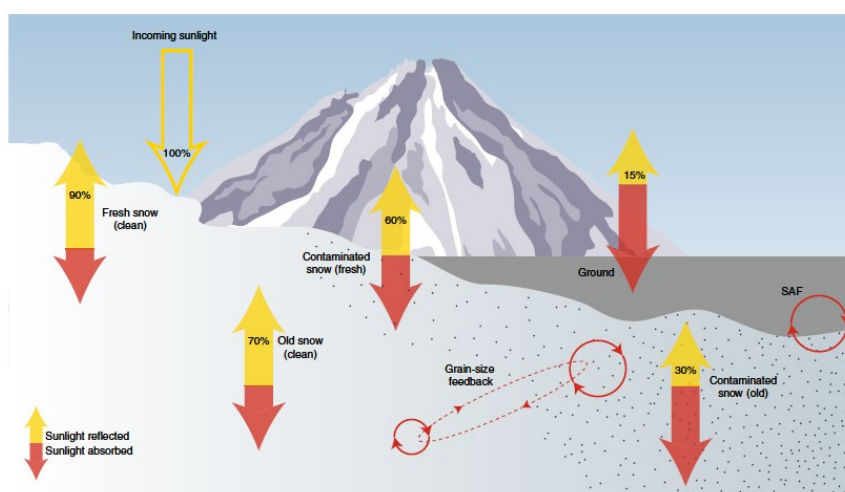
**Palabras clave:** albedo en nieve, MODIS, WRF-Chem, LAP

## 1. INTRODUCCIÓN

Los aerosoles son una mezcla heterogénea de partículas sólidas y líquidas en un medio gaseoso, cuyo tamaño puede oscilar entre  $0.002 \mu\text{m}$  y  $100 \mu\text{m}$  (William C. Hinds, 1999). Los aerosoles atmosféricos son una mezcla compleja y dinámica de partículas sólidas y líquidas de fuentes naturales y antropogénicas. El fondo natural del aerosol está presente en ausencia de actividad humana, mientras que el aerosol en áreas urbanas está dominado por fuentes antropogénicas. Afecta el clima global, el clima local, la visibilidad y la salud personal. Un ejemplo extremo es el desastre del smog de Londres en 1952, que causó miles de muertes principalmente debido a neumonía, bronquitis, tuberculosis e insuficiencia cardíaca. Otros ejemplos para los aerosoles naturales son la niebla, el polvo y las emisiones biogénicas; uno de los ejemplos más característicos de aerosoles antropogénicos es la emisión de gases de automóviles.

### 1.1 Aerosoles atmosféricos y su impacto en la criósfera

Las superficies con nieve son las áreas naturales más brillantes de la Tierra, el oscurecimiento de la nieve por las partículas que absorben la luz (LAP, por sus siglas en inglés: *light-absorbing particles*), como el polvo, BC, OC, o el crecimiento microbiano, puede desencadenar reacciones en el albedo y acelerar la fusión de la nieve. De hecho, un aumento en la deposición de BC después de la revolución industrial ha llevado al reconocimiento de que el FR del LAP ha contribuido a una reducción de la criósfera global, con los impactos climáticos correspondientes (IPCC, 2007, 2013; Qian et al., 2015; Skiles et al., 2018).



**Figura 1.** Impacto de LAPs en el albedo en nieve y la radiación solar neta. (Skiles et al., 2018)

La Figura 1 muestra en un diagrama las flechas que representan cómo la absorción (rojo) y la reflexión (amarilla) de la luz solar entrante cambian con el contenido de LAP y la edad de la nieve, que representa el tamaño de grano de nieve. El impacto directo de las LAPs (oscurecimiento de la superficie) mejora el crecimiento del grano de nieve, efectivamente envejeciéndolo más rápido, lo que reduce aún más el albedo en nieve (realimentación del tamaño de grano). Combinados, estos dos procesos mejoran el derretimiento y, a medida que se acelera la retirada posterior de la capa de nieve, las superficies subyacentes más oscuras (hielo o tierra) se exponen antes, reduciendo el albedo a escala del paisaje (SAF).

Es evidente que en la cordillera de los Andes Centrales (30.0°S y 35.0° S) no cuenta con suficientes estudios que muestren el estado de la criósfera debido a la deposición de las partículas que absorben la luz (LAP) como BC, OC, polvo u otros; y sus efectos en el retroceso de los cuerpos de hielo y nieve (Molina et al., 2015). Solamente Cereceda-Balic et al.(2018) han realizado mediciones *in situ* de albedo en nieve y observó efectos negativos debido a LAP de fuentes móviles en Portillos (Chile), sin embargo solo fue un caso de estudio restringido a un punto en el espacio y tiempo específico.

Bajo esta situación surge la motivación de este trabajo de investigación científica, debido a la relevancia que tiene el recurso hídrico proveniente de los Andes Centrales - el escurrimiento en ríos por fusión nival. Éste representa el 70% en el lado de Argentina (Álvarez et al., 2009), mientras que del lado chileno varía desde 22% pudiendo llegar al 80% en los veranos secos (Mernild et al., 2017). En consecuencia, es útil y relevante ampliar el conocimiento sobre el papel que juegan los LAP y su efecto en el oscurecimiento de la nieve (SDE) en la nieve de los Andes Centrales, debido los impactos en el clima y en la calidad de vida de los habitantes de esta región que se beneficia de la disponibilidad de este recurso hídrico.

## 2. METODOLOGÍA

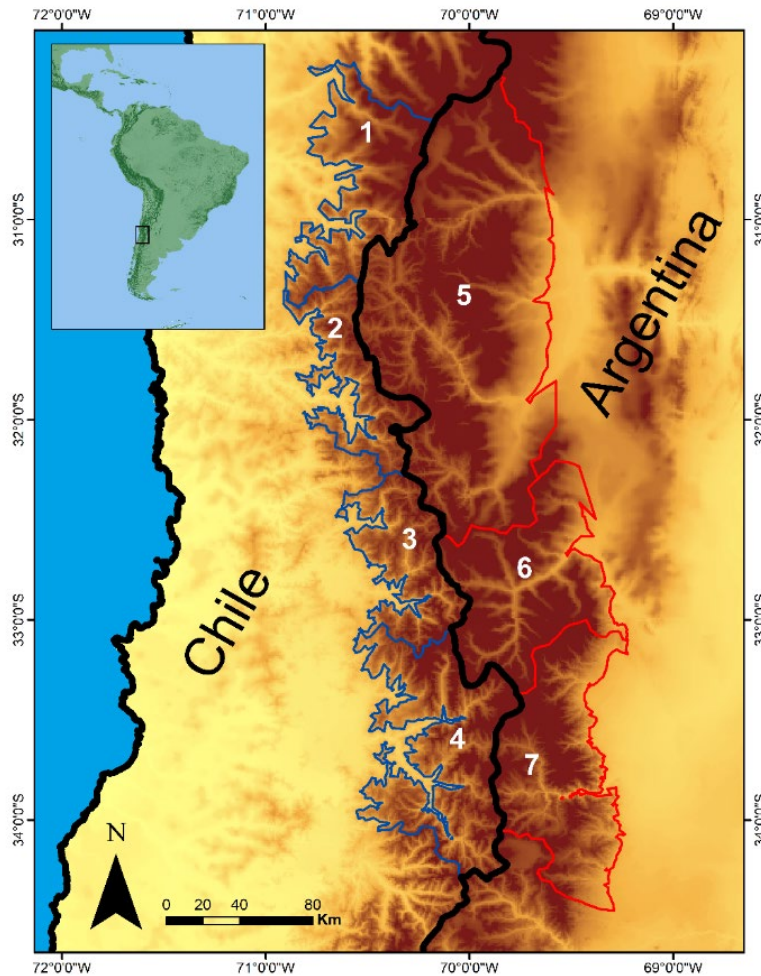
### 2.1. Área de estudio

Los Andes se albergan las cabeceras de los principales ríos de América del Sur. Por ende, el derretimiento de la nieve o la escorrentía del derretimiento del glaciar es la principal fuente de agua para varios países de América del Sur, tales como Chile, Perú, Bolivia y partes de Ecuador, Colombia y Venezuela. Aunque, esta importancia disminuye río abajo, en especial en climas dominados por el Sistema de Monzones de América del Sur. En consecuencia, el retroceso de los glaciares y los cambios en la cantidad de nieve caída y en la duración de la cubierta de nieve tendrán implicaciones potencialmente importantes en la disponibilidad de los recursos hídricos para la agricultura, la industria, la producción de energía y el uso residencial (Baraer et al., 2012; Barnett, et al., 2005; Kaser, et al., 2010; Mernild et al., 2017; Molina et al., 2015; World Bank, 2012).

**Tabla 1.** Principales características de las cuencas analizadas (Bolaño-Ortiz, 2019)

Nombre de cuenca	Altura máxima (msnm)	Altura promedio (msnm)	Promedio pendiente (%)	País
Limari	4200	1727	44.61	Chile
Choapa	4150	1725	35.87	
Aconcagua	5150	1868	38.46	
Maipo	4800	1654	40.38	
San Juan	5800	2483	28.70	
Mendoza	6962	2055	26.94	Argentina
Tunuyán	5300	1595	15.58	





**Figura 2.** Área de estudio en Suramérica y en los Andes Centrales. Línea azul encierra cuencas en Chile: Limari (1), Choapa (2), Aconcagua (3) y Maipo (4). Línea roja encierra cuencas de Argentina: San Juan (5), Mendoza (6) y Tunuyán (7). (Bolaño-Ortiz et al., 2019)

El avance en la investigación se enfoca en los Andes Centrales (ver Figura 2), en especialmente en 7 cuencas, 4 ubicadas del lado del Chile y 3 en el lado argentino, donde se concentra la mayor cantidad de población y actividades antrópicas en esta región (ver Tabla 1).

## 2.2. Datos satelitales analizados

Durante el desarrollo de esta investigación, se procesaron datos diarios para la primavera austral, los meses de septiembre, octubre y noviembre, para 17 años comprendidos desde el año 2000 hasta el año 2016, para unas elevaciones superiores a los 2000 msnm, para ser analizados estáticamente siguiendo los procedimientos establecidos en Bolaño-Ortiz (2019).

La Tabla 2 resume todos los productos de sensado remoto usado. Para ver las características deseadas de la nieve, se optó por usar productos para la cobertura de nieve diaria (Hall & Qu, 2006; Hall, et al., 2002; Pu et al., 2007; Riggs et al., 2006) y para el albedo en nieve (Klein & Stroeve, 2002), ambos a una resolución de 500 m desde el producto MOD10. La temperatura diaria de la superficie terrestre se ha obtenido a 1 km de resolución del instrumento MODIS (MOD11).



**Tabla 2.** Fuentes y productos de sensado remoto usado

<i>Variable</i>	<i>Fuente/ producto</i>	<i>Unidades</i>	<i>Resolución espacial (km)</i>	<i>Descripción</i>
Cobertura de nieve (SC)	MODIS/MOD10	0 a 100%	0.5	Solamente se usaron pixeles con 100%
Albedo en nieve (SA)	MODIS/MOD10	0 a 100%	0.5	
Temperatura Superficial (LST)	MODIS/MOD11	°C	1	Temperatura superficial terrestre diaria y diurna en alta montaña
Espesor Óptico de Aerosoles (AOD)	MODIS/MOD04	0 a 1	10	Espesor óptico de aerosoles medidos a una longitud de onda de de 0.55 $\mu\text{m}$
Precipitación	TRMM /3B42		25	

Usando un modelo de regresión múltiple de las variables analizadas se ideó para estimar el peso relativo (%) que tenía cada uno con el albedo en nieve (SA). Los resultados realizados acorde con la metodología establecida (Bolaño-Ortiz et al., 2018; Bolaño-Ortiz et al., 2017; Bolaño-Ortiz, 2019) mostró el comportamiento del SA para cada cuenca por medio de una regresión múltiple, se estimó las contribuciones de LST, AOD, PS y DAS al comportamiento de SA, se utilizaron la diferencia de los valores medios normalizados de LST, AOD, DAS y SP para los meses de primavera (septiembre a noviembre, años 2001-2016).

### 2.3. Simulación usando el modelo WRF-Chem

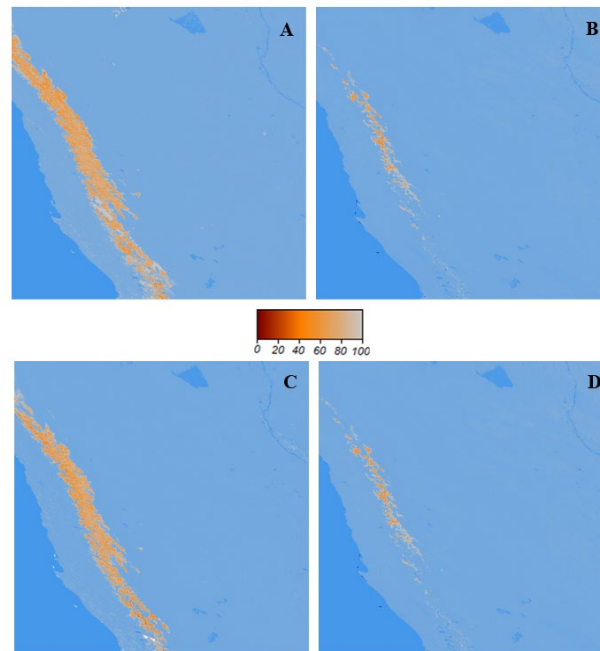
Para este caso de estudio, se realizaron simulaciones con el modelo de predicción numérica Weather Research and Forecasting with Chemistry (WRF-Chem) (Hong et al., 2006; Huffman et al., 2007) para una semana (23 al 30 de septiembre de 2016). Los tres primeros días se usaron como *spin up* y se comparó con el promedio de datos de SA y AOD recuperados en las cuencas del lado este del área de estudio. Primero, se usaron las salidas del modelo WRF-Chem para estimar la fuente regional del BC (como fuente de LAP) en las áreas con nieve, se analizaron las distribuciones espaciales para promedios diarios y luego perfiles verticales de cada cuenca del Este del área de estudio orientados hacia donde se observó las fuentes de emisiones de quema de biomasa (Bolaño-Ortiz, 2019). La parametrización y avances en la validación del uso de este modelo en esta región siguió la metodología realizada en estudios previos (Bolaño-Ortiz, 2019; Cremades et al., 2017; Mulena et al., 2016; Puliafito et al., 2015).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Datos satelitales

El albedo en nieve en los Andes Centrales está disminuyendo, la Figura 3 muestra el albedo promedio a partir de datos diarios en el área de estudio, las salidas gráficas de esta distribución de albedo en el área de estudio, comparativamente al inicio y final de la primavera en el año 2000 y 2016 respectivamente. Se muestra que en el periodo 2000 - 2016 se está generando una variabilidad tendiente a la disminución del albedo, si bien se espera que debido al aumento de temperatura del cambio de estación, genere una disminución de albedo, los análisis estadísticos realizados previamente (Bolaño-Ortiz et al., 2015) indican que existen diferencias significativas en los valores de albedo en el periodo analizado, por lo cual, se espera que exista uno u otros parámetros que puedan explicar esta variación con tendencia negativa,

evidenciada con una disminución de cobertura de nieve por la aceleración en los procesos de fusión.



**Figura 3.** Variación espacial (proyección sexagesimal) del albedo en nieve promedio para septiembre de 2000 (A), noviembre de 2000 (B), septiembre de 2016 (C) y noviembre de 2016 (D).

**Tabla 3.** Porcentaje de contribución al albedo en nieve (SA) de cada parámetro para los conjuntos de datos y las cuencas analizadas utilizando el modelo de regresión múltiple.

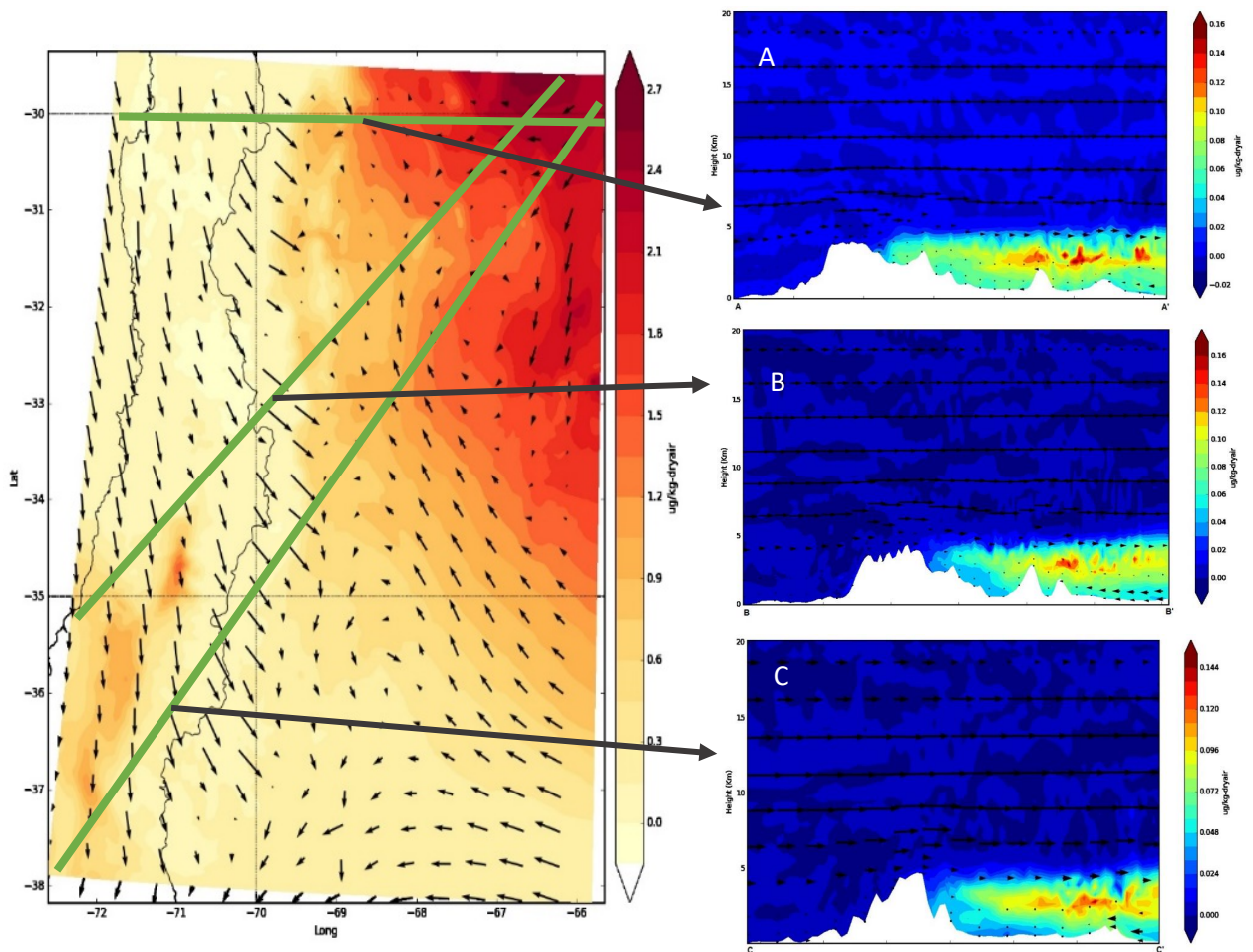
Cuenca	% LST	% AOD	% PP	% DAS
Limari	72,40	13,59	3,76	10,26
R. Choapa	98,27	0,01	0,02	1,71
Aconcagua	74,80	0,77	14,76	9,67
Maipo	62,60	3,80	30,27	3,33
San Juan	88,20	6,38	1,25	4,17
Mendoza	84,19	4,65	6,37	4,79
Tunuyán	89,10	8,58	2,29	0,02

La Tabla 3 muestra el porcentaje de contribución de cada parámetro al SA. El modelo de regresión múltiple predice que AOD es para la mayoría de las cuencas, el segundo que más contribuye a la disminución de SA después de LST y DAS, respectivamente, es el más alto (13,6%) en la cuenca ubicada más al norte (Limari) del lado de Chile, seguido de las cuencas San Juan (6,38%) y Tunuyán (8,6%) del lado de Argentina. Además, otro lado, las nevadas (SP) contribuyeron principalmente a la recuperación de SA en las dos cuencas ubicadas más al sur del área de estudio.

### 3.2. Caso de estudio usando el Modelo WRF-Chem

Para constatar la relación entre el AOD y el SA encontrada en el modelo de regresión múltiple, se realizó una simulación usando WRF-Chem para estimar la distribución de aerosoles absorbentes en la disminución de albedo (SA) para un caso de estudio (26 al

30 de septiembre) en las cuencas del lado oriental del área analizada donde se encuentra las concentraciones promedio diario más altas de AOD. Asimismo porque este lado está expuesto (siendo la cordillera una barrera física) hacia la mayor superficie continental en Suramérica, donde es muy conocido las quemas de biomasa a cielo abierto que se presentan durante la primavera (Brito et al., 2014; Hodgson et al., 2017; Lamarque et al., 2010; Marengo et al., 2001).



**Figura 4.** Promedio de concentraciones de Black Carbon debido a quema de biomasa a cielo abierto para el día 28 de septiembre de 2016. Las líneas verdes muestran el perfil vertical promedio para el corte en el plano que atraviesa la cuenca de San Juan (A), Mendoza (B) y Tunuyán (C). Las flechas indican dirección del viento.

La Figura 4 muestra el comportamiento de la concentración promedio para el día 28 de septiembre de 2016. Estos datos coinciden con una mayor concentración de focos de quema observadas en imágenes del satélite VIIRS con resolución espacial de  $375\text{m}^3$  en el noreste del área de estudio. Se muestra solo datos para el día 28 de septiembre porque fue el que mostró una mayor concentración. Asimismo, los perfiles verticales muestran que ese día la pluma de BC debido a la quema de biomasa alcanzó alturas en la montaña cubiertas por nieve.

<sup>3</sup> <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/>

#### 4. CONCLUSIONES

Algunos datos interesantes que muestran este estudio son:

- Los valores de AOD en promedio son más altos del lado de Argentina. La precipitación de nieve (SP) demostró ser el parámetro que contribuyó al aumento de SA en Limari, a pesar de un alto DAS, un alto SP (en comparación con los otros) produjo el LST más bajo y el promedio más alto de SA. Sin embargo, en Limari el promedio de AOD fue el más alto.
- El modelo de regresión predice que aproximadamente 13,6, 8,6 y 6,38% para las cuencas de Limari, Tunuyán y San Juan respectivamente son las cuencas donde más impacto tiene los aerosoles en el decrecimiento del albedo en nieve, se debe a un aumento en la AOD.
- El modelo WRF-Chem del estudio de caso mostró que en las quemadas de biomasa y el BC generado por éstas, se relaciona con los aumentos de AOD y la disminución de SA para los días del caso de estudio, con valores acumulados de 10, 33 y 22% de SA para San Juan, Mendoza y Tunuyán respectivamente.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Álvarez, A., Drivandi, A., Hernández, J., Hernández, R., Martiniz, N., Maza, J., ... Vargas Aranibar, A. (2009). *El agua de Mendoza y su problemática ambiental*. Mendoza, Argentina. Retrieved from <http://www.ina.gov.ar/pdf/INA-Cra-AguayProblematica-Ambien-Mendoza.pdf>

Baraer, M., Mark, B. G., McKenzie, J. M., Condom, T., Bury, J., Huh, K. I., ... Rathay, S. (2012). Glacier recession and water resources in Peru's Cordillera Blanca. *Journal of Glaciology*. <https://doi.org/10.3189/2012JoG11J186>

Barnett, T. P., Adam, J. C., & Lettenmaier, D. P. (2005). Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature04141>

Bolaño-Ortiz, T. R. (2019). *Evaluación de los aerosoles absorbentes en la reducción del albedo en nieve en la primavera austral de los Andes Centrales*. Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional.

Bolaño-ortiz, T. R., Allende, D. G., Pascual-Flores, R. M., Ruggeri, M. F., Puliafito, S. E., & Lakkis, S. G. (2015). Estudio de las Variaciones en el Albedo de nieve y glaciares en los Andes Centrales. In *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina, Tomo III*. La Rioja (La Rioja, Argentina).

Bolaño-Ortiz, T. R., Allende, D. G., Puliafito, S. E., Pascual-Flores, R. M., & Ruggeri, M. F. (2017). Potential deposition of atmospheric aerosols on the snow and albedo reduction in the Mendoza river basin, Argentina. In *5th iLEAPS Science Conference Abstracts*. Oxford, UK. Retrieved from <http://www.ileaps.org/content/5th-ileaps-science-conference-abstracts-e4e5>

Bolaño-Ortiz, T. R., Ruggeri, M. F., Pascual-Flores, R. M., Allende, D. G., Lakkis, S. G., & Puliafito, S. E. (2018). Relationship between anthropic pollution in the Santiago Metropolitan Region and the decrease of snow albedo on the Maipo river basin, Chile. In *2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium/15th IGAC Science Conference*. Takamatsu, Japan. Retrieved from [http://icacgp-igac2018.colorado.edu/melamed/Abstracts/3.084\\_Bolaño-Ortiz.pdf](http://icacgp-igac2018.colorado.edu/melamed/Abstracts/3.084_Bolaño-Ortiz.pdf)

Brito, J., Rizzo, L. V., Morgan, W. T., Coe, H., Johnson, B., Haywood, J., ... Artaxo, P. (2014). Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22), 12069–12083. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12069-2014>

- Cereceda-Balic, F., Vidal, V., Moosmüller, H., & Lapuerta, M. (2018). Reduction of snow albedo from vehicle emissions at Portillo, Chile. *Cold Regions Science and Technology*, 146, 43–52. <https://doi.org/10.1016/J.COLDREGIONS.2017.11.008>
- Cremades, P. G., Fernández, R. P., Allende, D. G., Mulena, G. C., & Puliafito, S. E. (2017). High resolution satellite derived erodibility factors for WRF/Chem windblown dust simulations in Argentina. *Atmosfera*, 30(1), 11–25. <https://doi.org/10.20937/ATM.2017.30.01.02>
- Hall, A., & Qu, X. (2006). Using the current seasonal cycle to constrain snow albedo feedback in future climate change. *Geophys. Res. Lett.*, 33.
- Hall, D. K., Riggs, G. A., Salomonson, V. V., DiGirolamo, N. E., & Bayr, K. J. (2002). MODIS snow-cover products. *Remote Sensing of Environment*, 83(1–2), 181–194.
- Hodgson, A. K., Morgan, W. T., O’Shea, S., Bauguitte, S., Allan, J. D., Darbyshire, E., ... Coe, H. (2017). Near-field emission profiling of Rainforest and Cerrado fires in Brazil during SAMBBA 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1–33. <https://doi.org/10.5194/acp-2016-1019>
- Hong, Y., Alder, R., & Huffman, G. (2006). Evaluation of the potential of NASA multi-satellite precipitation analysis in global landslide hazard assessment. *Geophysical Research Letters*. <https://doi.org/10.1029/2006GL028010>
- Huffman, G. J., Bolvin, D. T., Nelkin, E. J., Wolff, D. B., Adler, R. F., Gu, G., ... Stocker, E. F. (2007). The TRMM Multisatellite Precipitation Analysis (TMPA): Quasi-Global, Multiyear, Combined-Sensor Precipitation Estimates at Fine Scales. *Journal of Hydrometeorology*. <https://doi.org/10.1175/JHM560.1>
- IPCC. (2007). *Climate Change 2007: impacts, adaptation and vulnerability: contribution of Working Group II to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel*. Parry, M. L. Canziani, O. F. Palutikof, J. P. Van Der Linden, P. J. Hanson, C. E. <https://doi.org/10.1256/004316502320517344>
- IPCC. (2013). *Fifth Assessment Report - Climate Change 2013*. IPCC. <https://doi.org/10.1126/science.1061457>
- Kaser, G., Grosshauser, M., & Marzeion, B. (2010). Contribution potential of glaciers to water availability in different climate regimes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008162107>
- Klein, A. G., & Stroeve, J. (2002). Development and validation of a snow albedo algorithm for the MODIS instrument. *Annals of Glaciology*, 34, 45–52. <https://doi.org/DOI:10.3189/172756402781817662>
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., ... van Vuuren, D. P. (2010). Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15), 7017–7039. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>
- Marengo, J. A., Liebmann, B., Kousky, V. E., Filizola, N. P., & Wainer, I. C. (2001). Onset and End of the Rainy Season in the Brazilian Amazon Basin. *Journal of Climate*, 14(5), 833–852. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2001\)014<0833:OAEOTR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2001)014<0833:OAEOTR>2.0.CO;2)
- Mernild, S. H., Liston, G. E., Hiemstra, C., Beckerman, A. P., Yde, J. C., & McPhee, J. (2017). The Andes Cordillera. Part IV: spatio-temporal freshwater run-off distribution to adjacent seas (1979–2014). *International Journal of Climatology*, 37(7), 3175–3196. <https://doi.org/10.1002/joc.4922>

- Molina, L. T., Andrade, M., Baumgardner, D., Casassa, G., Dawidowski, L., Garreaud, R., ... Lambert, F. (2015). Pollution and its Impacts on the South American Cryosphere. *Earth's Future*, 3(12), 1–26. <https://doi.org/10.1002/2015EF000311>
- Mulena, G. C., Allende, D. G., Puliafito, S. E., Lakkis, S. G., Cremades, P. G., & Ulke, A. G. (2016). Examining the influence of meteorological simulations forced by different initial and boundary conditions in volcanic ash dispersion modelling. *Atmospheric Research*, 176–177, 29–42. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2016.02.009>
- Pu, Z., Xu, L., & Salomonson, V. V. (2007). MODIS/Terra observed seasonal variations of snow cover over the Tibetan Plateau. *Geophysical Research Letters*, 34(6), L06706. <https://doi.org/10.1029/2007GL029262>
- Puliafito, S. E., Allende, D. G., Mulena, C. G., Cremades, P., & Lakkis, S. G. (2015). Evaluation of the WRF model configuration for Zonda wind events in a complex terrain. *Atmospheric Research*, 166, 24–32. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2015.06.011>
- Qian, Y., Yasunari, T. J., Doherty, S. J., Flanner, M. G., Lau, W. K. M., Ming, J., ... Zhang, R. (2015). Light-absorbing particles in snow and ice: Measurement and modeling of climatic and hydrological impact. *Advances in Atmospheric Sciences*, 32(1). <https://doi.org/10.1007/s00376-014-0010-0>
- Riggs, G. A., Hall, D. K., & Salomonson, V. V. (2006). MODIS snow products user guide.
- Skiles, S. M. K., Flanner, M., Cook, J. M., Dumont, M., & Painter, T. H. (2018). Radiative forcing by light-absorbing particles in snow. *Nature Climate Change*, 8(11), 964–971. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0296-5>
- William C. Hinds. (1999). *Aerosol Technology Properties, behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. *Journal of Aerosol Science*. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(83\)90049-6](https://doi.org/10.1016/0021-8502(83)90049-6)
- World Bank. (2012). *PEOPLE, PATHOGENS AND OUR PLANET Volume 2 - The Economics of One Health*. The World Bank.

# **Cambio Global Climático.**

## **Huella de Carbono**

**HUELLA DE CARBONO: CAPTACIÓN DE AGUA VERSUS ALUMBRADO PÚBLICO**

**Cifuentes, Olga I.<sup>1</sup>; Escudero, Daniela K.<sup>1</sup>; Medus, María S.<sup>1</sup>;  
De Paola, Agustina<sup>1</sup> y Cardín, Agustina<sup>1</sup>**

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)  
Facultad Regional Bahía Blanca  
Universidad Tecnológica Nacional  
11 de Abril 461 – Bahía Blanca  
e-mail: ocifuentes@speedy.com.ar; daniela\_escudero@yahoo.es

**Resumen.** *La Huella de Carbono (HC) es un indicador del impacto que provocan las actividades del ser humano en el medioambiente. Se determina en unidades de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), según la cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI) producida. Conocido su valor, se pueden planificar medidas para su disminución. Monte Hermoso, ubicado sobre el litoral marítimo del Sudoeste bonaerense (República Argentina), presenta un aumento en la demanda de agua durante el período estival, producido por el número de habitantes que, en esa época del año, suele ser 10 veces superior a la población estable. En dicha temporada, los 53 pozos de captación de agua subterránea funcionan simultáneamente las 24 horas del día, provocando mayor generación de GEI debido al aumento en la utilización de energía eléctrica para el bombeo. Por otro lado, el alumbrado público está constituido por unas 2446 lámparas distribuidas en toda la localidad, con mayor concentración en la zona centro y costanera. Las mismas, varían las horas de funcionamiento de acuerdo a los distintos períodos del año. A partir de la facturación del servicio de energía correspondiente al año 2017, se evalúan los consumos eléctricos de las bombas de extracción de agua, así como de las luminarias de alumbrado público, con el objetivo de estimar la HC (por período y anual) de dichas actividades, presentando una metodología para la recolección y análisis de información, de aplicación en otros servicios similares, comparando la HC de ambos. Surge como una de las conclusiones, que la HC anual generada durante el proceso de captación de agua subterránea es de unas 562 tCO<sub>2</sub>/año versus 1.367 tCO<sub>2</sub>/año que genera el alumbrado público. Esto significa que la HC generada por las luminarias es 2,4 veces la generada por las bombas de captación de agua. Siendo la sumatoria de las HC de ambas actividades de unas 1.929 tCO<sub>2</sub>/año.*

**Palabras clave:** Huella de Carbono, Captación de Agua Subterránea, Alumbrado Público.



## 1. INTRODUCCIÓN

En la localidad de Monte Hermoso, ubicada sobre el litoral marítimo del Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, República Argentina (Figura 1), durante los meses de verano, el número de habitantes suele superar en más de 10 veces la población estable. Esta situación ocasiona fuertes desajustes en el suministro de los servicios públicos en general. Particularmente, la mayor demanda en el servicio de abastecimiento de agua, provoca un aumento de la energía utilizada para el bombeo de los 53 pozos de captación de agua subterránea que funcionan simultáneamente las 24 horas del día. Esto produce mayor generación de gases de efecto invernadero (GEI), debido al aumento en la utilización de energía eléctrica consumida.



**Figura 1.** Ubicación de Monte Hermoso, Provincia Buenos Aires, República Argentina

Por otro lado, el alumbrado público está constituido por unas 2.446 lámparas distribuidas en la localidad, con mayor concentración en la zona centro y costanera, que de acuerdo a los distintos períodos del año, varían sus horas de funcionamiento.

La Huella de Carbono (HC) es una de las medidas del impacto que provocan las actividades del ser humano en el ambiente y se estima según la cantidad de GEI producida, medidos en unidades de Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ). Sirve para cuantificar el impacto directo o indirecto de las fuentes emisoras, en este caso emisiones indirectas producidas por el consumo de energía eléctrica de las bombas de captación y de las lámparas del alumbrado público. Esto permite implementar acciones para reducirlas,

crear conciencia para minimizar el calentamiento global, y disminuir los costos de energía producidos por cada actividad.

Es por ello que, a partir de la facturación del servicio de energía del año 2017, se obtienen los consumos eléctricos de las bombas de extracción de agua, así como los de las luminarias de alumbrado público, con el objetivo de estimar la HC (por período y anual) de dichas actividades, presentando una metodología para la recolección y análisis de información, que pueda ser de aplicación general en otros servicios similares, así como comparar la HC de ambos.

## 2. HUELLA DE CARBONO. CONCEPTOS GENERALES

“Se entiende como Huella de Carbono (HC) la totalidad de gases de efecto invernadero (GEI) emitidos, por efecto directo o indirecto, por un individuo, organización, evento o producto” (*Oficina Española de Cambio Climático, 2016*).

"Constituye un inventario de GEI, medido en toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente, que tiene en cuenta los seis tipos de gases considerados en el Protocolo de Kioto (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, PFCs, HFCs y SF<sub>6</sub>)" (*Ingurumen et al, 2012*).

El análisis de HC proporciona un dato que puede ser utilizado como indicador ambiental global de la actividad, para tomar medidas tendientes a reducir el consumo de energía, así como para optar por recursos y materiales con mejor comportamiento ambiental.

Para la estimación de la HC de una organización, las fuentes emisoras se analizan según Alcances, clasificándolos en 1, 2 y 3, según las siguientes consideraciones:

**Alcance 1:** emisiones directas de GEI. Proviene de fuentes que son propiedad de o están controladas por la organización. Podrían entenderse como las emisiones liberadas in situ en el lugar donde se produce la actividad. Por ejemplo, emisiones de la combustión en calderas, hornos, vehículos, etc., que son propiedad de o están controladas por la entidad en cuestión. También incluye las emisiones fugitivas (p.ej. fugas de aire acondicionado, fugas de CH<sub>4</sub> de conductos).

**Alcance 2:** emisiones indirectas de GEI. Consecuencia de las actividades de la organización, pero que ocurren en fuentes que son propiedad de o están controladas por otra organización. Están asociadas a la generación de electricidad adquirida y consumida por la organización, cuyas emisiones han sido producidas en el lugar en el que se generó dicha electricidad.

**Alcance 3:** otras emisiones indirectas. Generadas por la extracción y producción de materiales que adquiere la organización; los viajes de trabajo con medios externos; el transporte de materias primas, combustibles y productos (por ejemplo, actividades logísticas) realizados por terceros o la utilización de productos o servicios ofrecidos por otros (*Oficina Española de Cambio Climático, 2016*).

Esta presentación sólo incluye las emisiones del Alcance 2, ya que se calcula únicamente la HC de la energía eléctrica adquirida y consumida por las bombas de extracción de agua subterránea y las luminarias del alumbrado público, cuyas emisiones son generadas en el lugar donde se produce la electricidad.

“En una primera aproximación puede decirse que el cálculo de la HC, consiste en aplicar la siguiente Ecuación (1):

$$\text{Huella de carbono [HC]} = \text{Dato de Actividad} \times \text{Factor de Emisión} \quad (1)$$

Donde:

El Dato de Actividad (DA), es el parámetro que define el grado o nivel de la actividad generadora de las emisiones de GEI.

El Factor de Emisión (FE) supone la cantidad de GEI emitida por cada unidad del parámetro dato de actividad. Estos factores varían en función de la actividad que se trate". (*Oficina Española de Cambio Climático, 2016*).

### **3. METODOLOGÍA**

El trabajo persigue como objetivos:

- Presentar una metodología para la recolección y análisis de información, para el cálculo de la HC, que pueda ser de aplicación general en otros servicios
- Estimar la HC (por períodos y anual) que genera el parque de pozos de extracción de agua, perteneciente al servicio de abastecimiento de Monte Hermoso.
- Estimar la HC (por períodos y anual) que genera el alumbrado público perteneciente a la misma localidad
- Realizar una comparación entre la HC de ambas actividades

Para el cálculo de la HC se identifican las fuentes emisoras que forman parte de la actividad, en este caso, las bombas de captación de agua subterránea y las luminarias correspondientes al servicio público de iluminación. De allí surge que la información a relevar sobre el DA, es el consumo de electricidad tanto de las bombas como de las luminarias. Este dato se obtiene de la facturación eléctrica de ambas actividades (año 2017), que fue suministrada por la Municipalidad de Monte Hermoso.

El FE que se corresponde con dicha actividad, representa la cantidad de CO<sub>2</sub> que se genera por MWh de electricidad utilizada, medida en tCO<sub>2</sub>/MWh. Se obtiene a través del promedio del margen de operación y el margen de construcción de la red eléctrica, valor 0,486 tCO<sub>2</sub>/MWh, que es brindado en Argentina por el Ministerio en Energía y Minería (2015).

Debido a que el FE viene dado en unidades de energía activa (tCO<sub>2</sub>/MWh), se elige ésta de la facturación disponible, para realizar los respectivos cálculos.

Con la energía activa se estima una HC mínima, pues no se considera la energía perdida en las líneas de conducción, transformadores, etc.

Se vuelcan los datos en Tablas y utilizando la Ecuación (1), se estima la HC (por períodos y anual) de cada actividad. Posteriormente, como sumatoria, se calcula la HC (por períodos y anual) de ambas actividades y el porcentaje que corresponde a cada una.

Se elaboran conclusiones y recomendaciones.

### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1. Servicio de captación de agua subterránea para consumo**

En campo, se releva la información correspondiente a los 53 pozos de captación de agua del servicio de abastecimiento de Monte Hermoso. Se actualiza la preexistente a través de entrevistas a funcionarios calificados del Departamento de Administración de Servicios Sanitarios y personal técnico del Municipio. Se solicita la facturación de energía eléctrica de las bombas, correspondientes al año 2017.

La estimación de la HC se realiza en base a los consumos de electricidad que surgen de la mencionada facturación, correspondientes a los medidores de cada bomba y/o grupo de bombas de captación.

Para cada pozo y/o grupo de pozos se realiza una Tabla indicando: tipo de factura, número de pozo, período de facturación, número de período y consumo eléctrico mensual como Dato de Actividad. Multiplicando este último en unidades de MWh/período (columna b), por el Factor de Emisión (columna c), se obtiene la Huella de Carbono (HC) estimada de cada período (columna d).

Como ejemplo, en Tabla 1, se muestran los datos del grupo de pozos de la Planta de Pinar (Pozos 1P a 10P), cuyos consumos se encuentran unificados en un único medidor. Se puede observar que, en los períodos 6 y 7 las HC fueron nulas pues no hubo consumo de energía, debido a que no fue necesaria la utilización de estas bombas para abastecer de agua a la población estable. En el período 5, la HC estimada se muestra nula debido al bajo consumo eléctrico que, multiplicado por el Factor de Emisión, resulta no representativo en unidades de tCO<sub>2</sub>/período.

Por otro lado, se destacan los períodos 1, 2 y 11 (correspondientes a temporada estival), como los de mayor consumo energético y, por lo tanto, mayor emisión de GEI.

**Tabla 1.** Consumos energéticos y HC estimada de bombas Planta Pinar. Año 2017

Tipo de Factura	Pozo N°	Período de Facturación <sup>(1)</sup>	Número de Período	Consumo eléctrico mensual bombas Planta Pinar		Factor de Emisión	HC Estimada Bombas
				$\left[ \frac{kWh}{\text{período}} \right]$ (a)	$\left[ \frac{MWh}{\text{período}} \right]$ (b)		
T3BT <sup>(2)</sup>	1P-10P (Planta Pinar)	Enero	1	36800	36,800	0,486	18
		Febrero	2	23920	23,920	0,486	12
		Marzo	3	5080	5,080	0,486	2
		Abril	4	3200	3,200	0,486	2
		Mayo	5	120	0,120	0,486	0
		Junio	6	0	0,000	0,486	0
		Julio	7	0	0,000	0,486	0
		Agosto	8	5320	5,320	0,486	3
		Septiembre	9	6040	6,040	0,486	3
		Octubre	10	160	0,160	0,486	0
		Noviembre	11	45840	45,840	0,486	22
		Diciembre	12	17520	17,520	0,486	9
<b>Total anual Bombas (1P-10P) Planta Pinar</b>				<b>144000 kWh/año</b>	<b>144 MWh/año</b>	<b>0,486</b>	<b>71 tCO<sub>2</sub>/año</b>

(1) Según factura de electricidad, cada período puede contener 1 o 2 días correspondientes al mes anterior y/o posterior.  
(2) T3: consumos de energía y potencia para cualquier uso final cuando la demanda máxima de potencia es igual o superior a los 50 kW; BT (Baja Tensión): tensión de suministro de 0,38 kV.

La Tabla 2 contiene el resumen de los consumos de energía por períodos, correspondiente a las 53 bombas (incluidas bombas de Planta de Pinar) que se utilizan para el suministro de agua de Monte Hermoso, así como el cálculo de la HC total, siguiendo la misma metodología enunciada para Tabla 1.

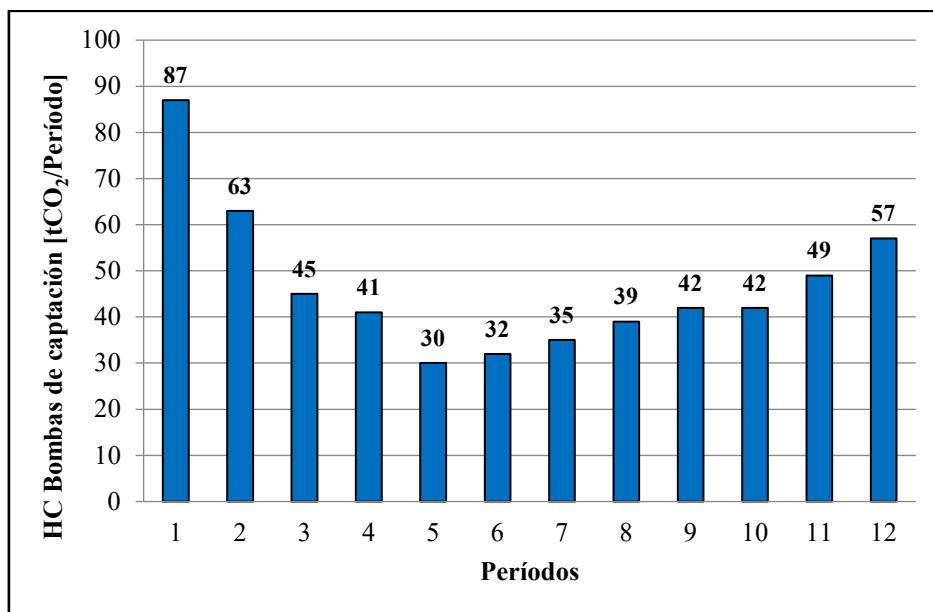
En la misma, se puede observar que el consumo total anual de electricidad de 1.156.932 kWh, generó para los 12 meses del año 2017, una HC de 562 tCO<sub>2</sub>/año. Comparando las Tablas 1 y 2, se puede observar que la totalidad de los pozos no sigue un mismo patrón de consumo. Para el total de los pozos (Tabla 2), el mayor consumo energético corresponde a los meses de enero y febrero (períodos 1 y 2), mientras que para los pozos de la Planta de Pinar (Tabla 1), los valores máximos se dan en noviembre (período 11).

A partir de la Tabla 2, se elabora la Figura 2, que representa la HC generada por todas las bombas de captación de agua, para cada período del año 2017. En ella se visualiza que los períodos de mayor HC corresponden a la temporada estival, que involucran los meses de enero, febrero, noviembre y diciembre (períodos 1, 2, 11 y 12). La emisión de GEI durante dichos meses, representa un 45% del total emitido durante todo el año.

**Tabla 2.** Resumen de consumos energéticos y HC estimada de todas las Bombas de Captación. Año 2017.

Período de Facturación <sup>(1)</sup>	Número de Período	Consumo eléctrico mensual del total de bombas		Factor de Emisión	HC Estimada Bombas
		$\frac{kWh}{\text{período}}$ (a)	$\frac{MWh}{\text{período}}$ (b)		
Enero	1	178251	178,251	0,486	87
Febrero	2	129297	129,297	0,486	63
Marzo	3	92752	92,752	0,486	45
Abril	4	84555	84,555	0,486	41
Mayo	5	61986	61,986	0,486	30
Junio	6	65794	65,794	0,486	32
Julio	7	72818	72,818	0,486	35
Agosto	8	80464	80,464	0,486	39
Septiembre	9	86805	86,805	0,486	42
Octubre	10	86612	86,612	0,486	42
Noviembre	11	99985	99,985	0,486	49
Diciembre	12	117613	117,613	0,486	57
<b>Total Anual Bombas</b>		<b>1156932 kWh/año</b>	<b>1156,932 MWh/año</b>	<b>0,486</b>	<b>562 tCO<sub>2</sub>/año</b>

(1) Según factura de electricidad, cada período puede contener 1 o 2 días correspondientes al mes anterior y/o posterior.



**Figura 2.** HC estimada de todas las bombas de captación, por período. Año 2017.

#### 4.2. Servicio de alumbrado público

A partir de entrevistas realizadas a la gerencia de la Cooperativa Eléctrica, se obtiene información del servicio de alumbrado público de la localidad: cantidad de luminarias instaladas, potencias y tiempo en que las mismas se encuentran encendidas en función de la época del año. Además, se solicita la facturación de energía eléctrica del alumbrado

público correspondiente al año 2017, de la que posteriormente se obtienen los consumos eléctricos.

Monte Hermoso, en ese entonces contaba con unas 2.446 lámparas distribuidas en la localidad, con mayor concentración en la zona centro y costanera. Sólo a título ilustrativo, se enuncia que las mismas se dividían en cuatro potencias: 11 de doble brazo de 400 W, 1.525 columnas de 250 W, 780 brazos ergonómicos de 250W, 35 brazos ergonómicos de 160W y 95 farolitos de 150W. Pues, al igual que para las bombas de extracción de agua subterránea, la HC se estima en base a los consumos de electricidad que surgen de la facturación (correspondiente a los medidores de las luminarias), aplicando la Ecuación 1.

Los datos obtenidos se vuelcan en la Tabla 3, en la que a su vez, se muestra el cálculo de la HC correspondiente a cada período del año.

**Tabla 3.** Resumen de consumos energéticos y HC estimada de Alumbrado Público. Año 2017

Período de Facturación (1)	Número de Período	Consumo eléctrico mensual del total de luminarias		Factor de Emisión $\left[\frac{tCO_2}{MWh}\right]$ (c)	HC Estimada Luminarias $\left[\frac{tCO_2}{período}\right]$ (d)=(b).(c)
		$\left[\frac{kWh}{período}\right]$ (a)	$\left[\frac{MWh}{período}\right]$ (b)		
Enero	1	179444	179,444	0,486	87
Febrero	2	197966	197,966	0,486	96
Marzo	3	190797	190,797	0,486	93
Abril	4	239035	239,035	0,486	116
Mayo	5	232721	232,721	0,486	113
Junio	6	257078	257,078	0,486	125
Julio	7	294070	294,070	0,486	143
Agosto	8	246164	246,164	0,486	120
Septiembre	9	244952	244,952	0,486	119
Octubre	10	332166	332,166	0,486	161
Noviembre	11	201991	201,991	0,486	98
Diciembre	12	197285	197,285	0,486	96
<b>Total Anual Luminarias</b>		<b>2813669 kWh/año</b>	<b>2813,669 MWh/año</b>	<b>0,486</b>	<b>1367 tCO<sub>2</sub>/año</b>

(1) Según factura de electricidad cada período puede contener 1 o 2 días del mes anterior y/o posterior.

Durante el 2017, el alumbrado público de la localidad, emitió una HC de 1.367 tCO<sub>2</sub>/año, generada por un consumo total de 2.813.669 kWh.

Las luminarias cuentan con fotocélulas que las encienden al oscurecer y apagan al amanecer. Por lo tanto, se puede asumir un tiempo de operación promedio para cada época del año. En temporada estival se estiman encendidas de 21.30 hs a 6.00 hs, en invierno de 18.00 hs a 8.00 hs, mientras que en primavera y otoño de 20.00 hs a 8.00 hs. A partir de la Tabla 3, se elabora la Figura 3, que representa la HC generada por todas las luminarias, para cada período del año 2017.

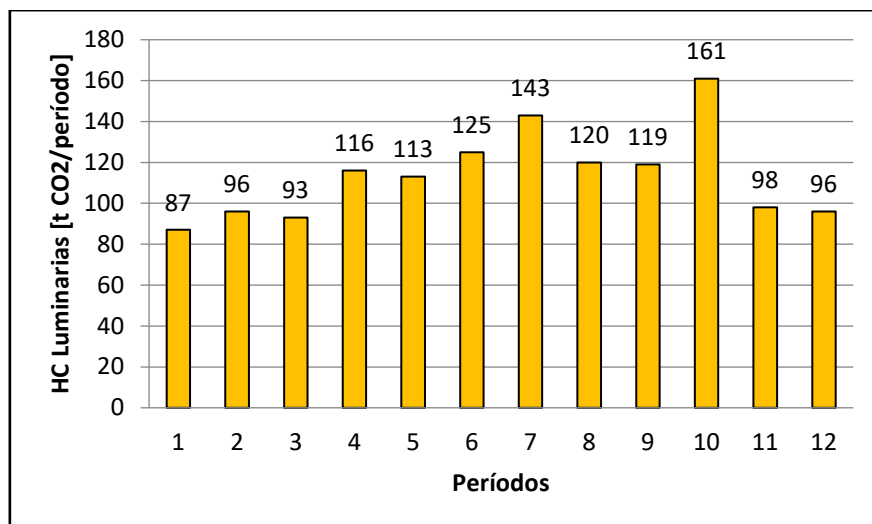


Figura 3. HC estimada de todas las luminarias, por período. Año 2017.

#### 4.3. Servicio de captación de agua subterránea versus servicio de alumbrado público

Una vez calculada la HC (por períodos y anual) que generan ambas actividades, se estima la HC total (por período y anual) y por último, el porcentaje que implica la HC generada por las bombas de captación de agua subterránea y por las luminarias respecto del total. Los cálculos se vuelcan en la Tabla 4.

La proporción en porcentaje de HC anual que generan ambas actividades puede visualizarse en el gráfico de la Figura 4, mientras que la HC (por período) de cada actividad y la total, pueden compararse en el gráfico de barras de la Figura 5.

De la Figura 6, se desprende que:

- La HC generada por el grupo de bombas en los distintos períodos, forma una curva cóncava, mientras que la generada por las luminarias forma una curva convexa (si se ignora para ambas actividades el outlier del mes de octubre que no se ha podido justificar).

- En el período 1 (enero 2017), la HC de ambas actividades es similar.

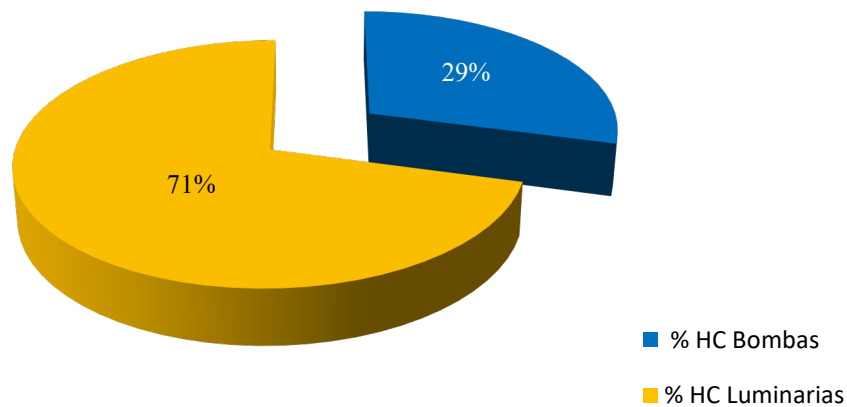
- El alumbrado público genera mayor HC en la época invernal, ya que es la época en que las luminarias permanecen más tiempo encendidas. A la inversa, las bombas de captación de agua generan mayor HC en la época estival, cuando el número de habitantes supera 10 veces a la población estable.

Por otro lado, de los cálculos surge que en enero, cuando se encuentran funcionando simultáneamente todas las bombas, la HC promedio generada por cada bomba es de 1,6 tCO<sub>2</sub>/día. Esto equivale a casi 2% de la energía consumida por todo el alumbrado público. Teniendo en cuenta la cercanía entre algunos pozos, y que la superposición de los radios de sus conos de depresión provoca una disminución en el rendimiento de la bomba, se podría alternar su funcionamiento y así reducir la emisión de GEI.

Además, la HC anual generada durante el proceso de captación de agua subterránea es de unas 562 tCO<sub>2</sub>/año versus 1367 tCO<sub>2</sub>/año que genera el alumbrado público. Esto significa que la HC anual generada por las luminarias es 2,4 veces la generada por las bombas de captación de agua. Siendo la sumatoria de las HC de ambas actividades de unas 1.929 tCO<sub>2</sub>/año.

**Tabla 4.** Porcentajes de HC (por período y anual) de cada actividad respecto del HC total. Año 2017.

Período de Facturación (1)	Número de Período	HC Bombas	HC Luminarias	HC Total	PORCENTAJES sobre HC Total	
		$\left[\frac{tCO_2}{\text{período}}\right]$	$\left[\frac{tCO_2}{\text{período}}\right]$	$\left[\frac{tCO_2}{\text{período}}\right]$	Bombas	Luminarias
		(a)	(b)	(c)=(a)+(b)	(d)=[(a)/(c)].100	(e)=[(b)/(c)].100
Enero	1	87	87	174	50%	50%
Febrero	2	63	96	159	40%	60%
Marzo	3	45	93	138	33%	67%
Abril	4	41	116	157	26%	74%
Mayo	5	30	113	143	21%	79%
Junio	6	32	125	157	20%	80%
Julio	7	35	143	178	20%	80%
Agosto	8	39	120	159	25%	75%
Septiembre	9	42	119	161	26%	74%
Octubre	10	42	161	203	21%	79%
Noviembre	11	49	98	147	33%	67%
Diciembre	12	57	96	153	37%	63%
<b>Total Anual Luminarias</b>		<b>562 tCO<sub>2</sub>/año</b>	<b>1367 tCO<sub>2</sub>/año</b>	<b>1929 tCO<sub>2</sub>/año</b>	<b>29%</b>	<b>71%</b>

**Figura 4.** Porcentajes HC anuales generada por Bombas y Luminarias. Año 2017.



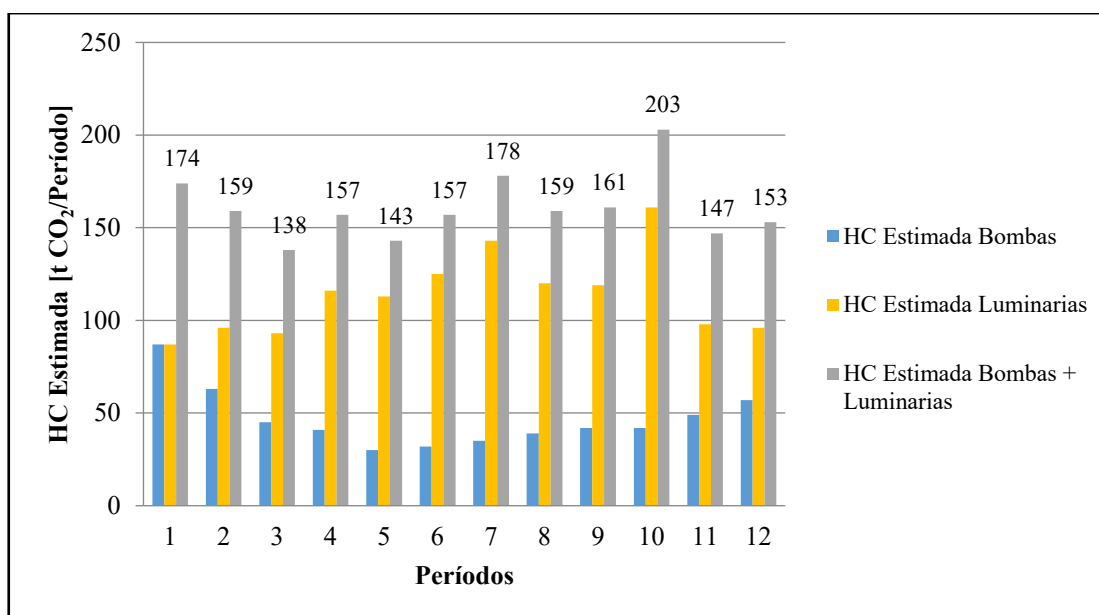


Figura 5. HC generada por ambas actividades y su sumatoria. Año 2017.

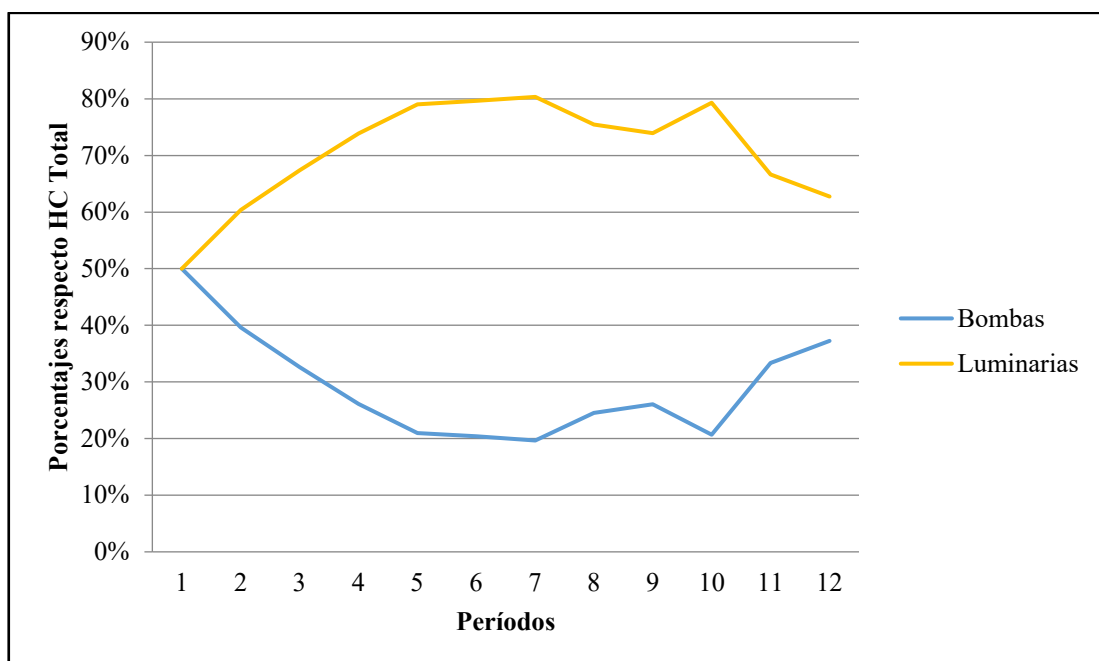


Figura 6. Porcentajes de HC (por período) de cada actividad respecto del total. Año 2017.

## 5. CONCLUSIONES

La presentación fue realizada con el objeto de mostrar una metodología para la estimación de la HC (por período y anual) de las actividades de bombeo para captación de agua subterránea para consumo humano, así como la HC generada por el alumbrado público de una localidad turística costera, a fin de que sea de aplicación en servicios similares.

El proceso mostró que para estimar la HC es necesario:

- Identificar el alcance de la medición, evaluando la actividad e identificando el origen de las emisiones y el límite del sistema a evaluar (temporal y espacialmente).
- Recolectar Datos de Actividad para procesar el cálculo. Por ejemplo, para el caso

de emisiones por consumo de energía eléctrica, la obtención de las facturas (fuentes primarias) permite obtener un consumo más preciso. De no conseguirlas, se sugiere utilizar recursos como encuestas, censos y relevamientos, a fin de identificar las fuentes de emisión y estimar los valores de tiempo promedio de uso. En todos los casos, es recomendable aclarar el grado de incertidumbre de los datos utilizados para el cálculo, pues permite tomar medidas para mejorar el relevamiento de datos futuros, estadísticas y resultados. En cuanto al Factor de Emisión (que convierte los Datos de Actividad primaria en emisiones de Gases Efecto Invernadero), debería obtenerse preferentemente de bibliografía local actualizada de referencia.

- Calcular la HC con los Datos de Actividad multiplicada por el Factor de Emisión.
- Evaluar los resultados, pues permite identificar puntos críticos y oportunidades para la reducción de consumos y de HC, a fin de elaborar Planes de Mitigación, que contemplen acciones y estrategias tendientes a reducir las emisiones.

La HC es un indicador que sirve para cuantificar el impacto directo o indirecto de las fuentes emisoras. En el caso de estudio, emisiones indirectas producidas por el consumo de energía eléctrica de las bombas de captación y de las lámparas del alumbrado público.

Estimar la HC de este tipo de actividades permite implementar acciones para reducir las emisiones, crear conciencia para minimizar el calentamiento global, y disminuir consumos de energía que se verán reflejados en costos facturados.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Ingurumen, L.; Plangintza, N.; Eta Arranntza, S. (2012). Guía metodológica para la aplicación de la norma UNE-ISO 14064-1:2006 para el desarrollo de inventarios de Gases de Efecto Invernadero en organizaciones. Departamento de medio ambiente, planificación territorial, agricultura y pesca. Gobierno Vasco. España. Editado por Ihobe, Sociedad Pública de Gestión Ambiental. Web:

[http://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/uneiso14064/es\\_def/adjuntos/PUB-2012-019-f-C-001.pdf](http://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/uneiso14064/es_def/adjuntos/PUB-2012-019-f-C-001.pdf)

Ministerio de Energía, Presidencia de la Nación. Secretaría de Energía y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable. (2015). Cálculo del Factor de Emisión de CO<sub>2</sub>, de la Red Argentina de Energía Eléctrica (versión 2015 del 2018). Web:

<http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=2311>

Oficina Española de Cambio Climático. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2016). Guía para el cálculo de la huella de carbono y para la elaboración de un plan de mejora de una organización. Versión 3. Editado por Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España. NIPO: 280-14-241-8. Web:

[https://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/guia\\_huella\\_carbono\\_tcm30-178893.pdf](https://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/guia_huella_carbono_tcm30-178893.pdf)

**HUELLA DE CARBONO DE BICICLETA ELÉCTRICA Y SU COMPARACIÓN CON SISTEMAS DE TRANSPORTE EN ARGENTINA**

**Blatter, Franco.<sup>1</sup>; Routier, María A. y Schmelzle, Manuel.<sup>2</sup>**

1: UNRaf – Tec. Universidad Nacional de Rafaela  
Bv. Roca 989  
e-mail: francoblatter@unraf.edu.ar

2: UNRaf – Tec. Universidad Nacional de Rafaela  
Bv. Roca 989  
e-mail: aneleyroutier@unraf.edu.ar, manuelschmelzle@unraf.edu.ar

**Resumen.** *Se presenta un análisis de la Huella de Carbono de la movilidad Urbana, con especial foco en bicicletas eléctricas como medio de transporte innovador y sustentable. Este trabajo se desarrolló en el marco de un convenio de vinculación y transferencia entre la Universidad Nacional de Rafaela y el Instituto para el Desarrollo Sustentable de Rafaela a los fines de generar una política de movilidad eléctrica. Desde la perspectiva del desarrollo sustentable, uno de los puntos más discutidos de la movilidad urbana, es el impacto ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero (G.E.I.). La Huella de Carbono resulta una herramienta de análisis de impacto ambiental indicada, dado que cuantifica la emisión de G.E.I. en todas las etapas del ciclo de vida de un producto, desde la fabricación y obtención de materiales hasta la comercialización, uso, mantenimiento y disposición final. Existen importantes estudios realizados sobre la huella de carbono de bicicletas eléctricas y de medios de transporte en general, el presente trabajo recopila antecedentes en la materia, valida dichos antecedentes y transforma o modifica aquellos parámetros que requieran una adaptación local y/o nacional. Las emisiones de la bicicleta eléctrica dependen de su tipo de recarga, pero en promedio por kilómetro y por pasajero presentan una emisión de CO<sub>2</sub> doce veces menor que la de un automóvil naftero, trece veces menor que la de un automóvil diésel, siete veces menor que la de un automóvil impulsado a GNC, cinco veces menor que la de una motocicleta y tres veces menor que la de transportarse en colectivo. La Huella de Carbono de una bicicleta tradicional representa el cincuenta por ciento de la Huella de Carbono de la bicicleta eléctrica. Se presentan recomendaciones respecto a la formulación de una política de movilidad.*

**Palabras clave:** Huella de Carbono, Movilidad Eléctrica, Bicicleta Eléctrica, Impacto Ambiental

## 1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo desarrolla un análisis de la Huella de Carbono (H.C.) de la movilidad Urbana, y en especial de la Bicicleta Eléctrica como medio de transporte innovador, en el marco de un convenio de vinculación tecnológica para el desarrollo de una política de movilidad eléctrica, entre la Universidad Nacional de Rafaela (UNRaf) y la Municipalidad de Rafaela, a través del Instituto para el Desarrollo Sustentable de Rafaela (IDSR).

Desde la perspectiva del desarrollo sustentable, uno de los puntos más discutidos de la movilidad es el impacto ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero (G.E.I.), emisiones generadas por la quema de combustibles fósiles. El sector transporte en el año 2016, representó el 24 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> globales producidas por la quema de combustibles fósiles según el informe Emisión de CO<sub>2</sub> por combustibles fósiles de la Agencia Internacional de la Energía (IEA). Sin embargo, las emisiones de GEI no se producen solamente en el uso de los sistemas de transportes, sino que esto puede extenderse a todas las etapas de su vida útil. A saber, en la obtención de la materia prima necesaria para su fabricación, en el proceso de fabricación, en tareas de mantenimiento, reciclado, reutilización e incluso en la disposición final de dichos sistemas.

La Convención de Naciones Unidas para el Cambio Climático (CMNUCC) ha propuesto la mitigación como estrategia para luchar contra el cambio climático. En ese sentido los distintos niveles de gobierno de la República Argentina han adherido a esta iniciativa, bajo el precepto de cambio local, cambio global. Se destaca que la Ciudad de Rafaela integra la Red Argentina de Municipios contra el Cambio Climático (RAMCC).

Lo anteriormente descrito remarca la importancia de contar con indicadores que permitan evaluar distintos tipos de sistemas de transporte a partir de su impacto ambiental. Si bien existen diferentes herramientas de análisis de impacto ambiental de productos y/o procesos, la Huella de Carbono resulta la más indicada al momento de evaluar impactos del transporte dado a que analiza el impacto más importante de la movilidad, la emisión de G.E.I.

La construcción de la Huella de Carbono es un proceso complejo, dado que implica analizar las emisiones ocasionadas desde la obtención de los materiales requeridos, hasta la disposición final de los mismos cuando el producto y/o sus elementos entran en obsolescencia. Este análisis completo del ciclo de vida de un producto es conocido como Huella de Carbono de la Cuna a la Tumba (Ihobe, 2009). En hora buena existen importantes estudios realizados sobre la huella de carbono de los sistemas de transporte, el presente trabajo recopila antecedentes en la materia, valida dichos antecedentes y/o modifica aquellos parámetros que requieran una adaptación nacional y/o local. En materia de bicicletas eléctricas existe un trabajo ampliamente difundido titulado Huella de Carbono Bicicleta Eléctrica, realizado en el marco de una tesis de posgrado en la Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid, cuya metodología de trabajo utilizada es la establecida en la Norma ISO 14040 – Análisis de Ciclo de Vida. Este trabajo es la base de la presente publicación, verificando la consistencia de la información consignada, recalculando parámetros que requieran una adaptación a la matriz energética argentina y obteniendo nueva información de carácter local para el estudio de los sistemas de transporte y su impacto ambiental.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo sujeto a análisis sigue la metodología establecida por normas iso en materia de construcción de huella de carbono. al respecto es válido mencionar que la norma establece la metodología completa para desarrollar un análisis de ciclo de vida (acv), técnica utilizada para determinar los aspectos ambientales e impactos potenciales asociados con un producto/actividad: compilando un inventario de las entradas y salidas relevantes del sistema; evaluando los impactos ambientales potenciales asociados a esas entradas y salidas, e interpretando los resultados de las fases de inventario e impacto en relación con los objetivos del estudio”. Cuando el análisis se realiza desde la obtención de las materias primas para la producción hasta la disposición final del producto, se denomina de la cuna a la tumba. Este método es el más indicado para asegurarse de no trasladar o no contabilizar impactos ambientales importantes que sucedan en etapas distintas a la producción.

El ACV contempla categorías de análisis de impacto ambiental, entre ellas se encuentra la categoría “CALENTAMIENTO GLOBAL” cuya unidad de medida es el Kg Eq. CO<sub>2</sub>. Tal como se observa en Figura 1 la Huella de Carbono (HC), es una versión simplificada del Análisis de Ciclo de Vida en el que, en lugar de considerar varias categorías de impacto ambiental de manera simultánea, se considera únicamente una de ellas, la relativa a Calentamiento Global.

La Huella de Carbono mide la cantidad de emisiones de efecto invernadero generadas por un producto y/o proceso. La misma está descripta y normada por la ISO/TS 14067:2013 Huella de carbono de productos. Requisitos y directrices para la cuantificación y la comunicación.

CATEGORIA DE IMPACTO AMBIENTAL	UNIDAD DE REFERENCIA	FACTOR DE CARACTERIZACION	HUELLA DE CARBONO
CALENTAMIENTO GLOBAL	Kg. Eq. CO <sub>2</sub>	Potencial de Calentamiento Global (PCG)	
CONSUMO DE RECURSOS ENERGÉTICOS	MJ	Cantidad Consumida	
REDUCCIÓN DE LA CAPA DE OZONO	Kg. Eq. CFC-11	Potencial de Agotamiento de la Capa de Ozono (PAO)	
EUTROFIZACIÓN	Kg. Eq. de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Potencial de Eutrofización (PE)	
ACIDIFICACIÓN	Kg. Eq. SO <sub>2</sub>	Potencial de Acidificación (PA)	
CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS	Tm	Cantidad Consumida	
FORMACIÓN DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	Kg. Eq. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Potencial de Formación de oxidantes fotoquímicos (PFOF)	

ACV

**Figura 1.** Huella de Carbono una categoría de impacto del Análisis de Ciclo de Vida de Producto.

El estudio realizado por el Politécnico de Valencia presenta como objetivo específico la cuantificación de la huella de carbono parcial de la bicicleta eléctrica en las diferentes fases de su ciclo de vida:

- Fabricación (incluye la extracción de materias primas)
- Comercialización
- Uso
- Mantenimiento (reparaciones y recambios)
- Fin de vida

Se analiza una bicicleta eléctrica cuyas características técnicas son similares a los modelos que dispone la UNRaf, los cuales son estudiados en el marco del Convenio de Movilidad Eléctrica. Motor alojado en rueda trasera, batería de litio 8.500 mAh y 22,2 V, pedaleo asistido hasta velocidad máxima de 25 Km/h, motor de 250 W (en UNRaf se dispone también de modelos de 350 W y 750 W).

Metodológicamente el cálculo de la HC se basa en la multiplicación de un dato de actividad por un factor de emisión o absorción. Sin embargo, la forma en la que se agregan los resultados y se elaboran ambos multiplicadores (datos de actividad y factores) difiere entre estudios pudiendo ser enfocado metodológicamente en dos direcciones diferentes.

El enfoque seleccionado para la Bicicleta Eléctrica es aquel denominado de abajo hacia arriba, el cual consiste en estudiar los procesos unitarios para que su suma aporte los resultados del sistema en estudio, empleando datos de actividad primarios obtenidos por mediciones directas o proporcionados por proveedores que certifican su medición. Los factores de emisión utilizados provienen de la base de datos Ecoinvent, software mundialmente utilizado para el cálculo de huellas de carbono. Se presentan a continuación los resultados obtenidos en cada etapa con los respectivos comentarios y correcciones locales.

### **2.1. Fabricación**

Se analizan los tres componentes básicos de una bicicleta eléctrica diferenciales respecto a una bicicleta convencional (motor, batería de litio y controlador), el resultado final incluye los elementos y materiales comunes al sistema tradicional y el eléctrico. Los resultados obtenidos en el trabajo del Politécnico de Madrid, en materia de fabricación, pueden ser considerados válidos para la Ciudad de Rafaela y la República Argentina, dado que la obtención de materiales es una actividad minera desarrollada mundialmente, y la fabricación de estos componentes suele realizarse en el extranjero. El software de Ecoinvent tiene una importante base de datos en materia de materiales que es la que se utiliza para este cálculo. En Rafaela no se suele realizar fabricación de piezas de bicicleta, sino que se suele integrar los componentes pre fabricados con un importante componente de importación.

La Huella de Carbono del proceso de fabricación de bicicletas eléctricas es de 175,82 kg CO<sub>2</sub>/bicicleta.

### **2.2. Comercialización**

En la comercialización se tiene en cuenta un comercio central, con proveedores, logística, comercialización directa, tareas de gestión administrativa. Teniendo en cuenta la matriz española, el consumo anual de energía del local y del número de bicicletas eléctricas vendidas se obtiene un valor de 4,02 kg CO<sub>2</sub>/bicicleta.

Al tener la logística un componente importante de distribución y uso de transporte convencional en esta actividad, la Huella de Carbono de un vehículo en España puede ser utilizada en Argentina, dado que la quema de combustible fósil genera la misma unidad energía en ambos países y la misma emisión de CO<sub>2</sub> por unidad de masa combustionada.

Lo influyente de manera diferencial sería el uso de energía eléctrica del local comercial dado que la matriz energética eléctrica de ambos países difiere. Este cálculo no está desagregado en el trabajo como para poder analizar la ponderación específica de cada gasto energético.

Lo importante de concluir es que la comercialización es una actividad que influye en la emisión de carbono ampliamente por debajo que la fabricación. La relación entre ambas actividades marca que la comercialización representa un dos por ciento de emisiones respecto de la fabricación. Se toma este valor como representativo dada su baja influencia en el resultado final.

### **2.3. Uso/Operación**

El estudio en análisis, realiza el cálculo de las emisiones equivalentes teniendo en cuenta el Factor de Emisión de la matriz energética eléctrica de España, país de origen del estudio. Dicho factor es equivalente a 0,33 Kg CO<sub>2</sub>e/KWh. Este análisis considera que la recarga de la batería se realiza a través de la red eléctrica domiciliar española.

En el caso de Argentina el Factor de Emisión es de 0,53 Kg CO<sub>2</sub>e/KWh, dato aportado por la Secretaria de Energía de la Nación en su sitio oficial, Factor de Emisión Mercado Eléctrico 2018.

El coste de Huella de Carbono del uso específico de la bicicleta eléctrica es de 0,0035 kg CO<sub>2</sub>eq/km, teniendo en cuenta una bicicleta de 15.000 Km de vida útil, incorporando el coste de la energía referente al mantenimiento de las carreteras por el propio uso de este transporte. Por tanto, teniendo en cuenta el volumen de kilómetros medios que recorre una bicicleta eléctrica, las emisiones producidas durante el uso total es de 53,07 kg CO<sub>2</sub>eq.

En el caso de Argentina aplicando el Factor de Emisión el uso de la Bicicleta Eléctrica genera una emisión de 0,0056 kg CO<sub>2</sub>eq/km. Por tanto, la emisión en Argentina durante la etapa de Operación (sin mantenimiento y reparación) genera una emisión de 84 Kg CO<sub>2</sub>eq/bicicleta. Este valor es susceptible a incrementarse si se considera las emisiones del transporte y de la distribución de la energía eléctrica en Argentina.

En el caso de utilizar fuentes de recarga con generación renovable este valor de emisión se ve modificado positivamente. La estación de carga desarrollada en la UNRaf está compuesta por 2 paneles de 250w, 1 batería de plomo ácido gel 2 x 12v 225 Ah, 3 tableros eléctricos + 2 llaves termomagnéticas + 2 fusibles + 2 protectores contra descargas atmosféricas y 1 inversor de 2000w.

En lo que refiere a generación, los datos aportados por Solar Innovat empresa fabricante de paneles solares presenta una HC de paneles de solares de 0,072 Kg CO<sub>2</sub>e/KWh generando una emisión de 11,10 Kg CO<sub>2</sub>e/bicicleta. Se puede constatar en la bibliografía existente en materia de huella de carbono e instalaciones fotovoltaicas que las huellas de carbono de estos sistemas oscilan en dicho orden de magnitud. Es importante mencionar que la huella varía según la tecnología de construcción del panel y el país de origen, por lo tanto, atendiendo a que en Argentina se comercializan paneles monos y policristalinos y mayormente de origen chino, es que se acepta este valor como

representativo de una amplia gama de posibilidades. Wild-Scholten (2013) determina que para el sureste de Europa con una irradiación anual de 1700 kWh/m<sup>2</sup> un sistema fotovoltaico domiciliario instalado con equipos complementarios (estructura, invertir, cables de conexión, tablero, entre otros) presenta una huella de carbono entre 0,02 – 0,081 Kg CO<sub>2</sub> E/KWh según la tecnología instalada y su país de origen. Para un cálculo conservador se toma el valor de 0,072Kg CO<sub>2</sub>e/KWh dado por el proveedor Solar Innovat.

#### 2.4. Mantenimiento

Teniendo en cuenta que según las bases de datos de Ecoinvent una bicicleta eléctrica debe pasar por reparaciones 2,75 veces de media, las emisiones del taller para una bicicleta eléctrica son 8,86 kg CO<sub>2</sub>eq. Por otro lado, está la HC de los propios componentes y materiales usados en la reparación. Entre estos conceptos destaca el coste ecológico de la batería, por su repetición e importancia medioambiental. Se tiene en cuenta en este caso la recuperación de la huella de carbono por reciclaje de las baterías retiradas (Li-ion battery – GLO), al corresponder en este caso a la fase de estudio. La vida media de durabilidad de las baterías estimada por el estudio de Ecoinvent es de 4.000 kilómetros. La HC obtenida por los elementos es de 81,35 kg CO<sub>2</sub>eq. De esta forma, se obtiene una HC por reparaciones y mantenimiento total de 90,21 kg CO<sub>2</sub>eq.

#### 2.5. Disposición Final

Según el estudio realizado por INCLAMCO2 en 2013, la HC de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) en un vertedero es de 0,46 kg CO<sub>2</sub>eq/kg de RSU. Teniendo en cuenta que este estudio se hace para una bicicleta eléctrica de 24 kg de masa, la HC sería de 11,04 kg CO<sub>2</sub>eq. Esto es válido para Argentina dado a que es destino probable de las bicicletas eléctricas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta en Tabla 1, el resumen de la incidencia de cada etapa del ciclo de vida de las bicicletas eléctricas a la HC. Se establecen dos categorías de análisis dependiente de la forma que se realice la recarga eléctrica, categoría uno recarga mediante red eléctrica, categoría dos recargas mediante paneles solares sistema off-grid.

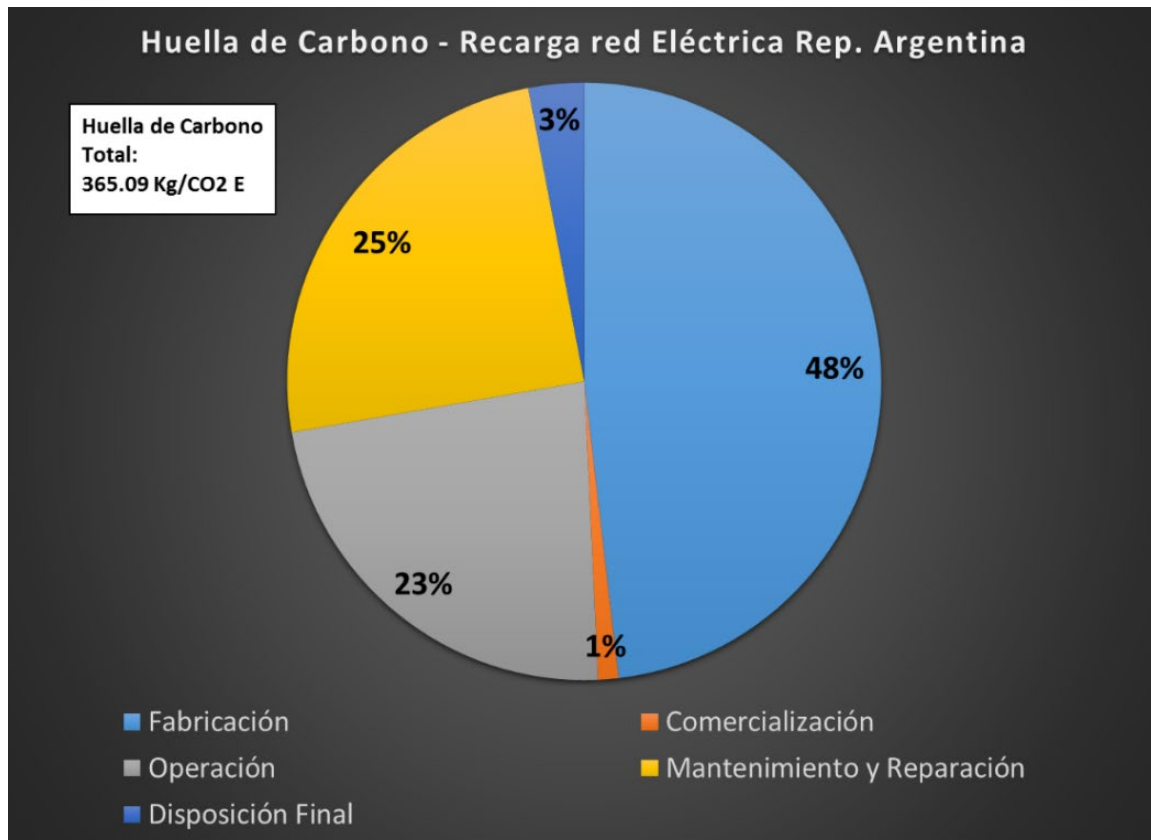
**Tabla 1.** Huella de Carbono total, y Huellas de Carbono parciales del ciclo de vida de las bicicletas eléctricas según tipo de recarga. Medida en KgCO<sub>2</sub>Eq por bicicleta.

Huella de Carbono Bicicleta Eléctrica (Kg CO <sub>2</sub> Eq. /bicicleta)		
Categorías	Categoría 1. Recarga Red Eléctrica	Categoría 2. Recarga Solar Off-grid.
Fabricación	175,82	175,82
Comercialización	4,02	4,02
Operación	84,00	11,10
Mantenimiento y Reparación	90,21	90,21
Disposición Final	11,04	11,04
<b>Total</b>	<b>365,09</b>	<b>292,19</b>

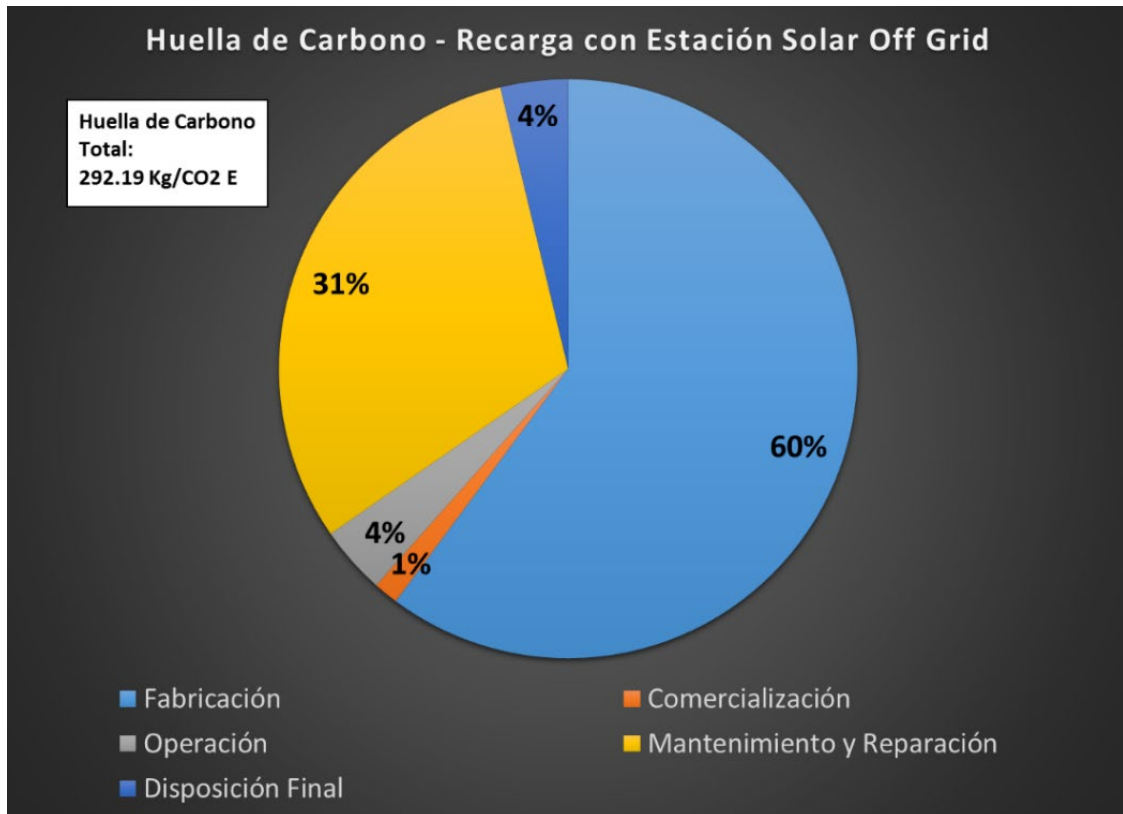


Es importante visualizar la incidencia porcentual de cada etapa del Ciclo de Vida respecto a la emisión de huella de carbono de una bicicleta eléctrica. Por lo general, suele pensarse que los vehículos que funcionan a directa o indirectamente a través de combustibles fósiles presentan su mayor tasa de emisiones durante la fase de operación, como así también que un vehículo impulsado a través de energías renovables no presenta ningún tipo de emisión en su fase operación y/o uso. Ambas hipótesis en el caso de la bicicleta eléctrica resultan incorrectas, incluso para sistemas de recarga por que se utilicen derivados del petróleo para la generación eléctrica la fase de fabricación de la bicicleta es la de mayor incidencia en las emisiones de carbono. Las emisiones de un sistema fotovoltaico deben considerarse teniendo en cuenta la Huella de Carbono de fabricación del sistema, de la instalación, mantenimiento y disposición final del mismo. La Huella de Carbono de una bicicleta eléctrica la cual se recarga mediante un sistema fotovoltaico off-grid es un veinte por ciento\* menor respecto a la que se recarga mediante red eléctrica en la República Argentina. Las Figuras 2 y 3, presentan la incidencia porcentual de cada fase según el método de recarga que se utilice para la bicicleta.

Relación\* =  $100 - (292,19 \text{ Kg CO}_2\text{Eq.} / 365,09\text{Kg CO}_2\text{Eq.}) * 100 = 19,96 \%$



**Figura 2.** Incidencia porcentual en las emisiones de CO<sub>2</sub>Eq. de cada fase del ciclo de vida para el caso de una bicicleta eléctrica con recarga mediante red eléctrica en Argentina.



**Figura 3.** Incidencia porcentual en las emisiones de CO<sub>2</sub>Eq. de cada fase del ciclo de vida para el caso de una bicicleta eléctrica con recarga mediante sistema off-grid.

Un parámetro importante a determinar es la tasa de emisión de CO<sub>2</sub> equivalente por km y por pasajero para las bicicletas eléctricas, indicador que permite realizar comparaciones con otros sistemas de transporte. A los fines de su cálculo se procede a dividir la Huella de Carbono Total por el número de kilómetros que la bicicleta recorrerá en su vida útil (15.000 Km). La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos según el tipo de descarga. Se asume según la mayoría de las normas viales que regulan la materia que cada bicicleta es capaz de transportar un solo pasajero.

**Tabla 2.** Tasa de Emisión según fuente de recarga por km recorrido y por pasajero.

Tasa de Emisión según fuente de recarga (Kg CO <sub>2</sub> Eq *Km <sup>-1</sup> *pasajero <sup>-1</sup> )	
Recarga Red Eléctrica	Recarga Solar Off-grid.
<b>0.0243</b>	<b>0.0195</b>

### 3.1. Tipos de movilidad y Huella de Carbono

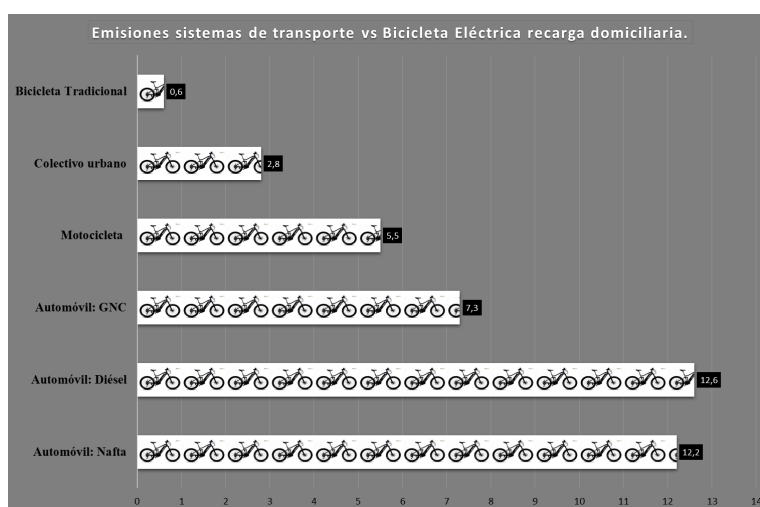
El presente apartado presenta la comparación entre los diferentes sistemas de movilidad urbana en base a su huella de carbono. Los datos consignados en Tabla 3 resumen las emisiones del ciclo de vida de distintos sistemas de transporte de uso común en la República Argentina.

**Tabla 3.** Tasa de emisión de carbono de diferentes medios de transporte y su emisión comparada con la bicicleta eléctrica.

Tasa de Emisión/Km *pasajero.		Relación Bicicleta Eléctrica recargar Red	Relación Bicicleta Eléctrica recarga Off-Grid Fotovoltaico	Fuente
Automóvil: Nafta	0.264	10.8	13.6	UNNOBA - RAMCC
Automóvil: Diésel	0.272	11.2	14	UNNOBA - RAMCC
Automóvil: GNC	0.158	6.5	8.1	UNNOBA - RAMCC
Motocicleta	0.119	4.9	6.1	UNNOBA - RAMCC
Colectivo urbano	0.0603	2.5	3.1	UNNOBA - RAMCC
Bicicleta Tradicional	0.01312	0.5	0.7	Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid.

Esta Tabla nos muestra la relación que existe entre diferentes medios de transportes y la bicicleta eléctrica, respecto a la huella de carbono de cada uno. Se puede concluir que movilizarse en automóvil equivale a utilizar once bicicletas eléctricas recargadas mediante red domiciliar, una diferencia importante en cuanto al números de personas movilizadas y las emisiones generadas. Es válido aclarar que los cálculos se realizan teniendo en cuenta los factores de ocupación de cada vehículo, en el caso del automóvil se considera una ocupación promedio de 1,4 personas por automóvil, dato que surge de estudios de movilidad.

La Figura 4, presenta un promedio de las emisiones de CO<sub>2</sub> eq. de las bicicletas según las fuentes de recarga respecto y compara dicho promedio con los distintos sistemas de transporte convencionales de Argentina. Esta gráfica es un elemento importante para construir un orden de magnitud de lo que representa en materia de emisiones el uso de bicicletas eléctricas a favor de otros sistemas de transporte.



**Figura 4.** Tasa de emisión de carbono de diferentes medios de transporte y su emisión comparada con la bicicleta eléctrica.

#### 4. CONCLUSIONES

- La Huella de Carbono es una importante herramienta comparativa del impacto ambiental de las distintas fuentes de movilidad y una válida herramienta para la toma de decisiones.
- Pese a la complejidad de su cálculo, existen diferentes trabajos previos y profesionales que han abordado la temática, a partir de los cuales se puede realizar una adaptación local y regional.
- En Argentina la Huella de Carbono de una bicicleta eléctrica recargada en la red domiciliaria por kilómetro y por pasajero es 10,8 veces menor que la de un automóvil naftero, 11,2 veces menor que la de un automóvil diésel, 6,5 veces menor que la de un auto impulsado a GNC, 4,9 veces menor que la de una motocicleta y 2,5 veces menor que la de transportarse en colectivo. La Huella de Carbono de una bicicleta tradicional representa el cincuenta por ciento de la Huella de Carbono de la bicicleta eléctrica.
- En Argentina la Huella de Carbono de una bicicleta eléctrica recargada mediante un sistema fotovoltaico off-grid por kilómetro y por pasajero es 13,6 veces menor que la de un automóvil naftero, 14 veces menor que la de un automóvil diésel, 8,1 veces menor que la de un auto impulsado a GNC, 6,1 veces menor que la de una motocicleta y 3,1 veces menor que la de transportarse en colectivo. La Huella de Carbono de una bicicleta tradicional representa el setenta por ciento de la Huella de Carbono de la bicicleta eléctrica.
- Los resultados obtenidos en materia de huella de carbono, permiten pensar a la movilidad eléctrica, y en este caso particular la bicicleta eléctrica, como un sustituto de la movilidad urbana impulsada por combustible fósil, es decir automóviles, motocicletas y colectivos urbanos. En el territorio nacional y en el caso de Rafaela este tipo de transporte es utilizado por mayores de 16 años, a excepción del transporte público. Se recomienda pensar una propuesta de movilidad urbana para este segmento de población, en reemplazo de los medios tradicionales.
- La bicicleta convencional sigue siendo uno de los sistemas de transporte menos contaminantes, sobre todo desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero. Su huella de carbono es entre un 30 y 50 por ciento menor que la de una Bicicleta Eléctrica. La diferencia no resulta altamente significativa, dado a que la fase de obtención de materiales y fabricación es la de mayor contribución a la huella de carbono de ambos sistemas. La fabricación de una bicicleta eléctrica se distingue de una convencional en los siguientes tres componentes, motor, batería de litio y controlador.
- En el caso de la Ciudad de Rafaela el uso de la bicicleta convencional es importante en el segmento de menores de edad, los cuales utilizan a la misma para movilizarse desde sus hogares hacia centros deportivos, escuelas, espacios de entretenimientos, entre otros. Se recomienda seguir utilizando y motivando el uso del mismo en este segmento.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Barbero, José A. y Rodríguez Tornquist, Rodrigo (2012). Transporte y cambio climático: hacia un desarrollo sostenible y de bajo carbono. Revista Transporte y Territorio N° 6, Universidad de Buenos Aires. pp. 8 a 26. <<http://www.rtt.filo.uba.ar/RTT00602008.pdf>>

Ihobe, Sociedad de Gestión Ambiental Gobierno Vasco (2009). Análisis de ciclo de vida y huella de carbono. <http://www.comunidadism.es>. Madrid, España.

International Energy Agency (2018). CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion 2018. <https://webstore.iea.org/co2-emissions-from-fuel-combustion-2018>.

R. Frischknecht, G. Heath, M. Raugei, P. Sinha, M. de Wild-Scholten, V. Fthenakis, H. C. Kim, E. Alsema and M. Held, 2016, Methodology Guidelines on Life Cycle Assessment of Photovoltaic Electricity, 3<sup>rd</sup> edition, IEA PVPS Task 12, International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme. Report IEA-PVPS T12-06:2016, ISBN 978-3-906042-38-1. New York, USA.

Red Argentina de Municipios frente al cambio (2016). Huella de Carbono de la Universidad Nacional del Noroeste de Buenos Aires. Recuperado de: <http://www.unnoba.edu.ar/wp-content/uploads/2017/07/Informe-final-Huella-de-Carbono-1.pdf>.

Sanz, D., Álvarez, G. (2009). Huella de Carbono Bicicleta Eléctrica Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid.

Secretaría de Energía de la Nación, República Argentina (2018). Factor de Emisión Mercado Eléctrico. <http://datos.minem.gob.ar/dataset/calculo-del-factor-de-emision-de-co2-de-la-red-argentina-de-energia-electrica>

Stocker, T.F., 2013. The closing door of climate targets. *Science* 339, 280-282

Wild-Scholten, M.J. (2013), Energy payback time and carbon footprint of commercial photovoltaic systems. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013) 296–305.

**Calidad del aire y actividades  
contaminantes  
(Minería, petróleo, polos  
industriales, otros).**

**DETECCIÓN DE REGIONES DE PROCEDENCIA DE DIÓXIDO DE AZUFRE FRENTE A  
EVENTOS, EN GRAN LA PLATA**

**Mellado, Daniela<sup>1, 2</sup>; Bali, Juan L.<sup>2</sup>; Colman Lerner, Jorge E.<sup>3</sup>; Reyna Almandos, Jorge<sup>4, 5</sup>;  
Sacchetto, Victor<sup>4</sup>; Jacovkis, Pablo M.<sup>6</sup>; Porta, Atilio A.<sup>1</sup>; Sanchez, Erica Y.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM). CONICET - UNLP  
Calle 115 esq. 47.  
e-mail: melladodaniela11@gmail.com

2: Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF-CONICET)  
San Juan Bautista de La Salle 4397 (B1603ALO).  
e-mail: jbali@citedef.gob.ar, web: <http://citedef.gob.ar/>

3: Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA). CONICET – UNLP – CICPBA.  
Calle 47 N° 257.  
e-mail: jecolman@quimica.unlp.edu.ar, web: <http://cindeca.quimica.unlp.edu.ar/>

4: Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata.  
Av. del Petróleo Argentino 417.  
e-mail: vss@frlp.utn.edu.ar

5: Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP). CONICET-UNLP - CIC.  
Camino Centenario y 506.  
e-mail: jreyna@ciop.unlp.edu.ar

6: Universidad Nacional de Tres de Febrero, Argentina. Sede Caseros IV.  
Av. San Martín 2508 (B1678GQO).  
pjacovkis@untref.edu.ar

**Resumen.** *La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece que la contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud. La población bonaerense (ARG) constituye una de aquellas que viven en lugares donde no se respetan las directrices de la OMS sobre la calidad del aire, y las escasas políticas de monitoreo impiden abordar esta problemática con seriedad. Un paso inicial implica reconocer la calidad del aire que respiramos y detectar los factores que contribuyen a la mala calidad del mismo (meteorología local y fuentes de emisión). Este trabajo propone una metodología capaz de detectar eventos donde la calidad del aire es insalubre según niveles guía propuestos por organismos competentes, y determinar así las zonas potenciales de procedencia mediante la aplicación del modelo de receptor híbrido NTA (Nonparametric Trajectory Analysis). Para su implementación, se analizó una base de datos meteorológicos y de concentraciones atmosféricas de dióxido de azufre, registrados en la UTN-FRLP, para el período 1999-2003. Los resultados muestran los eventos considerados insalubres acorde al Índice de calidad de aire (ICA) de la U.S.EPA, asociados a las potenciales zonas geográficas de procedencia, siendo el polo petroquímico la fuente areal principal de emisión. La fortaleza de la metodología radica en visualizar en tiempo real, la región potencial de emisión frente a la detección de una mala calidad del aire en un sitio de monitoreo. Asimismo, su capacidad de relacionar emisión y condiciones meteorológicas locales, para señalar a aquellas fuentes potenciales de aporte que no necesariamente deben ser las que más emisiones presentan en la región estudio.*

**Palabras clave:** Eventos, Modelos de Receptor, Calidad del Aire, Dióxido de Azufre.

## 1. INTRODUCCIÓN

El conglomerado urbano de Gran La Plata se encuentra conformado por el partido de La Plata, Ensenada y Berisso. Con una población de 799.523 habitantes (INDEC, 2010), se presenta como una zona potencialmente expuesta a padecer los efectos de la contaminación atmosférica, debido al número de habitantes y a la estructura productiva en la región (Petcheneshsky et al., 1998). No obstante, el crecimiento poblacional y la ausencia de políticas de ordenamiento territorial, junto al incremento del tráfico vehicular, contribuyen a alimentar la problemática (Colman Lerner et al., 2012; Colman Lerner et al., 2014; Massolo 2010).

En la región, se emplaza uno de los complejos petroquímicos más importantes de América del Sur. Tan solo la refinería presenta una capacidad de procesamiento de 189.000 barriles de crudo por día (YPF, 2019). Asimismo, se encuentra situado en un área cuya atmósfera presenta una baja capacidad de auto-purificación, principalmente en las estaciones de otoño e invierno (Gassmann y Mazzeo, 2000; Ratto, 2018). En este contexto, la ausencia de una red de monitoreo consolidada de la calidad del aire y la premisa de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2018) que considera a la contaminación del aire como un riesgo medioambiental (WHO, 2019), permiten destacar la necesidad de estudiar la calidad del aire en la región (OMS, 2006; OPS, 2000). La calidad del aire local puede ser determinada a partir de la medición de contaminantes criterio, según los índices de calidad del aire (ICA) de cada región (Porta et al., 2018). Dado que nuestro país no cuenta con un índice propio que permita describir la relación entre las concentraciones medioambientales de los dichos contaminantes y la salud de la población expuesta, en este trabajo se utilizan los índices propuestos por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (US-EPA, 2019a). Bajo esta clasificación, es posible estimar el grado de contaminación atmosférica en un sitio receptor para un momento dado, y los posibles efectos en la salud de la población. La escala de estos ICA está compuesta por 6 niveles de contaminación atmosférica definiendo como buena, moderada, insalubre para grupos sensibles, insalubre, muy insalubre hasta peligroso la calidad del aire, siendo los dos primeros aceptables para la gestión debido a que no se presentan medidas de acción para proteger a la población. El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) es uno de los contaminantes criterio, capaz de caracterizar el nivel de contaminación en una región, que se ha medido en forma continua por UTN-FRLP junto a parámetros meteorológicos de superficie. Además, las principales emisiones del contaminante en cuestión provienen de procesos de combustión en instalaciones industriales y centrales eléctricas (US-EPA, 2019b), dos tipos de empresas que se emplazan en la región de estudio. En el siguiente trabajo se propone una metodología capaz que detectar las zonas potenciales de procedencia mediante la aplicación del modelo de receptor NTA (Henry et al., 2009) frente a eventos de concentraciones elevadas para los datos disponibles comprendidos en el periodo 1999-2003.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Relevamiento de fuentes de emisión

El reconocimiento de las fuentes de emisión presentes en la región de estudio constituye un paso fundamental a seguir por un tomador de decisiones para interpretar los



resultados. Por lo tanto, se requiere, como información de base, el conocimiento tanto de las fuentes influyentes que toman lugar en la región como de los eventos esporádicos naturales y antropogénicas. Información tal como la ubicación geográfica, caudal de emisión y contaminantes emitidos a la atmósfera resultan importantes para una buena interpretación de los resultados.

## **2.2. Determinación de eventos**

Para el periodo que abarca la base de datos bajo estudio, se estima la concentración media según tiempo de exposición que estipula el ICA considerado, para el contaminante bajo estudio. Los eventos serán definidos por el período de tiempo en el cual la calidad del aire sea insalubre para grupos sensibles. En esta instancia, los datos faltantes de concentración no fueron imputados.

## **2.3. Aplicación del modelo de receptor NTA**

### *Generación de retrotrayectorias*

Debido a que el modelo no considera fenómenos químicos, se estiman las retrotrayectorias a escala local para los eventos mediante un modelo rectilíneo uniforme, a partir de las concentraciones observadas ( $C$ ), tomadas en el sitio receptor.

Con origen en el centro de monitoreo, las retrotrayectorias son estimadas a partir de información meteorológica (velocidad y dirección del viento) in situ. Para cada evento definido, se realizan las retrotrayectorias de cada concentración durante un tiempo de simulación (20 minutos). Asimismo, se establece 60 minutos como diferencia temporal máxima entre los datos disponibles de concentración ( $C$ ) y de los vientos, y se interpola linealmente. Respecto a los vientos, la dirección definida por el ángulo azimutal ( $^{\circ}$ ) (medido desde el Norte con sentido horario) y el módulo ( $\text{km h}^{-1}$ ), son expresados en coordenadas cartesianas para simplificar su interpolación, descartando aquellos vientos con módulos menores a  $1 \text{ m s}^{-1}$  (condiciones calmas). Un mayor detalle del modelo puede encontrarse en Henry et al. (2009).

### *Estimación de regiones de procedencia*

A partir de las retrotrayectorias espaciales estimadas para un evento, se realiza una regresión no paramétrica. El resultado muestra las concentraciones promediadas espacialmente ( $\hat{C}$ ) que describen cada evento. Los polígonos que presentan concentraciones superiores permiten inferir las zonas de mayor aporte de emisión. Un mayor detalle sobre la aplicación y el desarrollo matemático del modelo de receptor NTA, se encuentra en Henry et al. (2009).

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este trabajo se aplicó la metodología a una base de datos de dióxido de azufre para el período 1999-2003, obtenida en la UTN-FRLP. Las concentraciones medias, máximas y mínimas analizadas para el 2003, 2002, 2000 y 1999, se presentan en la Tabla 1. Durante el año 2001 no se realizaron mediciones. Los valores medios no superan los niveles normados en la Provincia de Buenos Aires publicados en la Tabla A del Anexo III de la Resolución N° 242/97, complementario al Decreto 3395/96, la cual establece una

concentración promedio anual para el SO<sub>2</sub> de 0.03ppm (OPDS, 2019).

**Tabla 1.** Estadísticos media, mínimo, máximo anuales para las concentraciones observadas de SO<sub>2</sub> el periodo de estudio.

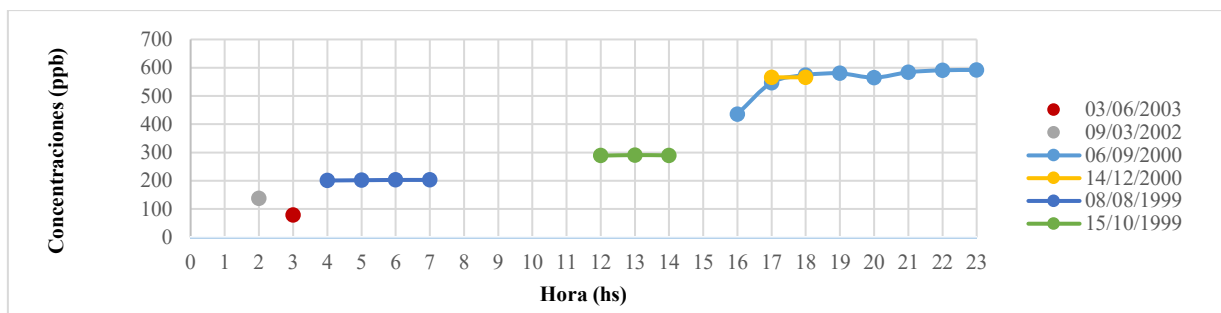
Año	Media (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)
2003	3.6	2.0 E-3	112.5
2002	6.6	7.2 E-3	529.8
2000	27.0	6.9	606.6
1999	16.4	2.0	291.1

En este estudio, se define como evento a aquellos períodos de tiempo en los cuales las concentraciones medias horarias de SO<sub>2</sub> superan los 76 ppb, y en consecuencia la calidad del aire se vuelve probablemente insalubre para grupos sensibles (personas con enfermedades pulmonares, adultos mayores y niños) según el ICA propuesto por la US-EPA. En la Tabla 2, se presentan los eventos encontrados en el análisis de la base de datos de SO<sub>2</sub>: inicio, duración y cantidad de datos de concentraciones observadas durante el evento, y además, el análisis de la concentración máxima observada durante el evento con su correspondiente velocidad y dirección del viento. Las filas resaltadas con color destacan a aquellos eventos aptos para aplicar el modelo de receptores NTA debido a que presentan velocidades de vientos superiores a 1 m s<sup>-1</sup>.

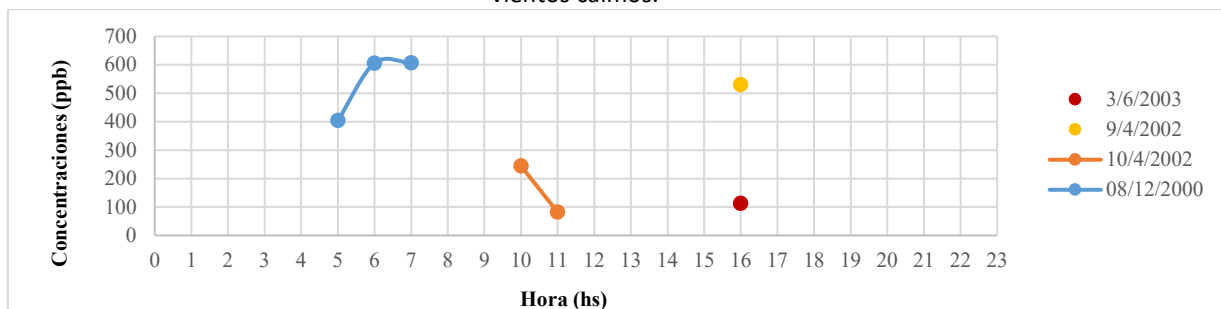
**Tabla 2.** Descripción de los eventos del periodo comprendido entre 1999 y 2003.

Inicio (Fecha - Hora)	Duración (horas)	Cantidad datos	Datos asociados al máximo			
			Concentración (ppb)	Hora	Velocidad(km/h)	Dirección
<b>2003</b>						
03/06/03 3:00	1	58	151	3:04	3.0	-
03/06/03 16:00	1	40	155	16:39	4.5	NO
<b>2002</b>						
09/03/02 2:00	1	58	335	2:44	7.0	N
09/04/02 16:00	1	35	1549	16:32	2.0	-
10/04/02 10:00	2	55	493	10:57	1.4	-
<b>2000</b>						
06/09/00 16:00	8	443	608	22:02	20.0	N
08/12/00 5:00	3	95	609	5:37	2.0	-
14/12/00 17:00	2	81	577	17:29	11	E
<b>1999</b>						
08/08/99 4:00	4	145	204	6:38	6.0	O
15/10/99 12:00	3	178	295	12:02	13.0	E

De los 10 eventos encontrados solo 6 son aptos a ser analizados con el NTA debido a que la georreferenciación de los eventos gobernados por vientos calmos no es representativa. Luego, al estudiar los eventos puede observarse en aquéllos donde no se presentan vientos calmos, los mayores promedios horarios fueron encontrados durante la tarde-noche, entre las 17 y las 22 horas (Figura 1). Mientras que en eventos gobernados por vientos calmos, las concentraciones superiores se presentaron en la madrugada y en una hora la tarde (Figura 2).



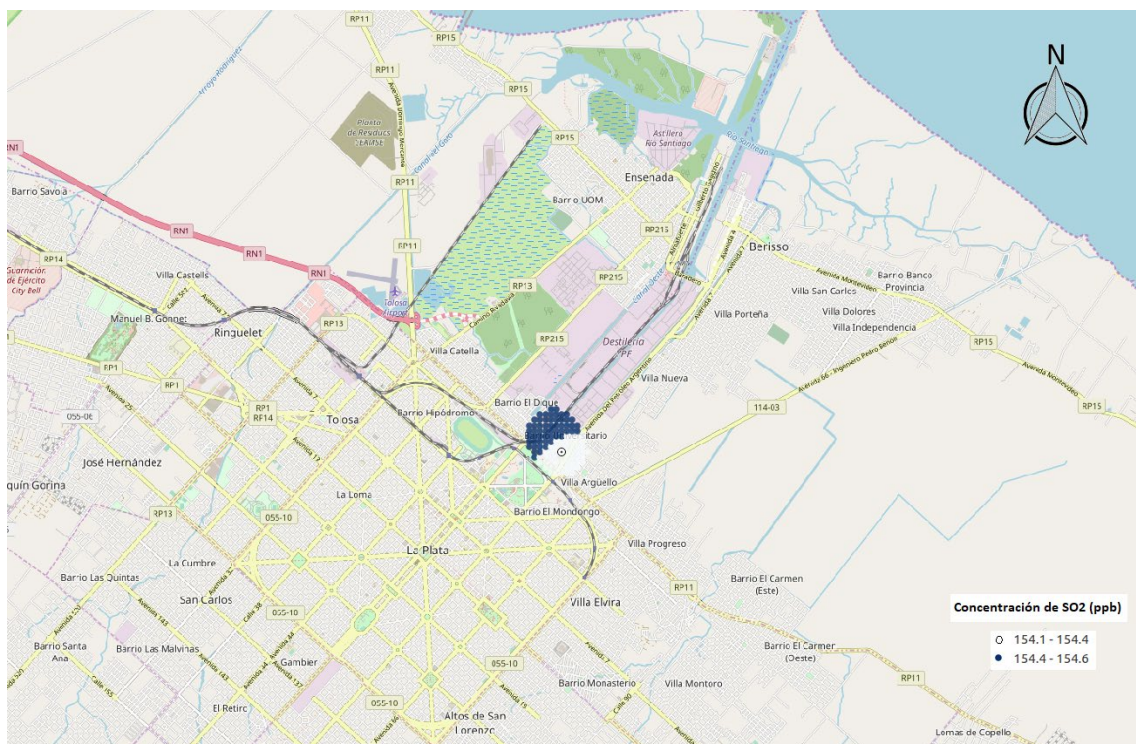
**Figura 1.** Concentración media horaria de SO<sub>2</sub> (ppb) en función del horario registrado para eventos sin vientos calmos.



**Figura 2.** Concentración media horaria de SO<sub>2</sub> (ppb) en función del horario registrado para eventos gobernados por vientos calmos.

Al evaluar anualmente los eventos discriminando en función de la presencia de vientos calmos, se puede observar que en condiciones de baja dispersión atmosférica se presentan valores superiores para 2003 y 2000. En el año 2003 la concentración media para eventos gobernados por calmos fue un 40% superior respecto a condiciones de buena dispersión (113 ppb frente a 79 ppb) y en el 2002 un 100% superior (285 ppb frente a 138 ppb). Esto podría estar indicando la presencia de una fuente cercana. Particularmente, en el 2000 no se observó una amplia diferencia entre las concentraciones medias en las distintas condiciones de vientos (560 ppb sin vientos calmos y 539 ppb para eventos gobernados por vientos calmos), mientras que en el año 1999 no se contemplan datos de monitoreo del contaminante que describan un evento asociado a vientos calmos.

Para el periodo contemplado en este estudio, en el año 2003 se presentaron dos eventos; el primero se desarrolló en la madrugada del día 3 de junio, cuya concentración promedio fue de 79 ppb, mientras que el segundo tomó lugar durante la misma tarde, con una concentración promedio de 112.5 ppb, asociado a la presencia de vientos calmos. En la Figura 3 se pueden observar las zonas de procedencia mediante las concentraciones superiores obtenidas por el modelo NTA. Cabe destacar que los valores de módulos de vientos asociados al primer evento fueron relativamente bajos, lo cual se ve reflejado en el corto alcance de las retrotrayectorias. La región estimada representa la presumible fuente de origen del contaminante, donde encierra tanto el inicio del polo petroquímico como vías de alto tráfico.

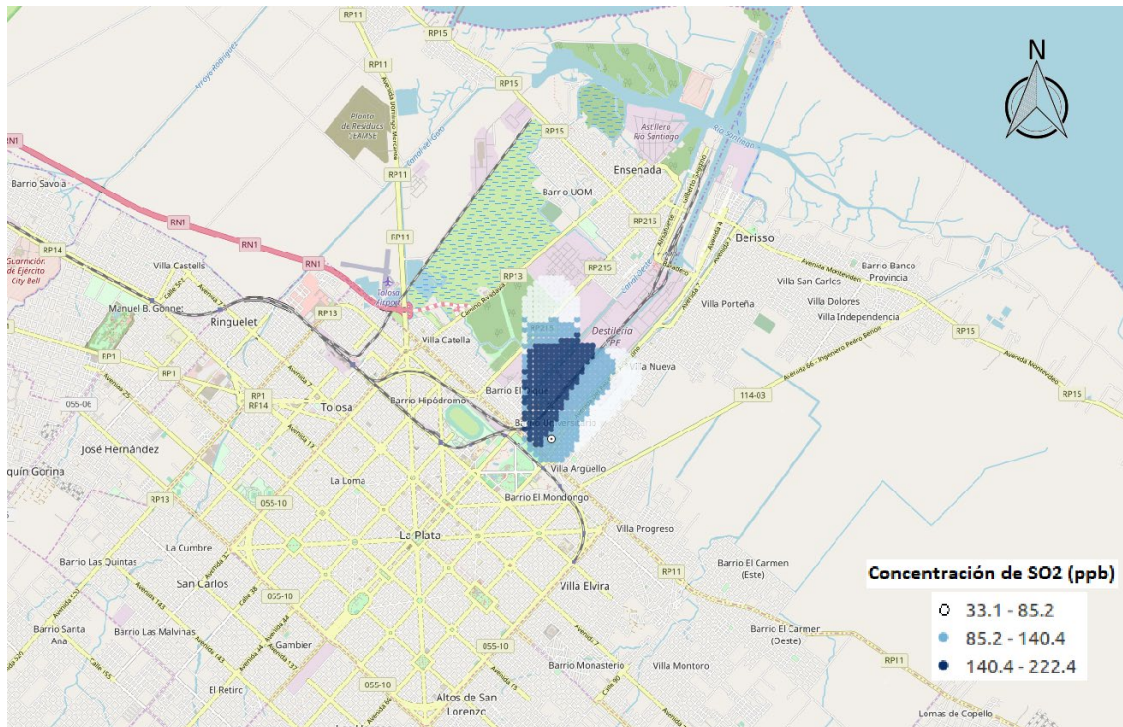


**Figura 3.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 3-Junio-2003 a las 3 a.m. El círculo blanco indica la ubicación geográfica del sitio receptor.

En el año 2002 se registraron 3 eventos, el primero durante la madrugada del día 9 de marzo alcanzando una concentración promedio de 138 ppb; el segundo, en la tarde del 9 de mayo con 530 ppb, y por último, en la mañana del día 10 de abril con una duración de dos horas, cuyas concentraciones promedios horarias fueron 244 ppb y 81 ppb. Los últimos dos eventos descritos estuvieron asociados a la presencia de vientos calmos. El resultado de aplicar el modelo para el evento desarrollado el día 09/03/2002 a las 2 am puede observarse en la Figura 4, en la cual las concentraciones superiores que estiman la zona de procedencia del  $\text{SO}_2$  toman lugar principalmente sobre el polo petroquímico.

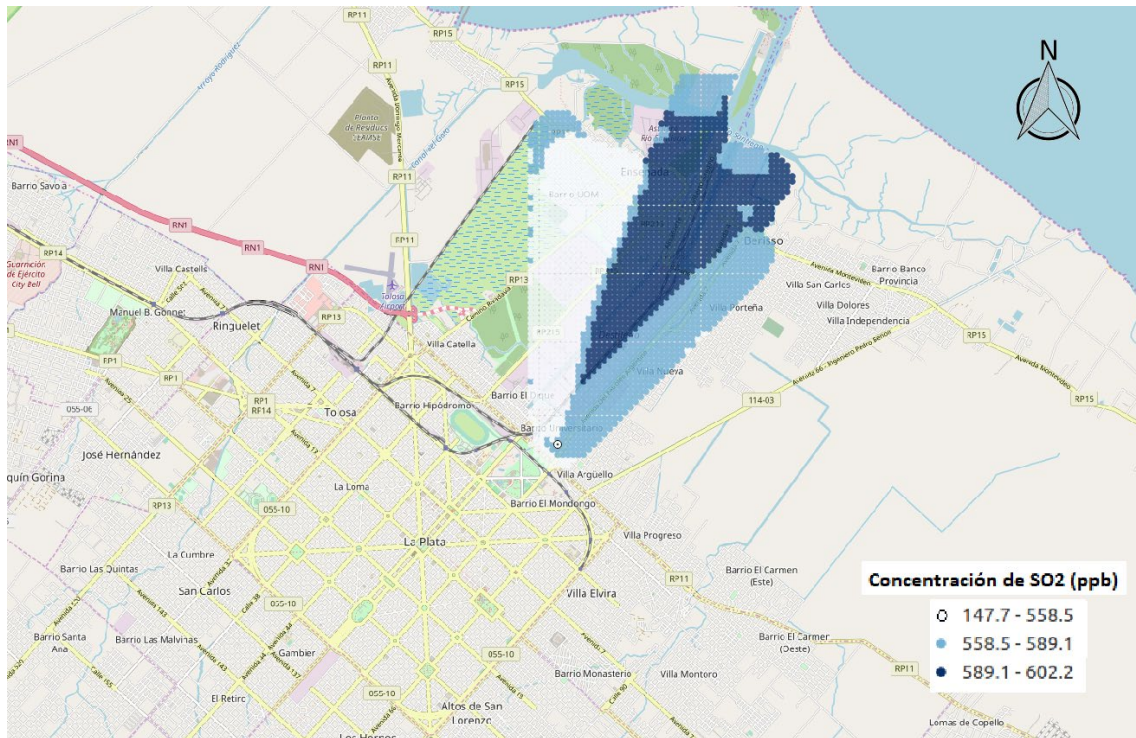
Para el año 2000 se encontró la presencia de 3 eventos, siendo el primero observado el día 6 de septiembre entre horas diurnas y nocturnas; para el mismo las concentraciones promedios horarias se incrementaron desde 436 ppb a 592 ppb con el paso de las horas. El segundo evento, gobernado por vientos calmos, acontece el 8 de diciembre en horas de la madrugada con concentraciones promedio desde 404 a 607 ppb. Por último, el tercero toma lugar durante la tarde del 14 de diciembre, donde concentraciones promedio observadas fueron de 566 ppb. De los dos eventos analizados mediante el modelo de receptor se observa que el primero (06/09/2000) resalta como presumible zona de procedencia al polo petroquímico (Figura 5) mientras que el segundo (14/12/2000) indica una región al Oeste del sitio receptor (Figura 6), en cuya dirección no se destaca la presencia de una fuente fija de emisión para este contaminante. Ambos eventos tienen en común el desarrollo del mismo en horas diurnas con concentraciones medias horarias similares.



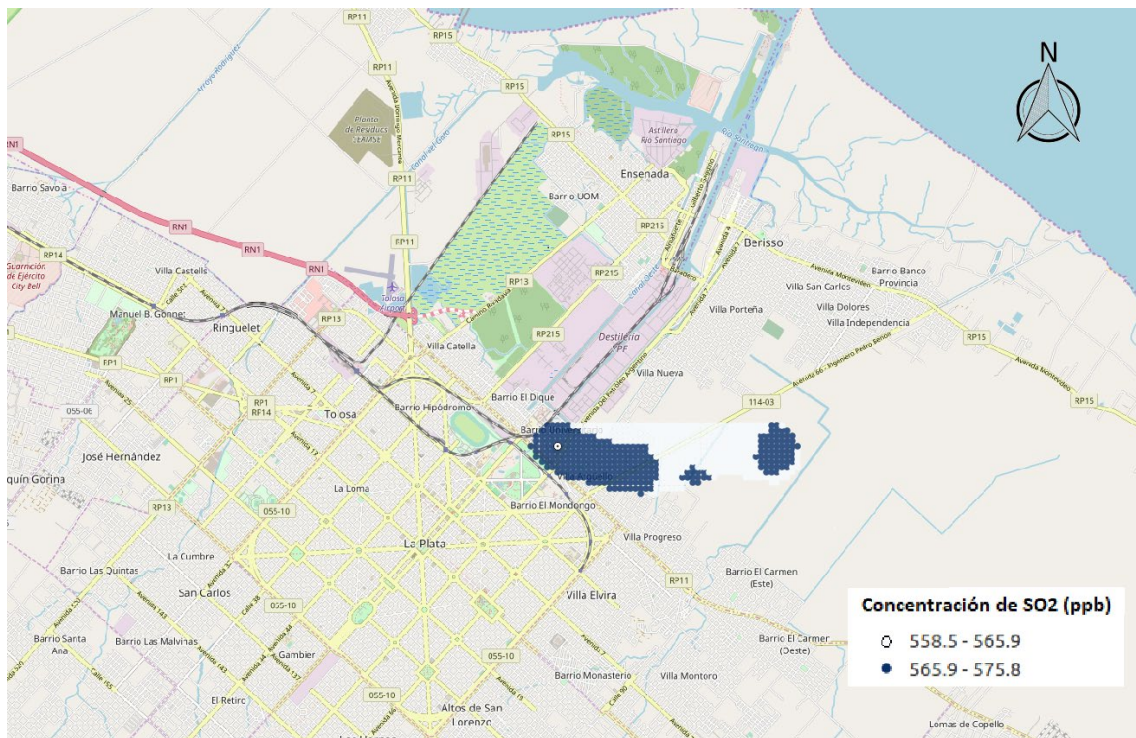


**Figura 4.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 9-Marzo-2002 a las 2 a.m. El círculo blanco marca la ubicación geográfica del sitio receptor.

Durante el año 1999 se presentaron 2 eventos; el primero tomó lugar en la madrugada del día 8 de agosto, cuya concentración promedio permaneció prácticamente constante en 202 ppb, mientras que el segundo se registró en horas del mediodía para el día 15 de octubre con concentraciones promedio de 290 ppb. En las Figuras 7 y 8 resultantes de la aplicación del modelo NTA, puede observarse análogamente al último evento evaluado (14/12/2000), en el que las presumibles zonas de procedencias indican regiones en cuyas direcciones no se reconoce la presencia de una fuente fija de emisión para el contaminante bajo estudio. Se asume la manifestación de alguna situación que no se ha reportado oportunamente, pero la aplicación de la metodología en tiempo real puede ser útil para detectar estas emisiones ocasionales de fuentes de emisión no reconocidas.

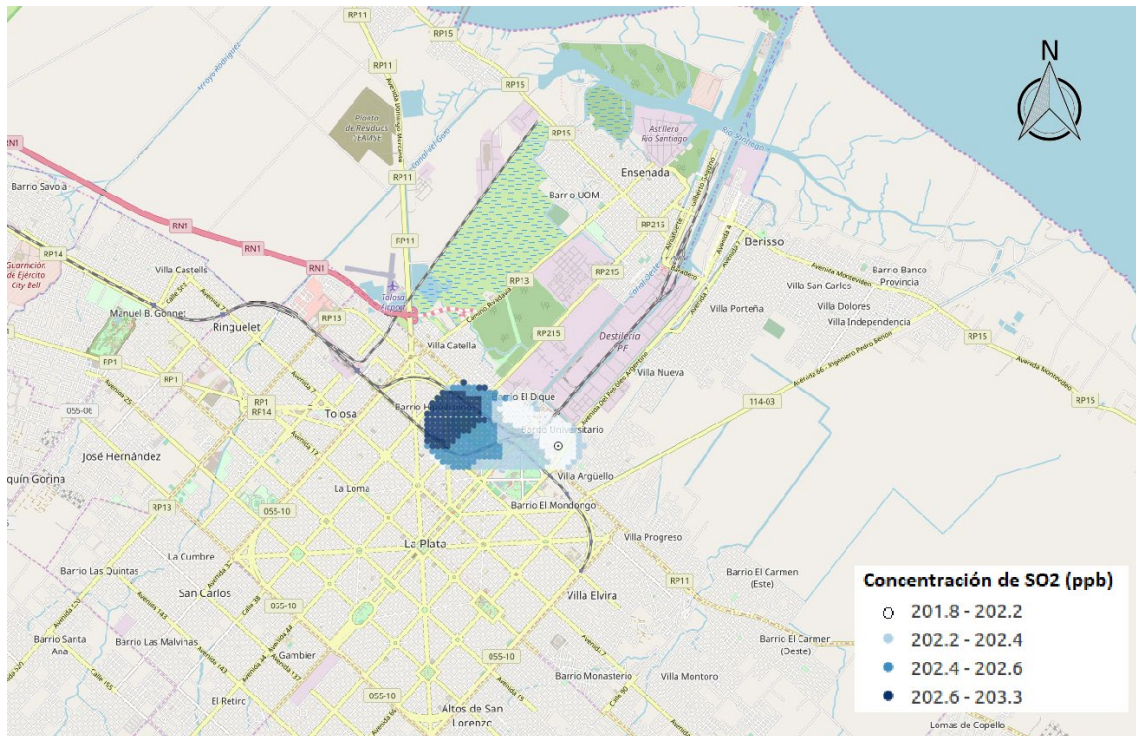


**Figura 5.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 6- Septiembre-2000 entre las 16 y 23 horas. El círculo blanco marca la ubicación geográfica del sitio receptor.

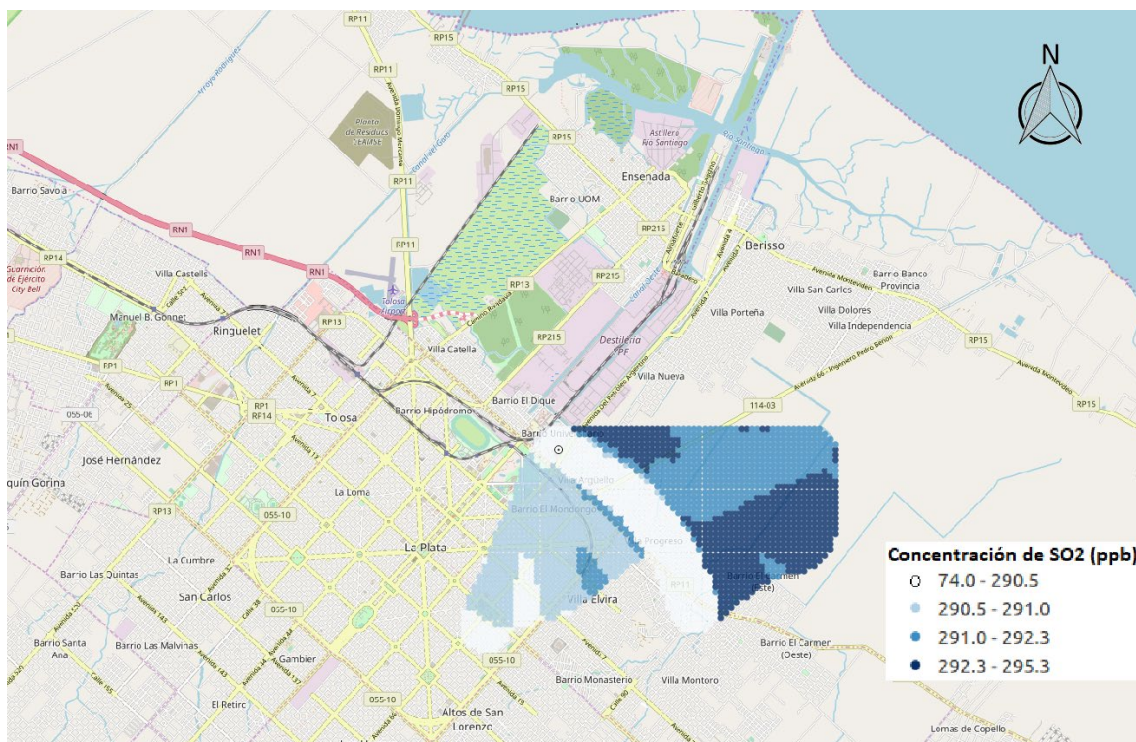


**Figura 6.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 14- Diciembre-2000 entre las 16 y 17 horas. El círculo blanco marca la ubicación geográfica del sitio receptor.





**Figura 7.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 8-Agosto-1999 entre las 4 y 7 am. El círculo blanco marca la ubicación geográfica del sitio receptor.



**Figura 8.** Aplicación del modelo NTA: Concentraciones promedio para el evento desarrollado el día 15-October-1999 entre las 12 y 14 horas. El círculo blanco marca la ubicación geográfica del sitio receptor.

#### 4. CONCLUSIONES

- El uso de modelos de receptores como herramientas de análisis local no se encuentra ampliamente difundida en nuestro país por las organizaciones gestoras de la calidad del aire. Dado que es considerada una herramienta complementaria,

la misma debería ser utilizada para la prevención y respuesta de posibles eventos. En este trabajo se ofrece una metodología rápida y de fácil interpretación para detectar eventos de mala calidad del aire a partir del índice propuesto por la US-EPA, versátil para cualquier sustancia, siempre y cuando existan mediciones con una frecuencia alta (menor o igual a una hora). A su vez, resulta de importancia contar con datos meteorológicos en el lugar para poder proporcionar una interpretación más cercana a la realidad.

- Debido a que el contaminante estudiado es dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), característico de emisiones antropogénicas relacionadas a procesos de combustión, las principales fuentes fijas pueden reconocerse aun cuando no se cuente con un inventario de emisiones. En el presente estudio puede notarse que grandes emisiones generadas en presencia de vientos calmos indicarían la presencia de fuentes cercanas, presumiblemente el polo petroquímico emplazado en el partido de Ensenada, el cual por su extensión puede considerarse una fuente areal. El uso del modelo de NTA frente a eventos permitió observar, en el periodo 1999-2003, que la potencial zona de procedencia del SO<sub>2</sub> para los eventos más actuales era el polo previamente mencionado; sin embargo, en los eventos más antiguos se observa que existen fuentes no identificables como fijas. En estos últimos casos, debería complementarse con un inventario de emisiones de fuentes fijas o bien, con datos del tráfico asociados a los caminos más transitados, para poder identificar la fuente de origen.
- En conclusión, la metodología utilizada se considera versátil, pudiéndose aplicar a cualquier contaminante que no se vea afectado por procesos de remoción, tales como reacción o deposición durante el tiempo de transporte modelado. Se obtiene un resultado en tiempo real de la amenaza, siendo capaz de georreferenciarse para poder trabajar en la preparación y respuesta a eventos.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CICPBA), a la Facultad Regional La Plata de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN - FRLP) y al Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), que han contribuido con fondos para este trabajo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Colman Lerner, J. E., Sanchez, E. Y., Sambeth, J. E., y Porta, A. A. (2012). Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmospheric environment*, 55, 440-447.

Colman Lerner, J. E., Kohajda, T., Aguilar, M. E., Massolo, L. A., Sánchez, E. Y., Porta, A. A., ... & Mueller, A. (2014). Improvement of health risk factors after reduction of VOC concentrations in industrial and urban areas. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(16), 9676-9688.

Gassmann, M. I., Mazzeo, N. A. (2000). Air pollution potential: Regional study in Argentina. *Environmental Management*, 25(4), 375-382.

Henry, R., Norris, G. A., Vedantham, R., Turner, J. R. (2009). Source region identification using kernel smoothing. *Environmental science & technology*, 43(11), 4090-4097.



INDEC (2010). Población total por sexo e índice de masculinidad, según edad en años simples y grupos quinquenales de edad. <http://www.indec.gov.ar/>

Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A. A., Ronco, A., Herbarth, O., y Mueller, A. (2010). Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas. *Environmental toxicology*, 25(4), 339.

OPDS (2019). EL SECRETARIO, D. P. A., & DE LA PROVINCIA, D. B. A. Resolución N 242/97. Disponible en: [www.opds.gba.gov.ar/sites/default/files/RESOLUCION%20242%2097.pdf](http://www.opds.gba.gov.ar/sites/default/files/RESOLUCION%20242%2097.pdf)

OPS (Organización Panamericana de la Salud). (2000). Plan regional sobre calidad del aire urbano y salud para el período 2000-2009. Washington, DC. 2000.

Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsci/e/fulltext/planreg/planes05.pdf>

OMS (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre: actualización mundial 2005 (No. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02). Ginebra: Organización Mundial de la Salud.

OMS (2018). Calidad del aire y salud. Disponible en: [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health), accedido abril 2019.

Petcheneshky, T., Gravarotto, M. C., Benitez, R., & De Titto, E. (1998). Gestión de la Calidad de Aire.

Porta A., Sanchez Y. & Colman Lerner E. (2018). Calidad del aire: Monitoreo y modelado de contaminantes atmosféricos. Efectos en la salud pública. EDULP, La Plata, Argentina. Pp303. ISBN: 978-950-34-1682-2.

Ratto, G. E., Videla, F., Almandos, J. R., & Maronna, R. (2018). Air quality at La Plata Conglomerate, Argentina: Review and prospective study to improve the present situation.

US-EPA (2019a). <https://airnow.gov/index.cfm?action=aqibasics.aqi>

US-EPA (2019b). <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics>

WHO (2019). <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/>

YPF (2019). Downstream. <https://www.ypf.com/LaCompania/Paginas/downstream.aspx>.

# Transporte

**ESTUDIO DE INSERCIÓN DE VEHÍCULOS ELÉCTRICOS EN UNA RED DE DISTRIBUCIÓN SEGÚN DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE CARGADORES Y HÁBITOS DE CONSUMO DEL USUARIO**

**Manassero, Ulises<sup>1</sup>; Marelli, Pablo<sup>1</sup>, Acosta, Javier<sup>1</sup>, López, Diego<sup>1</sup>, Perdomo, Mariano<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Eléctrica y Sistemas Energéticos (CIESE),  
Facultad Regional Santa Fe  
Universidad Tecnológica Nacional  
Lavalse 610, CP 3000  
ulisesmanassero@hotmail.com, pamarelli@frsf.utn.edu.ar,  
jaacosta@frsf.utn.edu.ar, dclopez@frsf.utn.edu.ar, perdomomariano@hotmail.com

**Resumen.** *A los efectos reducir la contaminación en el sistema de transporte, los vehículos eléctricos surgen como el medio de locomoción que reemplazará progresivamente a los tradicionales motores de combustión interna. Este trabajo presenta un análisis del nivel de inserción de vehículos eléctricos en una red de 13,2 kV, a partir de la evaluación de diferentes tecnologías de cargadores y distintos hábitos de consumo del usuario. La metodología consistió en modelar una red urbana estándar. A partir de bases de datos del INDEC y la Asociación de Fabricantes de Automotores, fueron estimados el número de automóviles por usuario eléctrico. Según los hábitos cotidianos de los usuarios se establecieron diferentes patrones de carga de los vehículos eléctricos. Se analizaron sistemas de carga lenta y sistemas de carga semi-rápida. Se realizaron sucesivos flujos de carga diarios, incrementando el número de vehículos eléctricos, y con ello la demanda de la red. Los resultados obtenidos evidencian que la red urbana admite un reemplazo del 100% de los autos de combustión interna de los usuarios de la red sin comprometer las condiciones de operación de las líneas eléctricas estudiadas, esto se cumple para tanto para el sistema de carga lenta como para el sistema de carga semi-rápida. La inserción de vehículos eléctricos no provoca una variabilidad significativa en los perfiles de tensión de los nodos de la red. En cambio, se puede afirmar que impacta apreciablemente sobre la cargabilidad de las líneas, con incrementos notables de entre un 2% a un 18%. Si se aplican políticas energéticas y concientización eficientes sobre la conexión de los vehículos eléctricos a la red se puede mejorar el factor de carga en todos los casos generando una mejor utilización del sistema de distribución.*

**Palabras clave:** Cargador, Inserción, Red de Distribución, Vehículo eléctrico

## 1. INTRODUCCIÓN

Los medios de transporte urbanos que emiten gases de escape son uno de los factores que más aportan a la contaminación atmosférica. Las emisiones procedentes de los automóviles contienen óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y monóxido de carbono, las cuales se liberan a la atmósfera en grandes cantidades, incrementando los niveles de polución ambiental, principalmente en regiones urbanas con alta densidad de población (Rubio Flamarique, 2008).

Surgen como una contribución a la disminución de la contaminación atmosférica los vehículos eléctricos (VEs), siendo un sistema de transporte que progresivamente irá reemplazando a los tradicionales medios de locomoción basados en motores de combustión interna con quemado de combustibles fósiles (Taylor et al., 2009).

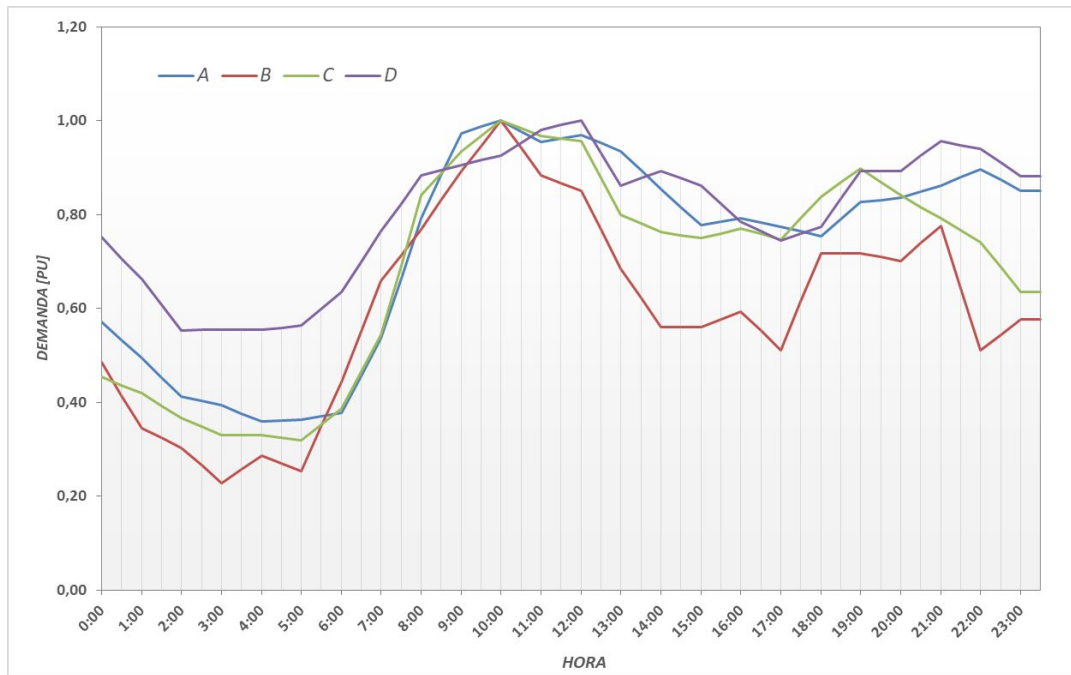
En la actualidad, los costos de adquisición de los VEs manifiestan una disminución gradual, debido principalmente a la reducción del precio de las baterías, sumado a la tendencia internacional a la alza de los hidrocarburos, los posibles impuestos sobre el CO<sub>2</sub> (Ceña y Santamarta, 2009) y la aplicación de políticas de incentivo en tecnologías de transporte más limpias, que como resultado de mediano y largo plazo se verán reflejadas en un aumento de la aceptación y adquisición por parte de los usuarios de esta tecnología.

Bajo este contexto, en el presente trabajo se expone un análisis del impacto que genera la inserción de VEs en una red de distribución de 13,2 kV urbana de tipo residencial, a partir de la sustitución progresiva del actual parque automotor de vehículos con motores de combustión interna (MCI) que poseen los usuarios de dicha red eléctrica. La metodología utilizada consiste en modelar la red compuesta por cuatro distribuidores de 13,2 kV de la ciudad de Santa Fe, a los que se le asigna un perfil de demanda propio de cada distribuidor, a su vez cada uno de estos distribuidores fue modelado con sus correspondientes subestaciones transformadoras (SET) que abastecen. Se definen nueve perfiles de carga diarios según distintos tipos de usuarios residenciales considerando los diferentes hábitos cotidianos que realizan los mismos. Se analizan los cambios en la demanda eléctrica correspondiente al sector de usuarios residenciales para sistemas de carga de VEs de tipo lenta y semi-rápida. Se simulan los flujos de carga diarios con un porcentaje de participación equitativo para los distintos perfiles de carga propuestos con el fin de analizar cómo impacta este cambio en las condiciones de operación de la red en estudio. Se propone por último una modificación en los patrones de carga por parte de los usuarios residenciales con el objetivo de aumentar el factor de carga de la red de distribución disminuyendo el aporte de los VEs en los horarios de pico de demanda.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología propuesta para analizar el impacto que produce la inserción masiva de VEs (de manera que estos desplazan a los vehículos con MCI) en una red típica de distribución, consiste en estudiar una red urbana de 13,2 kV con topología de operación netamente radial. Se realiza el modelado de una red conformada por cuatro distribuidores (denominados A, B, C y D) que abastecen un total de 26 subestaciones transformadoras (SETs) según las cuales se distribuyen las corrientes totales de consumo de acuerdo a los balances históricos de la energía consumida por cada SET. Se aplica un perfil de carga diferente en cada distribuidor correspondiente a un día hábil típico de

invierno. En la Figura 1 se muestran los diferentes perfiles de carga utilizados en el presente estudio para cada distribuidor.



**Figura 1.** Perfiles de carga diarios adoptados para los distribuidores

Posteriormente se estima el número de vehículos por usuario eléctrico, a partir de estudios estadísticos recolectados del INDEC y la Asociación de Fabricantes de Automotores. Se realiza el modelado del proceso de carga de las baterías suponiendo un modelo representativo de las baterías con que se equipan actualmente las diferentes marcas de VEs (Martínez Vicente 2011). También se especifican dos sistemas de carga, uno de carga lenta de 3,5 kW de potencia nominal y otro de carga semi-rápida de 7 kW. Luego se proponen distintos perfiles de usuarios (comercial, público y ama de casa) generando un total de nueve patrones de carga distintos de los VEs, teniendo en cuenta los horarios de trabajo, distancias recorridas, tiempo y horarios de conexión en el hogar.

### 2.1. Hipótesis adoptadas en las simulaciones

Para el modelado y las condiciones admisibles de operación de la red de distribución de 13,2 kV, se adoptan los siguientes supuestos:

- Niveles de calidad del producto técnico exigidos en el Anexo 27 de Los Procedimientos de CAMMESA (CAMMESA, 2012).
- La configuración de la red distribución de 13,2 kV estudiada es aquella utilizada con mayor frecuencia cuando la red opera en condiciones normales para escenarios de demanda máxima.
- Factor de potencia de las demandas igual a 0,85 inductivo.
- Con el objetivo de disponer reserva de potencia de los elementos de la red para el socorro de otros distribuidores durante situaciones de emergencia, los niveles de carga de líneas y transformadores no superará el 66% de la potencia nominal de los mismos.
- En la red de estudio solo se analiza la inserción de VEs en reemplazo de los vehículos de MCI pertenecientes a los usuarios eléctricos residenciales.

## 2.2. Descripción de la red de distribución urbana modelada

El análisis del impacto de la inserción de VEs se realiza sobre una red de distribución urbana-residencial típica de la ciudad de Santa Fe. Esta red en estudio está compuesta por un Centro de Distribución (CD), que alimenta 4 distribuidores. A su vez cada distribuidor abastece energéticamente un conjunto de SETs de 13,2/0,4 kV que varían de 2 a 11 por distribuidor. Las secciones y longitudes de los conductores son variables. El CD es alimentado por una Estación Transformadora (ET) de 132/33/13,2 kV mediante dos alimentadores conformados por ternas de cables subterráneos de sección 3x1x400 mm<sup>2</sup>, conductor de Al y aislación de XLPE. En la Tabla 4 se encuentran especificadas las características de cada distribuidor.

**Tabla 1.** Características de los distribuidores.

<i>Nombre distribuidor</i>	<i>S instalada total [MVA]</i>	<i>N° de SETs</i>	<i>N° de usuarios totales</i>	<i>N° usuarios residenciales</i>	<i>Long. Troncal distribuidor [Km]</i>	<i>Smax [Mva]</i>	<i>F.Carga P<sub>med</sub>/P<sub>max</sub></i>	<i>Cargabilidad máxima [%]</i>
A	1,54	2	489	346	0,82	1,54	0,72	34,35
B	0,93	5	1132	723	1,21	0,92	0,59	16,5
C	2,71	8	2194	1433	2,35	2,71	0,68	60,6
D	8,78	11	1932	1384	3,88	2,10	0,80	37,95

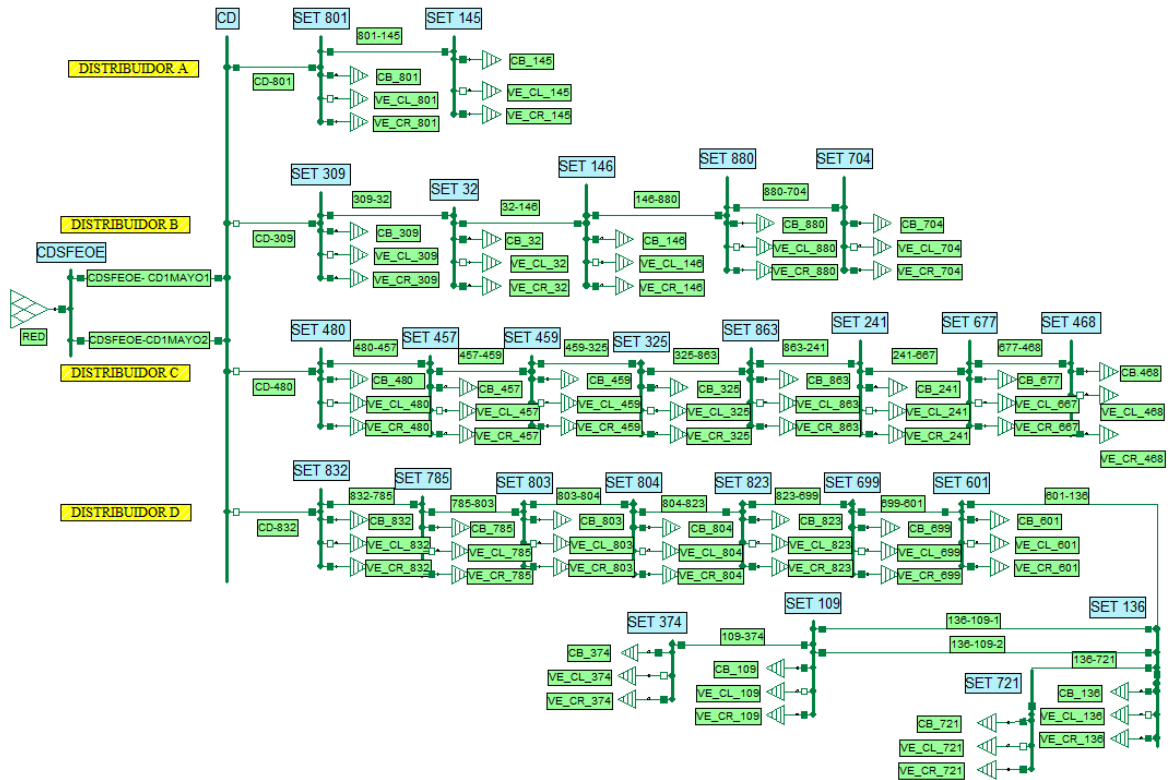
## 2.3. Modelado de la red de distribución urbana residencial de 13,2 kV

Para modelar la red de distribución de 13,2 kV tipo urbana residencial se utilizó el software Neplan versión 5.3.51. A partir de este modelo de red (ver Figura 2) se realizaron sucesivas simulaciones de flujos de carga con un paso de cálculo de 30 minutos, resultando en un total de 48 simulaciones para un perfil de carga diario. Las distintas simulaciones se corresponden con análisis de carga lenta y carga semi-rápida de los VEs con distintos niveles de inserción de los mismos asignando niveles equitativos de porcentajes de participación de los distintos tipos de perfiles de carga de cada tipo de usuario y el caso particular en el que se simula la propuesta de mejora del factor de carga ( $F_c$ ) de la red.

## 2.4. Estimación del parque automotor y características de patrones de carga de los VEs

Según informes estadísticos del INDEC, en la provincia de Santa Fe la cantidad de habitantes por hogar es en promedio de 3,3 –correspondiente a un usuario eléctrico-. Por otro lado, de informes presentados por la Asociación de Fabricantes de Automotores, se extrae como dato una relación de 3,26 habitantes por automóvil de uso doméstico. De este análisis se estima que la cantidad de automóviles por hogar en la ciudad de Santa Fe es de uno.

Totalizando la cantidad de usuarios residenciales de los cuatro distribuidores se tiene que estos alimentan a 3.886 hogares (donde hay un total de 12.824 habitantes), para lo cual el parque automotor resulta del orden de 3.886 vehículos con MCI.



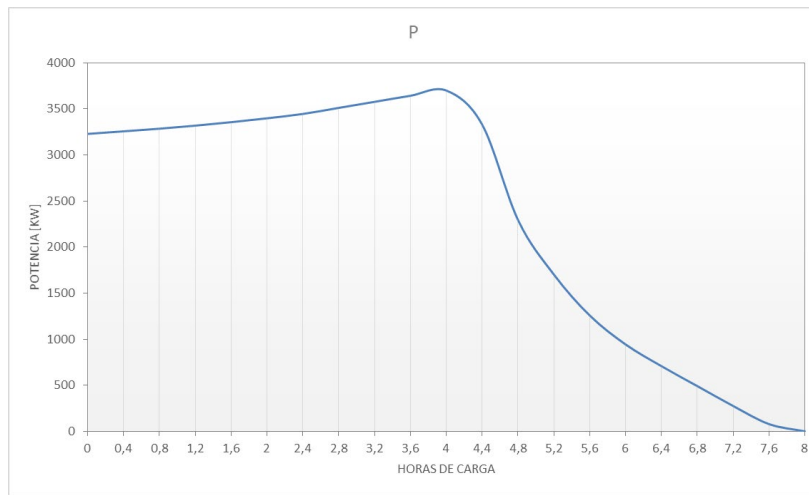
**Figura 2.** Modelado de la red de distribución de 13,2 kV tipo urbana residencial en software Neplan Versión 5.3.51

En la región geográfica de estudio se analiza el reemplazo gradual de los automóviles de combustión interna por otros de tecnología de locomoción netamente eléctrica. Se realizan las simulaciones correspondientes aumentando los niveles de inserción de los VEs y analizando el comportamiento de las variables eléctricas de la red en estudio.

Con respecto a la carga de los VEs a vincularse a la red, se consideran los sistemas de carga domiciliar existente en la actualidad a nivel mundial: Carga lenta y Carga semi-rápida. De estos tipos de carga se muestra en la Figura 3 a modo de ejemplo una curva de carga completa de una batería estándar con capacidad de 16 kWh, tecnología Ion de litio, y un sistema de carga lenta de 3,5 kW. Esta curva de carga se obtiene del análisis del algoritmo de carga de una batería de este tipo, el cual está conformado por tres etapas: fase bulk, trabaja con corriente constante en incremento del voltaje hasta que la batería alcanza el valor máximo permitido en cada celda; fase absorción, se limita la capacidad de absorción de corriente de manera exponencial hasta completar la carga y la tensión se mantiene constante y la fase flotación, donde se mantiene la capacidad de la batería compensando el proceso de autodescarga. (Martínez Vicente, 2011).

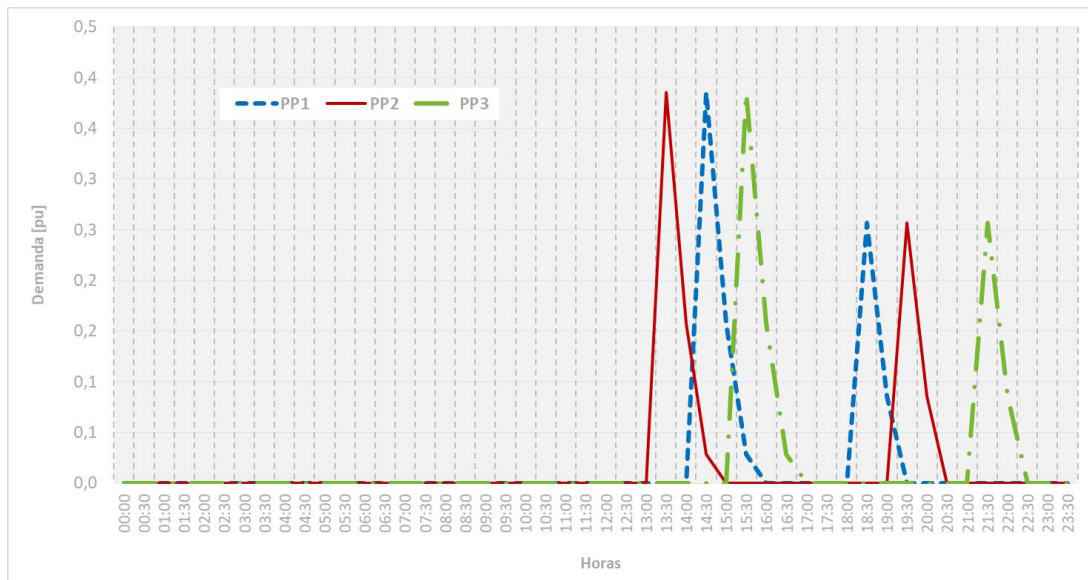
Luego, se proponen nueve patrones de carga diferentes según los hábitos cotidianos de los usuarios. En base a la ocupación de cada tipo de usuario se estiman los tiempos en los que el VE estará conectado en el hogar suponiendo que en el momento de arribo al mismo el usuario lo conecta a la red domiciliar independientemente del nivel de energía que posea la batería en ese momento a los fines de evitar condiciones imprevistas de descarga total de la batería en la vía pública. Se asume que los VEs se cargan únicamente en los domicilios particulares de los usuarios, sin tener en cuenta posibles cargas en lugares públicos y privados de trabajo. Se definen tres perfiles de carga de VEs denominados perfil comercial, público y ama de casa, existiendo

desplazamientos de horarios en cada uno de estos perfiles particulares. En la Tabla 2, se muestran la distribución horaria de uso del VE para cada tipo de perfil de carga y las distancias de recorrido diario estimadas.



**Figura 3.** Curva de carga de VEs con puesto de carga de 3,5 kW

Según las distancias de cada recorrido se estima el consumo diario de energía del VE. Se adopta un consumo de 0,2 kWh/km, por ser este un valor muy representativo de los VEs en el mercado (Ángel Rosso, 2010). Entonces, según este consumo dependiente de las distancias recorridas, de las curvas de potencia respectivas a los distintos tipos de carga y los horarios de conexión se elaboran los perfiles de los sistemas de carga lenta y semi-rápida, para los distintos tipos de usuario. En la Figura 4 se muestra el ejemplo de la curva de carga semi-rápida para los usuarios con un Perfil Público (PP).



**Figura 4.** Perfil de carga de VEs, de usuarios con Perfil Público y sistema de carga Semi-rápida.



## 2.5. Determinación de la potencia nominal de la inserción de Ves

**Tabla 2.** Uso de los VEs por parte de los distintos tipos de usuarios.

Tipo de Usuario		Períodos de VE estacionado.		Períodos de uso del VE		Horario de trabajo
		En el hogar	En el trabajo, lugar público, etc	Distancia [km]	Tiempo [horas]	Horas
Perfil Comercial (PC)	PC1	20:30 a 7:30 12:30 a 15:30	08:00 a 12:00 16:00 a 20:00	6	07:30 a 08:00	08:00 a 12:00 16:00 a 20:00
				6	12:00 a 12:30	
				6	15:30 a 16:00	
				6	20:00 a 20:30	
	PC2	21:30 a 08:30 13:30 a 16:30	09:00 a 13:00 17:00 a 21:00	6	08:30 a 09:00	09:00 a 13:00 17:00 a 21:00
				6	13:00 a 13:30	
				6	16:30 a 17:00	
	PC3	21:30 a 08:30 12:30 a 15:30	09:00 a 12:00 16:00 a 21:00	6	08:30 a 09:00	09:00 a 12:00 16:00 a 21:00
				6	12:00 a 12:30	
6				15:30 a 16:00		
Perfil Público (PP)	PP1	18:30 a 06:30 14:30 a 17:00	07:00 a 14:00 17:15 a 18:15	6	06:30 a 07:00	07:00 a 14:00
				6	14:00 a 14:30	
				3	17:00 a 17:15	
				3	18:15 a 18:30	
	PP2	19:30 a 06:30 13:30 a 17:30	07:00 a 13:00 17:45 a 19:15	6	06:30 a 07:00	07:00 a 13:00
				6	13:00 a 13:30	
				3	17:30 a 17:45	
	PP3	21:30 a 07:30 15:30 a 19:30	08:00 a 15:00 19:45 a 21:15	6	07:30 a 08:00	08:00 a 15:00
				6	15:00 a 15:30	
3				19:30 a 19:45		
Perfil Ama de Casa (PAC)	PAC1	18:00 a 08:30 09:30 a 16:30	08:45 a 09:15 16:45 a 17:45	3	08:30 a 08:45	-
				3	09:15 a 09:30	
				3	16:30 a 16:45	
				3	17:45 a 18:00	
	PAC2	18:30 a 09:30 10:30 a 17:00	09:45 a 10:15 17:15 a 18:15	3	09:30 a 09:45	-
				3	10:15 a 10:30	
				3	17:00 a 17:15	
	PAC3	20:00 a 10:30 11:30 a 18:30	10:45 a 11:15 18:45 a 19:45	3	10:30 a 10:45	-
				3	11:15 a 11:30	
3				18:30 a 18:45		
				3	19:45 a 20:00	

Se contabiliza primeramente el número de usuarios de baja tensión por SET en cada uno de los cuatro distribuidores de 13,2 kV en estudio. A causa de que la energía bimestral promedio por SET está distribuida en grandes y pequeños usuarios, y a su vez, este último en usuarios comerciales, residenciales e indefinidos (edificios gubernamentales y/o alumbrado público), se adopta una metodología para contabilizar la cantidad de consumidores por cada tipo de usuario, la cual posee una relación directa entre la energía promedio total distribuida en tipos de usuarios o porcentaje de participación y la cantidad de consumidores por SET. La potencia total a introducir en cada SET correspondiente a la inserción de VEs se obtiene en función a la cantidad de usuarios

residenciales, la potencia nominal de la recarga de un VE (puramente activa, pues el factor de potencia es unitario) que depende del tipo de sistema de carga (lenta y semi-rápida) y el porcentaje de inserción de VEs. Esta potencia obtenida es afectada por el perfil de carga generado para cada tipo de usuario y el porcentaje equitativo de participación de los nueve perfiles de carga de los VEs. Luego, en el software Neplan se obtienen los resultados buscados para el análisis correspondiente.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A continuación, se presentan los resultados de la inserción en la red de estudio de los VEs para los dos sistemas de carga analizados teniendo en cuenta su impacto por separado. Los resultados obtenidos de las simulaciones se encuentran resumidos en gráficas donde se presentan los niveles de cargabilidad máxima de los distribuidores y de tensión mínima que se presenta en las barras de 13,2 kV de los mismos. Además, se presentan para el caso de máxima inserción de VEs el cálculo de los Factores de pico ( $F_p$ ) y Factores de Carga ( $F_c$ ).

El  $F_p$ , resulta útil para evaluar, en términos de potencia, la contribución de la carga de VEs al pico de demanda del distribuidor. Relaciona las corrientes máximas diarias del distribuidor para escenarios de demanda con y sin la carga de VEs. En condiciones ideales, este factor debiera ser igual a la unidad, lo cual implica que la conexión de las cargas especiales no signifiquen mayores exigencias de cargabilidad del distribuidor tal que reduzcan su capacidad remanente y/o exijan obras de infraestructura eléctrica como refuerzo del mismo.

Por otra parte, el  $F_c$  relaciona la potencia media (asociada a la energía real operada) con la potencia máxima registrada durante todo el período de estudio. Este indicador permite evaluar, en términos de energía, el grado de aprovechamiento del distribuidor, con lo cual valores recomendables deberían estar entre 0,6 a 0,8 a los fines de evitar un sub-aprovechamiento de las instalaciones. Valores muy bajos de  $F_c$  implican instalaciones sobredimensionadas y diseñadas para soportar los picos de muy corta duración de la red.

Se presentan en las Figuras 5, 6, 7 y 8 los resultados de las simulaciones realizadas donde se visualizan la evolución de la cargabilidad máxima de las líneas y la tensión porcentual mínima respecto a la nominal para distintos niveles de inserción de VEs que reemplazan a los autos impulsados mediante MCI del parque automotor.

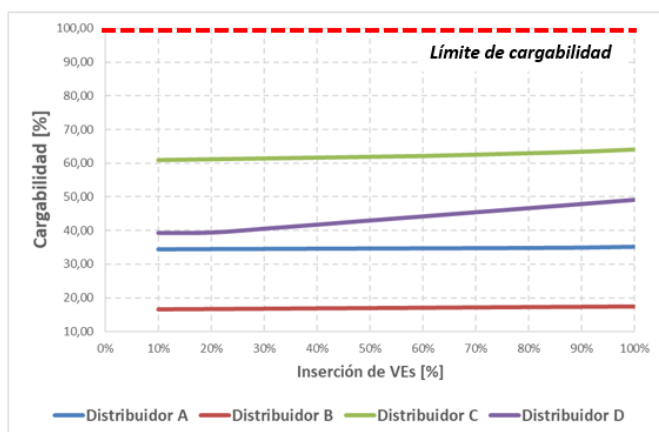


Figura 5. Cargabilidad máxima Patrones de Carga Lenta.

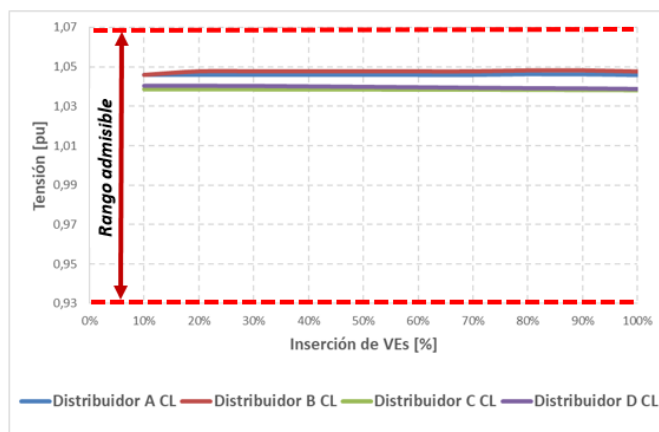


Figura 6. Tensiones mínimas Patrones de Carga Lenta.

Se destacan del análisis de las Figuras 5 y 6 la ocurrencia de los siguientes hechos con las hipótesis de simulación adoptadas:

- Ningún distribuidor se sobrecarga por encima del límite admisible fijado.
- El distribuidor más exigido en Cargabilidad es el Distribuidor C, con valores que rondan entre 60% y 65% de Cargabilidad.
- Los perfiles de tensión se encuentran dentro de los valores admisibles adoptados.

De estas observaciones se puede inferir que con un desplazamiento del 100% de los vehículos de combustión interna por VEs, utilizando un sistema de carga lenta, la red de distribución urbana estudiada no presenta restricciones.

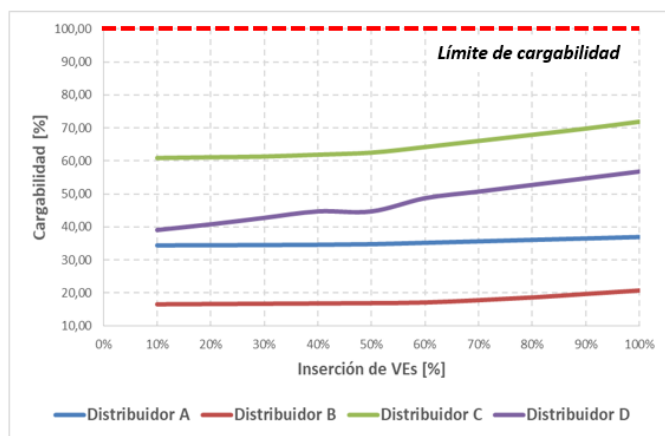


Figura 7. Cargabilidad máxima Patrones de Carga semi-rápida

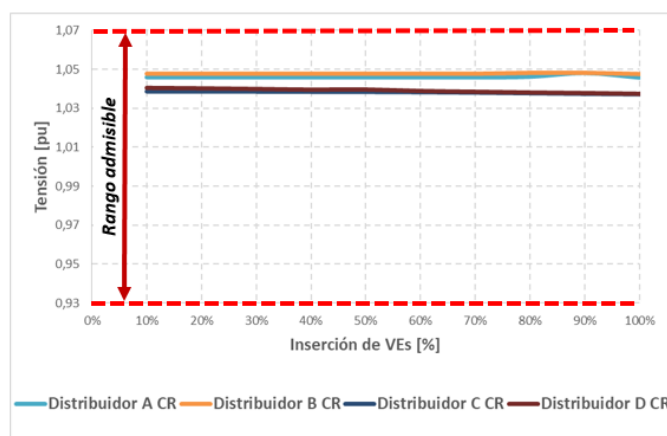


Figura 8. Tensiones mínimas Patrones de Carga semi-rápida

Del análisis de los resultados presentados en las Figuras 7 y 8 se observa que se cumplen los mismos puntos que en el caso anterior del análisis con un patrón de carga lenta, la diferencia radica principalmente en las variaciones de los niveles de Cargabilidad en los distribuidores los cuales aumentan entre un 2% y un 8 % con respecto al caso anterior. Esta diferencia es por causa de la mayor potencia que necesitan los sistemas de carga semi-rápida con respecto a los sistemas de carga lenta, ocasionando una mayor exigencia de la red de estudio. En ninguno de los casos se presentan elementos condicionantes que no permitan el reemplazo del 100% del parque automotor actual por VEs.

### 3.1. Análisis de Cargabilidad y potencias máximas de los elementos

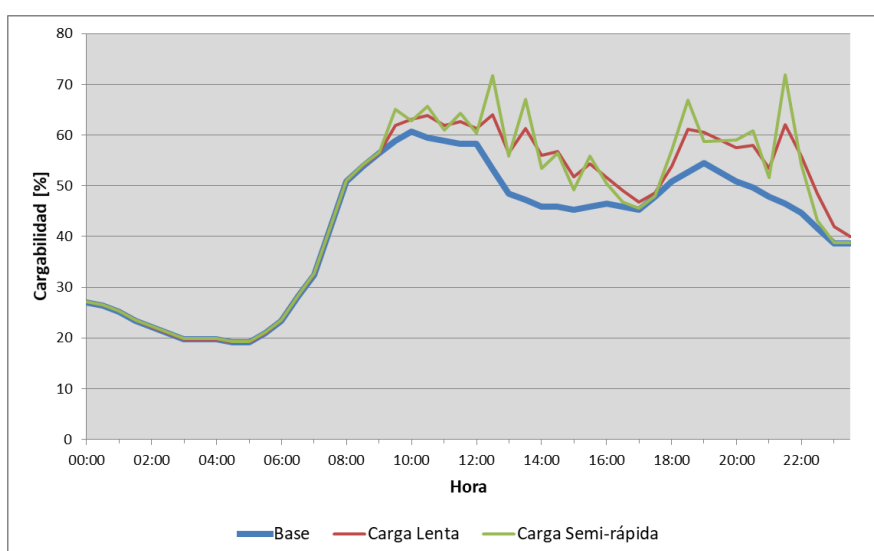
En este apartado se muestra para el caso del 100% de la inserción VEs en la red de estudio cómo impacta la carga semi-rápida de estos VEs en los distribuidores. Se analiza a modo de ejemplo al Distribuidor C, siendo el más comprometido en términos de cargabilidad. Se presentan las comparaciones entre el caso base (sin inserción de VEs) y el caso más desfavorable estudiado (inserción de 100% de VEs) analizando parámetros de interés como la cargabilidad en el distribuidor, los  $F_c$  y los  $F_p$ . En la Tabla 3 se presentan los  $F_c$  y  $F_p$  para los dos tipos de carga analizados comparándolos con los valores del caso Base.

Se observa un desmejoramiento notable en todos los casos del  $F_p$ , siendo el caso más relevante un  $F_p$  de 1,46 en el Distribuidor D con patrón de carga semi-rápida. Mientras que, respecto al  $F_c$  se observa una pequeña variación positiva en el caso de los distribuidores A, B y C con una carga lenta de los VEs. Los casos de estudio que muestran un mayor desmejoramiento de este factor se presentan en los sistemas de carga semi-rápida y en el distribuidor D con carga lenta. Este desmejoramiento general de los  $F_c$  y  $F_p$  se debe a la carga de las líneas en horarios pico y no de valle, intensificándose de esta manera la carga máxima operada por el distribuidor.

**Tabla 3.**  $F_c$  y  $F_p$  para los cuatro Distribuidores.

Caso	Carga lenta								Carga semi-rápida							
	Distr. A		Distr. B		Distr. C		Distr. D		Distr. A		Distr. B		Distr. C		Distr. D	
	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$
Base	0,72	1,00	0,59	1,00	0,68	1,00	0,80	1,00	0,72	1,00	0,59	1,00	0,68	1,00	0,80	1,00
100% VEs	0,73	1,02	0,65	1,06	0,71	1,06	0,69	1,26	0,70	1,08	0,55	1,26	0,64	1,18	0,61	1,46

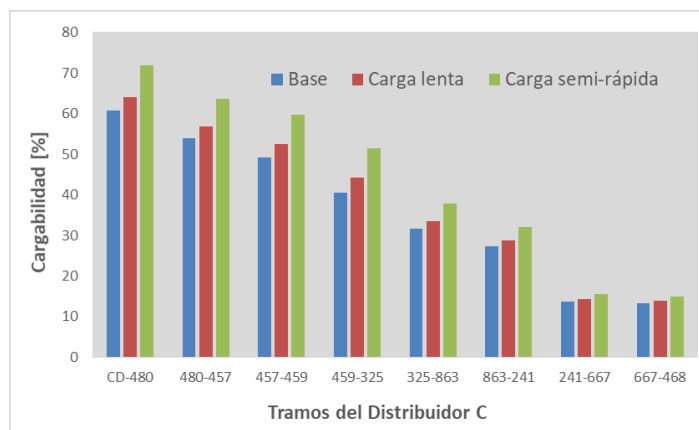
En la Figura 9 se comparan las curvas de carga diaria del distribuidor C para los casos Base y con inserción del 100% de VEs, con los patrones de carga lenta y semi-rápida.



**Figura 9.** Impacto en la curva diaria de carga de la inserción de VEs en Distribuidor C.

Para todos los casos analizados, la red de estudio muestra como elemento más comprometido en términos de cargabilidad al primer tramo de los distribuidores

(denominado “CD-480” para el Distribuidor C) donde se alcanzan los niveles de carga mayores en el recorrido total del distribuidor. Al tratarse de una red de tipo radial, los primeros tramos de los distribuidores transfieren toda la energía demandada por el mismo, por esto este tramo de la línea tiene altas probabilidades de ser el más exigido. En la Figura 10 se muestran los niveles de cargabilidad de los diferentes tramos que componen el Distribuidor C comparando el escenario de demanda Base con el impacto debido a la inserción del 100% de los VEs para los dos casos de carga, los tramos se encuentran dispuestos según su ubicación en el desarrollo del distribuidor. Se puede observar cómo los últimos tramos se encuentran mucho menos exigidos que los primeros (los más cercanos al centro de distribución).



**Figura 10.** Variación del nivel de carga en los tramos del Distribuidor C con la inserción del 100% de VEs.

### 3.2. Propuesta de mejora del factor de carga y de pico.

Para contrarrestar el desmejoramiento general de los  $F_c$  y  $F_p$  mostrado en el apartado 3.1, con el objetivo de obtener una mejor utilización de la red, se realizan simulaciones suponiendo un desplazamiento de los horarios de carga por parte de los usuarios residenciales. Este accionar por parte de los mismos se puede lograr generando concientización sobre el uso de los VEs y su impacto en las redes de distribución, aplicando tarifas energéticas con variaciones de precio horarios y/o políticas energéticas de otro tipo que fomenten este patrón consiente de carga de los VEs.

Se definen patrones de carga distintos a los planteados en un principio para los distintos tipos de usuarios residenciales buscando que los VEs consuman energía de la red fuera de los horarios de demanda pico de la red. De esta manera no aportan a los picos diurnos y nocturnos existentes en la red, que se ubican temporalmente entre las 09:00 a 12:00 horas y entre las 19:00 a 22:00 horas respectivamente. Momentos antes y después de estos horarios de pico, las curvas de demanda tienen tendencias de ascenso y descenso en los rangos horarios denominados de resto. Fuera de estas zonas mencionadas se encuentran los períodos de valle, donde se propone que los usuarios residenciales realicen la recarga de las baterías de sus VEs.

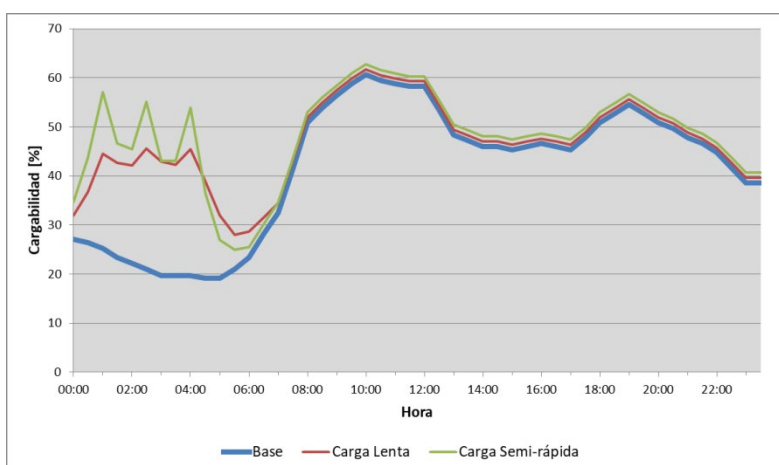
De esta manera se adopta como horario de conexión de los VEs a la red las horas del valle nocturno de 00:00 a 06:00 hs.

En la Figura 11 se muestra la curva de demanda resultante de esta propuesta de mejora para la utilización de la red, donde se observa la diferencia con la Figura 9 donde la carga de los VEs se realiza sin ningún tipo de concientización presente. En la Tabla 4 se

presentan la mejora de los  $F_c$  y de  $F_p$  en los distintos distribuidores según el tipo de carga por parte de los usuarios (carga lenta o carga semi-rápida).

**Tabla 4.** Mejora de los  $F_c$  y  $F_p$  para los cuatro Distribuidores con modificación en los patrones de carga.

Caso	Carga lenta								Carga semi-rápida							
	Distr. A		Distr. B		Distr. C		Distr. D		Distr. A		Distr. B		Distr. C		Distr. D	
	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$	$F_c$	$F_p$
Base	0,72	1,00	0,59	1,00	0,68	1,00	0,80	1,00	0,72	1,00	0,59	1,00	0,68	1,00	0,80	1,00
100 % VEs	0,75	1,01	0,71	1,02	0,76	1,02	0,85	1,06	0,76	1,01	0,67	1,13	0,77	1,03	0,72	1,29



**Figura 11.** Impacto en la curva de demanda diaria de una inserción controlada de VEs.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados demuestran que la red urbana residencial estudiada con las hipótesis adoptadas soporta sin sobrepasar su capacidad una inserción del 100% de VEs para los dos sistemas de carga analizados. Los perfiles de tensión no demuestran gran variabilidad con la inserción de los VEs, si es notable el impacto en el aumento de la cargabilidad de las líneas (entre un 2% a un 18%). El primer tramo de los distribuidores es el más afectado debido a la topología radial de las redes analizadas teniendo que abastecer todas las SETs que componen los distribuidores. En todos los casos el sistema de carga semi-rápida genera mayor impacto en términos de potencia demandada en la red debido a que la potencia nominal de este sistema de carga de las baterías es mayor a la carga lenta, pero a su vez el tiempo que exige esta demanda a la red es aproximadamente la mitad que el exigido por la carga lenta.
- Si se aplican políticas energéticas y concientización sobre la conexión de los VEs a la red se puede mejorar el  $F_c$  en todos los casos (dando valores de 0,67 a 0,85) generando una mejor utilización del sistema de distribución. Esto se logra ubicando las demandas en estudio en la zona del valle nocturno de la curva diaria de demanda (entre las 00:00 y las 06:00 horas).

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Ángel Rosso, M. (2010). Evaluación del impacto de los vehículos en las redes de distribución. Universidad Pontificia Comillas. Madrid.

CAMMESA. (2012). Anexo 27: reglamentación aplicable a la prestación adicional de la función técnica de transporte de energía eléctrica en el MEM, 1-12.

Ceña, A. Santamarta, J. (2009). El coche eléctrico: el futuro del transporte, la energía y el medio ambiente. *World Watch*, 30, 30-43.

Taylor, J., Maitra, M., Alexander, A., Brooks, D., Duvall, M. (2009). Evaluation of the impact of plug-in electric vehicle loading on distribution system operations. En: *Proceedings IEEE Power and Energy Society General Meeting*.

Martinez Vicente, D. (2011). El impacto del vehículo eléctrico en la red de distribución. *Universitat Politècnica de Catalunya*. Cataluña.

Rubio Flamarique, J. (2008). *Focos Emisores*. Escuela de negocios eoi.

**TRANSPORTE PRIVADO DE PASAJEROS COMO SERVICIO PÚBLICO, APORTES PARA LA GESTIÓN AMBIENTAL URBANA, EL CASO DE TANDIL, ARGENTINA**

**Achaga, Lucía V.<sup>1</sup>; Sosa, Beatriz S.<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias Humanas –UNCPBA.Campus Universitario.

luciaachaga@gmail.com

2: Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales –  
Facultad de Ciencias Humanas – UNCPBA. Campus Universitario.

beatrizsosa33@gmail.com

**Resumen.** *A fin de minimizar el riesgo que la contaminación atmosférica representa para la salud y el cambio climático, los países latinoamericanos están tratando de establecer estructuras institucionales y técnicas que mejoren las acciones de control y prevención en el cuidado de este recurso. El sector transporte tiene un papel protagonista en las emisiones contaminantes, al igual que resulta clave para atender las necesidades sociales crecientes. Los enfoques de planificación para el aprovechamiento del suelo que promueven el uso del transporte público y desalientan el uso de vehículos privados son medidas de largo plazo atractivas y efectivas en función de los costos. Normalmente, las medidas más aceptadas socialmente incluyen incentivos para desarrollar y usar el servicio de transporte público (ómnibus, el metro y las bicicletas), pero la dinámica del transporte privado no siempre es abordado con suficiente detalle. Ciudades intermedias a chicas tienen sistemas de transporte público (colectivos) poco eficientes, al mismo tiempo que propician, como consecuencia, un importante uso de taxis y remises para el traslado de pasajeros. Debido a ello, este trabajo hace un diagnóstico de la situación actual del transporte privado de pasajeros taxi-remís como servicio público. Se utiliza una metodología cuali-cuantitativa y el indicador de cantidad de taxis recomendados a nivel mundial; se trabaja con entrevistas a informantes calificados, y con el Modelo IVE para el cálculo del inventario de contaminantes de la flota. A través de los resultados del trabajo, se llegó a la conclusión que existe una sobreoferta del servicio para el año 2016 en Tandil. Existen 15 remiserías en funcionamiento que sumado a los taxis dan cuenta de un total de 607 vehículos prestando servicio. Finalmente, se espera que la disponibilidad de información sobre esta categoría vehicular sea tenida en cuenta en las estrategias que fomentan el transporte público de pasajeros.*

**Palabras clave:** transporte público (colectivo), servicio de transporte público (taxi-remís), contaminación atmosférica.



## 1. INTRODUCCIÓN

La Organización Mundial de la Salud informó, que en 2012 unos 7 millones de personas murieron como consecuencia de la exposición a la contaminación atmosférica. Estos resultados duplican con creces las estimaciones anteriores y confirman que la contaminación atmosférica constituye en la actualidad, por sí sola, un significativo riesgo ambiental para la salud (Organización Mundial de la Salud -OMS-, 2014).

Paralelamente, otra problemática global asociada a la contaminación atmosférica, es el cambio climático. Sus efectos ya son evidentes a raíz del aumento global de la temperatura media terrestre, lo que ocasiona un desbalance del ciclo hidrológico con el consecuente aumento gradual en el nivel del mar, patrones de lluvias cambiantes, sequías prolongadas, disminución de los glaciares de montaña, derretimiento de los casquetes polares y mayor incidencia de huracanes entre otros (Bertolino et al., 2015). Un sector de interés a donde dirigir los esfuerzos y entender, cuantificar y ofrecer soluciones al problema del deterioro de la calidad del aire y sus consecuencias es el Sector Energético. En Argentina, las emisiones de gases de efecto invernadero del sector representan poco más del 50% de las emisiones totales del país. Dentro de dicho sector la mayor contribución proviene de las industrias de generación de energía que aportan un 32% de las emisiones, seguidas por el sector transporte que aporta un 30% (Zaragozi et al., 2015). Entre los contaminantes posibles de ser emitidos a la atmósfera por este sector, vamos a citar dos grandes grupos, los gases de efecto invernadero y los conocidos como contaminantes criterio, reconocidos por sus efectos perjudiciales en la salud. Entre los últimos se encuentran: el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), ozono (O<sub>3</sub>), y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), plomo (Pb), el material particulado de 2.5 micrómetros o menos de diámetro (PM<sub>2.5</sub>) y el material particulado de 10 micrómetros o menos de diámetro (PM<sub>10</sub>). En EE.UU., por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency - EPA), establece límites denominados "Normas Nacionales de Calidad del Aire Ambiental" para dichos contaminantes.

Investigaciones dirigidas a conocer el aporte de contaminantes a partir de fuentes móviles, se han realizado para grandes ciudades, por ejemplo, Ciudad de Buenos Aires, Mendoza, o Rosario confirmando en estos casos que la principal fuente de emisiones en áreas urbanas es el tránsito. Sin embargo, estos estudios no se pueden restringir sólo a estos casos. Ciudades intermedias ya aquejan similares signos de contaminación debido a su crecimiento poblacional y asociado a ello, el crecimiento del parque automotor. Tandil, localidad en la cual se enmarca este estudio, es una ciudad intermedia de la Provincia de Buenos Aires que ha crecido en forma continua y heterogénea en los últimos 50 años, y principalmente en los últimos diez por causas endógenas (el turismo y la especulación inmobiliaria) y exógenas (crisis de ciertos sectores productivos en la Capital y el Gran Buenos Aires, problemas asociados a la inseguridad y la búsqueda de mejoras condiciones de vida). Al mismo tiempo, y como parte del crecimiento demográfico se incrementó también la utilización de servicios como el transporte; estudios señalan que ciudades de la región, entre ellas Tandil, tienen más autos que viviendas (Sosa, 2015). Si bien la contribución de la fuente móvil a la contaminación atmosférica depende de varios factores como el tamaño de la flota de vehículos, su edad, su tecnología, calidad de combustible los kilómetros recorridos y hasta la forma de conducir, no se puede negar la relación directa que existe entre su crecimiento y la

perdida de la calidad de aire sin una buena gestión (Sosa, 2015; ISSRC, 2008; Rojas, 2015).

Entre las categorías vehiculares posibles de encontrar en la flota urbana (vehículos particulares, colectivos, camiones, utilitarios, motos, taxi-remís) este trabajo hace un diagnóstico de la situación actual del servicio de transporte de pasajeros taxi-remís, como uno de los medios de movilidad de transporte privado de pasajeros en la ciudad de Tandil (Argentina). Hoy día, evaluar solamente rapidez, ha contribuido a la valoración social de los transportes privados (remís, taxis) por encima de los públicos (colectivos) y a la expulsión de los medios no motorizados (ir andando y en bicicleta) como medios de transporte. En la historia de nuestro país, principalmente en las ciudades intermedias como Tandil, es cada vez más habitual la elección de utilizar remises y taxis frente a la opción de utilizar el colectivo. Como caso extremo se puede citar a ciudades como como Junín, Olavarría, Tres Arroyos donde ya no existe el servicio de colectivo, porque no se pudo sostener económicamente, a las que se les pueden sumar otras que han perdido el servicio de colectivo desde la década del 90 en adelante.

En este contexto, el presente trabajo hace un diagnóstico de la situación actual del transporte privado de pasajeros taxi-remís como servicio público para diagnosticar la situación actual ambiental a partir de caracterizar las condiciones de oferta de la flota vehicular y su actividad. Si bien, el trabajo de investigación se enfoca en esta categoría vehicular, forma parte de un proyecto que abarca el análisis de la contribución de otras categorías vehiculares como buses y autos particulares.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

El área de estudio de la presente investigación está comprendida por la zona urbana de la ciudad de Tandil, en el partido del mismo nombre situado en el sudeste de la provincia de Buenos Aires. Según el Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas (Instituto Nacional de Estadística y Censos - INDEC -, 2010), su población asciende a 123.871 habitantes y el 90% de ella se asienta en la ciudad cabecera.

Con el fin de hacer un diagnóstico de la situación actual del transporte privado de pasajeros taxi-remís como servicio para la categoría vehicular taxi-remís, se describió la oferta del servicio, la actividad, y se realizaron encuestas para caracterizar la tecnología de la flota. Para ello se utilizó como referencia la clasificación de tecnologías vehiculares (Index) que alimentan al modelo de estimación de emisiones contaminantes IVE (ISSRC, 2008). Cada Index identifica a un conjunto de variables que resulta de considerar el tipo de combustible, tamaño del motor, características de encendido, control de efluentes gaseosos, etc. Es importante señalar que la variable INDEX (que también puede entenderse como una tecnología vehicular específica) fue la variable central para estimar la muestra de la población a estudiar; esta variable puede tomar 66 valores diferentes en la categoría taxi-remís. Los valores posibles se obtienen de filtrar las características que son propias de esta categoría vehicular, es decir, se eliminan los index de otras categorías vehiculares y las que no corresponden a las características tecnológicas de la flota de vehículos presentes en nuestro país.

La caracterización se llevó adelante con una encuesta a los conductores mediante una muestra de la población conocida para los vehículos que agrupan la categoría taxi – remís (1).

$$n = \frac{N \cdot k^2 \cdot p \cdot q}{e^2 \cdot (N-1) + k^2 \cdot p \cdot q} \quad (1)$$

Dónde:

N: tamaño de la población o universo.

k: constante que depende del nivel de confianza asignado. Para este caso se tomó un valor k de 1,96, es decir un 95% de confianza.

e: error muestral deseado.

p: Es la probabilidad que tiene el elemento de ser seleccionado. Se asigna 0,015 (de los 66 valores que puede tomar la variable, en la encuesta le corresponderá sólo un valor de índice).

q: es 1-p. Se asigna 0,985.

El universo de estudio de la categoría correspondió en 2016 a una población de 607 vehículos; si bien la muestra calculada en (1) fue de n=40 vehículos, se trabajó con mayor cantidad de información debido a su factible acceso y la buena calidad de datos.

El relevamiento del número de paradas y de taxis que ofrece el servicio *taxis*, se hizo a partir del conocimiento de la Ordenanza que regula la actividad, Ordenanza N° 8612. Se pudo conocer así la población de la flota vehicular, el número de paradas y su distribución espacial. Al ser muy dispar el número de vehículos que existe entre parada y parada, así como la presencia/ausencia a lo largo del día de taxis en estos estacionamientos, se decidió relevar en paradas elegidas por el investigador sin considerar la aleatoriedad de la selección para asegurar el acceso a la información, a saber: Parada N°5 ubicada en Pinto y Gral. Rodríguez; Parada N°11 ubicada en la Estación Terminal de Ómnibus; Parada N°26 ubicada en el Hospital R. Santamarina (Guardia) – Alem; Parada N°34 ubicada en la Av. Buzón entre Falucho y Rosalía de Castro.

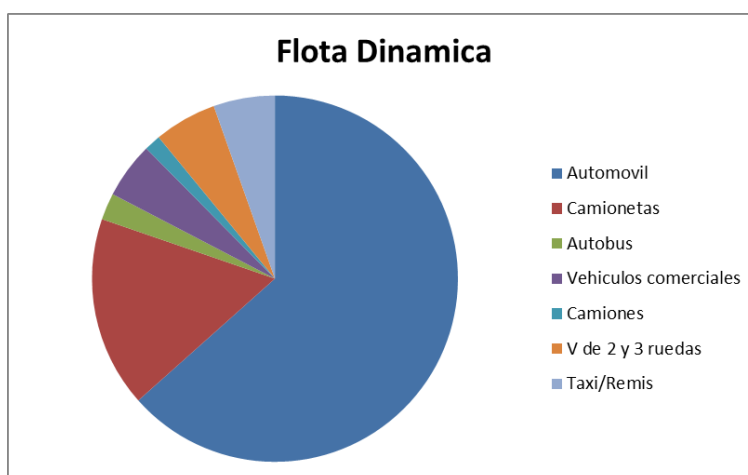
En paralelo las empresas de remis fueron estudiadas mediante el relevamiento en campo de las oficinas de atención al público que hay en distintas direcciones dentro del área urbana. Colaboraron con mayor información dos empresas de remis que concentran cerca del 50% de la flota de este servicio.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desde el año 2015, Tandil posee el Sistema Único de Movilidad Ordenada (SUMO) definido como “un conjunto de subsistemas tecnológicos y de distintos medios de movilidad urbana, que pueden estar interrelacionados entre sí y que pueden servirse de un sistema integral de gestión para el pago de sus respectivas tarifas. El Sistema Único de Movilidad Ordenada comprende el estacionamiento medido, transporte público de pasajeros por colectivos - boleto electrónico, bicicletas públicas y todo otro servicio y/o sistema vinculado a la movilidad susceptible de incorporarse en el futuro (Ordenanza N° 4710, Municipio de Tandil). La primera etapa se ejecutó en Febrero del 2015 (Ayacucho al día, 2015) con la implementación del Sistema de Estacionamiento Medido. De los modos de movilidad motorizados el transporte público de pasajeros (seis líneas de buses) es actualmente el único transporte que se administra mediante SUMO; aunque el alquiler de bicicletas urbanas estaba previsto aún no se ha puesto en marcha (El Eco de Tandil, 2017). En este contexto, el modo de transporte que complementa la oferta es el transporte privado de pasajeros que presenta un importante número de agencias de remis, y múltiples paradas de taxis en relación con la población. En Tandil, este servicio

se ve demandado por motivos que se vinculan a recorridos de los colectivos ineficientes (tener que hacer combinaciones de líneas con la consecuente espera); tarifas que resultan caras, con un valor muy superiores a las de la Ciudad Autónoma Buenos Aires, y zonas a las que no llega el servicio.

Si consideramos la flota dinámica, es decir los vehículos en circulación, la categoría taxi-remís representa el 5,48% en el total de las categorías de transporte (en base a datos aportados por Sosa, 2015); en tanto que los buses significan un 2,38% de ese total (Figura 1).



**Figura 1.** Flota dinámica vehicular en Tandil, año 2013. Fuente: Elaboración propia, en base a: Sosa, 2015.

A continuación, se describen las características de la oferta del servicio taxi-remis en cuanto a la oferta o disponibilidad del servicio respecto del tamaño de su población, y en cuanto a las condiciones operativas tecnológicas que inciden en la calidad de aire urbano.

### 3.1 Características de la oferta del servicio de taxis y remis.

La Ordenanza N° 8612 que regula la actividad de servicio de taxi, establece un máximo de 200 (doscientas) licencias de vehículos que pueden ser habilitadas de acuerdo al presente régimen (Municipio de Tandil, 2002). En el año 2016 en la ciudad circulan 97 taxis habilitados. Los conductores de taxis prestan servicios en las paradas que les fueron asignadas, las que se consideran fijas. Las paradas establecidas como libres, pueden ser atendidas por todos los conductores siempre que no abandonen las paradas que en esos horarios -y de acuerdo a modalidades establecidas- deban ser cubiertas por ellos. Los taxis en servicio se indican con el cartel "libre" a la vista de los usuarios. El día se divide en tres franjas horarias de prestación obligatoria de servicio de 6 a 14 horas; de 14 a 22 horas y de 22 a 6 horas. Existen 38 paradas en la ciudad aprobadas por la ordenanza (Figura 2), la mayoría en la zona céntrica de la ciudad. Como se adelantará en el apartado metodológico, es muy dispar el número de vehículos que existe entre parada y parada, así como la presencia/ausencia a lo largo del día de taxis en estos estacionamientos.

En cuanto al servicio de remis, a partir de información en la web y de campo se pudo determinar que, en la localidad de Tandil, en el año 2016, existen 15 remiserías en funcionamiento (Figura 3), que sumado a los taxis dan cuenta de un total de 607 vehículos prestando servicio. Las remiserías que cuentan con más móviles en la localidad, son Remís Alas /Alas Red y Remís Tandil, concentrando más del 50% de los

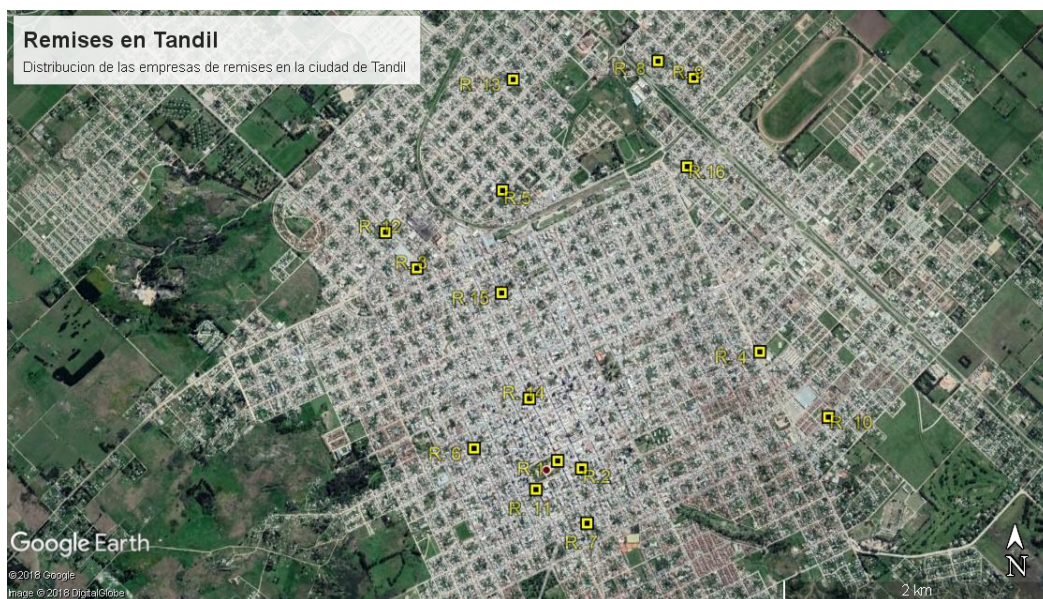


vehículos en servicio (205 y 100). Luego en orden decreciente, se encuentra Remis Bryan (50), Terminal (40), Do Remis y Calvario (20), Coop (16), Nueva Florida (12), Unión (9), Trébol (7), Falucho (7), Amigos (7), Mask (6), Rodríguez (6), y, Nuevo Remis (5). Para hacer uso del servicio, el usuario puede llamar a la remisería elegida y obtener el servicio puerta a puerta, o a su vez puede esperar un coche en la misma empresa. El servicio se presta las 24hs del día todo el año.

En ambos casos, tanto taxis como remises, realizan el recorrido por el trayecto más rápido, más seguro, o determinado por el usuario; los pasajeros a abordar no deben superar la cantidad de lugares del vehículo (máximo 4).



**Figura 2.** Distribución espacial de parada de taxis. Fuente: elaboración propia en base a información de la Ordenanza Municipal N° 8612.



**Figura 3.** Distribución espacial de empresas de remis. Fuente: elaboración propia en base a información obtenida a través del trabajo de campo.

De acuerdo con el indicador de cantidad de taxis -remís/cantidad de habitantes, Tandil tendría una sobre oferta de este servicio debido a que supera el valor de 3veh/100hb recomendado (Ibañez, 2004) en un 63,33% (4,9veh/1000hab).

### **3.2 Caracterización de la flota vehicular**

Los vehículos de esta categoría son nuevos en cuanto a su modelo mayormente 2014 a 2016 (menores a 10 años); el 95,52% de la flota utiliza vehículos convertidos a GNC, combustible reconocido por ser más limpio en sus emisiones contaminantes principalmente en el aporte de material particulado y GEIs; el resto se reparte en 3,44% nafta y 1,15% diésel. Esta preferencia en la utilización de GNC se asocia a una estrategia para disminuir los costos de operación del servicio afectando de forma directa y positiva la calidad de aire urbana.

La Tabla 1, muestra los resultados de las especificaciones tecnológicas observadas en la categoría, nótese que a cada Index le corresponde una serie de características que lo describen y un número de vehículos observados para esa tecnología en particular o Index que se presenta luego en la Tabla 2.

Una de las principales cuestiones que sirven para diagnosticar el estado operativo de la flota respecto de su interacción con el ambiente es el control de las emisiones. Los catalizadores ubicados en el caño de escape pierden su eficiencia entre los 60 y 80 mil kilómetros de recorrido. Como se puede ver en la Tabla 2, la mayoría de los vehículos de este servicio (67%) no tendrían en condiciones el catalizador, ya que no es una exigencia en nuestro país el recambio de este equipamiento. Además, los controles en la verificación técnica vehicular tampoco identifican esta necesidad al momento de la inspección y mantenimiento.

Por último, la Tabla 3 muestra los datos de actividad vehicular de la categoría durante el año 2016; determinar los km recorridos así como el número de arranques sirven de base para evaluar pautas de gestión dirigidas a repensar la oferta del servicio actual; el número de arranques es una medida indirecta de la cantidad de viajes que hace el vehículo por día, este dato junto a la distancia total recorrida permitirá además trabajar posteriormente en la estimación de las emisiones contaminante de este servicio.

**Tabla 1.** Descripción de las características del motor según categorías del Modelo IVE.

Index	Motor y descripción de vehículos	Ejemplos
100	Sistema de Inyección Multipunto para vehículos livianos. Con un motor menor a 1,5 litros. Típico de un sedán con un peso menor a 5000 libras.	 Fiat Siena motor 1.4 2011
101		
103	Sistema de Inyección Multipunto para vehículos livianos. Con un motor menor a 3 litros .Típico de una VAN con un peso entre 5000-6000 libras.	 Renault Kangoo 1.6 2010
104		
117	Sistema de Inyección Multipunto para vehículos livianos, con un catalizador de 3 vías Con un motor menor 1.5 litros. Típico de un sedán, con un peso menor a 5000 libras.	 Chevrolet Corsa 1.4 2012
306	Sistema de Inyección Multipunto para vehículos livianos, con un catalizador de 3 vías. Diseñado para funcionar solo a gas natural. Con un motor menor a 1,5 litros. Típico de un sedán, con un peso menor a 5000 libras	 Volkswagen Gol 1.4 2008
307		
308		
309	Sistema de Inyección Multipunto para vehículos livianos, con un catalizador de 3 vías. Diseñado para funcionar solo a gas natural. . Con un motor menor a 3 litros. Típico de una VAN con un peso entre 5000-6000 libras.	 Chery Tiggo 2.0 2012
310		
311		
757	Sistema de Inyección directa para vehículos diesel. Con un motor menor 1.5 litros. Típico de un sedán, con un peso menor a 5000 libras	 Peugeot 207 1.4 2013

**Tabla 2.** Síntesis de características tecnológicas y distribución de la flota vehicular de taxis y remises.

Descripción	Combustibles	Peso	Sistema de alimentación	Sistema Control de emisiones	Sistema de Control de evaporativas	Cantidad De km	Index	Total (n)
Vehículos livianos	Nafta	Liviano	Sist. Multipunto	ninguno	Ventilación positiva del cárter	80-161	100	1
Vehículos livianos	Nafta	Liviano	Sist. Multipunto	ninguno	Ventilación positiva del cárter	>161	101	1
Vehículos livianos	Nafta	Mediano	Sist. Multipunto	ninguno	Ventilación positiva del cárter	80-161	103	1
Vehículos livianos	Nafta	Mediano	Sist. Multipunto	ninguno	Ventilación positiva del cárter	>161	104	1
Vehículos livianos	Nafta	Liviano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	<79	117	6
Vehículos livianos	GNC	Liviano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	<79	306	64
Vehículos livianos	GNC	Liviano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	80-161	307	69
Vehículos livianos	GNC	Liviano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	>161	308	65
Vehículos livianos	GNC	Mediano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	<79	309	17
Vehículos livianos	GNC	Mediano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	80-161	310	17
Vehículos livianos	GNC	Mediano	Sist. Multipunto	Catalizador de 3 vías	Ventilación positiva del cárter	>161	311	16
Vehículos livianos	Diesel	Liviano	Inyección directa	Recirculación de Gases de escape	Ninguno	80-161	757	1
Vehículos livianos	Diesel	Mediano	Inyección directa	Recirculación de Gases de escape	Ninguno	>161	761	2



**Tabla 3.** Caracterización de la actividad vehicular diaria y anual de la Categoría Taxi/ Remís año 2016.

	Valores promedios por vehículo	Taxi/Remis Muestra año 2016	Taxi/Remis de Tandil año 2016
<b>Número de vehículos</b>		<b>262</b>	<b>607</b>
Km/veh/día	171	44.802	103.797
Km/veh/año	62.415	16.352.730	37.885.905
Número de arranques día	10	2.620	6.070
Número de arranques año	3.560	956.300	2.160.920

#### 4. CONCLUSIONES

- Los enfoques de planificación para el aprovechamiento del suelo que promueven el uso del transporte público y desalientan el uso de vehículos privados son medidas de largo plazo atractivas y efectivas en función de los costos. Normalmente, las medidas más aceptadas socialmente incluyen incentivos para desarrollar y usar el servicio de transporte público (ómnibus, el metro y las bicicletas), pero la dinámica del transporte privado no siempre es estudiada. Este trabajo, avanzó en la descripción diagnóstica de la categoría taxi- remís en cuanto a sus aspectos tecnológicos y de actividad vehicular, esperando poder estimar a la brevedad con esta información las estimaciones de contaminantes emitidos por esta fuente móvil. Las características de la oferta del servicio señalan que los taxis se encuentran regulados en cuanto a su oferta, pero no así los remises, este hecho favorece la sobreoferta del servicio en general haciéndolo ineficiente en el corto plazo y afectando la renovación de la flota y su tecnología en el largo plazo para las empresas menos competitivas.
- El modelo IVE es una herramienta de gran utilidad para evaluar y diagnosticar la situación del parque circulante, permite agrupar las características principales de la flota con un panorama acabado de la situación tecnológica y en consecuencia un primer diagnóstico de su situación respecto de qué se puede esperar respecto de las emisiones para cada tecnología y la afectación a la calidad del aire. Hasta el momento no existen en Tandil estudios de estas características, lo que indica que el diagnóstico realizado en este trabajo, representa un avance porque permite contar con una línea de base para estudios futuros, no solo para la realización de inventarios contaminantes sino también para evaluar posibles propuestas de gestión ambiental en el área de transporte por parte del Municipio de Tandil.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Asociación de Fábricas Argentinas de Componentes -AFAC-. (31 de Mayo de 2018). Flota circulante de vehículos en la Argentina 2017. *Comunicado de Prensa Flota Circulante de vehiculos en la Argentina*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina: AFAC.

El Eco de Tandil. (27 de Abril de 2017). El Concejo propuso al Ejecutivo que establezca un plazo de prueba para las bicicletas públicas. *El Eco de Tandil*.

ISSRC, C. I. (2008). *Internacional Vehicle Emissions Modelling-IVE- Manual del Usuario versión 2.0*. Disponible en: <https://www.issrc.org/ive/downloadmodel.html>.

Ayacucho al día. (27 de Febrero de 2015). Tandil-Se pone en marcha en nuevo sistema de estacionamiento medido. *Ayacucho al Día*.

Bertolino, R., Mitchell, F., & Ayala, E. y. (2015). Inventario de Gases de efecto invernadero. *Informe final: Inventario de Gases de efecto invernadero en San Isidro*. San Isidro, Buenos Aires, Argentina: Red Argentina de Municipios frente al Cambio Climático.

Guerrero, E. (2012). El Crecimiento urbano de la ciudad de Tandil entre 1966-2012 y sus relaciones con el ambiente. *GeoUSAL*.

Ibañez, M. (2004). Evaluación y caracterización del parque automotor de transporte público y colectivo en Bogotá D.C y confrontación con la flota necesaria para satisfacer la demanda actual de viajes en este modo. *Tesis especialización en transportes*. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Instituto Nacional de Estadística y Censos - INDEC -. (2010). *Indec- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos -República Argentina*. Recuperado el 20 de Junio de 2016- <https://www.indec.gov.ar/buscador.asp?t=TANDIL>

International Agency Research on Cancer (IARC). (2012). *IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans*. Retrieved Julio 12, 2018, from <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/>

Municipio de Tandil. (10 de Abril de 2002). *Ordenanza Municipal N° 8612*. Recuperado el 14 de Abril de 2017, de Ordenanza Municipal N° 8612: file:///C:/Users/s7/Downloads/8612taxi.pdf

Ordenanza N° 14710, M. d. (11 de Junio de 2015). *Consejo Deliberante Tandil*. Recuperado el 22 de Agosto de 2017, de <http://www.hcdtandil.gob.ar/legislacion/Ordenanza-14710.html>

Ordenanza N°11951 Transporte privado de personas Municipio de Tandil. (s.f.).

Organización Mundial de la Salud -OMS-. (25 de Marzo de 2014). *Organización Panamericana de la Salud -OPS-*. Recuperado el 31 de Mayo de 2016, de OPS Argentina: [https://www.paho.org/arg/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1300:oms-estima-que-7-millones-muertes-ocurren-cada-ano-debido-contaminacion-atmosferica&Itemid=1](https://www.paho.org/arg/index.php?option=com_content&view=article&id=1300:oms-estima-que-7-millones-muertes-ocurren-cada-ano-debido-contaminacion-atmosferica&Itemid=1)

Rojas, P. (2015). Estimación de emisiones contaminantes provenientes de fuentes móviles en la Jurisdicción CAR. *Tesis de Maestría.Facultad de Ingeniería.Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.Universidad Nacional de Colombia*. Colombia.

Sassone, M. (2000). Reestructuración territorial y ciudades intermedias en Argentina. *En Ciudad y Territorio.Estudios Territoriales*, Vol. XXXII, 57-92.

Sosa, B. (2015). Contaminación ambiental por material particulado y compuestos orgánicos volátiles en la ciudad de Tandil, provincia de Buenos Aires. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, La Plata, Buenos Aires.

United States Environmental Protection Agency (EPA). (22 de 8 de 2016). *Red de Transferencia de Tecnología Centro de Información sobre Contaminación de Aire (CICA) para la frontera entre EE. UU. - México*. Recuperado el 15 de 6 de 2016, de [https://www3.epa.gov/ttnatc1/cica/airq\\_s.html](https://www3.epa.gov/ttnatc1/cica/airq_s.html)

Zaragozi, M., Ezcurra, D. y Gaioli, F. (2015). *Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático Volumen 1 -Energía*. Argentina:

Jefatura de Gabinete de Ministros Presidencia de la Nación; Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación.

**EMISIONES ATMOSFERICAS GENERADAS POR LA ACTIVIDAD AEROPORTUARIA. CASO DE ESTUDIO: AEROPUERTO INTERNACIONAL CÓRDOBA**

**Josefina Urquiza<sup>1</sup>, Anahí Bianco<sup>1</sup>, Lucia Movsesian<sup>1,2</sup> y Sebastián Díez<sup>3,4</sup>**

1: Universidad Blas Pascal  
Av. Donato Álvarez 380, Córdoba  
urquiza.josefina@hotmail.com  
ani\_bianco@hotmail.com

2: Administración Nacional de Aviación Civil (ANAC)  
Av. la voz del interior 8500, Córdoba  
luciamov@gmail.com

3: Facultad Regional Córdoba. Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

4: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

**Resumen.** *Las emisiones antropogénicas de contaminantes atmosféricos representan una amenaza para la salud pública tanto debido al riesgo directo por la exposición a la contaminación del aire como a la acción indirecta debido a la disrupción del clima. Entre las causas principales del deterioro de la calidad del aire y de la alteración climática se encuentran el transporte, la industria, la agricultura, todas actividades que a su vez se ven influenciadas por el crecimiento de la población. Por un lado, los principales responsables del deterioro de la calidad del aire son el material particulado (PM), el ozono troposférico (O<sub>3</sub>), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el monóxido de carbono (CO). Por otro lado, los gases de mayor incidencia sobre la disrupción climática son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y el metano (CH<sub>4</sub>), todos ellos denominados Gases de Efecto Invernadero (GEI's). Las emisiones debidas a los combustibles fósiles usados para el suministro de energía y el transporte, tanto terrestre como aéreo, son de los de mayor incidencia sobre la contaminación del aire y del cambio climático. Los aeropuertos, y la actividad aeroportuaria en general, tienen un gran impacto a nivel local, regional y global, no sólo debido al tráfico aéreo sino también debido al transporte terrestre (i) de los pasajeros y (ii) de las mercancías para el abastecimiento del aeropuerto. En este trabajo se presenta un inventario de los gases de efecto invernadero y otros contaminantes atmosféricos, empleando como caso de estudio al Aeropuerto Internacional de Córdoba. Los resultados del inventario indican que las emisiones de fuentes móviles (movimiento de personas, carga por aire y movimiento de aeronaves) asociadas al Aeropuerto Córdoba fueron de 70713.65 toneladas de CO<sub>2</sub>e equivalente para el año 2016, mientras que las emisiones de material particulado fueron de 12.8 toneladas.*

**Palabras clave:** cambio climático, calidad del aire, actividad aeroportuaria.

## 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento exponencial de la población mundial y la tendencia de las sociedades modernas a concentrarse en las ciudades ha propiciado  $\frac{3}{4}$  partes de las emisiones de gases de efecto invernadero como también de otros contaminantes atmosféricos. En 2014 la población urbana a nivel mundial llegó a representar el 54% de la población total, y se estima que en 2050 este porcentaje alcanzaría el 66%. Este rápido crecimiento de la población ha generado un incremento de las emisiones atmosféricas, principalmente provenientes del transporte, la producción de energía y actividades industriales concentradas en áreas densamente pobladas (D'Angiola et al., 2010; IPCC, 2014; EPA, 2018).

Estas actividades humanas asociadas al crecimiento de las ciudades y su consiguiente emisión de contaminantes atmosféricos representan un riesgo global para la salud pública manifestándose a través de enfermedades respiratorias, estrés, e incluso la muerte (Puliafito, 2005 et al; R. Abrutzky, 2014); y además constituye un factor determinante para los cambios climáticos. En América Latina, se estima que más de 100 millones de personas están expuestos a niveles de contaminación que superan las directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

En cuanto al transporte, diversos estudios afirman que este sector aporta en gran medida (56%) a la atmosfera distintos contaminantes tóxicos por lo que es considerado como la mayor fuente de contaminación. En cuanto a los gases de efecto invernadero, produce 58 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (40%), originado sobre todo por el transporte terrestre (principalmente por los vehículos privados, además camiones y colectivos) (Puliafito, 2018; Gomez, 2018).

Particularmente, el transporte aéreo se debe destacar ya que ha crecido en los últimos años, y se estima que un tercio del valor de todo el comercio global es transportado por esta vía por lo que es un componente clave de los negocios globales (ATAG, 2018). Además, esta actividad acompaña a otras actividades como el turismo, transporte de mercancías y el correo, desempeñando un papel significativo en relación al impacto de este en la atmósfera (ANAC, 2014).

En cuanto a la problemática actual de contaminación atmosférica se estima que la actividad aeroportuaria a nivel mundial genera más de 730 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> por año con un aumento del 45% en comparación con 1990 (Lepore, 2009). Para el año 2050 el crecimiento del transporte aéreo mundial triplicará las emisiones de CO<sub>2</sub> correspondiente a 1990 (Berry et al., 2008). En 2010, el sector de la aviación representaba el 10,62% del total de emisiones del sector de transporte global. Además, la aviación representa un sector signficante en cuanto al turismo, ya que concretamente representó el 43% de las emisiones totales del transporte de turistas, con una previsión de aumento de más del 50% hasta 2035 (IPCC, 2014, Pratt et al., 2011).

La contaminación atmosférica derivada de la operación de aeronaves es una temática de particular interés, sobre todo en aquellos aeropuertos que se encuentran en entornos aeroportuarios complejos. Si bien se han realizado esfuerzos sistemáticos por parte de la industria aeronáutica para reducir los valores generados, es de suma utilidad disponer de estudios de los entornos aeroportuarios y desarrollar proyecciones para detectar zonas de afectación, proponer soluciones e implementarlas (Cordero, 2013). Uno de estos análisis es a través de la estimación de inventarios de emisiones, el cual hace referencia a una recopilación

o una estimación de las emisiones de contaminantes atmosféricos, producidas por un grupo de fuentes en un periodo de tiempo dado (US EPA, nd.).

Este trabajo tiene como objetivo estimar el inventario de GEI's y de contaminantes atmosféricos en el Aeropuerto Internacional de Córdoba Ing. Ambrosio Taravella empleando como año base al 2016. Para ello se empleó la visión de "huella de carbono", la cual no solo contempla las actividades circunscriptas dentro del aeropuerto, sino también las actividades generadas por el mismo tales como el flujo vehicular debido al movimiento de pasajeros, las empresas contratista y proveedores, abastecimiento de energía, etc.

Los resultados aquí presentados corresponden a (i) GEI's (Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), Óxido Nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y Metano ( $\text{CH}_4$ )) y a (ii) los contaminantes potencialmente dañinos a la salud (Monóxido de Carbono ( $\text{CO}$ ), Óxidos de Nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), Óxidos de Azufre ( $\text{SO}_x$ ), Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y Material Particulado (PM))

## 2. MATERIALES Y METODOS

El Aeropuerto Internacional de Córdoba Ing. Ambrosio Taravella está ubicado al norte de la Ciudad de Córdoba, compartiendo parte de su predio con el ejido urbano de Juárez Celman, el cual es uno de los 54 que integran el Sistema Nacional de Aeropuertos en el país. Además, es considerado uno de los tres aeropuertos con mayor promedio diario de operaciones de vuelos regular durante el 2017, luego de Aeroparque y Ezeiza. El mismo posee una capacidad máxima proyectada según su Plan Maestro, para soportar hasta 9 millones de pasajeros. Para el año 2017 se registraron un total de 2901691 pasajeros y 30038 movimientos. El predio aeroportuario comprende 992 hectáreas y un perímetro de más de 16 kilómetros. Este posee dos pistas, la denominada "18/36" y la "05/23", cuatro pasarelas telescópicas y dos plataformas, la comercial de pasajeros y la de la Dirección General de Aeronáutica de la Provincia.



Figura 1. Ubicación del aeropuerto Ing. Ambrosio Taravella

Esta investigación, desarrollada en el Aeropuerto Internacional Córdoba, fue elaborada sobre el año base 2016. La misma se desarrolló a partir de un método simple de estimación en donde se contemplan los datos de las actividades del aeropuerto recolectada en el campo

$$AD * EF = Emisiones \quad (1)$$

Siendo AD los datos de actividad recolectados en el campo mientras que EF son los factores de emisión apropiados para cada actividad, obtenidos de diversas fuentes.

Este inventario particularmente permitió caracterizar las emisiones brindando información sobre las siguientes especies de gases contaminantes: Monóxido de Carbono (CO), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Óxidos de Azufre (SOx) y Material Particulado (PM)) y GEI's: Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) y Metano (CH<sub>4</sub>).

Esta metodología, para caracterizar la totalidad de las emisiones considera tres alcances diferenciando el origen de las mismas, siendo emisiones directas o indirectas para el explotador del aeropuerto. Estos alcances son:

- Alcance 1: Emisiones de fuentes que corresponde al control del explotador del aeropuerto tales como vehículos/equipamientos lado aire (o de soporte) pertenecientes al aeropuerto manejo de residuos in-situ, etc
- Alcance 2: Generación de electricidad fuera del emplazamiento aeroportuario, adquirida para iluminación y climatización.
- Alcance 3: Emisiones de otras fuentes vinculadas a la actividad aeroportuaria tales como aterrizajes, despegues, rodaje, etc.

En este trabajo se consideraron 3 alcances para hacer un estudio global del aeropuerto.

### 2.1 Emisiones directas

Estas emisiones directas corresponden al Alcance 1 el cual hace referencia al control del explotador del aeropuerto. Específicamente, son emisiones de fuentes que son propiedad de o están controladas por la organización. Los orígenes de estas emisiones que se consideraron son:

- Vehículos de soporte pertenecientes al aeropuerto: tales como los vehículos de rampa, equipo de control de fauna, asistencia a las aeronaves, camiones expendedores de combustible y vehículos de control del área de movimiento. Para estos, se consideraron los tipos y el consumo de combustible total para el año 2016.
- Tratamiento de residuos: hace referencia al manejo de residuos in-situ (RSU y residuos peligrosos) y al tratamiento de efluentes in-situ ya que el aeropuerto posee una planta de tratamiento que está bajo el completo control del operador del aeropuerto
- Generador de electricidad: solo se computa sólo el combustible utilizado para los equipos de generación eléctrica de emergencia

**Tabla 1.** Emisiones directas – Alcance 1

Vehículos/equipamiento lado aire (o de soporte)	11911 L. gasoil/ 3350 L. de nafta
Tratamiento de residuos	363 tn RSU / 1 Tn R. peligrosos
Generación de energía eléctrica	4000 gasoil

## 2.2 Emisiones Indirectas

Las emisiones indirectas corresponden al alcance número 2 hace referencia a la generación de electricidad fuera del emplazamiento aeroportuario, adquirida para iluminación y climatización: el Aeropuerto Córdoba obtiene la energía de la Empresa Provincial de Energía Córdoba (EPEC),

**Tabla 2.** Emisiones indirectas – Alcance 2

Generación de electricidad	9484131 kWh.
----------------------------	--------------

Además, las emisiones indirectas también corresponden al alcance número 3 en donde la concesión del aeropuerto no puede hacer un control de las mismas. Concretamente, son aquellas emisiones consecuencia de las actividades de la organización, pero que ocurren en fuentes que son propiedad de o están controladas por otra organización. Las emisiones de alcance 3 corresponde a otras fuentes vinculadas a la actividad aeroportuaria tales como:

- Número de movimientos considerando los aterrizajes y los despegues (ciclo LTO) según los modelos de aeronaves.
- Tiempo de circulación en la pista por parte de las aeronaves
- Tipo y cantidad de combustible utilizado por las unidades de potencia auxiliares (APU) las cuales corresponden a los vehículos que operan dentro del perímetro aeroportuario, pero sólo para el área restringida, asociados a los servicios de seguridad, de meteorología, de soporte técnico de radioayudas y otros según el registro de las credenciales operativas vehiculares
- Tipo de combustible y uso de los vehículos y/o equipamiento de soporte de terceros.
- Vehículos de Acceso Terrestre (GAV) considerando los ingresos y egresos de los vehículos terrestres donde se elaboró una encuesta para realizar el relevamiento sobre los tipos de vehículos, el tipo de combustible utilizado, y finalmente los kilómetros aproximados recorridos hacia y desde el aeropuerto.
- Movimiento de los trabajadores del aeropuerto considerando tipo de vehículo, combustible y kilómetros recorridos.
- Número de viajes de negocios del personal.



**Tabla 3.** Emisiones indirectas – Alcance 3

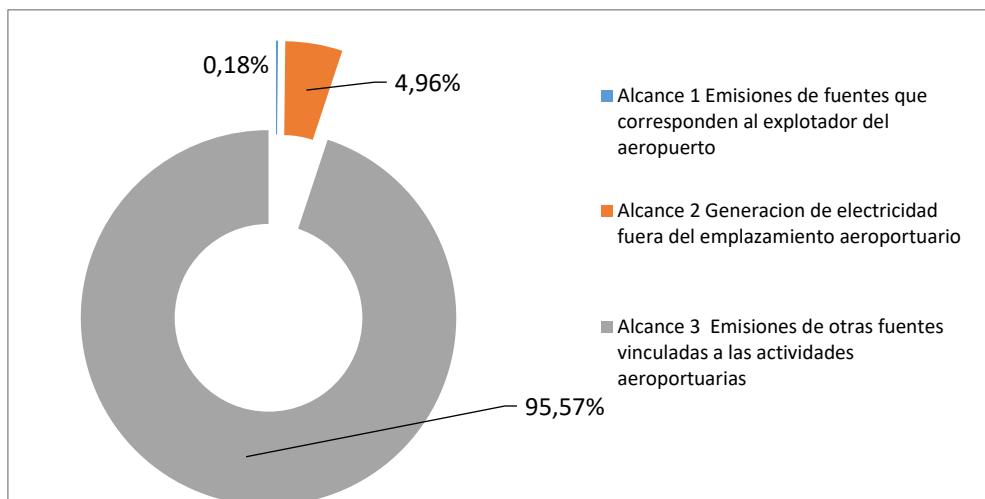
Ciclo LTO: N° de movimientos de aterrizajes y despegues	23331 movimientos
Rodaje	Aeronaves de mayor porte 19 min /
APU	Aeronaves de gran porte 10 min / pequeño porte 15 min
Vehículos/equipamiento de soporte de terceros	78256 l gasoil y 5000 l. de nafta
los Vehículos de Acceso Terrestre (GAV)	2035980 viajes

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La recolección de los datos y su posterior procesamiento permitió realizar la estimación de los GEÍ's y otros contaminantes atmosféricos de las fuentes más importantes asociadas a la actividad aeroportuaria.

#### 3.1 Gases de efecto invernadero

En primer lugar, se estimaron las emisiones GEÍ's del Aeropuerto Internacional de Córdoba el cual emitió un total de 70713.65 tn de CO<sub>2e</sub> en el año 2016 siendo que las emisiones indirectas del alcance 3 representaron el 95.6% del total constituyendo el sector con mayores aportes a la problemática. Seguidamente, pero en menores proporciones se encuentra el alcance número 2, correspondiente a la energía eléctrica (4.9%), mientras que por último se encuentra el alcance 1 (0.18%) correspondiente al controlador del aeropuerto.

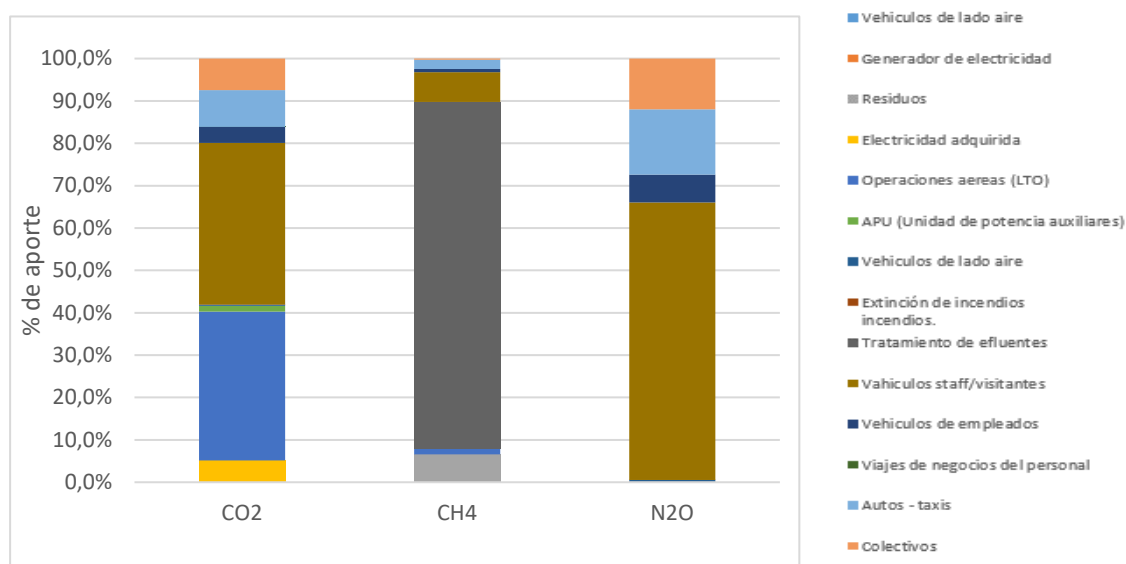


**Figura 2.** Huella de CO<sub>2e</sub> del Aeropuerto de Córdoba por alcance

Considerando los tres tipos de alcance también, se presenta el aporte de GEÍ's (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) calculadas en tonelada

**Tabla 4.3** Gases de efecto invernadero Tn/año

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2e</sub>
Alcance 1	50.04	3.65	0.00	127.85
Alcance 2	3480.33	0.00	0.00	3480.33
Alcance 3	64980.54	51.81	3.35	67105.47

**Figura 3.** Emisiones de GEI's por categoría del alcance 3

En cuanto a las emisiones directas provenientes del alcance 1 en las cuales tiene control el explotador del aeropuerto se estimó que emite 127.85 Tn/año CO<sub>2e</sub> siendo que el sector más emisor el tratamiento de residuos y efluentes generando 76.50 Tn CO<sub>2e</sub>. Con respecto a las emisiones provenientes de fuentes indirectas, las cuales no son controlables por el aeropuerto (alcance 3), el mayor aportante de emisiones GEI corresponde al transporte terrestre específicamente el correspondiente a los vehículos de pasajeros que van desde y hacia el aeropuerto aportando 26886,18 Tn CO<sub>2e</sub> (38%) mientras que las operaciones aéreas 24093,26 Tn CO<sub>2e</sub> (34 %).

### 3.2 Contaminantes atmosféricos

Además, se caracterizaron las emisiones de otros contaminantes atmosférico para los 3 alcances tales como: NO<sub>x</sub>, VOC, CO, PM, y SO.

En primer lugar, se estimó que las emisiones indirectas correspondientes al alcance 3 es el mayor emisor de todos los contaminantes atmosféricos mencionados, seguido por el alcance 2. Sin embargo, la emisión de estos últimos contaminantes es muy pequeña.

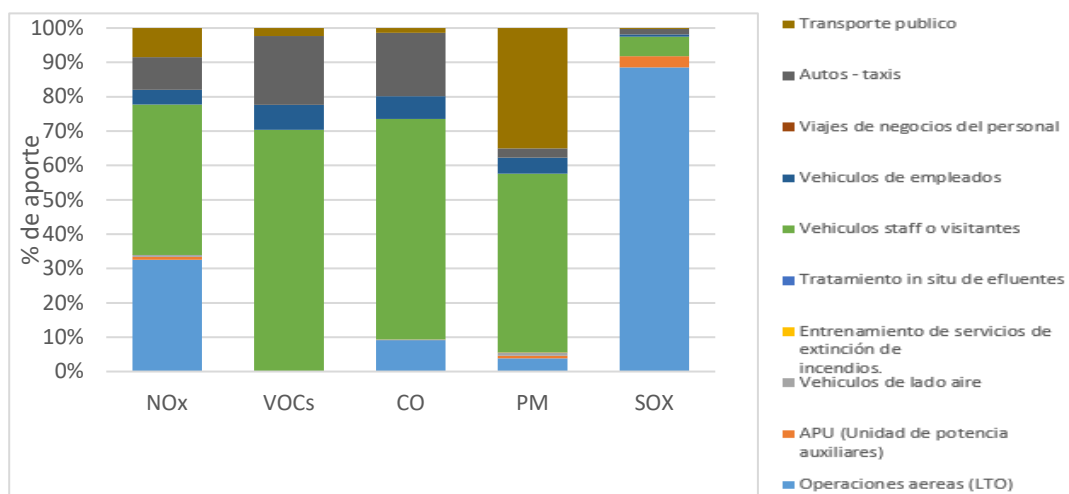
**Tabla 5.** Contaminantes atmosféricos (Tn/año)

	NOx	VOCs	CO	PM	SOx
Alcance 1	0.49	0.06	0.45	0.02	0.01
Alcance 2*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Alcance 3	283.40	121.24	1241.82	12.79	4.37
TOTAL	283.90	121.30	1242.27	12.81	4.38

\*No calculado

En cuanto a las emisiones directas correspondientes al alcance n° 1 que, si bien generan un aporte muy pequeño, se obtuvo como resultado que el tratamiento de los vehículos terrestres de soporte son los mayores emisores de NOx, VOCs, CO y PM, mientras que el generador de electricidad es el mayor emisor de SOx. Sin embargo, es importante recalcar que en comparación con las emisiones generadas por el alcance 3 su aporte de gases contaminantes es muy pequeño.

En cuanto a las emisiones directas correspondiente al alcance n° 3 es importante destacar que son los mayores responsables de la emisión de los contaminantes atmosféricos mencionados. Con respecto a las emisiones de NOx, los vehículos correspondientes al staff o visitantes del aeropuerto son los principales responsables, emitiendo 124 Tn/año (44%) mientras que operaciones aéreas genero 92 Tn/año (38%). En referencia a las emisiones de VOC, se destacan también los vehículos correspondientes al staff o visitantes generando 85.2 Tn/año (70%) como también la categoría de autos y taxis emitiendo 24.4 Tn/año (20%). En el caso de CO, existe una tendencia similar a los VOCs ya que el principal responsable también son vehículos correspondientes al staff o visitantes generando 797.7 Tn/año (64%) y 228.6 Tn/año (18%). En cuanto al PM, se desatacan también los vehículos correspondientes al staff o visitantes los cuales son los mayores responsables de la emisión con 6.6 Tn/año (52%) mientras que el transporte público aporta con 4.5 Tn/año (32%). En el caso de la emisión de SOx los responsables son las Operaciones aéreas (LTO) 3.9 Tn/año (89%).



**Figura 4.** Emisiones contaminantes por categoría correspondiente al alcance 3

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de la estimación del inventario se puede concluir:

- Las emisiones del alcance 3 correspondientes a otras fuentes vinculadas a la actividad aeroportuaria tales como aterrizajes, despegues, rodaje, transporte terrestre de los pasajeros son los mayores responsables de CO<sub>2e</sub>. generando un aporte a la problemática del cambio climático, como también son los mayores responsables de la emisión de otros contaminantes (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs, PM).
- En cuanto a la categoría más emisora de CO<sub>2e</sub> podemos mencionar a los vehículos terrestres que ingresan al aeropuerto utilizados por el staff y los visitantes del aeropuerto como también en a las operaciones aéreas (LTO) en similares proporciones.
- Los vehículos terrestres utilizados por el staff y los visitantes son los responsables de una gran proporción de los contaminantes atmosféricos tales como NO<sub>x</sub>, PM, VOC, CO seguidos por las operaciones aéreas (LTO)
- Las emisiones de SO<sub>x</sub> son generadas en mayores proporciones por las operaciones aéreas (LTO)
- En último lugar se concluye, que los vehículos terrestres utilizados por el staff y los visitantes seguidos por las operaciones aéreas son los mayores aportantes tanto de CO<sub>2e</sub> como también de otros contaminantes atmosféricos.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

ACI - Airports Council International (2009). Guidance Manual: Airport Greenhouse Gas Emissions Management. Montreal, Canadá.

ACRP – Airport Cooperative Research Program (2009). ACRP Report 11: Guidebook on Preparing Airport Greenhouse Gas Emissions Inventories. Transportation Research Board, Washington, D.C., EUA.

ANAC – Aviación Civil Argentina (2014) – Informe de tráfico aerocomercial, tomado de <http://www.anac.gov.ar/anac/web/index.php/1/1759> (07 de septiembre de 2018)

ATAG – Air Transport Action Group (2018). “Aviation Benefits Beyond Borders”, tomado de <https://aviationbenefits.org/economic-growth/>. (05 de septiembre de 2018).

Barrett, (2010) GHG Emissions in the Global Supply Chain of Food Products. The 2008 International Input-Output Meeting on Managing the Environment (IIOMME)

EPA - Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2018). “Global Greenhouse Gas Emissions Data”, tomado de <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>. (07 de septiembre de 2018).

IPCC - Panel Intergubernamental de Cambio Climático (2014). Fifth Assessment Report - Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

IPCC - Panel Intergubernamental de Cambio Climático (2007). “Cambio Climático - Informe de Síntesis”, tomado de [https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr\\_sp.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf) ( 10 de septiembre)

Lee, (2010). “Aviation and global climate change in the 21st century” tomado de

<https://elib.dlr.de/59761/1/lee.pdf> (08 de septiembre 2018)

OACI – Organización de Aviación Civil Internacional (2011) “Manual Sobre La Calidad Del Aire en Los Aeropuertos”

OACI – Organización de Aviación Civil Internacional (2017). “Air Transporte Statistics – 2017 annual Report”, tomado de:

[https://www.icao.int/annual-report-2017/Documents/Annual.Report.2017\\_AirTransportStatistics.pdf](https://www.icao.int/annual-report-2017/Documents/Annual.Report.2017_AirTransportStatistics.pdf). (05 de septiembre de 2018).

**EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO Y CONTAMINANTES DEL AIRE GENERADAS  
POR EL PARQUE VEHICULAR DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA**

**Sebastián Diez<sup>1,2</sup>, Josefina Urquiza<sup>3</sup>, Anahí Bianco<sup>3</sup> y Martina Villanova<sup>4</sup>**

1: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

2: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

3: Universidad Blas Pascal  
Av. Donato Álvarez 380, Córdoba  
urquiza.josefina@hotmail.com  
ani\_bianco@hotmail.com

4: Facultad de Ciencias de la Salud  
Universidad Nacional de Entre Ríos  
Lorenzo Sartorio 2160, Concepción del Uruguay, Entre Ríos  
villanovam@fcs.uner.edu.ar

**Resumen.** *En los últimos años las emisiones gaseosas se han incrementado en gran medida principalmente por el crecimiento de la población urbana y el acceso a vehículos de menor costo. Numerosos autores afirman que las fuentes vehiculares son en gran medida responsables de la declinación de la calidad del aire y del aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en las zonas urbanas. El objetivo de este trabajo fue estimar las emisiones de contaminantes atmosféricos (aquellos que tienen la capacidad de afectar negativamente la salud de la población expuesta) y los gases de efecto invernadero (aquellos que tienen la capacidad de producir alteraciones en el equilibrio térmico planetario) considerando la flota vehicular la ciudad de Córdoba. La estimación se llevó a cabo mediante el modelo IVE, donde previamente se caracterizó la flota vehicular considerando diversos aspectos tales como: (i) la distribución de la tecnológica vehicular, (ii) los flujos vehiculares, (iii) cantidad de vehículos por categoría; para posteriormente (iv) estimar las emisiones de Córdoba. Los resultados hallados indican que la flota de autos particulares domina las emisiones para los contaminantes considerados, excepto para el material particulado, donde los camiones y los buses son los contribuyentes mayoritarios. En el caso de los GEI's, los vehículos particulares dominan las emisiones de CO<sub>2</sub>, pero no así para el caso del N<sub>2</sub>O y el CH<sub>4</sub>, donde los buses y la flota de taxis y remises son respectivamente los mayores emisores.*

**Palabras clave:** Fuentes vehiculares, Gases de efecto invernadero, Modelado emisiones.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la problemática de la contaminación del aire es de primordial interés, a nivel local, regional y global, no solo desde el punto de vista de la salud humana sino también desde los impactos medioambientales. El crecimiento de la población mundial y la tendencia de las sociedades modernas a concentrarse en las ciudades propiciando más de la mitad de las emisiones de contaminantes atmosféricos. Según Naciones Unidas en 2014 la población urbana a nivel mundial llegó a representar el 54% de la población total, y se estima que en 2050 este porcentaje alcanzaría el 66%. Esta rápida urbanización ha resultado en el incremento de las emisiones atmosféricas, provenientes principalmente del transporte, la producción de energía y actividades industriales en áreas densamente pobladas (D'Angiola et al., 2010), representando así un riesgo global para la salud pública y la calidad del aire, además de constituir un factor determinante para los cambios climáticos. Diversos estudios (Abrutzky, 2014, Puliafito, 2005) afirman que existe un incremento en las enfermedades respiratorias y estrés debido a esta problemática como también se ha demostrado que existe correlación entre la concentración de los contaminantes del aire y la mortalidad.

Diversos autores (Mazzeo et al., 2010; Puliafito, 2005; Schifter et al., 2005; Ghose et al., 2004) describen que el transporte es uno de los sectores responsable del aumento de las emisiones de GEI's como así también del empeoramiento de la calidad del aire en las ciudades de la región

El sector del transporte contribuye con el 56% de las emisiones por lo que es considerado como la mayor fuente de contaminación. En cuanto a los gases de efecto invernadero, produce 58 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalentes o CO<sub>2</sub>eq (40%), originado sobre todo por autos, camiones y colectivos (88%) (Puliafito, 2018).

Por otra parte, Argentina se ubica en la posición 28 respecto al volumen de emisiones atmosféricas contaminantes (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y otros gases) derivadas del sector energético donde contribuye con un 0,6% de la cifra global y el 17% de todo Sudamérica (Puliafito, 2017). Por este motivo es urgente desarrollar políticas para la reducción y prevención las emisiones, por ejemplo, mediante la planificación de los modos de transporte, ofreciendo nuevas opciones a los ciudadanos que habitualmente utiliza su auto particular (AP).

En Buenos Aires, el aporte de las emisiones vehiculares representa cerca del 60% del total (Mazzeo et al., 2010). En Mendoza, el 70% de las emisiones provienen de fuentes móviles, pudiendo alcanzar en la zona del microcentro el 90% (Puliafito 2005 y 2006). En la Provincia de Córdoba, hasta el momento, no se han desarrollado estudios de este tipo, por lo que se desconocen los aportes del sector de transporte.

Es por ello, que sería importante caracterizar estas fuentes y así poder desarrollar políticas públicas. Esto se podría llevar a cabo mediante inventarios de emisión los cuales son herramientas que permiten identificar las fuentes, las cantidades y los contaminantes emitidos con una determinada resolución espacial y temporal (Baldasano, 1998; Friedrich y Reis, 2004; Bellasio et al., 2007).

Los enfoques más utilizados para la construcción de inventarios son dos: "Top-down" y "Bottom-Up". En los métodos llamados "Top-down" se recolectan datos de actividad a nivel regional o nacional para luego de estimar las emisiones, se desagregan los resultados según algún proxy. Por otra parte, los denominados "Bottom-Up" emplean información de mayor resolución espacial para luego agregarlos a escalas mayores. Además, para países en vías de

desarrollo existen opciones más sencillas y de bajo costo (Onursal y Gautam, 1997; Tashiro y Taniyama, 2002). Una de estas opciones es el Modelo Internacional de Emisiones Vehiculares (IVE según sus siglas en inglés), desarrollado en el año 2003 por la EPA, el cual es un modelo "Bottom-Up".

Por este motivo, en este trabajo se desarrolló un inventario de emisiones de fuentes móviles para la ciudad de Córdoba, utilizando el modelo IVE y tomando como año base al 2017. Los contaminantes considerados fueron aquellos potencialmente dañinos a la salud: Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Monóxido de Carbono (CO), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Ozono troposférico (O<sub>3</sub>), Óxidos de Azufre (SOx) y Material Particulado (PM)) y GEI's: Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) y Metano (CH<sub>4</sub>).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como la segunda ciudad más poblada de la Argentina después de Buenos Aires y una de las más extensas del país; encontrándose a los 31°25'0" Sur y a 64°11'0" Oeste. El ejido urbano del departamento Capital tiene la forma de un cuadrado de 24 km de lado, totalizando un área de 576 km<sup>2</sup>. La misma se ubica en la llanura pampeana, al este del cordón oriental de las Sierras Chicas, y cuya altura promedio de 550 msnm.

Para el estudio se utilizó el Modelo Internacional de Emisiones Vehiculares (IVE) para llevar a cabo la estimación de gases de efecto invernadero y otros contaminantes provenientes de la flota vehicular. Para ello se consideraron: (i) autos particulares, (ii) taxis y remises, (iii) colectivos, (iv) camiones, y (v) motos. Este modelo, es una herramienta que permite estimar la emisión de contaminantes atmosféricos, gases responsables del efecto invernadero y otras sustancias tóxicas emitidas por los vehículos motorizados.

El proceso de modelado de las emisiones con IVE se basa en modificar los factores de emisión base mediante distintos factores de corrección para cada tipo de tecnología. La siguiente ecuación muestra este proceso de forma resumida:

$$Q(t) = B(t).K1(t).K2(t) \dots Kx(t) \quad (1)$$

Donde "B" es el factor de emisión "Base", los "Ki" son los factores de corrección y "Q" es la emisión por tipo de vehículo (ISSRC, 2008).

Para realizar la estimación es necesario recolectar información de campo para caracterizar la flota vehicular y la dinámica del tráfico en la ciudad, lo cual se llevó a cabo en cuatro etapas:

- Caracterización de los patrones de conducción
- Caracterización del flujo vehicular
- Relevamiento de información mediante encuestas
- Estimación del inventario de emisiones

Inicialmente se realizó la división de la ciudad en tres zonas según el uso del suelo (industrial, comercial, residencial, etc.). En esta división se presupone que la actividad vehicular (y por tanto las emisiones) dependen de la actividad económica dentro de cada sector. Luego se procedió a realizar el trazado de dos circuitos dentro de cada sector de los anteriormente definidos: uno de calles principales y otro por las calles secundarias.

Posteriormente, fue necesario realizar una caracterización de los patrones de conducción, ya que un aspecto importante en la determinación de emisiones vehiculares es la forma en que



los vehículos son conducidos en una ubicación de interés. Esta etapa se desarrolló los 7 días de la semana recolectando datos desde las 07:00 -21:00 hs en los distintos sectores de la ciudad. Esta recolección consta de la captura de información en tiempo real de datos de velocidad y posición geográfica (latitud, longitud y altitud) de los vehículos empleados en el muestreo mediante un GPS de alta resolución (denominado VAM, Vehicle Activity Monitor por sus siglas en inglés), que se adiciona al vehículo. Los patrones de conducción son definidos por la velocidad instantánea y la aceleración, incluyendo además la pendiente de la ruta. Estas variables son los aspectos más influyentes en la generación de emisiones, ya que algunas variaciones pueden incrementar las emisiones de CO hasta 200 veces (IVE Model, 2008)

Seguidamente, se realizaron filmaciones en la ciudad para caracterizar el flujo vehicular. Las mismas se llevaron a cabo en las intersecciones de mayor tránsito de las zonas anteriormente determinadas. Esta información permitió caracterizar con mayor exactitud la flota circulante, y además aportó información acerca de la cantidad y los tipos de vehículos que circulan en cada zona. Los conteos de los vehículos fueron clasificados en las cinco categorías antes mencionadas. Debido a que las filmaciones no brindan toda la información necesaria para caracterizar la flota vehicular local de acuerdo a su tecnología, se llevó a cabo una tercera etapa a través de la realización de dos tipos de encuestas, con diferentes fines y metodologías:

- (i) Encuestas para estimar los ciclos de encendido y apagado del motor. Esta encuesta permitió conocer el número de veces que el motor partió en frío o en temperaturas menores a las de régimen. Mientras más frío este el motor del vehículo, mayor serán las emisiones.
- (ii) Encuestas para la caracterización de la tecnología vehicular. Esta encuesta se utilizó para recolectar información del modelo, tipo de combustible, kilometraje, cilindrada, presencia de equipos de control de emisiones (por ej. convertidor catalítico), el estado de mantenimiento del vehículo, entre otras variables.

Una vez finalizada la recolección de la información en el campo, se llevó a cabo el procesamiento de la información recolectada. Previo a correr el modelo fue necesario recolectar información sobre la meteorología de la ciudad (temperatura y humedad). Una vez procesados los distintos paquetes de datos se procedió a correr el modelo IVE y obtener las estimaciones de emisiones.

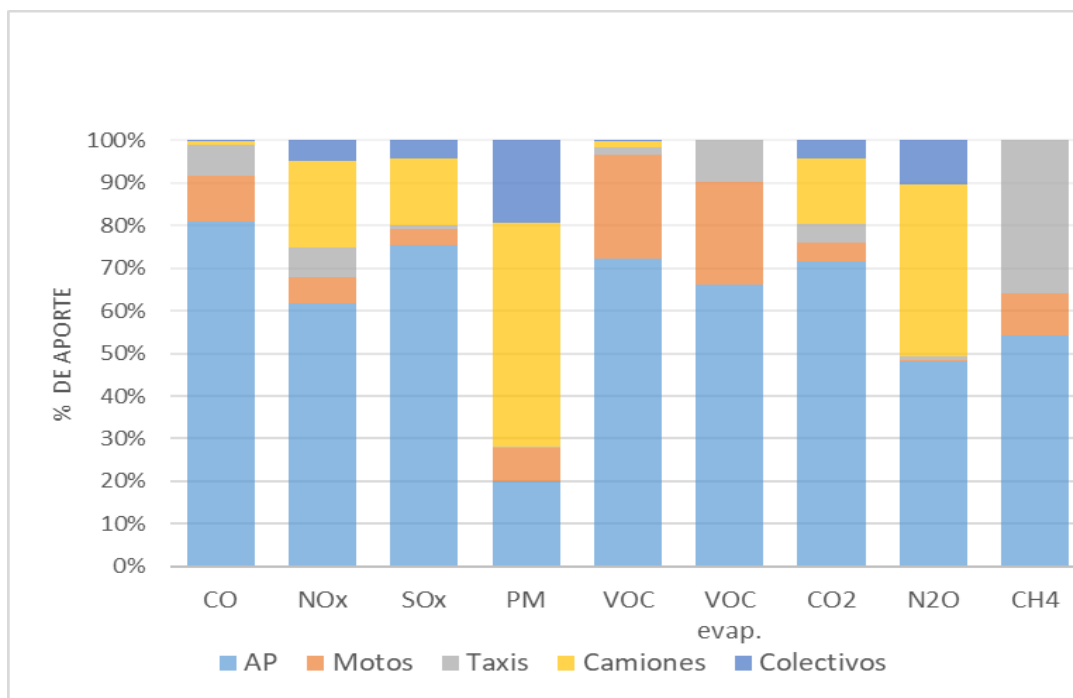
### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A partir de la caracterización de la flota mediante las cuatro etapas se pudo estimar el inventario de emisiones para el año base 2017. La composición de los gases y contaminantes emitidos por cada flota varía según distintas características tales como combustible utilizado, la tecnología, antigüedad de los vehículos, y además según el uso que se le dé a cada vehículo. Según se pudo estimar, el sector que más aporta a la son los autos particulares, con un 72.1% de las emisiones totales. Cabe mencionar que los vehículos privados de la ciudad de Córdoba son aproximadamente el 68% de la flota. Además, se estimó que los AP son los principales emisores de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC y CO en la ciudad. En segundo lugar, camiones y colectivos son los mayores emisores de PM y NO<sub>x</sub> ya que en los cilindros la presión y la temperatura son muy altos generando estos contaminantes

El caso de los taxis y remises, por su característico uso de GNC, son responsables de las emisiones de CH<sub>4</sub>, ya que el GNC tiene una mezcla de gases hidrocarburos de cadena corta. Es

importante destacar que el GNC es un combustible que, por unidad de energía, contiene menos carbono que cualquier otro combustible fósil por lo que genera menos CO<sub>2</sub> por cada kilómetro recorrido.

En cuanto a las motos, corresponden solo a una pequeña porción de las emisiones, además su mayor aporte de contaminantes para la ciudad corresponde a los compuestos orgánicos volátiles.



**Figura 1.** Porcentaje de emisiones de aporte GEI y otros contaminantes por categoría

Por otro lado, con respecto a la dinámica del flujo, es muy variada, por lo que se podría considerar una ciudad muy variable en cuanto a los horarios de circulación. Si bien existen horarios de menor circulación, como lo es en el horario nocturno, durante el día se observó un flujo con alta variabilidad en toda la flota vehicular. Es también necesario destacar 2 picos horarios por la mañana (07:00 – 08:00 hs) como también por la tarde (17:00 – 18: hs) en toda la flota vehicular lo cual se puede estimar que correspondería a horarios laborales y escolares. Por otro lado, en estos flujos también se pueden distinguir los horarios de mayor emisión de contaminantes en los cuales se observa la mayor presencia de CO<sub>2</sub> como el gas con mayor emisión.

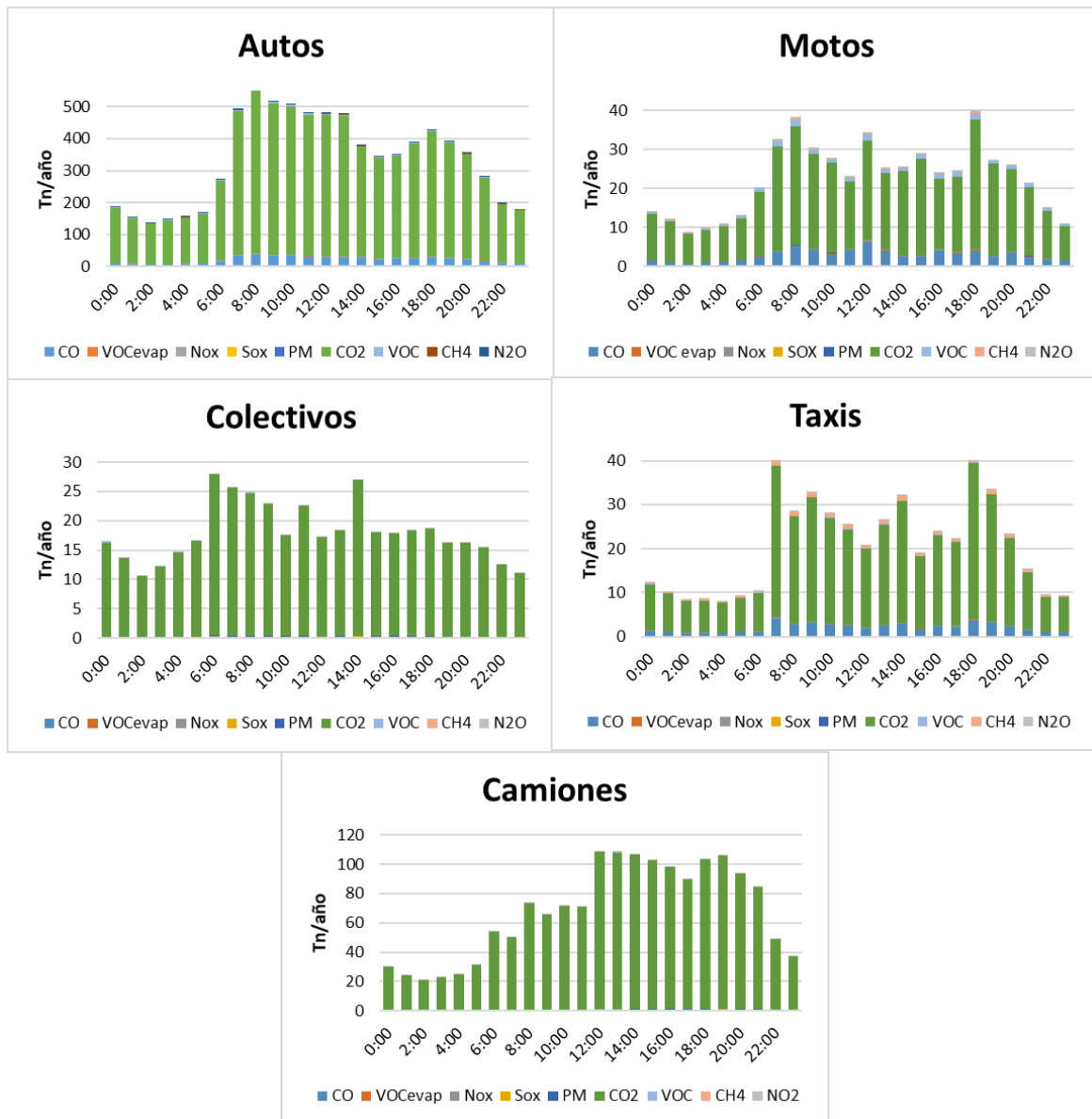


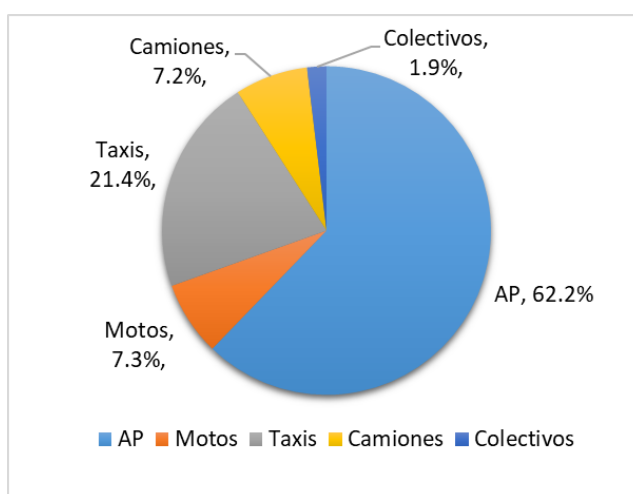
Figura 2. Flujo vehicular por hora - contaminante

Para conocer la incidencia de los GEI's modelados (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), se multiplicó la cantidad anual emitida de cada GEI por su Potencial de Calentamiento Global (GWP, por sus siglas en inglés) obteniendo como resultado Dióxido de Carbono Equivalente (CO<sub>2e</sub>). Esto dio como resultado lo cual es de  $3.7 \times 10^6$  Tn/año CO<sub>2e</sub> siendo la emisión per cápita aproximadamente de 2.7 CO<sub>2e</sub> Tn/año.

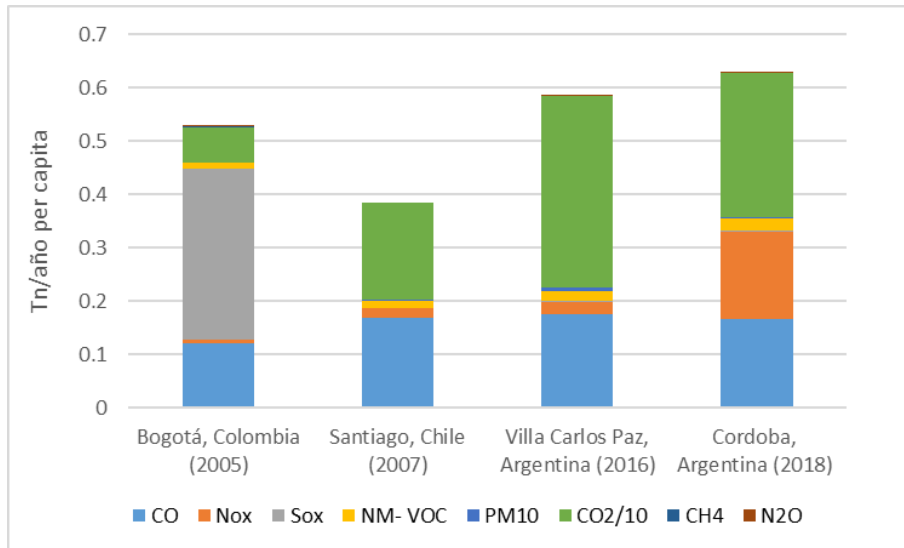
**Tabla 1.** Emisiones de Gases de Efecto Invernadero

GEI'S		
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
3743090	17	140
<b>TOTAL CO<sub>2</sub>eq Tn/Año</b>		<b>3751210</b>

Es necesario destacar que los vehículos privados son los que más aportan a esta problemática del cambio climático considerando que hay aproximadamente 1 auto particular cada 2,5 habitantes, representando el 62,2% de las emisiones de CO<sub>2e</sub>.

**Figura 3.** Aporte CO<sub>2</sub>eq por categoría

Por último, se consideraron estudios realizados con la misma metodología (Modelo IVE) para hacer una comparación con otras ciudades de latinoamericanas, Bogotá, Santiago y la ciudad de Villa Carlos Paz. Por lo que se observa existe una diferencia significativa en cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub> y a los NO<sub>x</sub>. En cuanto a las emisiones per cápita de los GEI's también existen diferencias significativas con otras ciudades sudamericanas por ejemplo el caso de Bogotá (2005), emite 0.7 tn/ año per cápita de CO<sub>2e</sub> siendo la emisión per cápita en Córdoba capital aproximadamente de 2.7 CO<sub>2e</sub> Tn/año. Por otro lado, Santiago, Chile (2007) emite per cápita 1.8 CO<sub>2e</sub> Tn/año, sin embargo, es importante aclarar que en Santiago solo se ha estimado la emisión de CO<sub>2</sub> no considerando otros GEI's. Por lo que se puede considerar que la diferencia podría ser no tan significativa a diferencia de Bogotá. El caso de estudio de Villa Carlos Paz, que si bien es una ciudad con diferencias en cuanto al número de habitantes, la flota vehicular y sus características son iguales. Por lo que en Villa Carlos Paz la emisión per cápita es de 3.6 CO<sub>2e</sub> Tn/año, siendo mayor el aporte de GEI's a la problemática del cambio climático.



**Figura 4.** Emisiones de GEI's y contaminantes atmosféricos per cápita correspondiente a distintas ciudades latinoamericanas estimadas con el Modelo IVE

#### 4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye:

- La dinámica del flujo, es muy variada, por lo que se podría considerar una ciudad con alta variabilidad en cuanto a los horarios de circulación.
- Se estima que existe un automóvil cada 2.5 habitantes
- Se concluye que, a partir de los resultados arrojados por el modelo, el automóvil particular es el principal responsable de las emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC y CO en la ciudad.
- A su vez, los camiones y colectivos son los mayores emisores de PM y N<sub>2</sub>O.
- Los taxis y remises, por su característico uso de GNC, son responsables de las mayores emisiones de CH<sub>4</sub>.
- En cuanto a la comparación con otras ciudades latinoamericanas, la ciudad de Córdoba capital generan un aporte más significativo a la problemática del cambio climático.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Auria R., Frere G., Morales M., Acuña M. E. and Revah S. (2000). Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter, *Biotechnology and Bioengineering*, 68 (4), pp. 448-455.

Abrutzky, Rosana et al. Contaminación del aire en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires: el riesgo de hoy o el cambio climático futuro, una falsa opción. *Ciência & Saúde Coletiva* [online]. 2014, v. 19, n. 9 [Accedido 6 Abril 2019], pp. 3763-3773. Disponible en: <<https://doi.org/10.1590/1413-81232014199.07472014>>. ISSN 1678-4561. <https://doi.org/10.1590/1413-81232014199.07472014>.

Baker AK, Beyersdorf KJ, Doezema LA, Katzenstein A, Meinardi S, Simpson IJ. Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment*, 2008; 42: 170-82.

Baldasano J.M. 1998. Guidelines and formulation of an upgrade source emission model for atmospheric pollutants.

- Bellasio R., Bianconi R., Corda G., Cucca P. 2007. Emission inventory for the road transport sector in Bitton G. (1994). *Wastewater Microbiology*, Wiley-Liss, New York, 478 pp.
- Cooper P. F. (2001). Historical aspects of wastewater treatment, en *Decentralised Sanitation and Reuse*, Lens P., Zeeman G. y Lettinga G. (editors), IWA Publishing, London, pp. 11-38.
- D'Angiola A., Dawidowski L., Gómez D., Osses M. 2010. On-road traffic emissions in a megacity. *Atmospheric Environment*, Vol. 44, pp. 483-493.
- Davis, N., Lents, J., Osses, M., Nikkila, N, Barth, M., 2005. Development and application of an International vehicle emissions model. Transportation research Board. In: 81st Annual Meeting, January 2005, Washington, DC.
- Friedrich R., Reis S., 2004. *Emission of Air Pollutants: Measurements, Calculations and Uncertainties*. Springer, Berlin, Heidelberg pp. 335.
- Huan Liu, et al (2007) Comparison of Vehicle Activity and Emission Inventory between Beijing and Shanghai, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57:10, 1172-1177, DOI: 10.3155/1047-3289.57.10.1172
- IPCC, Cambio Climático y Biodiversidad. Obtenido de Documento Técnico V del IPCC, (2015).
- Londoño J. 2011. Estimación de las emisiones de contaminantes atmosféricos provenientes de fuentes móviles en el área urbana de Envigado, Colombia,
- Mazzeo N.A., Pineda Rojas A.L. y Venegas L.E. 2010. Carbon monoxide emitted from the city of Buenos Aires and transported to neighbouring districts. *International Journal of Latin American Applied Research*, Vol.40, pp. 267-273.
- Organización de las naciones unidas (2007). Estado de la población mundial 2007. UNFPA ([https://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/swp2007\\_spa.pdf](https://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/swp2007_spa.pdf))
- Osses M., Dursbeck F., 2002. Modelo de emisión de contaminantes atmosféricos producidos por transporte urbano: el caso de Santiago de Chile. In: *Proceedings del XI Congreso Latinoamericano de Transporte Público y Urbano*. La Habana, Cuba, Septiembre 2001.
- Parrish DD, Kuster WC, Shao M, Yokouchi Y, Kondo Y, Goldan PD. Comparison of air pollutant emissions among mega-cities. *Atmospheric Environment* 2009; 43: 6435-41.
- Puliafito E. 2005. Emissions and air concentrations of pollutant for urban area sources. VIII Congreso Argentino de Mecánica Computacional, MECOM 2005 Buenos Aires, Argentina 16-18 Noviembre 2005. *Mecánica Computacional Vol. XXIV- Axel E. Larretguy (Eds.)*, pp 1389-14088, ISSN 1666-6070.
- Puliafito E. Emisiones de contaminantes y gases de efectos invernadero, derivados del transporte, Reunión sobre transporte, UTN, Los Reyunos, Mendoza, 8-10 mayo, 2006.
- Puliafito E., Gantuz M., Puliafito J.L. 2010. Characterizing mobile emissions by on-board measurements. *International Journal for Applied Environmental Studies* Vol. 5, pp. 297–316.
- Samaras Z., Kyriakis N., Zachariadis T. 1995. Reconciliation of macroscale and microscale motor vehicle emission estimates. *Science of the Total Environment* 169, pp. 231-239.
- Sardinia (Italy). *Atmospheric Environment* 41 (4), pp 677-691.
- Schifter I., Diaz L., Mugica V. y Lopez-Salinas E. 2005. Fuel-based motor vehicle emission inventory for the metropolitan area of Mexico City. *Atmospheric Environment*, Vol. 39, pp. 931-940.
- Solecki W, Seto KC, Marcotullio PJ. It's time for an urbanization science. *nvironment: Science and Policy for Sustainable Development* 2013; 55:12-7.

Tashiro Y., Taniyama T. 2002. Atmospheric NO<sub>2</sub> and CO concentration in Lima, Peru. *Environment International* 28 (4), pp. 227-233.

UNHabitat. Time to think urban. 24th session governing council; 2013 April, Nairobi.

# **Contaminación acústica**



**EVALUACIÓN DEL IMPACTO ACÚSTICO GENERADO POR LA AMPLIACIÓN A GRAN ESCALA DE UNA PLANTA INDUSTRIAL EN LA CIUDAD DE BAHÍA BLANCA**

**Sequeira, Martín<sup>1</sup>; Cortinez, Víctor<sup>1,2,3</sup>; Azzurro, Adrian<sup>1</sup> y Dominguez, Patricia<sup>2</sup>**

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada  
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Bahía Blanca  
11 de Abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca, Bs. As., Argentina  
e-mails: martins@frbb.utn.edu.ar; vcortine@hotmail.com; azzurro@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Argentina.  
email: pdoming@uns.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

**Resumen.** *En este artículo se presenta un estudio de impacto acústico generado por la ampliación a gran escala de una planta petroquímica en la localidad de Ingeniero White de la ciudad de Bahía Blanca. Dicho estudio tiene como objetivo la predicción del campo acústico generado por los equipos de la nueva configuración de la planta, así como la evaluación de la posible molestia sobre la zona comunitaria lindante. Inicialmente, los niveles de emisión de las fuentes existentes son estimados a partir de una metodología inversa de identificación que contempla mediciones "in situ" de niveles de presión sonora y la utilización de un modelo matemático de propagación correctamente calibrado. A partir de esto, se predicen los niveles sonoros existentes en puntos receptores ubicados en la zona urbana circundante. Estos niveles se corresponden con la situación acústica de base. Luego, se incorporan al modelo acústico las fuentes de la nueva configuración de la planta y se estima el impacto en la zona urbana. Los resultados obtenidos muestran que la configuración actual de la planta, en condiciones normales de operación, no produce un impacto negativo en la zona urbana desde un punto de vista indicativo de la normativa vigente. Sin embargo, los niveles sonoros generados por la ampliación podrían ser significativos dependiendo de la ubicación exacta de los nuevos equipos y de sus niveles de potencia sonora.*

**Palabras clave:** Impacto acústico, Ruido industrial, Modelo computacional

## 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo detalla un estudio de impacto acústico en la zona urbana aledaña a un complejo industrial multi-fuente de una empresa de fertilizantes instalado en el Polo Petroquímico en la zona de Ingeniero White de la ciudad de Bahía Blanca. Dicha empresa ha previsto una ampliación a gran escala de su planta que implica la instalación de nuevos equipamientos en una zona adyacente a su ubicación actual. El objetivo del estudio está dirigido a la predicción del nivel de ruido en la zona comunitaria producido por la ampliación de la planta y a la evaluación de lo molestia según la legislación vigente.

En una primera etapa del estudio se estimaron los niveles sonoros generados por la configuración actual de la planta a fin de obtener la situación acústica de base. Para ello, se determinó el nivel de potencia sonora global y la directividad de la planta actual contemplando una metodología inversa que involucra mediciones de los niveles de presión sonora en el interior de la planta y la utilización de un modelo matemático de propagación (Garcés, 2006; Guasch et al., 2002; Cortínez et al., 2015). A partir de esta información, y en conjunto con el modelo de propagación mencionado, fue posible estimar los niveles sonoros en la zona exterior al complejo industrial. El modelo acústico resultante fue validado a partir de comparaciones entre los valores de los niveles sonoros estimados y medidos en distintos puntos receptores exteriores ubicados en la zona urbana.

En la segunda etapa de estudio, se evaluó el impacto acústico sobre la zona urbana producto de la ampliación de la planta industrial. Debido a no contar con información fehaciente referente a las características acústicas de las nuevas fuentes sonoras, se decidió adoptar estas características como idénticas a la de la planta actual. Es decir, se consideró la ampliación como una duplicación de la planta actual. Luego se utilizó el modelo de propagación previamente calibrado para predecir el impacto y evaluar la molestia en la zona urbana. De manera complementaria, se estudió el impacto producido por la incorporación de unos equipos aerofriadores cuyas características acústicas y localizaciones fueron provistas por personal de la empresa y que se utilizarán en la futura ampliación.

En la Figura 1 se observa una foto satelital del complejo industrial analizado y su zona de influencia donde se demarca el perímetro actual de la planta (en color amarillo) junto con los puntos de medición interiores, la ubicación de la futura ampliación (en color naranja) y de los aerofriadores y los puntos de medición exteriores.

## 2. ANTECEDENTES ACÚSTICOS DEL COMPLEJO INDUSTRIAL

Se han revisado los antecedentes referentes al ruido generado por la planta y el ruido de fondo correspondiente. En particular, se han considerado los estudios realizados en los años 2009, 2013 y 2015 (Sequeira y Cortínez, 2012; Cortínez et al., 2015; Sequeira et al., 2015).

El objetivo del estudio realizado en el año 2009 fue la identificación de las fuentes de ruido internas de la planta, como así también las de las principales plantas industriales del entorno, a efectos de conocer el campo acústico de base en el sector. Para ello se analizaron registros previos de los niveles sonoros y se efectuaron nuevas mediciones. Tales datos fueron utilizados para elaborar y verificar un modelo computacional de propagación acústica. A partir de esto, fue posible desarrollar una herramienta práctica de predicción del impacto sonoro sobre la zona residencial (Sequeira y Cortínez, 2012).

En el año 2013, se utilizó el modelo acústico de propagación previamente desarrollado para realizar un estudio de impacto de ruido, en los alrededores del complejo industrial, generado por una turbina de gas que sería instalada a futuro. Como consecuencia de tal estudio se concluyó que el impacto generado por el nuevo equipamiento no implicaría mayores condiciones de molestia si la turbina con su protección fuera además instalada dentro de un recinto. A manera de recomendación se indicaron algunas características que debería cumplir tal recinto (Cortínez et al., 2015). El objetivo correspondiente al estudio realizado en el año 2015 fue la comprobación, a través de mediciones directas, del impacto acústico efectivo una vez que fue instalada la turbina. Con dichas mediciones se recalibró el modelo acústico para analizar la inmisión en los alrededores de la planta. La conclusión principal del estudio fue que los niveles sonoros generados por el complejo industrial se mantenían dentro del rango tolerable desde el punto de vista de la legislación vigente (Sequeira et al., 2015).

Los resultados de tales investigaciones son de utilidad para analizar la evolución del campo acústico en las inmediaciones de la planta y para complementar las mediciones actuales con el propósito de establecer el ruido de fondo (Lf) en el sector. Es decir, para determinar los niveles de presión sonora producidos por fuentes ajenas a la planta. El ruido de fondo es una cantidad muy importante para evaluar la posible molestia de la emisión acústica del complejo industrial si se sigue un criterio similar al establecido en la norma IRAM 4062 (2001). En tal sentido, en el estudio del año 2015 y, aprovechando una parada de planta, fue posible medir el Lf de manera directa con valores del orden de los 55 dBA en la zona aledaña a la planta. En particular, en el punto de medición exterior 52 (ver Figura 1) el valor medido fue de 54,8 dBA. Este punto es el más cercano a la zona comunitaria.

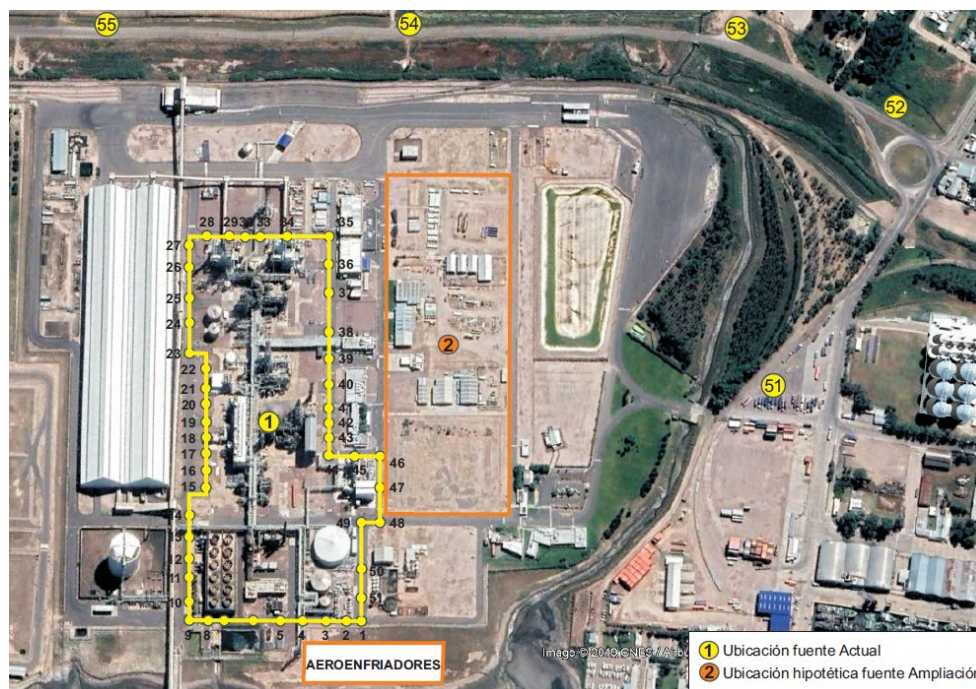


Figura 1. Layout del complejo industrial analizado con puntos de medición interiores y exteriores.

### **3. DETERMINACIÓN DEL CAMPO ACÚSTICO GENERADO POR EL COMPLEJO INDUSTRIAL**

Se han realizado mediciones de niveles de presión sonora en cincuenta (50) puntos distribuidos en el interior del complejo industrial y en cinco (5) puntos distribuidos en la zona exterior periférica a la planta. Los puntos aludidos pueden observarse en la Figura 1 (puntos 1 a 50 en el interior del predio y puntos 51 a 55 en el exterior). En cada uno de ellos se han determinado los principales indicadores de ruido tales como los niveles sonoros continuos equivalentes globales y por bandas de tercios de octava.

Las mediciones exteriores e interiores fueron realizadas de manera simultánea a los efectos de lograr una mejor correlación entre estos datos. Dichas mediciones se llevaron a cabo entre las 19 h y las 24 h para minimizar emisiones sonoras ajenas a las plantas (ruido vehicular y comunitario) y con velocidades de viento inferiores a 5 m/s. Los equipos utilizados fueron un sonómetro Svantek 958, un sonómetro Brüel & Kjer modelo 2270 y un anemómetro marca TESTO.

#### **3.1. Identificación del nivel la potencia sonora actual**

Para caracterizar la emisión sonora actual de la planta sobre la zona urbana aledaña se ha idealizado la planta multi-fuente como una fuente puntual equivalente con ciertas condiciones de directividad ubicada en el centro de la zona I indicada en la Figura 1. Este enfoque presenta una adecuada precisión en la estimación del campo acústico externo (Sequeira et al., 2015). Se ha utilizado un modelo simplificado de predicción sonora, basado en la norma ISO 9613-2 (1996), a efectos de relacionar el nivel de potencia sonora de la fuente puntual equivalente con los niveles de presión sonora medidos en los puntos interiores de la planta. Estos últimos en combinación con el modelo aludido han permitido establecer el nivel de potencia sonora global de la planta, su contenido espectral en bandas de octava y su directividad. Es importante aclarar que, si bien la planta bajo estudio es un sistema multi-fuente, a los efectos de analizar el campo acústico lejano (en el exterior de la planta) es apropiado considerar el conjunto de fuentes, como una sola equivalente con propiedades de directividad adecuadas. Una breve descripción del modelo de propagación se presenta en la siguiente sección.

En la Figura 2 se muestra el nivel de potencia sonora ( $L_w$ ) global y por bandas de octava de la fuente equivalente para la condición actual (año 2019). Se consignan además los correspondientes valores estimados en estudios previos. Como es posible observar, el nivel de potencia sonora global de la planta sufrió un incremento cercano a los 5 dB entre 2009 y 2013, y luego disminuyó en 2 dB en el año 2015. El valor actual es prácticamente coincidente con el determinado en el año 2015. De igual manera, los niveles de potencia sonora por bandas no han sufrido prácticamente modificaciones respecto a los registrados en el año 2015.

#### **3.2. Modelo de propagación sonora**

El modelo de propagación empleado, basado en la norma ISO 9613-2 (1996), permite calcular el nivel sonoro a partir del nivel de emisión de la fuente y ciertas correcciones dadas en el camino de propagación. En particular, se consideraron únicamente los efectos de divergencia esférica y atenuación debido a la absorción del suelo, del aire y de la dispersión sonora originada por las distintas instalaciones de la planta industrial en el camino

de propagación. En consecuencia, el nivel sonoro continuo equivalente  $L_{eq,bf}$ , en dB, en la posición del receptor y para la banda de octava considerada  $bf$ , queda expresado de la siguiente manera:

$$L_{eq,bf} = L_{w,bf} + Dc_{bf} - A_{bf} , \quad (1)$$

donde  $L_{w,bf}$  es el nivel de potencia sonora,  $Dc_{bf}$  es el factor de corrección por directividad y  $A_{bf}$  es el término que contempla la contribución de las distintas atenuaciones en el camino de propagación desde la fuente sonora al receptor (ISO 9613-2, 1996).

Finalmente, el nivel sonoro continuo equivalente global con ponderación A,  $L_{Aeq}$ , expresado en dBA, en cada punto receptor se obtiene a partir de considerar las contribuciones de los niveles calculados de acuerdo con la ecuación (1) para cada banda de octava corregida por la red de ponderación A (ISO 9613-2, 1996).

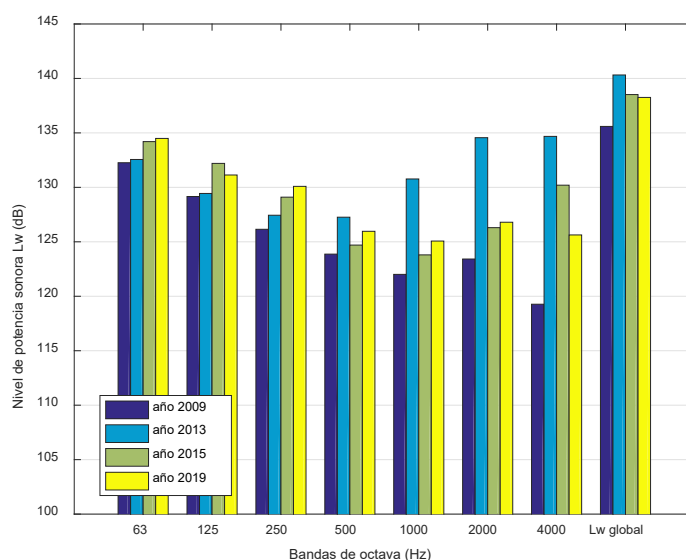


Figura 2. Evolución del nivel de potencia sonora  $L_w$  del complejo industrial.

### 3.3. Caracterización sonora de la zona urbana aledaña actual y futura

Una vez determinado el nivel de potencia sonora de la planta (en forma global y en bandas de octava), se utilizó el modelo acústico mencionado en la sección anterior a efectos de reconstruir el campo sonoro en la zona externa a la planta. Para verificar la precisión del modelo matemático se han efectuado comparaciones de los niveles  $L_{Aeq}$  medidos y simulados en los receptores exteriores 51 a 55 (ver Figura 1). En la Tabla 1 se observa dicha información. En la tercera y cuarta columna se indican, respectivamente, los valores obtenidos por medición directa y aquéllos simulados para la condición actual de la planta (año 2019). Como es posible apreciar, la diferencia entre los valores simulados y medidos presenta un error medio menor a 1 dBA, lo cual indica que el modelo tiene una precisión aceptable. A los efectos de comparación, en la segunda columna de la Tabla 1 se consignan los valores del  $L_{Aeq}$  para el año 2015. Se observa que no existe una diferencia significativa con los valores actuales. Esto último permite suponer que el nivel de ruido de fondo  $L_f$  actual del sector es similar al medido

en el año 2015. Por consiguiente, es adecuado adoptar dicho valor como actual ( $L_f = 54.8$  dBA, ver sección 2).

Finalmente, se han calculado los niveles sonoros en los puntos exteriores generados por la configuración futura de la planta. A falta de datos fehacientes sobre los detalles de la planta a construir se la ha idealizado como idéntica a la planta actual aunque emplazada en el lugar previsto para la construcción de tal ampliación (centro de la zona 2 en la Figura 1). Es decir, en el centro geométrico del emplazamiento de la nueva planta se ha ubicado una fuente puntual equivalente idéntica a la de la planta actual. Los niveles  $L_{Aeq}$  simulados para esta condición se muestran en la columna 5 de la Tabla 2. Se aprecia un aumento del nivel sonoro exterior. En particular, en el punto 52 el aumento es del orden de 5 dBA. De manera complementaria, en las Figuras 3 y 4 se muestran los mapas acústicos exteriores para la situación actual y futura, respectivamente. Estos fueron obtenidos mediante el modelo de propagación implementado en el programa comercial SoundPLAN.

Adicionalmente, se han estimado los niveles sonoros generados por la emisión, en solitario, de una batería de cinco (5) equipos aerogeneradores trabajando de manera conjunta según requisitos de la empresa. La ubicación de estos equipos se puede observar en la Figura 1. En este caso, los niveles ( $L_{Aeq}$ ) simulados, indicados en la columna 6 de la Tabla 2, son muy inferiores a los niveles actuales y no modifican el nivel de ruido existente.

**Tabla 1.** Niveles sonoros en los puntos exteriores.

Punto de medición	Año 2015	Año 2019			
	$L_{Aeq}$ medido (dBA)	$L_{Aeq}$ medido (dBA) Situación actual	$L_{Aeq}$ simulado (dBA) Situación actual	$L_{Aeq}$ simulado (dBA) Situación actual + ampliación	$L_{Aeq}$ simulado (dBA) aerogeneradores
51	57.4	56.2	56.9	62.8	35.5
52	55.3	55.7	55.5	60.5	30.0
53	57.1	56.4	56.9	62.4	30.7
54	60.2	60.6	59.7	65.8	32.1
55	61.2	59.8	60.7	61.8	30.8

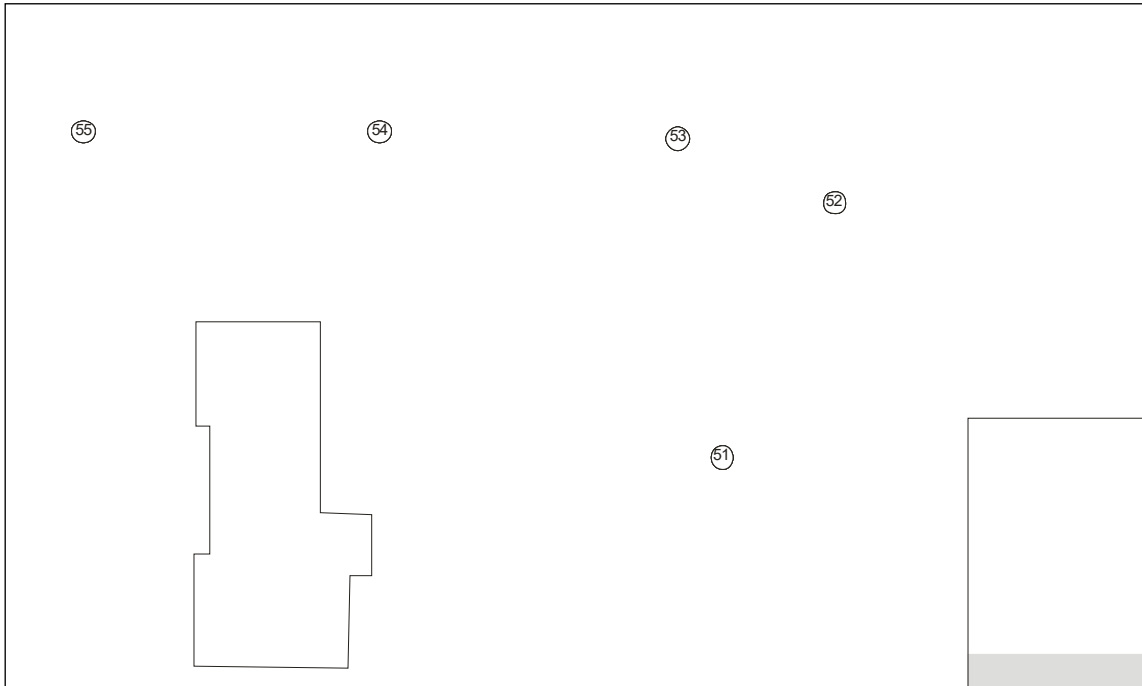


Figura 3. Mapa acústico para la situación actual.

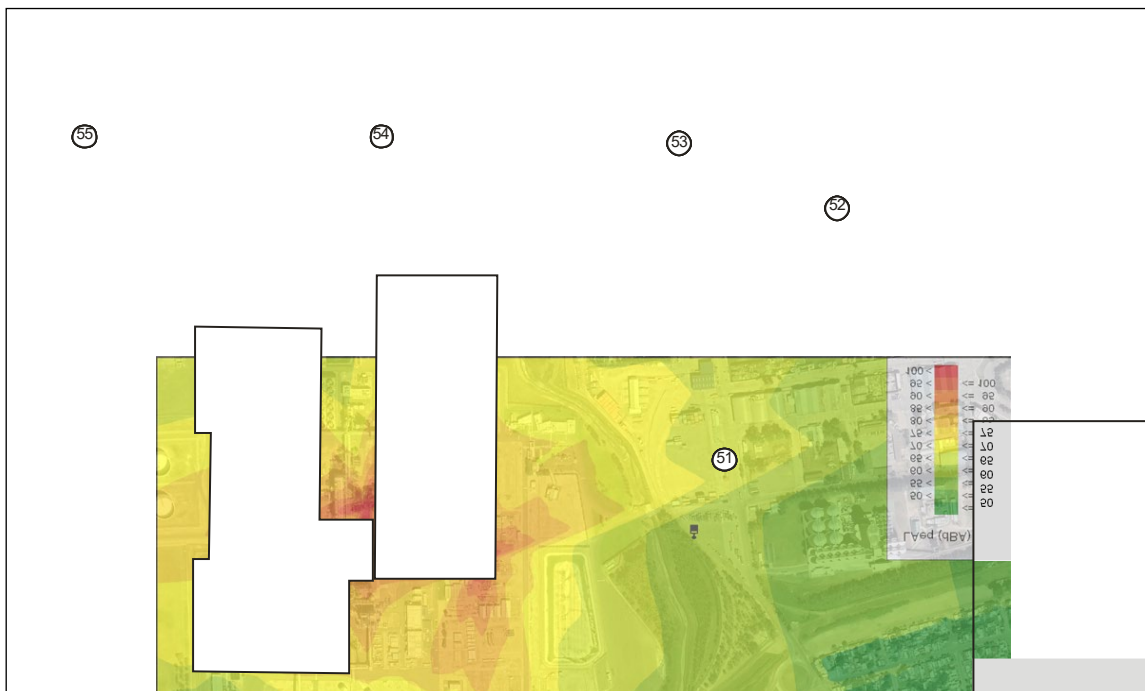


Figura 4. Mapa acústico para la situación futura (situación actual + ampliación).

### 3.4. Evaluación del impacto acústico actual y futuro

Con la información obtenida se evaluó, de manera indicativa, la posible molestia del complejo industrial, en base a los lineamientos establecidos en la norma IRAM 4062 (2001). El término indicativo hace referencia a que la norma citada no contempla la evaluación de la molestia en ambientes exteriores linderos a la vía pública, como es el caso de las ubicaciones de los puntos

de medición. En tal sentido, la valoración dada por esta norma se debe considerar solo como un valor estimativo preliminar.

La norma establece un criterio para determinar si el ruido causado por una determinada fuente no asociada al tránsito vehicular es molesto o no molesto. Para ello se miden, de acuerdo con ciertas pautas detalladas en sus cláusulas, tanto el nivel equivalente del ruido total presuntamente molesto  $L_{Aeq}$ , como el nivel equivalente del ruido de fondo  $L_f$ , definido como el ruido existente en ausencia del ruido bajo estudio. El nivel medido no se utiliza directamente, sino que se le suma un término de corrección  $K$  que tiene en cuenta eventuales características del ruido, que pueden causar mayor molestia, obteniéndose el denominado nivel de evaluación  $L_E = L_{Aeq} + K$ . Así,  $K = +5$  dBA en el caso de ruidos con carácter tonal o impulsivo (o la conjunción de ambos) y  $K = 0$  dBA en otros casos (IRAM 4062, 2001). El procedimiento estipula que se debe comparar el nivel de evaluación así obtenido con el ruido de fondo  $L_f$ . Si  $L_E - L_f \geq 8$  dBA, el ruido se califica como molesto. En caso contrario, es no molesto.

En aquellos casos donde no es posible medir el ruido de fondo,  $L_f$ , la norma prevé obtener el nivel calculado,  $L_c$ , es decir un valor que toma en consideración distintos aspectos del medio como son el tipo de zona, la ubicación en la finca y el horario. El nivel calculado se utiliza no sólo cuando no es posible medir el ruido de fondo, sino que además cuando el ruido de fondo puede medirse pero supera al valor calculado. El nivel calculado se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$L_c = L_b + K_z + K_u + K_h, \quad (2)$$

donde  $L_b = 40$  dBA (nivel básico),  $K_z$  es el término de corrección por zona,  $K_u$  es el término de corrección por ubicación en la finca y  $K_h$  es el término de corrección por horario. En particular, la zona urbana bajo estudio corresponde a una zona residencial mixta ( $K_z = 10$  dBA) y las mediciones se realizaron en el *exterior* ( $K_u = 5$  dBA) y durante el horario nocturno ( $K_h = -5$  dBA). En consecuencia, el nivel calculado,  $L_c = 50$  dBA.

La evaluación estimativa de la molestia se realizó en el punto receptor 52, que es el más cercano a la zona urbana. El ruido de fondo medido en este punto (ver sección 3.3) fue de 54.8 dBA. Entonces, a los efectos de la evaluación según la norma citada, prevalece el nivel calculado ( $L_c = 50$  dBA) por ser éste menor que el nivel medido. Además, es pertinente señalar que se ha constatado el carácter no impulsivo ni tonal del nivel sonoro medido en el punto receptor 52 (de acuerdo a la IRAM 4062, en tal caso la constante de corrección  $K = 0$ ).

Con tal metodología se ha evaluado el impacto acústico causado por la situación actual de la planta como así también por la futura configuración. Se determinó que para la situación actual el ruido se considera no molesto. Para el caso de la configuración futura (situación actual + ampliación) será necesario que el nivel de potencia sonora sea, como mínimo, 6 dBA inferior al de la planta actual para que el ruido generado sea no molesto.

Cabe aclarar que la hipótesis considerada para predecir los niveles sonoros de la ampliación se corresponde con una situación particular (duplicación de la planta actual) por lo que sería necesario una evaluación más concreta una vez se tengan datos fehacientes sobre la disposiciones y características acústicas de los nuevos equipos generadores de ruido.



#### 4. CONCLUSIONES

A partir de la utilización de un modelo matemático de propagación, se ha caracterizado adecuadamente el ambiente sonoro exterior lindero a un complejo industrial en la zona de Ingeniero White de la ciudad de Bahía Blanca. A continuación, se presenta un compendio de las conclusiones más significativas:

- Los niveles sonoros emitidos actualmente por el complejo industrial son similares a los medidos en el año 2015 y no generan un impacto sonoro negativo en el sector urbano aledaño.
- De acuerdo a los cálculos efectuados por el modelo acústico calibrado, para que la nueva configuración del complejo no genere molestia, en el sentido de la norma IRAM 4062 (2001), el nivel de potencia sonora de la planta a construir (número 2 en la Figura 1) debería ser, al menos, 6 dB menor que el de la planta original (número 1 en la Figura 1).
- Debe, sin embargo, tenerse en cuenta que tal apreciación se basa en la hipótesis de que el efecto acústico externo al complejo puede ser descrito con precisión idealizando la planta a construir como una fuente puntual equivalente, con la misma directividad que la planta actual, emplazada en el centro geométrico de la superficie prevista para su construcción.
- Si bien la hipótesis anterior resulta apropiada para la configuración actual, su precisión para describir la emisión en la configuración nueva dependerá de la ubicación de los nuevos equipos y de sus niveles relativos de potencia acústica. Por lo tanto, los presentes resultados constituyen una estimación aproximada, de utilidad mientras no se disponga de datos más específicos relativos a la ampliación de la planta.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Tecnológica Nacional y de CONICET.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

Cortínez, V., Sequeira, M., Azzurro, A. (2015). Estudio de impacto acústico en los alrededores de una planta industrial de Bahía Blanca. V Congreso PROIMCA y III Congreso PRODECA. La Rioja.

Garcés, G. A. (2006), "Implementación de una red de monitoreo continuo de ruido en Enap refinerías Bio Bio", Tesis de Licenciatura en Acústica. Universidad Austral. Valdivia, Chile.

Guasch, O., Magrans, F. X., Rodríguez, P. V. (2002), "An inversion modelling method to obtain the acoustic power of the noise sources in a large factory", *Applied Acoustics*, 63(4), 401–417.

IRAM 4062 (2001) - Ruidos molestos al vecindario. Medición y evaluación.

ISO 9613-2 (1996) -Acoustics – Attenuation of Sound During Propagation Outdoors – Part 2: General Method of Calculation.

Sequeira, M., y Cortínez, V. (2012). "Estudio acústico de la ciudad de Bahía Blanca mediante un modelo computacional". *Mecánica computacional* Vol. XXXI (págs. 4057-4080), ISSN: 1666-6070.

Sequeira, M., Cortínez, V., Azzurro, A. y Dominguez, P. (2015), "Caracterización sonora de un complejo

industrial en Bahía Blanca: Estudio de impacto y medidas de mitigación", Publicado en Actas del XIII Congreso Argentino de Acústica (AdAA). Buenos Aires.

**ANÁLISIS DE LA DINÁMICA TEMPORAL DE LA CONTAMINACIÓN ACÚSTICA EN UN PUNTO FIJO DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA**

**Perez Villalobo, Jorge A.<sup>1</sup>; Bodoira, Raúl A.<sup>1</sup> y Contrera, Horacio H.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Acústica, CINTRA, Unidad Asociada del CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.  
Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina.  
jorgeperezvillalobo@gmail.com

**Resumen.** *Elevados niveles de ruido presentes en una zona determinan un alto grado de contaminación acústica en dicho sector, por lo que, en estos casos, es importante analizar y caracterizar la evolución en el tiempo de los niveles sonoros en un punto dado. Con esta finalidad, se realizaron mediciones continuas a lo largo de varias semanas en un punto fijo ubicado en una vivienda unifamiliar del microcentro de la ciudad de Córdoba (Argentina). Se determinó el parámetro sugerido por la normativa de ruido internacional, es decir, el nivel sonoro continuo equivalente para distintos intervalos de tiempo. El relevamiento contempló tanto días laborables como no laborables. Los resultados muestran que durante el horario diurno los niveles sonoros son elevados en la semana completa, y que en horario nocturno si bien los niveles son inferiores con respecto a los diurnos, exceden los niveles máximos recomendados por las guías internacionales. También es importante destacar que de los resultados se infiere que la noche acústica es corta en los días laborables y casi inexistente los fines de semana.*

**Palabras clave:** contaminación sonora, parámetros de ruido, dinámica temporal del ruido, Córdoba.

## 1. INTRODUCCIÓN

Entre los principales problemas de polución ambiental que presentan los grandes centros urbanos, el ruido suele estar considerado entre los primeros, en orden de importancia, y siendo la contaminación atmosférica la que lidera este ranking (García Rodríguez, 2006). Esto se traduce en un detrimento de la calidad de vida de sus habitantes.

Se puede aseverar que la contaminación acústica es en gran medida común a todos los centros urbanizados y que la cantidad de habitantes que se ven afectados por este flagelo es cada vez mayor y que seguirá aún incrementándose en el futuro resultado de la creciente urbanización, aumento del tránsito vehicular, etc. Hay diferentes opiniones y puntos de vista acerca de cuál es la fuente de ruido que causa más molestia. Sin embargo, respecto del ruido urbano, se puede afirmar sin ninguna duda que el ruido del tránsito es el más rechazado por las personas (Lam et al., 2009; Méline et al., 2013; EEA, 2014). Ya en 1978 un estudio mostraba que en los Estados Unidos alrededor del 46 % de la población urbana se sentía molestanda por el ruido, de los cuales el 86 % identificaban al ruido del tránsito como la principal fuente de molestia (Fidell, 1978). Investigaciones más recientes coinciden con esto último, determinando que el ruido de los vehículos es la fuente acústica más importante en los entornos urbanos y que globalmente los niveles sonoros ambientales en las ciudades han aumentado, mayormente a partir de 1980, debido al incremento del tránsito automotor (EEA, 1994; Montalvão et al., 2011). Esto lleva a que, por ejemplo, en el caso de la Unión Europea, más del 50 % de su población esté expuesta a niveles de ruido superiores a los 55 dBA debido al transporte rodado (Sánchez Sánchez et al., 2015)

Los efectos que estos elevados niveles de ruido pueden producir en la población que se encuentra expuesta durante prolongados períodos de tiempo, son bien conocidos en algunos casos, aunque a la vez constantemente aparecen estudios que demuestran nuevos efectos nocivos o riesgos asociados con este contaminante. Existen efectos tanto psicológicos como fisiológicos. Entre estos últimos hay que mencionar quizás el más importante y común, como lo es la pérdida de la capacidad auditiva, pero sin menospreciar otros riesgos asociados al sistema cardiovascular –como el incremento en la presión sanguínea, la elevación del ritmo cardíaco y la vasoconstricción–. Por otro lado, entre los efectos psicológicos, el ruido puede provocar incremento en el nivel de estrés, cambios de comportamiento, disminución de la capacidad cognitiva, entre otros. (Berglund et al., 1999; Basner et al., 2014)

Ante este flagelo y con la intención de fijar valores que sirvan de referencia en todo lo relacionado al ruido ambiental, la Organización Mundial de la Salud (OMS) fijó niveles guía para distintos tipos de situaciones y horarios (Berglund et al., 1999).

El presente estudio tuvo como finalidad analizar en un sector específico del microcentro de la ciudad de Córdoba (Argentina) –caracterizado por una alta densidad de tráfico rodado– el comportamiento temporal diario de la contaminación sonora durante un período prolongado.

## 2. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el presente estudio, en primera instancia se definió estratégicamente un punto ubicado sobre una avenida céntrica de intenso tránsito vehicular donde se desarrollan distintos tipos de actividades (comercial, residencial, hospitalaria, entre otras). Todo el sector

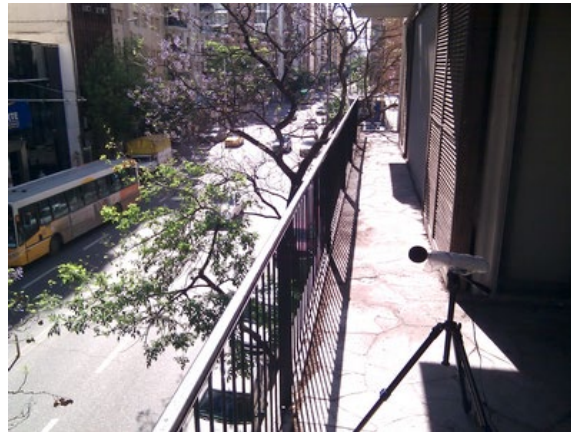
definido como microcentro de la ciudad había sido caracterizado acústicamente con anterioridad a través de mapas de ruido (Pérez Villalobo et al., 2016), de donde se desprendería que una de las arterias que presentaba los niveles más elevados de ruido, era la Av. Colón. Por ello, se seleccionó un edificio de departamentos –ubicado en Av. Colón 532– de 11 plantas (planta baja y diez pisos) erigido sobre el lateral Norte de la avenida con circulación Oeste-Este, ver Figura 1.



**Figura 1.** Imagen satelital del sector analizado.

El flujo vehicular promedio por esta arteria era de aproximadamente 2230 vehículos/h durante el día (7 % de pesados), y 190 vehículos/h por la noche (6% de pesados). El edificio cuenta con edificaciones colindantes de altura y características similares a ambos lados y al frente, formando una arteria con un perfil U. Puntualmente se desarrolló en un departamento ubicado en el 2º piso, a una altura de 8 m con respecto al nivel de vereda y con ventanas hacia la calle. Específicamente las mediciones se efectuaron en el balcón del departamento, el cual sobresale respecto del plano de fachada aproximadamente 1,5 m, y posee una extensión hacia el interior de 4 m. El equipamiento de medición fue ubicado a 0,5 m de la baranda (la cual es de varillas de acero, resultando transparente a las ondas sonoras) y del lado interno del balcón. En la Figura 2 que se presenta a continuación se muestra la ubicación del equipo de medición. En este punto el equipo quedó instalado en forma fija dado que se relevaron los niveles sonoros instantáneos las 24 h del día, durante 14 días continuos, integrando tanto días laborables y no laborables.

El instrumental utilizado fue un medidor de nivel sonoro marca Bruel & Kjaer modelo 2250 clase 1. Siguiendo las buenas prácticas de relevamiento sonoro, se realizaba diariamente una verificación de la calibración del medidor, a la vez que se descargaba la información del instrumento a una computadora y se revisaba el estado general y la batería del equipamiento. Todo esto interrumpía el monitoreo durante no más de 3 minutos diarios.



**Figura 2.** Imagen del punto de medición.

Asimismo, es importante resaltar que dado que el equipo medidor de nivel sonoro no contaba con un micrófono para uso en forma permanente a la intemperie, las mediciones continuas se llevaron a cabo del lado interior del balcón, como ya se mencionó. Sin embargo, también se realizaron varias mediciones de corta duración (aproximadamente 30 minutos) en distintos días y horarios con un segundo equipo instalado del lado externo al balcón y en forma simultánea con las desarrolladas del lado interno. Con la ayuda de un boom (prolongador) el micrófono del segundo equipo se instaló a 1,5 m de la baranda –externo a esta– y sobre el plano vertical coincidente con el cordón cuneta de la Av. Colón. Al comparar el comportamiento, es decir, el andar de la función nivel sonoro vs. tiempo entre las mediciones internas y externas, se constató que el perfil era el mismo, y se observó una diferencia promedio entre ambos del orden de 0,9 dBA (niveles mayores del lado externo). Con este dato se corrigieron los valores relevados en el interior, y son los expresados en la Figura 3. Aplicando esta corrección se cumplía con las recomendaciones planteadas por la IRAM 4113-2 (2010) en cuanto al procedimiento de medición in situ para la determinación de los niveles de ruido ambiental (a excepción de la altura de montaje, que en este caso era de 8 m). El principal parámetro de ruido que se registró es el nivel sonoro continuo equivalente,  $L_{Aeq}$ , a intervalos de 1 h (Crocker, 2007), definido por la ecuación (1)

$$L_{Aeq} = 10 \log \left( \frac{1}{T} \int_0^T p^2 dt / p_0^2 \right) \quad (1)$$

donde el período  $T$  es especificado para 1 h, y siendo  $p$  la presión sonora instantánea, y  $p_0$  la presión sonora de referencia (20  $\mu$ Pa).



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la metodología de medición planteada anteriormente, los resultados de ruidos obtenidos a lo largo de dos semanas, son los que se presentan a continuación.

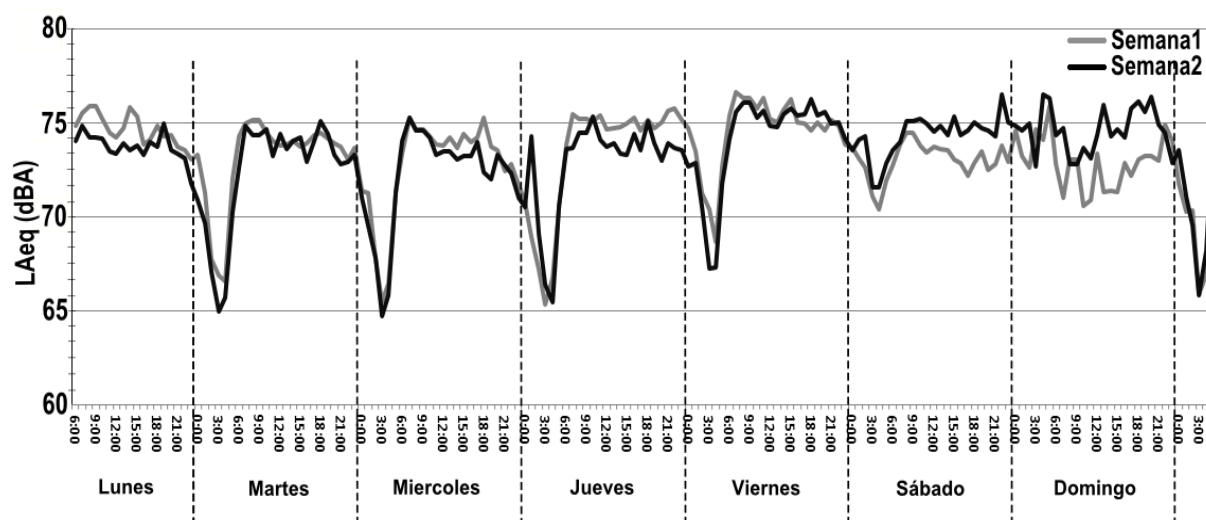


Figura 3. Comportamiento temporal del ruido en el punto de medición.

Del análisis de la Figura 3 se puede extraer que los niveles sonoros durante los días laborables (lunes a viernes), presentan escasa variabilidad –del orden de los 73 a 76 dBA– en el horario comprendido entre las 7:00 y 23:00 h aproximadamente, con leves picos máximos de ruido alrededor de las 8:00 h y en algunos casos también a las 19:00 h. Los días viernes los niveles son más elevados que en el resto de los días laborables, lo que también se deduce de la dinámica de los niveles diurnos (Figura 4). Podría decirse que la “noche acústica” comienza alrededor de la 1:00 h y concluye próximo a las 6:00 h, esto significa una noche relativamente corta. Los niveles sonoros más bajos (próximos a 65 dBA) se dan alrededor de las 3:00 h. La noche acústica del viernes-sábado es muy corta.

En los días no laborables (sábados y domingos) el comportamiento es distinto, dado que los niveles sonoros presentan menor variabilidad desde el amanecer del sábado hasta la noche del domingo, con una disminución de los niveles sonoros durante la mañana dominical que además se hace notar en la Figura 4. La noche acústica del sábado-domingo prácticamente no existe y durante la madrugada del domingo –alrededor de las 5:00 h– se presentan los mayores picos de ruido de todo el fin de semana. La diferencia de niveles existente entre los días no laborables de la semana 1 y la semana 2, podría deberse a que la primera coincidía con el fin de mes y la segunda con el comienzo de mes, lo que estaría provocando un cambio perceptible en la actividad comercial y de ocio en el área analizada que tiene su correlato en lo acústico.

Es de destacar el comportamiento del nivel sonoro equivalente día (7:00 a 19:00 h),  $L_d$ , en la Figura 4; del nivel sonoro equivalente tarde (19:00 a 23:00 h),  $L_e$ , en la Figura 5; y del nivel sonoro equivalente noche (23:00 a 7:00 h),  $L_n$ , en la Figura 6. Particularmente este último es

el que mejor denota como, a medida que transcurren los días de semana, van aumentando los niveles nocturnos hasta lograr su máximo los días sábados.

Si se contemplan los catorce días –laborales y no laborales– el nivel equivalente diurno, presenta un valor de 74,5 dBA; el nivel equivalente tarde un valor de 74,2 dBA, y el nivel equivalente nocturno unos 72,2 dBA. El parámetro representativo durante las 24 h, es decir, el nivel equivalente día-tarde-noche, *Lden*, es de 78,9 dBA (Directiva UE, 2002).

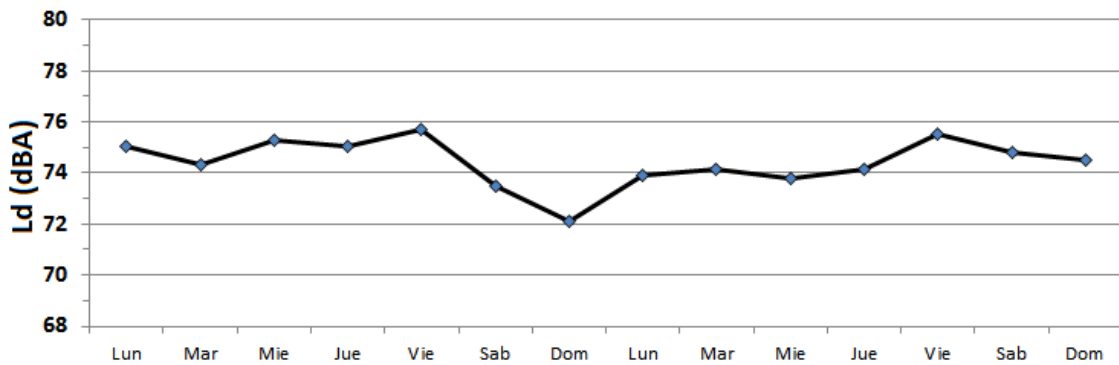


Figura 4. Dinámica temporal del nivel equivalente día *Ld*.

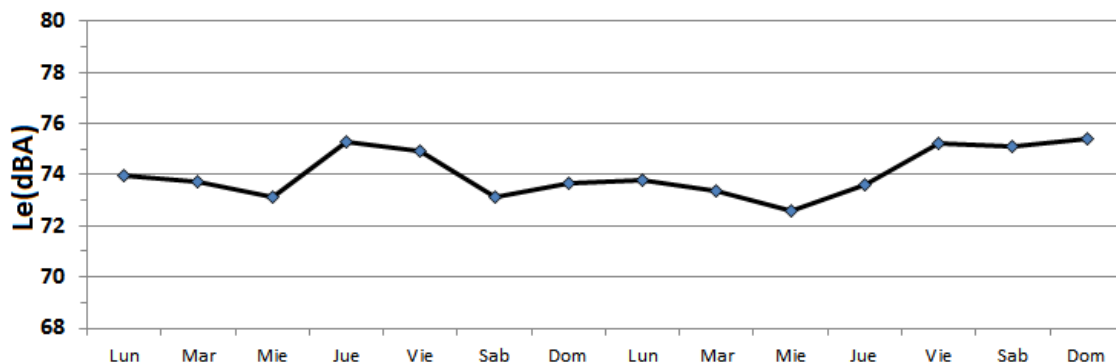


Figura 5. Dinámica temporal del nivel equivalente tarde *Le*.

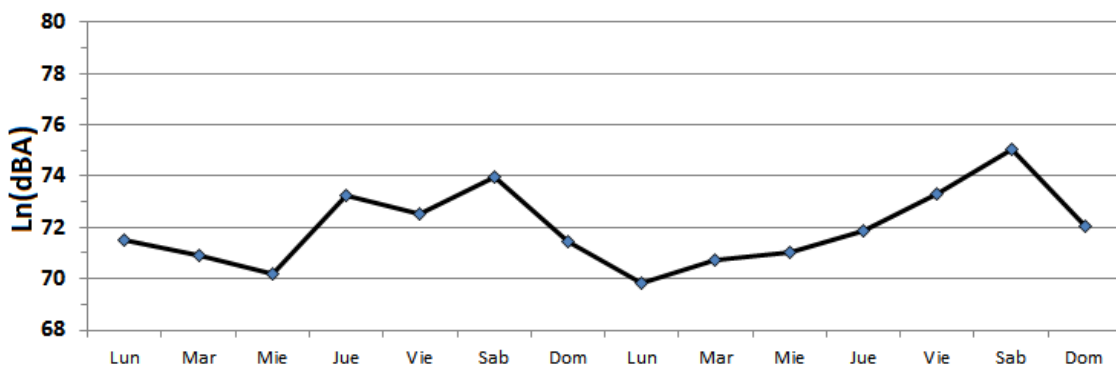


Figura 6. Dinámica temporal del nivel equivalente noche *Ln*.



#### 4. CONCLUSIONES

El estudio desarrollado permitió conocer el comportamiento de los niveles sonoros en el sector según los días de la semana y las distintas horas del día. Puede decirse que:

- En general, los niveles medidos de día –73 dBA a 76 dBA– son altos, presentando escasa variabilidad durante los días laborables de la semana –lunes a viernes–, aunque el día viernes esos niveles sonoros se incrementan.
- Otro resultado importante es la comprobación que a medida que transcurren los días de la semana la noche acústica se va acortando dado que los niveles sonoros se incrementan progresivamente. Cabe resaltar este resultado, ya que al menos durante dos noches a la semana los residentes de la zona pueden ser altamente perturbados en sus horas de descanso, especialmente si sus dormitorios dan a la calle y el aislamiento de la edificación no es apropiado para el ambiente sonoro del entorno.
- Tomando como referencia los niveles publicados por la OMS (Berglund et al., 1999) para molestia generada por el ruido, se infiere que los valores diurnos  $L_d=74,5$  dBA y  $L_e=74,2$  dBA, relevados en este sector del microcentro de la ciudad de Córdoba, sobrepasan ampliamente los 55 dBA recomendados para ambientes exteriores de viviendas en ese horario. En tanto que, en el horario nocturno, también se observa que el nivel representativo  $L_n=72,2$  dBA está muy por encima de los valores recomendados para ambientes exteriores de dormitorios durante la noche (45 dBA). Dejando en claro que el sector presenta un elevado grado de contaminación sonora en los distintos horarios y a lo largo de toda la semana.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Basner, M., Babisch, W., Davis, A., Brink, M., Clark, C., Janssen, S., Stansfeld, S. (2014). Auditory and nonauditory effects of noise on health. *The Lancet*, 383:1325-1332.

Berglund, B., Lindvall, T., Schwela, D. (1999). Guidelines for community noise. *World Health Organization*, WHO.

Crocker, M. (2007). *Handbook of noise and vibration control*. 1st ed. New York.

Directiva 2002/49/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. *Evaluación y gestión del ruido ambiental*. Diario oficial de la UE L189/12-25, del 25 de Junio de 2002.

European Environment Agency, EEA, (2014). Noise in Europe. EEA Report No.10.

European Environment Agency, EEA, (2014). Europe's environment: the dobris assessment. Copenhagen. October.

Fidell, S. (1978). Nationwide urban noise survey. *Journal of the Acoustical Society of America*, 64:198-206.

García Rodríguez, A. (2006). *La contaminación acústica. Fuentes, evaluación, efectos y control*. Sociedad Española de Acústica, 1ª edición. Madrid.

IRAM 4113-2. (2010). Acústica. Descripción, medición y evaluación del ruido ambiental. Parte 2 - Determinación de niveles de ruido ambiental. Argentina.

Lam, K., Chan, P., Chan, T., Au W., Hui, W. (2009). Annoyance response to mixed transportation noise

in Hong Kong. *Applied Acoustics*, 70:1-10.

Méline, J., Van Hulst, A., Thomas, F., Karusisi, N., Chaix, B. (2013). Transportation noise and annoyance related to road traffic in the French Record study. *International Journal of Health Geographics*, 12:44.

Montalvão, I., Bertoli, S., Zannin, P. (2011). Influence of urban shapes on environmental noise: A case study in Aracaju – Brazil. *Science of the Total Environment*, 412:66-76.

Perez Villalobo, J., Contrera, H., Bodoira, R., Cáceres, E., Hinalaf, M., Serra, M. (2016). Characterization of noise pollution in downtown of Cordoba city. *Proceedings XXII International Congress on Acoustics ICA 2016 – X Congreso Iberoamericano de Acústica FIA 2016*, 311.

Sánchez Sánchez, R., Fortes Garrido, J., Bolívar, J. (2015). Characterization and evaluation of noise pollution in a tourist coastal town with an adjacent nature reserve. *Applied Acoustics*, 95:70-76.

# **Calidad de Aire Urbano y Salud**

**REDUCCION DE LA CONTAMINACION POR MERCURIO CON LA APARICION DE LA  
TECNOLOGIA LED**

**Luján, Juan C.**

CEDIA – Laboratorio de Química General, Facultad Regional Tucumán UTN  
Rivadavia 1050 (4000) Tucumán, jcquimica53@gmail.com

**Resumen.** *Todavía existen en numerosas instituciones públicas una gran cantidad de lámparas con vapor de mercurio, para las cuales al momento de su agotamiento no se dispone de una metodología segura de retiro y disposición final. Se construyó un prototipo experimental para triturar tubos fluorescentes y lámparas de bajo consumo agotadas, con el objeto de reducir su volumen y evitar la dispersión de la contaminación ambiental causada por las roturas y emanaciones de mercurio durante su transporte y disposición final como residuo sólido urbano (RSU), o si fuera posible como residuo peligroso. El advenimiento de la tecnología led redujo notablemente el riesgo ambiental de algunos residuos electrónicos, cambiando la toxicidad del mercurio por muy bajas concentraciones de arsénico. El triturador procesa lámparas agotadas y tubos de descarga reduciéndolos a partículas finas de polvo y vidrio conteniendo mercurio, la fase vapor se captura en un filtro de celulosa carbon activado y sulfuro de sodio coloidal, luego el material sólido cae en una doble bolsa para ser entregada a la empresa recolectora como residuo peligroso. El prototipo cuenta con tomas para el muestreo del aire antes y después del filtro, que permiten monitorear la eficiencia en la remoción de mercurio. Además se analizó el aporte de arsénico causado por los diodos led de las modernas luminarias, como así también cobalto, plomo y estaño de soldaduras en otros dispositivos electrónicos. Por ahora la posibilidad de recuperar estos elementos químicos no resulta económicamente viable. Actualmente se está trabajando con autoridades gubernamentales para estudiar la posibilidad de legislar sobre el triturado y retiro de lámparas agotadas en organismos públicos y privados que sean grandes descartadores de estos elementos.*

**Palabras clave:** Mercurio, Arsénico, Lámparas, Triturado, Residuos Electrónicos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

El problema de los residuos de luminarias y sus componentes electrónicos, radica en que se componen de metales pesados y sustancias tóxicas tales como plomo, cadmio, litio, mercurio, arsénico, etc. El peligro se origina cuando estos dispositivos agotan su vida útil, se trasladan mezclados con residuos urbanos comunes y se disponen de forma incorrecta sin considerarlos peligrosos, arrojándolos a basureros y quemándolos. Estas situaciones provocan la liberación al ambiente de los componentes químicos con los que fueron construidos, contaminando el suelo, las aguas subterráneas y el aire, lo cual causa daños directos o indirectos a la salud de las personas (Barros F., 2011). La información disponible en numerosos sitios de la web, indica que las lámparas de bajo consumo y los tubos fluorescentes, contienen una pequeña cantidad de mercurio en el interior del tubo de vidrio, cercana a 5 miligramos de mercurio en el caso de lámparas y a 10 miligramos en tubos, aunque hay gran preocupación en los fabricantes por bajar estas cifras, Sarigiannis D. (2012). La fragilidad de estas luminarias hace que sufran roturas en los lugares de uso y durante el transporte hacia la disposición final, dispersando mercurio y otros contaminantes en todo el recorrido interno de las ciudades hasta llegar a los depositarios ubicados en zonas rurales. Hay trabajos desarrollados en Bolivia y México donde se construyeron máquinas para recuperar el mercurio del material triturado y volverlo a utilizar mediante un refinamiento previo (Vera A. et al., 2017).

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

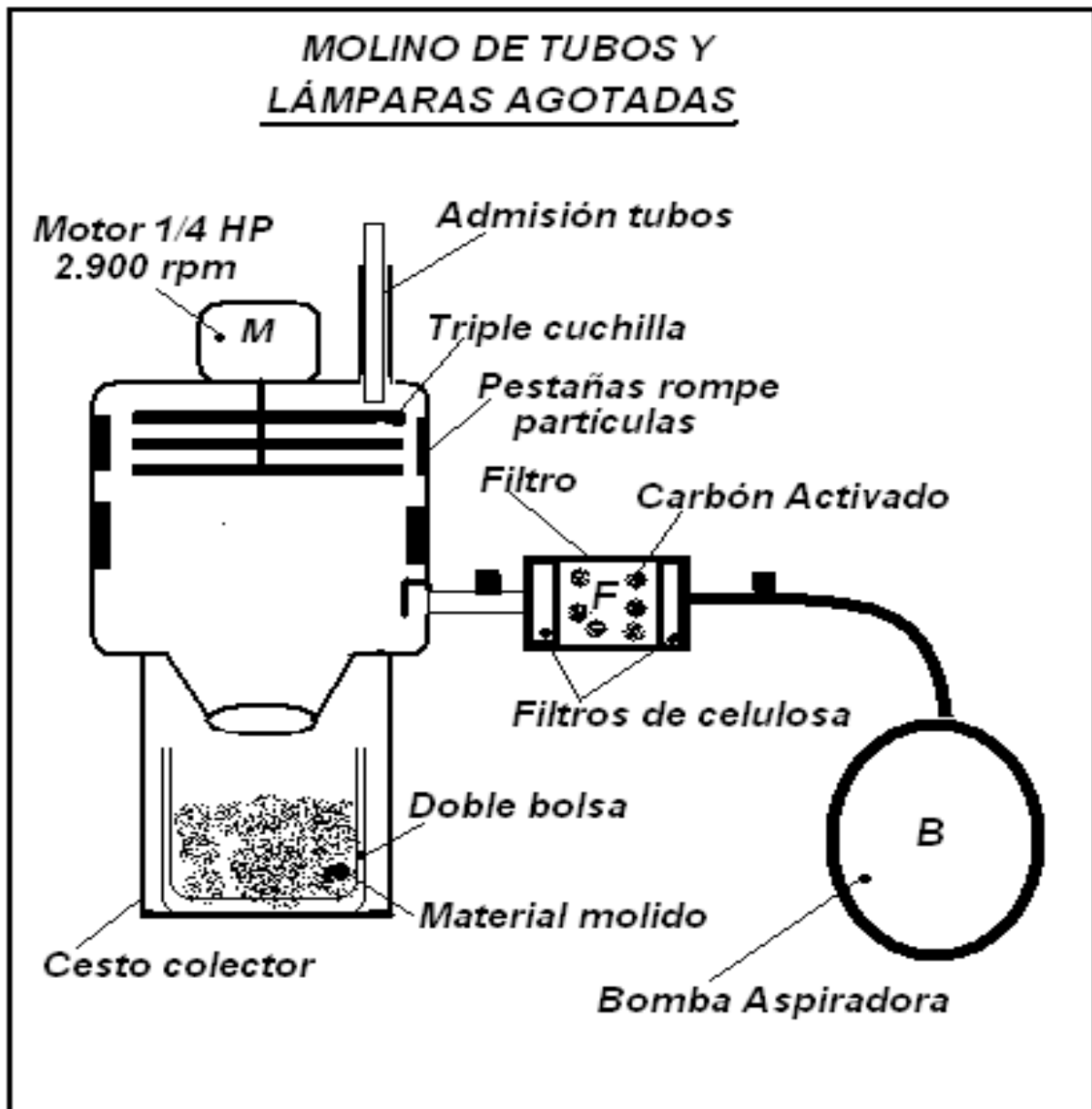
### **2.1. Ambiente de operaciones**

Por razones de seguridad química y para evitar una posible intoxicación del personal, las tareas de triturado de tubos y tomas de muestras del efluente gaseoso se realizaron en un ambiente natural a cielo abierto, distanciado a 40 metros del borde de la edificación y soplando con ventiladores para alejar las posibles fugas de vapores o partículas de mercurio adheridas al polvo y astillas de vidrio.

### **2.2. Triturador de lámparas y tubos fluorescente**

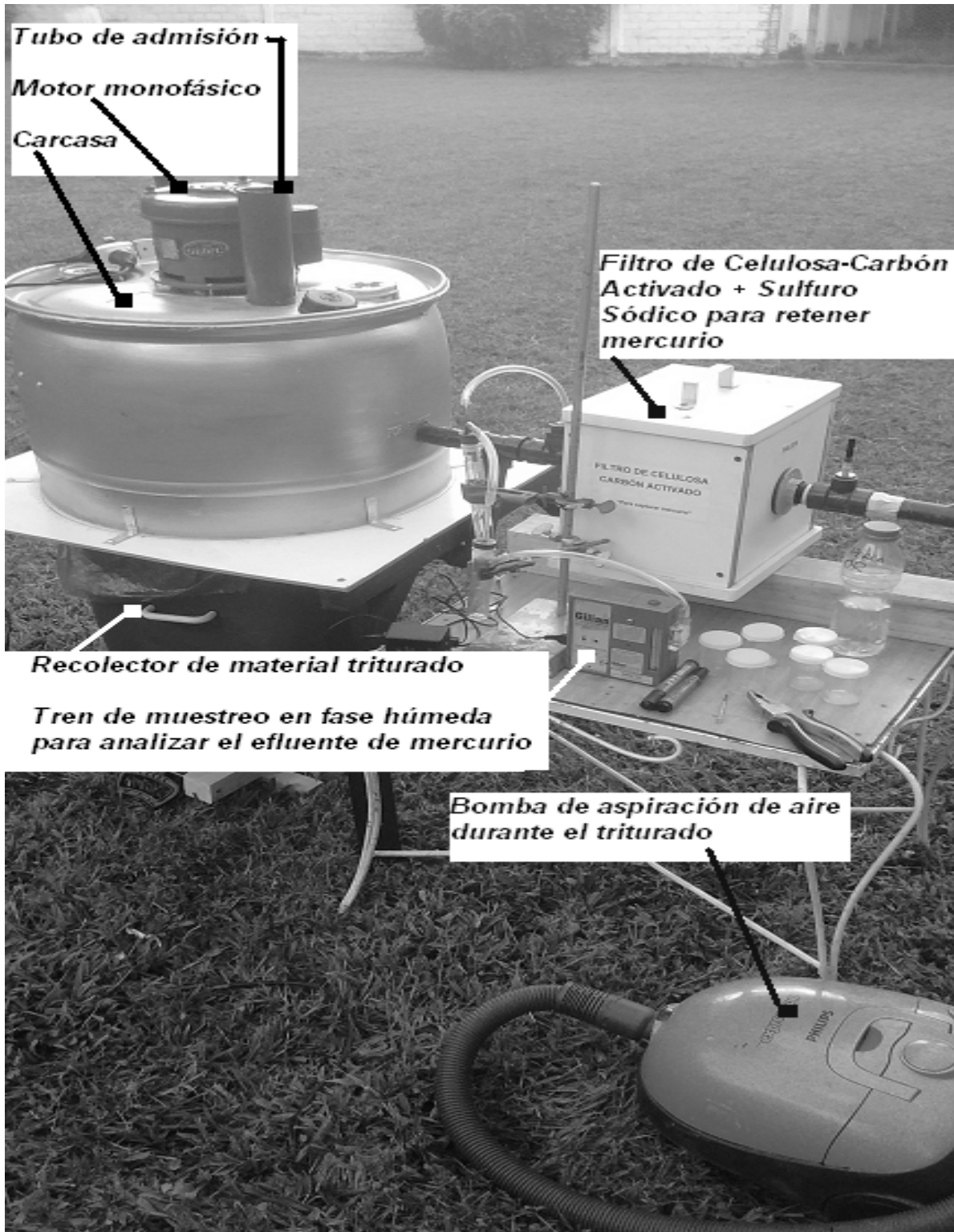
Consiste en un cilindro de PVC de 58 cm de diámetro forrado interiormente con acero para resistir el impacto de las partículas de vidrio, posee un tubo de admisión de 60 mm de diámetro en la tapa observable en la Figura 1. El mismo es impulsado por un motor de corriente alternada monofásico de 1/4 de HP que trabaja con un régimen de revoluciones de 2.910 rpm centrado en la tapa superior. El eje del motor está acoplado a 3 cuchillas de acero de 45 cm de diámetro dispuestas a 120° que giran a altas revoluciones e impactan sobre el material que ingresa, moliéndolo y despidiéndolo tangencialmente sobre la pared del cilindro, la cual a su vez posee pestañas de acero para provocar choques del material triturado ayudando a reducir su granulometría y precipitarse al fondo para ser recibido en un cesto colector que contiene una doble bolsa de alto micronaje. Al concluir la molienda de 100 tubos, se retira la doble bolsa realizando el manipuleo con guantes de látex y se las cierra con un precinto para ser transportadas a su disposición final como residuo peligroso.

## 2.3. Estructura del molino



**Figura 1.** Croquis de las partes principales del molino con el filtro para la captura de vidrio molido, polvos y mercurio, y la bomba aspiradora de alto caudal

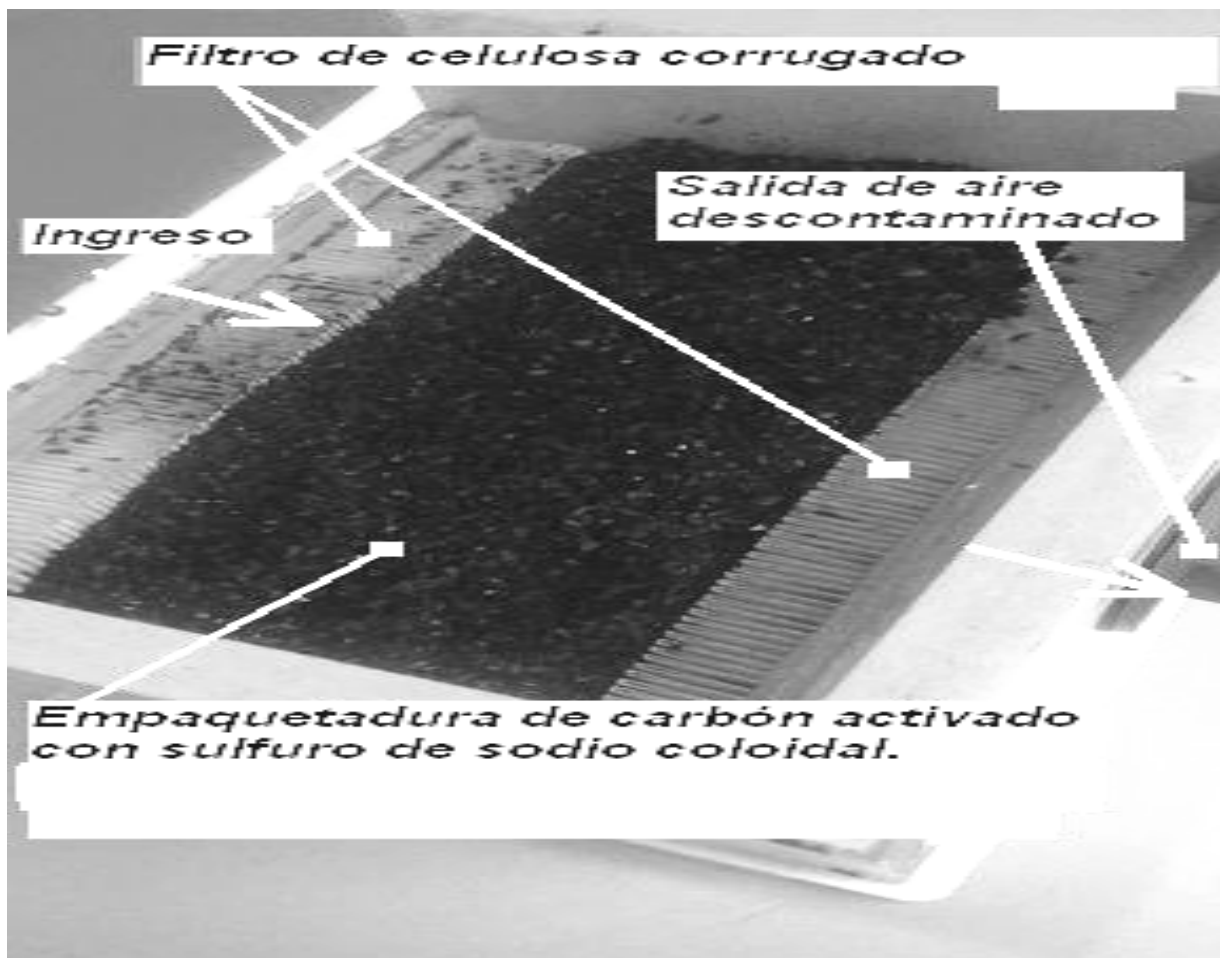
La base del triturador contiene una toma de aire lateral que se conecta al filtro para mantener presión negativa y evitando la fuga de partículas de polvo con vapores de mercurio. La unidad filtrante posee una toma de muestra en el ingreso y otra en la salida, las cuales se acoplan a un muestreador de fase húmeda que retiene el mercurio en un frasco lavador conteniendo ácido clorhídrico al 18 % peso en peso precalentado a 60 °C antes de iniciar el muestreo.



**Figura 2.** Se visualiza el equipo completo compuesto por triturador, filtro combinado de celulosa, carbón activado, el tren de muestreo para monitorear el mercurio y abajo la bomba aspiradora de aire

Mientras se realiza el triturado de tubos y lámparas, la bomba aspiradora de aire hace pasar las partículas de vidrio molido, polvo de fósforo y vapores de mercurio, al filtro donde quedan

retenidas. Así mismo se monitorea la concentración de mercurio con un tren de muestreo en vía húmeda con ácido clorhídrico al 18 %. En las primeras experiencias, para poner a punto los tiempos de muestreo y el caudal que debía pasar por los burbujeadores se utilizó agua saturada con sulfuro de hidrógeno y ácido acético, la cual permite determinar visualmente por oscurecimiento la saturación del filtro de carbón. El efluente gaseoso del molino triturador pasa por un doble filtro de celulosa de 50 micrones de poro, que a su vez empaqueta una carga de carbón activado con sulfuro de sodio coloidal (Figura 3), el cual se acopla con una bomba de alto caudal compuesta por una aspiradora accionada con un motor de 200W. El caudal de aspiración que produce la bomba con la pérdida de carga del filtro incluida es de 1.100 litros por minuto o 1,10 m<sup>3</sup> por minuto.



**Figura 3.** Muestra la unidad filtrante abierta, compuesta por una caja que se cierra herméticamente, conteniendo un filtro de celulosa en el ingreso, una empaquetadura de carbón activado con sulfuro de sodio y un segundo filtro a la salida

#### 2.4. Disposición del residuo final

Al moler el material, el volumen de la carga de tubos se reduce un 90 %, y dicho material se traslada como residuo peligroso en doble bolsa de 120 micrones precintada. La doble bolsa debe manejarse con guantes de látex, los cuales después de una sesión de uso también se descartan en próximas bolsas como si fuera un residuo tóxico, Figura 4.





**Figura 4.** Se muestra el material molido obtenido de triturar 36 tubos de 1,2 m de longitud y 40 W

## 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 2.1. Monitoreo de mercurio a la salida del triturador

Al entrar en régimen el equipo y producirse la molienda de una tanda de tres docenas de tubos fluorescentes consecutivos, el monitoreo de mercurio a la salida del molino o ingreso a la unidad filtrante en las primeras experiencias arrojó una concentración de  $800 \text{ mg/m}^3$  de mercurio, en tanto que a la salida del filtro se registraron  $186 \text{ mg/m}^3$ , lo cual representa un 76,7 % de eficiencia y 23,3 % de fugas de mercurio. Al modificar la geometría del filtro y triplicar la carga del carbón activado, en los siguientes ensayos se logró un 99,8 % de captura del mercurio con una concentración en el efluente final de  $0,8 \text{ mg/m}^3$ , ver Tabla 1.

**Tabla 1.** Concentraciones de mercurio pre y post filtro

Salida del Triturador Mercurio Total	Salida del Filtro Mercurio Total	Eficiencia de remoción Hg	Valor Límite MAK Mercurio metálico
$800 \text{ mg/m}^3$	Filtro 1: $186 \text{ mg/m}^3$	76,7 %	$0,1 \text{ mg/m}^3$
$735 \text{ mg/m}^3$	Filtro 2: $0,8 \text{ mg/m}^3$	99,8 %	$0,1 \text{ mg/m}^3$

Aun así, el efluente de aire supera algunos valores límites de referencia establecidos por las normativas mundiales para mercurio en aire laboral. Los valores límites de mercurio en aire para ambientes de trabajo son muy exigentes, dada la peligrosidad de este metal, y establecen una concentración máxima en el aire de  $0,1 \text{ mg/m}^3$ , tal es el caso del valor MAK para mercurio metálico en el aire que fijan las normas alemanas para ambientes de trabajo. En las primeras experiencias el efluente del filtro adquiere concentraciones de mercurio 1860 veces por encima del máximo admisible, pero al triplicar la carga del carbón se supera solo 8 veces dicho límite. Incrementando aún más la cantidad de carbón, podrían alcanzarse los estándares de calidad. Con el segundo filtro se logra un gran abatimiento del mercurio, pero la concentración sigue estando por encima de lo que indica la norma.

**Tabla 2.** Valores límite de mercurio en aire

Medio	Valor	Organismo o país	Fuente
Aire Laboral	$0,05 \text{ mg/m}^3$	Japón, Países Bajos, Suecia, Finlandia, Hg metálico	MERIAN 1984 en: GTZ
	$0,1 \text{ mg/m}^3$	Alemania [valor MAK para Hg metálico]	DFG 1994 en: GTZ

## 2.2. Métodos analíticos utilizados

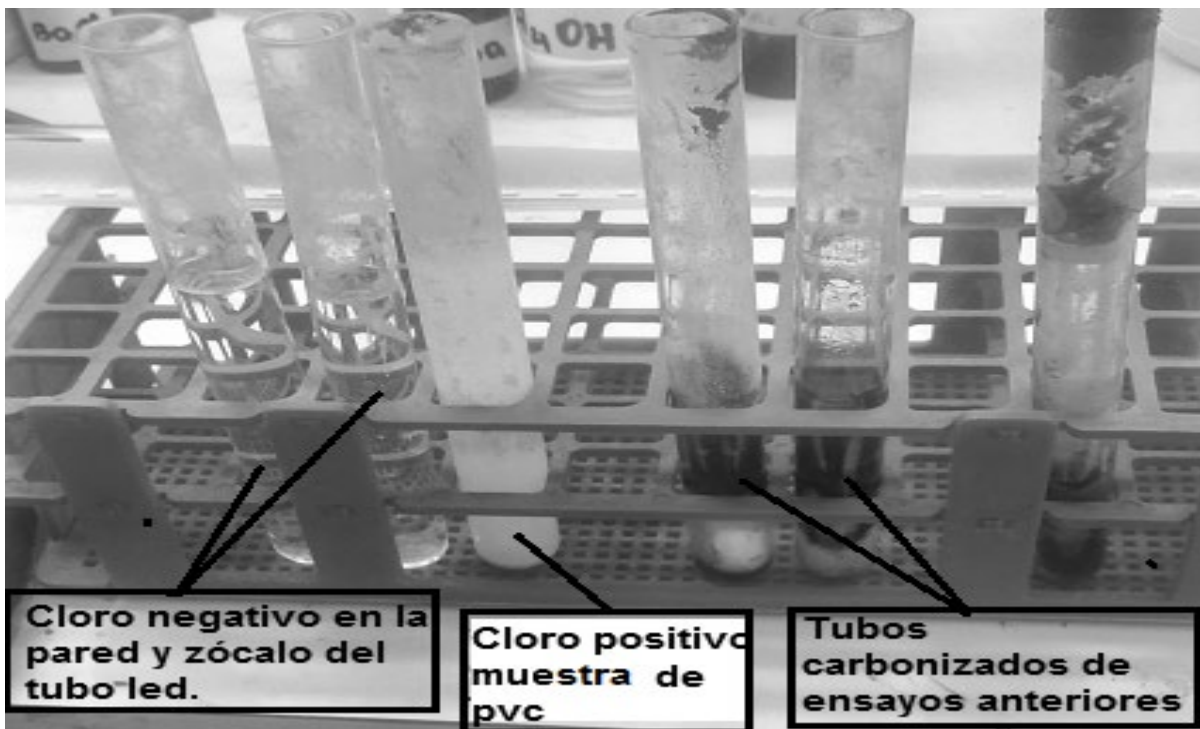
La absorción de vapores y partículas de mercurio se realizó mediante un tren de muestreo en fase húmeda con ácido clorhídrico 18 % p/v que puede verse en la Figura 2. Para la valoración de metales se utilizaron los métodos colorimétricos estándar para el examen de agua y aguas residuales, 11ª y 22ª edición, luego comparados contra absorción atómica.

## 2.3. Investigación de arsénico y PVC en los tubos led

Cada tubo led de 1,2 metros de longitud posee una tira de diodos luminosos con aproximadamente 100 unidades. En un mortero se trituran leds luminosos correspondientes a 3 tubos para investigar la presencia de arsénico como elemento utilizado en el dopaje para la construcción de dichos semiconductores. El material triturado se trata con una mezcla de ácido clorhídrico calentado a  $60^\circ \text{C}$  para disolver los metales pesados, luego se neutraliza parcialmente a pH 5 y se cuantifica arsénico con el método de generación de arsina y medición colorimétrica Vasac Sedivec, se encontraron  $0,019 \text{ mg}$  de arsénico por diodo, es decir que cada tubo aporta  $1,9 \text{ mg}$  de dicho metaloide que está bajo la forma química de arseniuro de galio, el cual es difícilmente dissociable, y además la cápsula con la que están construidos los diodos led es muy compacta, posee naturaleza vítrea, siendo muy difícil de destruir, por lo que no habría implicancias ambientales ponderables inmediatas. No se encontró PVC (Policloruro de Vinilo) en los componentes plásticos del zócalo y el tubo. Para investigar PVC se realizaron pruebas de calentamiento del plástico con tubos de ensayos, haciendo burbujear los humos en solución de nitrato de plata o en rojo de metilo como lo muestran las figuras siguientes.

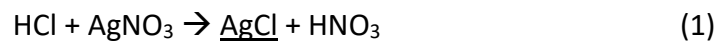


**Figura 6.** Calentamiento en seco del plástico y burbujeo en fase húmeda usando  $\text{AgNO}_3$  o rojo de metilo para detectar cloruros y ácido clorhídrico respectivamente



**Figura 7.** Tubos de burbujeo con solución de nitrato de plata en medio acuoso

De haber habido cloro orgánico, se desprenderían humos con ácido clorhídrico produciendo la reacción (1) con el nitrato de plata:



y viraje de amarillo a rojo al burbujear en el rojo de metilo como indicador ácido base, pero los resultados fueron negativos para PVC.

#### 2.4. Estimación del consumo de luminarias en una repartición pública

Se toma como referencia una universidad pública que atiende a 1.200 alumnos donde los resultados fueron los siguientes, para 18.000 metros cuadrados de oficinas, pasillos, aulas y laboratorios, la administración reporta una reposición anual de 2.600 tubos fluorescentes. Esa cifra, a razón de una media de 7 mg de mercurio por tubo, produce una emisión de 18.200 mg de ese metal contaminante. Al destruirse la carga de tubos, el mercurio se dispersará por la atmósfera con un potencial contaminante de 182 millones de litros de aire, cosa que no ocurriría trituráramos los mismos y capturásemos el mercurio en filtros de carbón-sulfuro.

#### 2.5. Estudios complementarios de otros metales pesados

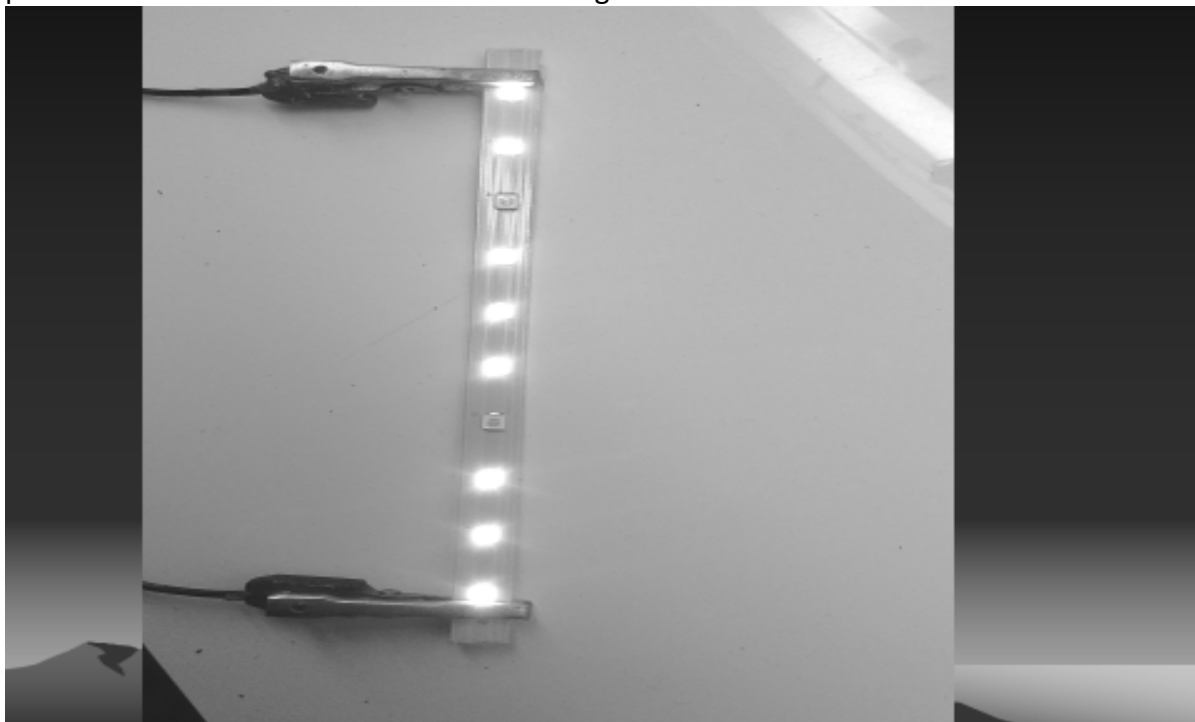
Además del mercurio estudiado en las luminarias, se investigaron otros metales pesados en componentes electrónicos, tales como arsénico, cobalto, plomo y estaño. Se hallaron trazas de arsénico en los diodos led triturándolos en un mortero con ácido clorhídrico concentrado y calentado a 60 °C, Figura 7. Cada tubo conteniendo 100 diodos led aporta 19 microgramos de arsénico III.



Figura 8. Extracción de arsénico en diodos led triturados usando ácido clorhídrico caliente

La estructura de los diodos led es muy compacta, de alta dureza y están cubiertos por un polímero de naturaleza vítrea que no se disuelve en ácidos minerales fuertes, sin embargo, puede registrarse ataque solamente al usar ácido nítrico caliente. Por todo esto es muy difícil que se vuelque su contenido interior conteniendo arseniuro de galio al medio ambiente. En

ocasiones suele quemarse algunos diodos abriéndose el circuito o presentándose continuidad por la carbonización tal como lo muestra la Figura 8.



**Figura 9.** Trozo de una tira de diodos led mostrando dos diodos abiertos

### **2.6. Metales hallados en otros componentes electrónicos**

En la superficie de los discos rígidos se identificó cobalto, y en los humos de la soldadura de plaquetas electrónicas, aspirando con una bomba y un tren de muestreo en fase húmeda, contrariamente a lo esperado, no se pudieron encontrar cantidades dosables de estaño y plomo, sin embargo se pudo coleccionar gran cantidad de compuestos alquitranosos y ácido clorhídrico producto de la fusión de la resina de soldadura, los cuales si pueden representar un riesgo para la salud humana de un operario o un técnico que trabaje aspirando esos humos.

### **3. CONCLUSIONES**

- El desecho descuidado y desaprensivo de tubos y lámparas de bajo consumo como residuos domiciliarios comunes representa un serio problema ambiental.
- La rotura de estos tubos y lámparas en ambientes domiciliarios cerrados merecen un cuidadoso tratamiento para no exponerse al mercurio.
- La tecnología led reemplazando los tubos de descarga reduce notablemente el impacto ambiental del mercurio aportando arsénico en cantidades casi despreciables y toxicidad mucho menor.
- En Argentina no existe una política ambiental ni infraestructuras operativas diseminadas que permitan reciclar estas luminarias por parte de comunas y municipios, por ello importa el desarrollo de dispositivos para destruir las luminarias en su lugar de uso, reduciendo su volumen, embolsando el contenido en recipientes seguros y evitando la dispersión del mercurio en el medio ambiente urbano.

- La experiencia adquirida en este trabajo, puede servir de base para otros diseños que logren mejorar el tratamiento y la captura específica del mercurio, buscando tecnologías apropiadas que permitan su reutilización.
- Los usuarios deberían conocer la peligrosidad de las lámparas fluorescentes agotadas, para minimizar el peligro de las emanaciones del vapor de mercurio en el ambiente público y privado.
- En los humos de soldadura no se encontraron cantidades dosables de plomo y estaño.
- Las sustancias más riesgosas para la salud humana encontradas durante las soldaduras electrónicas fueron los compuestos orgánicos alquitranosos acompañados por vapores de ácido clorhídrico irritantes del tracto respiratorio, los cuales pueden removerse del ambiente de trabajo con simples dispositivos de extracción forzada de aire.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

Barros, F. (2011). Exposure to low mercury concentration in vivo impairs myocardial contractile function, *Toxicology and applied pharmacology*, USA.

Castelán Sánchez J. (2011). Evaluación de nuevas tecnologías led y pulse start para el ahorro de energía en la planta smurfit. Tesis Facultad de estudios superiores Cuautitlán.

Habegger, L. et al., (2008), Technology demonstration for reducing mercury emissions from small-scale gold refining facilities, Environmental Science Division, Argonne National Laboratory, USA.

Luján J. (2017), Emisión de mercurio sólido y gaseosos procedente del descarte de lámparas y pilas a las basuras domiciliarias. Libro de Resúmenes VI Congreso Bianual PROIMCA – IV Congreso Bianual PRODECA, Bahía Blanca, Argentina.

Mercury Response Guidebook, (2004), Guía para limpieza, almacenamiento temporal o intermedio y transporte de desechos de mercurio desde las instalaciones de salud. Maine compact fluorescent lamp study, Canadá, 2.

Rodríguez Reinoso F. (2001). El carbón activado en procesos de descontaminación. Departamento de Química Inorgánica. Guía Didáctica. Universidad de Alicante. España.

Sarigiannis D. (2012). Exposure analysis of accidental release of mercury from compact fluorescent lamps (CFLs). *Science of the Total Environment*. [http://www.ugr.es/~iquimica/proyecto\\_fin\\_de\\_carrera/lista\\_proyectos/p152.htm](http://www.ugr.es/~iquimica/proyecto_fin_de_carrera/lista_proyectos/p152.htm).

Vera A. et al. (2017). <https://repositorio.umsa.bo/handle/123456789/11708>, Bolivia.

**FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA PARA LA INACTIVACIÓN DE BIOAEROSOLES EN AMBIENTES INTERIORES**

**Flores, M.<sup>1</sup>; Rossenberg, N.<sup>2</sup>; Brandi, R.<sup>1,2</sup>; Labas, M.<sup>1,2</sup>**

1: Grupo de Fotorreactores  
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)  
UNL-CONICET  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe  
e-mail: mflores@intec.unl.edu.ar

2: Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas  
Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria, Paraje el Pozo, 3000 Santa Fe  
e-mail: mlabas@santafeconicet.gob.ar  
e-mail: rbrandi@santafeconicet.gob.ar

**Resumen.** *La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud y es un problema creciente, especialmente en países en desarrollo. La Organización Mundial de la Salud estimó que una de cada nueve muertes en todo el mundo es el resultado de condiciones relacionadas con la contaminación atmosférica. Últimamente, ha crecido el interés en aspectos que hacen a la contaminación del aire interior, principalmente los que involucran contaminantes de origen microbiológico, conocidos como "bioaerosoles" debido al riesgo que implican para la salud al encontrarse presentes en la mayoría de los entornos cerrados. Este problema ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, que reemplacen o complementen a los procesos tradicionales de tratamiento. Un proceso atractivo de inactivación de bioaerosoles, es la fotocatalisis heterogénea. Estos procesos se basan en la irradiación con luz UV de suspensiones de óxidos semiconductores como el dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, en presencia de las especies contaminantes a degradar. El objetivo principal de este trabajo es el estudio y desarrollo de procesos de inactivación de microorganismos aerotransportados patógenos utilizando filtros de aire absolutos con un fotocatalizador soportado en combinación con radiación UV. Para tal fin se utiliza un fotorreactor de configuración simple de laboratorio. Se aplicaron distintas variantes para determinar el número adecuado de depósitos sobre el soporte filtrante, la duración del ensayo, la dispersión del microorganismo utilizado y el método de recuento de los mismos. Se obtuvieron altas tasas de inactivación (99,9%) en bajos tiempos de contacto (25 minutos). Los resultados demuestran que la fotocatalisis es un proceso viable para la desinfección del aire interior. La utilización de esa técnica permitirá realizar ensayos en los que se puedan determinar los parámetros cinéticos de la desinfección, los que pueden ser utilizados para el desarrollo de dispositivos que posibiliten la descontaminación del aire de espacios interiores.*

**Palabras clave:** Fotocatálisis, Inactivación, Bioaerosoles, Radiación UV

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud y es un problema creciente, especialmente en países en desarrollo. La Organización Mundial de la Salud estimó que una de cada nueve muertes en todo el mundo es el resultado de condiciones relacionadas con la contaminación atmosférica (WHO, 2016). La exposición a contaminantes del aire puede causar diversos efectos en la salud dependiendo de su composición (variedad de partículas y gases), el nivel de exposición, duración y frecuencia de exposición y la toxicidad asociada del contaminante específico. Estas exposiciones se asocian con una amplia gama de efectos agudos y crónicos sobre el bienestar de las personas, que varían desde los efectos subclínicos hasta la mortalidad prematura (Arnold, 2014; Calderón-Garcidueñas et al., 2015). Los bioaerosoles son contaminantes transportados por el aire y su presencia es asociada a la contaminación de aire en interiores. Los bioaerosoles son partículas que contienen uno o más compuestos de origen biológico, incluyendo bacterias y hongos, esporas bacterianas y fúngicas, ácaros, toxinas de origen microbiológico, virus, granos de polen y algas, entre otros (Blais-Lecours et al., 2015; Ghosh et al., 2015; Perrino y Marcovecchio, 2016). Los aerosoles bacterianos y fúngicos son señalados como los bioaerosoles más importantes, debido al riesgo que implican para la salud (afectan tanto el sistema respiratorio superior como el inferior) y constituyen una parte inseparable de las sociedades humanas ya que se encuentran presentes en la mayoría de los entornos cerrados.

En Argentina, las infecciones respiratorias agudas (IRAs) constituyen una importante causa de morbimortalidad, fundamentalmente entre los niños menores de cinco años y las personas de mayores de 65 años o que presentan ciertas condiciones que aumentan el riesgo para desarrollar complicaciones que pueden derivar en formas graves. De acuerdo al Ministerio de Salud de la Nación, todos los años se verifica un progresivo aumento de los casos de IRAs en nuestro país. Dicho aumento se asocia con un incremento en la demanda de atención, el número de hospitalizaciones y la mortalidad por causas respiratorias (MSN, 2017). La contaminación en interiores por bioaerosoles, al estar asociados a los espacios cerrados, se acentúa más en ambientes hospitalarios dada la presencia de personas enfermas y la fácil dispersión de estas biopartículas. Las infecciones intrahospitalarias (IHAs) afectan anualmente al 5-10% de todas las hospitalizaciones. Se registran, cada vez con más frecuencia, brotes hospitalarios y asociados a patógenos que habitualmente no son aéreos, como *Serratia marcescens* o *Staphylococcus aureus*, causados por fallos de ventilación.

Entre los métodos de control más utilizados tradicionalmente se encuentran métodos netamente físicos como la dilución y la filtración. Ningunos de estos procesos son destructivos, no inactivan a los microorganismos y solo los cambian de medio. En la actualidad, se está llevando a cabo un importante esfuerzo para encontrar tecnologías que mantengan los ambientes cerrados libres de biopartículas patógenas para asegurar la salud de los habitantes. La tendencia actual es desarrollar otros métodos de descontaminación ambiental, de fácil implementación y amigables con el ambiente. Dentro de estas tecnologías novedosas se encuentra la fotocatalisis heterogénea. La fotocatalisis con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha generado gran interés como una nueva alternativa para la desinfección fotocatalítica del aire, debido a que el  $\text{TiO}_2$  al absorber la luz ultravioleta, genera especies oxidantes tales como peróxido ( $\text{HO}_2\bullet$ ), hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), y superóxido ( $\text{O}_2\bullet^-$ ), útiles en la inactivación de



microorganismos (Coleman et al., 2005; Rincón y Pulgarín, 2004; Sichel et al., 2007). Se ha reportado que el radical que genera mayor incidencia en la desinfección de poblaciones bacterianas es el  $\bullet\text{OH}$  (Srinivasan y Somasundaran, 2003), el cual actúa como iniciador de una serie de reacciones en cadena conocidas como peroxidación lipídica que generan la descomposición de los ácidos grasos poliinsaturados (AGP), que les dan fluidez e integridad estructural a las células. Esta desestabilización da lugar al desmoronamiento de la estructura de la membrana celular que conduce a una pérdida de permeabilidad, resistencia mecánica, movilidad y fluidez de la membrana y, consecuentemente, a lisis y muerte bacteriana. Existe en estos últimos años un incremento significativo de publicaciones sobre el efecto bactericida de la fotocatalisis utilizando dióxido de titanio para inactivar bacterias, hongos y virus (Pablos et al., 2013; Rossenberg et al., 2018), sin embargo, la gran mayoría de los trabajos son netamente experimentales. Por otro lado, son muy escasos los trabajos en los que se propongan métodos de captura de los bioaerosoles y someterlos al proceso de fotocatalisis en el interior de un dispositivo. Mucho menos son los trabajos que se encargan de diseñar y modelar estos dispositivos.

Dentro de este marco, el objetivo general del presente trabajo es el estudio experimental y desarrollo de un proceso eficiente para la inactivación de microorganismos aerotransportados a fin que puedan ser utilizados en futuras aplicaciones en combinación con sistemas de ventilación y/o purificación de aire en ambientes interiores.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

### **2.1. Material de soporte y deposición del catalizador**

Como soporte del microorganismo se utilizaron filtros absolutos para aire (Casiba), los cuales están compuestos por microfibras de vidrio extrafina resistente a la humedad. La eficiencia de filtrado se encuentra entre 95 y 99,99% para partículas de  $0,3\ \mu\text{m}$ , por lo que se utilizan en áreas limpias, ambientes controlados, instalaciones de aire acondicionado central y ventilación industrial de alta calidad de filtración de aire. Los filtros se comercializan en un soporte metálico, por lo tanto, se separaron y fraccionaron en un tamaño de  $5\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$  para su utilización en el presente trabajo.

Se utilizó  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25 (Sigma-Aldrich) como catalizador. El mismo posee  $35\text{-}65\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$  de superficie específica y un tamaño de partícula de  $21\ \text{nm}$ . El dióxido de titanio P25 posee una combinación única de las estructuras cristalinas anatasa y rutilo, lo que lo vuelve adecuado para muchas aplicaciones fotocatalíticas.

La deposición del catalizador sobre la superficie de los filtros se realizó mediante la técnica de inmersión (*dipcoating*), debido a que dicha técnica es eficiente para realizar depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre filtros. Los filtros fueron sumergidos durante 1 minuto en una solución de 1 g de  $\text{TiO}_2$  en 100 mL de agua destilada. El secado se realizó en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

### **2.2. Siembra del microorganismo modelo**

Como microorganismo modelo se utilizó *Escherichia coli* ATCC 8739, un bacilo gramnegativo de la familia de las enterobacterias. Este microorganismo es ampliamente utilizado a nivel global en diversos tipos de investigaciones debido a su fácil manipulación, es fácil de cultivar, no requiere grandes cantidades de energía y no demanda condiciones de vida sofisticadas.

Para cada ensayo experimental se realizó un cultivo del microorganismo utilizando caldo nutritivo (Biokar), que es un medio no selectivo utilizado para el desarrollo de microorganismos con escasos requerimientos nutricionales. Está compuesto por triptona ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ), extracto de carne ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) y cloruro de sodio ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ).

El cultivo se colocó en estufa a  $37^\circ\text{C}$  durante 22 horas, pues previamente se determinó mediante la construcción de una curva de crecimiento que es a este tiempo cuando la bacteria inicia la fase exponencial (Flores, 2014). La fase exponencial se corresponde con el máximo crecimiento del microorganismo, antes de que comience la fase de decaimiento por agotamiento de los recursos.

Este cultivo se utilizó para realizar diluciones seriadas en tubos con 9 mL de agua de peptona (Biokar), que funciona como diluyente y medio de enriquecimiento no selectivo. Está compuesto por peptona de carne ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) y cloruro de sodio ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ).

Utilizando una micropipeta con punta estéril, se tomó 1,0 mL del cultivo de *E. coli* y se transfirió al primer tubo (dilución 1/10). La suspensión se mezcló utilizando un vórtex durante unos segundos. Con una nueva punta estéril de micropipeta, se transfirió 1,0 mL al siguiente tubo de dilución (dilución 1/100) y se mezcló en vórtex. Este procedimiento se repitió hasta obtener una dilución de 1/100000.

Para realizar la siembra del microorganismo en cada filtro se tomó 0,1 mL de la dilución elegida con una jeringa descartable de tuberculina y se colocó sobre la superficie del filtro en forma de pequeñas gotas.

### 2.3. Dispositivo Experimental

Se utilizó un fotorreactor simple para realizar los ensayos experimentales (Figura 1). El mismo posee forma de caja y sus caras laterales son abiertas. En su parte superior dispone de un sistema emisor, el cual consiste en cinco lámparas UV-A actínicas (Sylvania F15W T12, 15 Watts) con  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  que aportan un flujo de radiación incidente uniforme sobre una bandeja que se encuentra en la base.

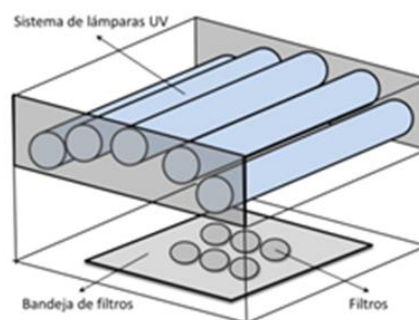


Figura 1. Fotorreactor

El dispositivo experimental se encuentra contenido en un flujo laminar (Casiba HL) para evitar contaminaciones aéreas cruzadas.

## 2.4. Ensayo Experimental

Los filtros con el catalizador depositado y el microorganismo disperso en su superficie son distribuidos sobre la bandeja de la base metálica. Una vez colocados, se encendieron las lámparas del fotorreactor y se inició el ensayo experimental. Los filtros se fueron retirando a distintos tiempos. Este procedimiento permitió seguir la reacción de desinfección a lo largo del tiempo. Para estudiar la fotólisis también se irradiaron filtros con el microorganismo disperso, pero sin catalizador. En cada ensayo se utilizaron, en total, 20 filtros. Durante el transcurso del ensayo, los filtros se fueron humedeciendo con solución fisiológica estéril cada 2 minutos en promedio, a fin de evitar muerte de los microorganismos por desecación. Se realizaron ensayos de 30 minutos de duración. Esto permitió seguir la inactivación bacteriana mediante fotocatalisis y fotólisis a lo largo del tiempo. Para determinar el efecto de la intensidad de radiación en los procesos se realizaron 3 experiencias con diferente intensidad de radiación que fue medida utilizando un radiómetro (Ocean Optics USB 2000+).

## 2.5. Recuento de colonias

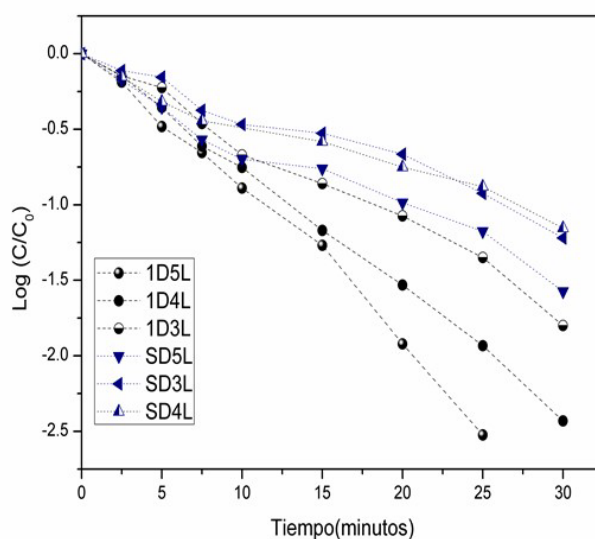
Para favorecer el desarrollo de únicamente colonias de *E. coli* en la superficie de placas de Petri y filtros se utilizó Levine EMB (agar eosina azul de metileno) (Peptona 10 g L<sup>-1</sup>, sacarosa 5 g L<sup>-1</sup>, lactosa 5 g L<sup>-1</sup>, fosfato dipotásico 2 g L<sup>-1</sup>, eosina 0.4 g L<sup>-1</sup>, azul de metileno 0,065 g L<sup>-1</sup>, agar 13,5 g L<sup>-1</sup>) (Biokar) como medio de crecimiento. Este es un medio selectivo y diferencial, adecuado para el crecimiento de enterobacterias. Se utilizó este medio debido a que muchas cepas de *E. coli* presentan un característico brillo metálico cuando crecen en él.

Para estudiar la inactivación de *E. coli* a lo largo del tiempo, es necesario poder contabilizar el número de colonias en los filtros. Se cubrió la superficie de cada filtro con EMB líquido utilizando una micropipeta estéril. El recuento de las colonias en las placas y los filtros se realizó luego de 24/48 horas de incubación en estufa a 37°C.

Por otro lado, para determinar la concentración inicial de bacterias se optó por la técnica de recuento en placa por siembra en superficie. Este método ofrece la ventaja de cuantificar únicamente los microorganismos viables presentes en términos de unidades formadoras de colonia (UFC) por centímetro cuadrado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizan ensayos experimentales por triplicado, variando la intensidad de radiación modificando el número de lámparas encendidas. Se sembró el microorganismo modelo sobre filtros con y sin depósito de TiO<sub>2</sub> y los mismos fueron sometidos, en condiciones controladas, a la acción de la radiación UV. Los ensayos de inactivación pueden observarse en la Figura 2, con líneas de puntos y rayas se representan las líneas de tendencia.



**Figura 2.** Ensayos de inactivación sobre filtros con depósito (negro; líneas de rayas) y sin depósito (azul, líneas de puntos). Siendo 1D: depósito de  $\text{TiO}_2$  y S/D sin depósito

La Figura 2 muestra que para las condiciones estudiadas (5, 4 y 3 lámparas encendidas) la velocidad de inactivación es superior en los filtros con  $\text{TiO}_2$  soportado versus los filtros sin catalizador. Las pendientes y las ordenadas al origen de las rectas y sus respectivos errores, los  $R^2$  y los valores F obtenidos de las curvas de inactivación son presentados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Ajuste lineal,  $R^2$  y valor F de los ensayos de inactivación

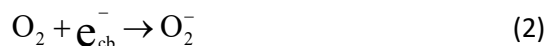
Condición Experimental	Intercepción		Pendiente		$R^2$	F
	Valor	Error	Valor	Error		
5Lamp-Dep	0,06	0,05	-0,099	0,004	0,990	708,9
4Lamp-Dep	0,03	0,02	-0,080	0,001	0,998	3771,2
3Lamp-Dep	0,00	0,04	-0,057	0,002	0,987	604,6
5Lamp-Dep	-0,10	0,05	-0,047	0,003	0,965	219,9
4Lamp-S/D	-0,01	0,04	-0,038	0,002	0,969	249,2
3 lamp-S/D	-0,08	0,04	-0,034	0,002	0,969	217,6

Se puede observar en la Figura 2 que a medida que se incrementa el tiempo de exposición a la radiación, comienza a disminuir gradualmente la viabilidad bacteriana. Esta pérdida constante de la viabilidad para los filtros con catalizador soportado (principalmente cuando se utiliza el 100% de la radiación del sistema) puede explicarse con el accionar de las especies reactivas del oxígeno (ERO), ya que cuando el  $\text{TiO}_2$  es irradiado, la adsorción de un fotón con suficiente energía por promueve electrones desde la banda de valencia ( $e_{vb}^-$ ) a la banda de conducción ( $e_{cb}^-$ ), dejando un orificio con carga positiva en la banda de valencia ( $h_{vb}^+$ ):

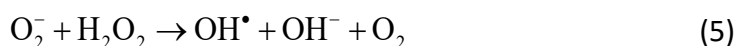


Como los electrones son libres de migrar dentro de la banda de conducción, los huecos

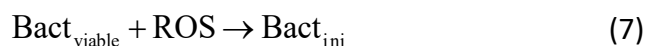
generados pueden ser ocupados por la migración de un electrón de una molécula adyacente (lo que, a su vez, genera un hueco). Este proceso puede repetirse: los electrones y los huecos pueden recombinarse o, cuando llegan a la superficie, reaccionar y generar especies reactivas de oxígeno (ROS), como ion superóxido (2) y radicales hidroxilos (3):



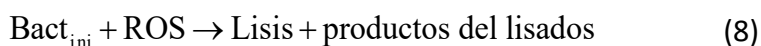
Estas especies además pueden reaccionar para dar peróxido de hidrógeno (4), más radicales hidroxilos (5) e hidroperoxilo (6)



Las especies oxidativas generadas comienzan a atacar la membrana celular de la bacteria viable, la cual se oxida gradualmente, inicialmente el microorganismo ofrece resistencia a este ataque con los mecanismos de reparación automáticos (autodefensa), que implican la generación de enzimas reparadoras. Los ataques repetidos de las especies reactivas de oxígeno, en la membrana de la *E. coli*, una bacteria viable ( $\text{Bact}_{\text{viable}}$ ) pueden dar como resultado una perforación, que implica pérdida de permeabilidad dejando la bacteria injuriada ( $\text{Bact}_{\text{inj}}$ ) (7):



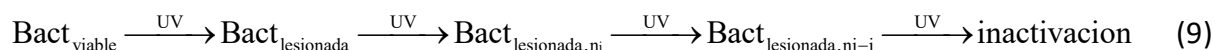
Esto acelera el proceso de inactivación bacteriana, manifestándose un descenso que podría compararse, con una línea recta. Los daños en la pared celular ocurren cuando se incrementa el tiempo de contacto de las bacterias con el  $\text{TiO}_2$  esto conlleva a que la barrera impuesta por la membrana externa de lípidos (entre 6 y 18nm de espesor) y la capa de peptidoglicano se averíen severamente por las reacciones fotocatalíticas y/o superficiales, propiciadas por la presencia del  $\text{TiO}_2$  (Marugan et al., 2008; Dalrymple et al., 2011; Foster et al., 2011) El daño progresivo de la membrana citoplasmática ocasiona que la bacteria se torne permeable incluso a las moléculas grandes, culminando con la su lisis (8):



A partir de la Figura 2, se puede observar que en los filtros sin depósito existen diferentes periodos de inducción representados por hombro leve y cola. El período de inducción inicial se debe a la resistencia de las bacterias a la acción de la radiación mediante sus mecanismos de defensa. La presencia de hombros o del lag inicial en las curvas de inactivación se ven frecuentemente en organismos que forman agrupamientos o *clumps* (Foster et al., 2011). Esto quiere decir que no se inactiva una célula bacteriana sino una

unidad formadora de colonia. Las curvas de inactivación con hombros pueden ser explicadas por un modelo disfuncional, un modelo multitarget (Severín y Engelbrecht, 1983) o un modelo de eventos en serie (Labas et al., 2009).

Las poblaciones de bacterias expuestas a bajas dosis de radiación requieren una acumulación sucesiva de lesiones, o golpes, para llegar a su límite umbral. Generalmente, cuando las concentraciones de radiación son bajas, los mecanismos de protección de las bacterias son capaces de contrarrestar el daño celular. Sin embargo, una vez pasado el límite umbral, la resistencia disminuye desapareciendo el hombro y mostrando así que los mecanismos de reparación bacteriana no han sido capaces de evitar el efecto de la radiación (bacteria lesionada).



El segundo periodo de inducción, entre los 20-25 minutos de transcurrido el ensayo, se corresponde con una cola en las curvas utilizando filtros sin catalizador soportado. La competencia por los productos de la oxidación subsiguiente del lisado, productos resultantes de las bacterias muertas, con las bacterias activas, pueden contribuir a la aparición de colas. Algunos autores (Coleman et al., 2005; Benabbou et al., 2007) sugieren que este comportamiento se debe al aumento de compuestos producidos por la lisis bacteriana, que causan protección a las bacterias no lastimadas, de modo que no son atacadas efectivamente.

La Tabla 2 presenta un resumen de las condiciones experimentales ensayadas y las eficiencias obtenidas para cada ensayo experimental a los 25 minutos de transcurrido el mismo.

**Tabla 2.** Datos de eficiencia de inactivación a 25 minutos del ensayo experimental

	<b>5 lámparas</b>	<b>4 lámparas</b>	<b>3 lámparas</b>
1 depósito	99.8%	98.5%	93.25%
Sin depósito	93.3%	88%	88%

Se puede observar en la Tabla 2 que los mayores porcentajes de inactivación bacteriana se obtienen con los filtros con TiO<sub>2</sub> soportados, lográndose el 99.8% de inactivación al utilizar el 100% de la radiación del sistema. A medida que se reduce la intensidad de la radiación, con la disminución del número de lámparas, baja la tasa de inactivación, pudiéndose explicar esto mediante una serie de hipótesis. En primer lugar, la eficiencia cuántica para la generación de radicales en la superficie del catalizador disminuye drásticamente al disminuir los niveles de radiación. Debido a esto, la fotocatalisis heterogénea se torna menos eficiente. Además de generar ERO en la superficie del TiO<sub>2</sub>, la radiación está implicada en las lesiones que sufren las células bacterianas en el proceso fotocatalítico, como lesiones de ADN que causan su inhibición y la alteración en las proteínas celulares. Por lo tanto, si disminuye la intensidad de radiación disminuyen los daños a los microorganismos. También es factible pensar que aquellas partículas de TiO<sub>2</sub> que no son activadas debido a la disminución de la intensidad de

radiación pueden actuar protegiendo a las bacterias presentes en los filtros mediante un efecto “pantalla”.

Para los filtros sin catalizador soportado, la explicación es más directa, el daño en las bacterias es acumulativo antes que letal, además si bien se sabe que algunos de los microorganismos son intrínsecamente más resistentes que otros: al disminuir la radiación, pueden sobrevivir en las condiciones estudiadas y, en consecuencia, la desaparición de las colonias será más lenta.

#### 4. CONCLUSIONES

- La fotocatalisis heterogénea es un proceso efectivo en la inactivación de *E. coli*, lográndose un porcentaje de inactivación mayor (99,8%) que cuando solo se utiliza fotólisis. Esta superioridad se mantiene incluso cuando disminuye la intensidad de radiación. Al romper la membrana celular, los microorganismos sometidos a la acción de un fotocatalizador y la radiación UV no pueden repararse. Debido a esto, es un proceso factible de ser utilizado en la desinfección de bioaerosoles patógenos ya que no es posible la fotoreparación.
- Mediante la utilización de esa técnica, es posible realizar ensayos en los que se puedan determinar, en base a las curvas de inactivación y la intensidad de radiación, los parámetros cinéticos de la desinfección. Estos parámetros pueden ser utilizados para desarrollar dispositivos que permitan la desinfección de aire interior.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

Arnold, C. (2014). Disease burdens associated with PM2.5 exposures: how a new model provided global estimates. *Environmental Health Perspective*, 122, 12284-12298.

Benabbou, A., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., Guillard, C. (2007). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 257-263.

Blais-Lecours, P., Perrott, P., Duchaine, C. (2015). Non-culturable bioaerosols in indoor settings: impact on health and molecular approaches for detection. *Atmospheric Environmet*, 110, 45-53.

Calderón-Garcidueñas, L., Kulesza, R.J., Doty, R.L., D'angiulli, A., Torres-Jardón, R. (2015). Megacities air pollution problems: Mexico City Metropolitan Area critical issues on the central nervous system pediatric impact. *Environmental Research*, 137, 157-169.

Coleman, H., Marquis, C., Scott, J., Chin, S.-S., Amal, R. (2005). Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 113, 55-63.

Dalrymple, O., Stefanako, E., Trotz, M., Goswami, D. (2011). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 27-38.

Flores, M., Brandi, R., Cassano, A., Labas, M. (2014). Kinetic model of water disinfection using peracetic acid including synergistic effects. *Water Science & Technology*, 69, 358-363.

Foster, H., Ditta, I., Varghese, S., Steele, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology Biotechnology*, 90, 1847-1868.

- Ghosh, B., Lal, H., Srivastava, A. (2015). Review of bioaerosols in indoor environment with special reference to sampling, analysis and control mechanisms. *Environmental International*, 85, 254–272.
- Labas, M., Brandi, R., Zalazar, C., Cassano, A. (2009). Water disinfection with UVC radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A comparative study. *Photochemical Photobiology Sciences*, 8, 670-676.
- Ministerio de Salud de la Nación. (2017). Mortalidad por Enfermedades Respiratorias en Argentina.
- Marugán, J., van Grieken, R., Sordo, C., Cruz, C. (2008) Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 27-36.
- Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* 47, 1237-1245.
- Perrino, C., Marcovecchio, F. (2016). A new method for assessing the contribution of primary biological atmospheric particles to the mass concentration of the atmospheric aerosol. *Environmental International*, 87, 108-115.
- Rincón, A., Pulgarin, C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 283-302.
- Rosenberg, N., Flores, M., Labas, M. (2018). Desarrollo de una metodología experimental para el estudio de la inactivación fotocatalítica de *Escherichia coli*. XXVI Jornada de Jóvenes Investigadores de AUGM. Mendoza.
- Severin, B., Engelbrecht, M. (1983). Kinetic modeling of U.V. disinfection of water. *Water Research*, 17, 1669-1678.
- Sichel, C., Tello, J., de Cara, M., Fernández-Ibáñez, P. (2007). Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi. *Catalysis Today*, 129, 152-160.
- Srinivasan, C., Somasundaran, N. (2003). Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO<sub>2</sub>. *Current Science*, 85, 1431-1438.
- WHO. (2016). Urban Ambient Air Pollution database



**ESTADO DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA: ACTUALIZACIÓN A CASI DOS DÉCADAS DE SU ÚLTIMA EVALUACIÓN.**

**Pepino Minetti, Roberto C.<sup>1</sup>; López, Eduardo<sup>1</sup>; Fonseca, José María<sup>1</sup>, Balcaza Pizzi, Natalí<sup>1</sup>, Allende García, M. Carla<sup>1</sup> y Poncio, Carlos<sup>2</sup>.**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Observatorio Ambiental  
Municipalidad de Córdoba  
Laprida 854, Bº Observatorio, 5000, Córdoba  
e-mail: carlosponcio1965@gmail.com

**Resumen.** *Las condiciones de la calidad de aire ambiental impactan sobre la salud de la población y el medioambiente. El Estado (municipal y provincial), como autoridad de protección ambiental, ha fijado estándares de calidad de aire basados en niveles guía internacionales debido, entre otras cosas, a la falta de mediciones locales y periódicas. Mediciones continuas posibilitarían el cálculo de índices de calidad del aire (ICA) que permitirían inicialmente identificar de manera cualitativa el estado del recurso y los riesgos asociados para la salud de los habitantes. En el marco del convenio celebrado entre la Municipalidad de Córdoba y la UTN-Facultad Regional Córdoba, el centro CIQA ha montado e instalado una estación de calidad de aire en la zona céntrica de la ciudad que comenzó a funcionar en septiembre de 2018. Dicha estación analiza los siguientes contaminantes criterio: PM10, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y ozono; empleando equipos de referencia aprobados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Gracias a esta iniciativa, Córdoba vuelve a contar con este tipo de mediciones que habían sido desarrolladas en el período 1995-2000.*

*El análisis estadístico de las mediciones correspondientes al primer semestre de monitoreo reveló que el ICA fue “bueno” para el 96% de los datos horarios y que el PM10 fue el principal contaminante en presentar valores elevados de ICA. Además, se encontró una correlación importante ( $R^2 \approx 0,8$ ) entre CO y NOx, lo que permitiría decir que el mayor aporte de estos compuestos se debe a emisiones de fuentes móviles confirmado por el hecho de que los mayores niveles registrados son durante horas pico de tráfico vehicular. Por último, se destaca que los valores promedio de concentración de cada uno de los contaminantes evaluados han resultado significativamente menores a los obtenidos en el pasado; sin embargo, la variación horaria media permanece intacta.*

**Palabras clave:** Monitoreo de calidad de aire, Contaminantes criterio, Estación de calidad del aire, ICA.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire en las ciudades, se ha convertido en las últimas décadas en un problema preocupante para la salud y bienestar de la población. A esta situación se suma el crecimiento poblacional urbano y vehicular que requiere medidas correctivas y de planeamiento territorial, tendientes a reducir el nivel de concentraciones de gases contaminantes a valores saludables (Puliafito, 2003).

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) considera que el aire limpio es uno de los requisitos básicos de la salud y el bienestar humano. Sin embargo, la contaminación atmosférica sigue representando una importante amenaza para la salud en todo el mundo. Por ello, es necesario identificar cualitativamente el estado del aire para poder así reconocer las fuentes de emisiones y obtener los riesgos asociados a los que se encuentra expuesta la población de ese lugar.

Los contaminantes mayoritarios del aire ambiente son los gases producidos en la combustión de combustibles fósiles (óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)) y el material particulado. En este último caso, está demostrado que existe una significativa correlación entre la exposición a altas concentraciones de partículas de pequeño tamaño (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) y el aumento de la morbilidad o mortalidad diaria (Pagani et al., 2015).

No obstante, esto no es un problema recientemente reconocido, ya en 1970 el Congreso de Estados Unidos sancionó la Ley de Aire Limpio (Congreso de Estados Unidos, 1970), enmendada posteriormente en 1990, instruyendo a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) que defina los Estándares Nacionales de Calidad de Aire Ambiente para seis contaminantes comunes, llamados “contaminantes criterio” debido a que sus niveles de referencia en aire fueron definidos en base a la última información científica disponible. Los contaminantes criterios son sustancias que se liberan en grandes cantidades en las diferentes ciudades y representan un riesgo para la salud y el bienestar de la población. Los mismos quedan comprendidos por material particulado en suspensión (menor a 10 µm (PM<sub>10</sub>); y menor a 2,5 µm (PM<sub>2.5</sub>), plomo (Pb), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y ozono (O<sub>3</sub>) (US-EPA, 2019).

Las políticas de control de la contaminación del aire, en general, se desarrollan a través de procesos que involucran el monitoreo de la concentración de dichos contaminantes en el aire y en las emisiones de gases, la comparación entre los datos de medición y los estándares de calidad del aire, el desarrollo de inventarios de emisiones, el desarrollo de estrategias de control y, finalmente, el monitoreo durante largos períodos para verificar el cumplimiento de los objetivos de calidad del aire. A su vez, para establecer una relación entre la calidad del aire y las emisiones, es necesario estudiar los procesos a través de los cuales los contaminantes se acumulan, dispersan, transforman y se eliminan de la atmósfera (Mazzeo et al., 2005). Lamentablemente en Argentina son pocas las ciudades que poseen este tipo de iniciativas, como ser Ciudad Autónoma de Buenos Aires y Bahía Blanca; mientras que ciudades no menos importantes como Córdoba y Mendoza no han logrado mantenerlas en el tiempo.

La ciudad de Córdoba es una de las más densamente pobladas de Argentina y posee un crecimiento demográfico y edilicio de relevancia, al igual que posee un aumento constante en el parque automotor. La suma de todos estos factores conlleva a una mayor cantidad de

contaminantes liberados al ambiente, los cuales corresponden principalmente a las zonas más concurridas, como el microcentro de la ciudad. Al mismo concurre una gran cantidad de personas durante los días laborales, debido a que allí se concentra la actividad administrativa, financiera y comercial.

Para poder brindar información de calidad de aire a la población y realizar un seguimiento continuo que permita la evaluación de este recurso, en la ciudad de Córdoba se realizaron mediciones de PM<sub>10</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> durante el periodo 1995-2000 en el marco de un programa gubernamental denominado Sistema de Monitoreo Ambiental (SIMA), empleando dos estaciones de monitoreo de calidad de aire móviles ubicadas en el centro y en la periferia de la ciudad. Sin embargo, pocos resultados de este monitoreo fueron publicados en revistas científicas, como ser Nasello et al. (1998) y Olcese y Toselli (2002).

El 4 de julio de 2017, el Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba publicó en el Boletín Oficial la Resolución N° 105 aprobando los Estándares de Aire de la Provincia de Córdoba. La aparición de esta regulación debería haber generado la necesidad de monitoreo y seguimiento tanto al sector privado como público, lo que introduce nuevas demandas en las agencias ambientales a nivel del gobierno local. Por otro lado, el sector científico no puede quedar ajeno a estos avances, es por eso que el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA), perteneciente a la Facultad Regional Córdoba de la Universidad Tecnológica Nacional, decidió incorporar una estación de calidad de aire. A su vez, para darle continuidad a los datos que habían sido generados dentro del programa municipal SIMA, en junio de 2018 se celebró un convenio con la Municipalidad de Córdoba que involucró la instalación de dicha estación de calidad de aire que, mediante el empleo de equipos de referencia aprobados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA), monitorea constantemente los contaminantes criterios evaluados dos décadas atrás. El objetivo inmediato de dicho convenio es llevar a cabo mediciones continuas que posibilitarían el cálculo de índices de calidad del aire (ICA) que permitirían identificar de manera cualitativa el estado del recurso y los riesgos asociados para la salud de los habitantes.

Durante el primer semestre del 2018 se realizó el montaje y puesta a punto de la estación. La misma se ubica en una zona representativa de la ciudad (centro) en las proximidades de una importante arteria, la cual posee un alto flujo vehicular, una gran densidad poblacional y además concentra gran parte de la actividad laboral, comercial y financiera. Este sitio dista 200 m del lugar en el cual se emplazó la anterior estación de calidad de aire en 1995 (Figura 1).

Este sitio dista 200 m del lugar en el cual se emplazó la anterior estación de calidad de aire en 1995 (Figura 1).



**Figura 1.** Ubicación de la estación de calidad de aire.

El objetivo de este trabajo es analizar los primeros datos obtenidos en el periodo comprendido entre septiembre de 2018 y enero de 2019 y proveer una actualización de la calidad del aire de la ciudad de Córdoba a casi dos décadas de su última publicación (Olcese y Toselli, 2002).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Equipos

Se analizó la variación temporal de la concentración de los contaminantes empleando las siguientes tecnologías y equipos que se pueden observar en la Figura 2, montados dentro de la Estación de calidad de aire (Figura 3):

- La medición del material particulado ( $PM_{10}$ ) se realiza mediante un monitor de partículas en suspensión en aire ambiente, MET ONE modelo E-BAM  $PM_{10}$  de atenuación de radiación beta.
- El CO es medido utilizando un analizador HORIBA modelo APMA-370, que trabaja por el principio de infrarrojo no dispersivo con modulación por flujo cruzado.
- Para medir los  $NO_x$  ( $NO$  y  $NO_2$ ) se emplea un analizador HORIBA modelo APNA-370 que trabaja por el principio de la quimioluminiscencia de presión reducida con modulación por flujo cruzado.
- Y por último, el  $O_3$  es medido mediante un analizador HORIBA modelo APOA-370 de absorción ultravioleta con modulación por flujo cruzado.

Además, se registran los valores de temperatura, velocidad y dirección del viento, precipitaciones, radiación solar, humedad relativa y presión atmosférica mediante una estación meteorológica ubicada a 30 m de la estación de monitoreo, sobre la terraza de un edificio de 10 pisos contiguo para evitar interferencias físicas. Lamentablemente, debido a la realidad de nuestro país, la estación debió ser adaptada para evitar hechos de vandalismo.



**Figura 2.** Equipos utilizados



**Figura 3.** Estación de calidad de aire móvil.

## 2.2. Mediciones y análisis de los datos

Se realizó la recopilación de datos, la organización y validación de dicha información y el análisis estadístico de los datos obtenidos. Para la confección de las gráficas se consideró el promedio horario, es decir que se promedian los valores obtenidos de las concentraciones de un contaminante en una misma hora durante los cinco meses de ensayo.

### 2.3. Índice de calidad del aire (ICA)

Para lograr comunicar de manera efectiva la información a la población y a las instituciones que lo requieran es necesario un sistema que clasifique la calidad del aire de manera clara y sencilla. Para dicho fin se implementa la utilización del “Índice de Calidad del Aire” (ICA) siguiendo los lineamientos de la US-EPA, el cual plasma los datos tomados por la estación y brinda información más sencilla para la interpretación y entendimiento de la población en cuanto al aire que respira y las condiciones del recurso.

Dicho índice pondera y transforma las concentraciones de un conjunto de contaminantes a un número adimensional, el cual indica el nivel de contaminación presente. En la práctica se lo asocia a esquemas con diferentes colores, gráficos, etiquetas de calidad del aire y otros mensajes que facilitan su comprensión para el público en general. Cuanto mayor sea el valor del ICA, mayor es la contaminación del aire, y por lo tanto, mayor es el riesgo para la salud de las personas.

Para cada uno de los contaminantes criterios se calcula un índice parcial (ver Tabla 1). La calidad del aire en la zona estudiada vendrá dada por el contaminante que presente el peor comportamiento. Es decir, se elige el mayor de los índices parciales obtenidos y éste será el índice de calidad del aire de la zona (US-EPA, 2006).

**Tabla 1.** Valores de los puntos de quiebre del ICA para cada contaminante

ICA	Ozono[ppm] (8 hr)	Ozono[ppm] (1 hr)	PM <sub>10</sub> [µg/m <sup>3</sup> ] (24 hr)	CO[ppm] (8 hr)	NO <sub>2</sub> [ppb] (1 hr)
<b>Bueno</b> 0-50	0 – 0,054	-	0 – 54	0 – 4,4	0 - 53
<b>Moderado</b> 51-100	0,055 – 0,070	-	55 – 154	4,5 – 9,4	54 - 100
<b>Insalubre para grupos sensibles</b> 101-150	0,071 – 0,085	0,125 – 0,164	155 – 254	9,5 – 12,4	101 - 360
<b>Insalubre</b> 151-200	0,086 – 0,105	0,165 – 0,204	255 – 354	12,5 – 15,4	361 - 649
<b>Muy insalubre</b> 201-300	0,106 – 0,200	0,205 – 0,404	355 – 424	15,5 – 30,4	650 - 1249
<b>Peligroso</b> 301-500	-	0,405 – 0,604	425 – 604	30,5 – 50,4	1250 - 2049

A continuación, se presenta la ecuación utilizada para calcular el índice de calidad de aire para cada contaminante:

$$I_p = \frac{I_{Hi} - I_{Lo}}{BP_{Hi} - BP_{Lo}} (C_p - BP_{Lo}) + I_{Lo} \quad (1)$$

$I_p$  = Índice de calidad del contaminante p

$C_p$  = Concentración del contaminante p

$BP_{Hi}$  = Concentración del punto de quiebre superior o igual a  $C_p$

$BP_{Lo}$  = Concentración del punto de quiebre inferior o igual a  $C_p$

$I_{Hi}$  = El valor de ICA correspondiente a  $BP_{Hi}$

$I_{10}$  = El valor de ICA correspondiente a  $BP_{10}$

Los puntos de quiebre en la Tabla 1 hacen referencia a los valores cuando los ICA son: 0, 50; 51, 100; 101, 150; 151, 200; 201, 300; 301, 500. Los resultados se expresan con su respectivo color.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de realizar una comparación con los valores reportados por Olcese y Toselli en 2002, se presentan a continuación los resultados obtenidos en el periodo 2018-2019 empleando la misma escala a fin de facilitar la visualización y contraste de los perfiles de comportamiento de los contaminantes evaluados.

#### 3.1. Material particulado en suspensión ( $PM_{10}$ )

Son las partículas con un diámetro aerodinámico equivalente menor a  $10 \mu m$  que se encuentran dispersas en la atmosfera.

En la Figura 4 se pueden apreciar 3 máximos bien diferenciados con concentraciones promedio horarias de  $36 \mu g/m^3$ ,  $31 \mu g/m^3$  y  $34 \mu g/m^3$  a las 8 hs, 14 hs y 22 hs, respectivamente. Los primeros dos picos coinciden con el aumento del tráfico vehicular en esa zona, debido al desplazamiento de la población hacia sus puestos de trabajo como así también, la finalización del horario bancario y recambio de turno en las escuelas.

Comparando con el periodo 1995-1996 se puede apreciar una disminución generalizada de la concentración de  $PM_{10}$  en la zona céntrica de la ciudad.

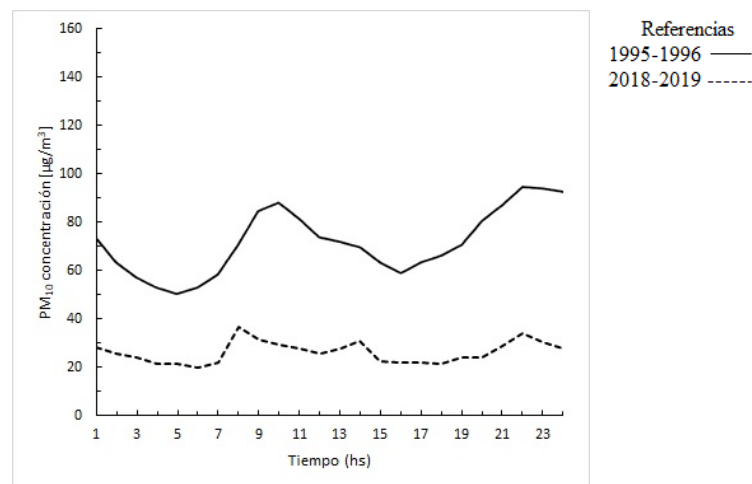


Figura 4. Concentración promedio horaria de  $PM_{10}$

#### 3.2. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es producido principalmente por la combustión incompleta de combustibles fósiles; y en áreas urbanas, las fuentes más importantes son las emisiones provenientes de automóviles (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). En las gráficas obtenidas de este contaminante (Figura 5), se pueden apreciar un máximo de  $0,47 \text{ ppmV}$  a las 9 hs y otro de  $0,39 \text{ ppmV}$  a las 22 hs. Analizando la Figura, se puede visualizar que la concentración de CO disminuyó de manera importante con respecto a lo reportado por Olcese y Toselli (2002).



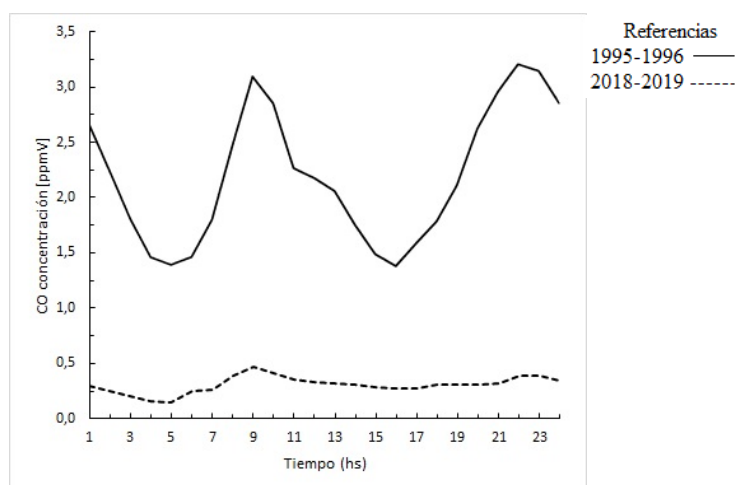


Figura 5. Concentración promedio horaria de CO

### 3.3. Óxidos de nitrógeno

Resultan de la sumatoria de concentraciones de las dos especies más comunes, NO y NO<sub>2</sub>. Se produce durante la combustión cuando el nitrógeno presente en el aire reacciona con el oxígeno debido principalmente a la alta temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). El NO<sub>2</sub> está asociado principalmente a la formación de smog fotoquímico en aire ambiente.

En la Figura 6 se presenta un máximo de 62 ppbV a las 9 hs y otro de 40 ppbV a las 22 hs, es decir que el perfil del contaminante se comporta de manera similar a los anteriores. Además se observa que la variación horaria se mantiene respecto a lo reportado en el periodo 1995-1996, pero a concentraciones menores.

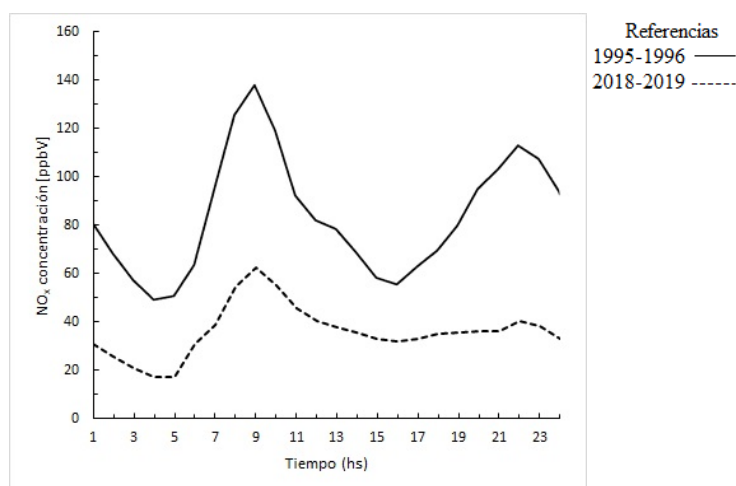


Figura 6. Concentración promedio horaria de NO<sub>x</sub>

En el caso de los NO<sub>x</sub> monitoreados, la gráfica anterior (Figura 6) presenta un comportamiento similar a la del CO (Figura 5). Por tal razón, se realizó un análisis de correlación utilizando como indicador estadístico al coeficiente de Pearson ( $R^2$ ) obteniendo un valor de 0,83. En la Figura 7 se demuestra la fuerte correlación entre estos contaminantes, lo cual puede ser justificado por el hecho de que ambos coinciden en el tipo de fuente de emisión, es decir, se puede inferir



que provienen de la combustión de fuentes móviles; en concordancia con lo indicado por Olcese y Toselli (1997).

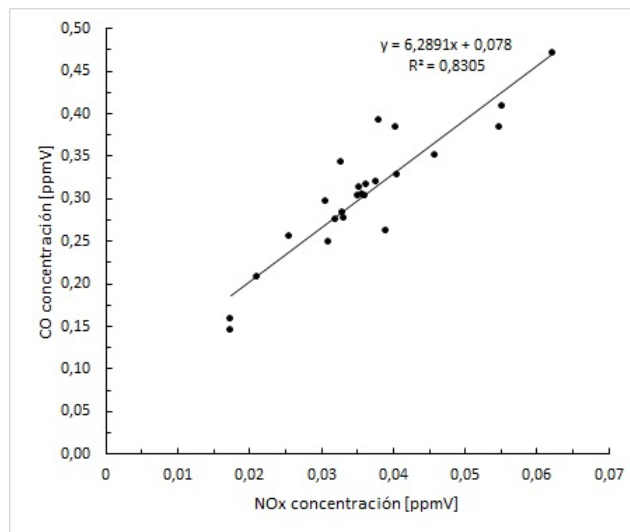


Figura 7. Correlación entre las concentraciones medias horarias de CO y NO<sub>x</sub>

### 3.4. Ozono

Se crea mediante una secuencia compleja de reacciones químicas entre NO<sub>2</sub> y compuestos orgánicos volátiles, catalizadas por la luz solar (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). De acuerdo a los resultados obtenidos, se presenta un incremento de la concentración a partir del amanecer, con máximos de 20,5 ppbV entre las 14 hs y las 18 hs. Esto se relaciona con las horas de mayor radiación solar lo que posibilita la formación fotoquímica de O<sub>3</sub> originada por la presencia de NO<sub>2</sub>. Se observa otro pico de menor intensidad en el intervalo de las 4 y 5 hs de la madrugada.

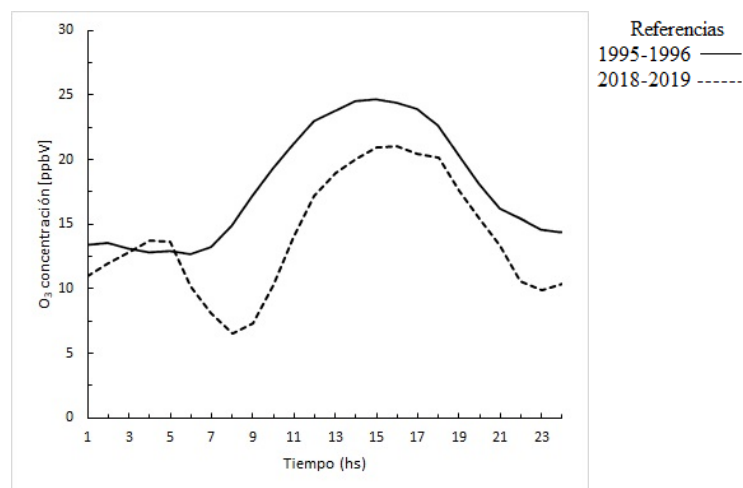
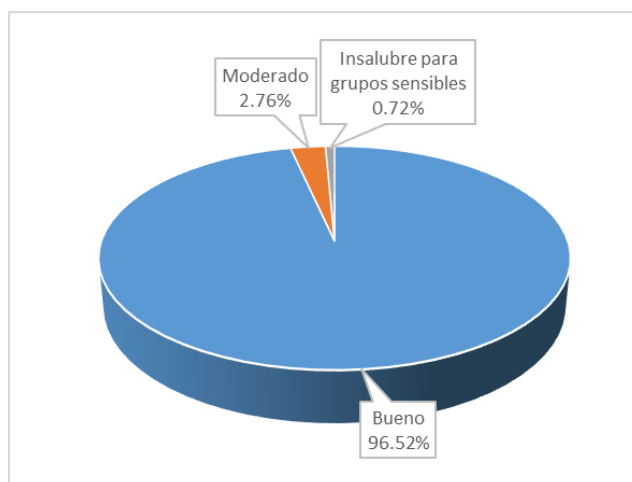


Figura 8. Concentración promedio horaria de O<sub>3</sub>

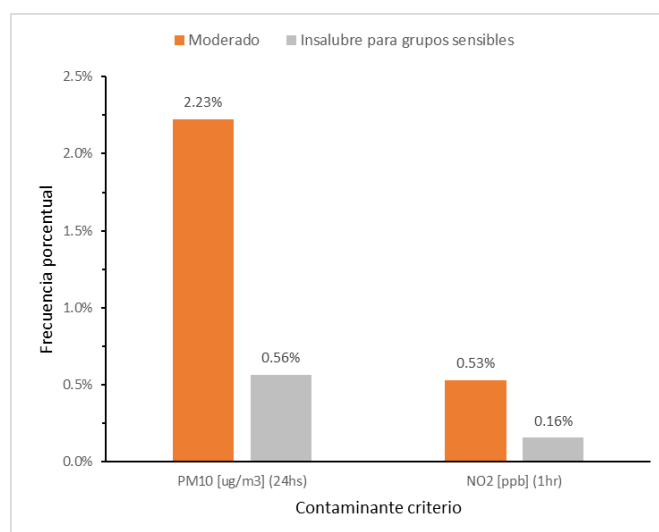
### 3.5. Índice de Calidad de Aire

El análisis estadístico de las mediciones (Figura 8) correspondientes al primer semestre de monitoreo reveló que el ICA fue "bueno" para más del 96% de los datos siendo el PM<sub>10</sub> el

contaminante en presentar los mayores registros (Figura 9) debido principalmente al polvo en suspensión generado por ingreso de tormentas a la ciudad desde el sector Sur. Sin embargo, las precipitaciones registradas momentos después del incremento en la concentración de  $PM_{10}$  reducen drásticamente dichas concentraciones.



**Figura 9.** Frecuencia de los ICA obtenidos.



**Figura 10.** Frecuencias de ICA moderado o insalubre considerando los contaminantes.

#### 4. CONCLUSIONES

- Después de casi dos décadas de no contar con el monitoreo continuo de calidad del aire en la Ciudad de Córdoba empleando metodología de referencia, destaca la importancia de este trabajo.
- Si bien la variación horaria diaria de cada uno de los contaminantes evaluados permanece intacta, los valores promedio de concentración han resultado significativamente menores a los obtenidos en el periodo 1995-1996. Esto se puede atribuir al estado actual del

parque automotor tanto público como privado, al avance en la tecnología de control de emisiones de gases de escape y al incremento en el uso del gas natural (GNC) como combustible.

- La fuerte correlación ( $R^2=0,83$ ) entre las concentraciones de CO y NO<sub>x</sub> permite inferir que la presencia de estos contaminantes se debe principalmente al aporte realizado por el tránsito vehicular.
- Por otro lado, más del 96% de los Índices de Calidad de Aire calculados en base a las concentraciones registradas en el Centro de la ciudad de Córdoba han resultado “bueno”.
- Los únicos contaminantes que presentaron un ICA moderado o insalubre son el PM<sub>10</sub> y en menor proporción, el NO<sub>2</sub>. En el caso del PM<sub>10</sub>, las observaciones meteorológicas indican una asociación directa de dicha presencia con la ocurrencia de tormentas.
- Los resultados obtenidos representan solo la temporada de verano y parte de la primavera. Por lo que no se puede comparar el efecto de los cambios estacionales sobre la calidad del aire de la ciudad.

## 5. ANEXO: LEGISLACIÓN

Para evaluar las concentraciones en calidad de aire de los mencionados contaminantes se utilizaron como referencia los valores establecidos por la Resolución 105/2017 que fija los “Estándares de aire de la Provincia de Córdoba” en la Tabla A del Anexo I. En la Tabla 2 del presente trabajo se puede observar una comparación entre la mencionada Resolución y los valores establecidos por la US-EPA a través de NAAQS para contaminantes considerados perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

**Tabla 2.** Valores límites primarios establecidos por la US-EPA (NAAQS) y por la Resolución 105/2017.

Contaminante	US-EPA-NAAQS (tiempo de promediación)	Res. 105/2017– Córdoba (tiempo de promediación)
PM <sub>10</sub>	0,150 mg/m <sup>3</sup> (24h)	0,150 mg/m <sup>3</sup> (24h)
CO	9 ppm (8 h)	9ppm (8 h)
NO <sub>2</sub>	0,10 ppm (1 h)	0,10 ppm (1 h)
O <sub>3</sub>	0,07 ppm (8 h)	0,12ppm (1h)

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Congreso de Estados Unidos. (1970). Clean Air Act.

Finlayson-Pitts, B., Pitts, J.Jr. (1999). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments, and Applications. Academic Press.

Mazzeo, N., Venegas, L., Choren, H. (2005). Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. Atmospheric Environment, 39 (17), 3055-3068.

Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos, Secretaria de Ambiente, Resolución 105/17, Decreto 247/15, Ley N° 10.208 de política ambiental de la provincia de Córdoba.

Nasello, O.B., Masuelli, S., Caputo, M., Del Gesso L., Romero, C., Cuenca, F.M., Capkob, D., Sbarato, D., Alonso, E. (1998). Estudio de la contaminación del aire en la Ciudad de Córdoba en el período Dic95-Nov96. Parte I: Análisis comparativo del estado de contaminación registrado en distintos puntos de la ciudad. *Anales AFA*, 10, 384-388.

Olcese, L.E., Toselli, B.M. (1997). Effects of meteorology and land use on ambient measurement of primary pollutants in Córdoba City, Argentina. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 62,241-248.

Olcese, L.E., Toselli, B.M. (2002). Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina. *Atmospheric Environment*, 36, 299-306.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Resumen de evaluación de riesgos.

Pagani, M.V., Pereyra M.T., Lucchi, L.D., Vega, S.D., Da Rodda, C., Perez, C. (2015). Monitoreo continuo de calidad de aire en Bahía Blanca- resultados históricos de PM10. En *Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina: Contribuciones del V Congreso PROIMCA y III Congreso PRODECA*.

Puliafito, S.E. (2003). Evaluación de Impacto Ambiental del Recurso Aire. Cuarto Congreso Ambiental PRODEA. Ciudad: San Juan.

United States - Environmental Protection Agency (US-EPA) (2019). National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). Web <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>.

United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (2006). Guidelines for Reporting of daily Air Quality- The air quality index (AQI). EPA-454/B-06-001.

**ACCIONES DE SANEAMIENTO AMBIENTAL EN LA PROMOCIÓN DE LA SALUD  
RESPIRATORIA: EXPERIENCIA EN EL JARDIN MUNICIPAL DE ALTO VERDE**

**Stringhini, Gabriela A.<sup>1</sup>; Sagardoy, María E.<sup>1</sup>; Petroli, Lorena<sup>2</sup>; Cáneva, Ana<sup>3</sup>; Aró, Carolina<sup>1</sup> y Cabagna Zenklusen, Mariana<sup>1</sup>**

1: Proyecto de Extensión de Interés Social (PEIS) 2018  
Escuela Superior de Sanidad "Dr Ramón Carrillo"  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria  
e-mail: stringhi@fcb.unl.edu.ar

2: Becaria-Estudiente del Proyecto PEIS 2018  
Facultad de Ciencias Médicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria  
e-mail: lore\_p\_5@hotmail.com

3: Subsecretaría de Gestión Educativa  
Gobierno de la ciudad de Santa Fe  
25 de Mayo 2708 – 2º Piso  
e-mail: gestión.educativa@santafeciudad.gov.ar

**Resumen.** *El asma infantil es una enfermedad crónica con alta prevalencia. Su desarrollo está íntimamente relacionado con la educación y se puede disminuir la posibilidad de una crisis aguda con acciones domiciliarias sencillas. A esto se le suma la falta de programas de salud específicos para la prevención de enfermedades respiratorias en niños, lo que motivó la propuesta del proyecto de extensión de interés social "Asma infantil: Acciones de promoción de la salud destinadas a conocer, prevenir y colaborar en el diagnóstico de la enfermedad". Para contextualizar las tareas de promoción de la salud respiratoria, representadas por talleres con docentes y padres de niños que concurren al Jardín Municipal de Alto Verde (Santa Fe, Argentina), se recorrió el jardín para relevar las condiciones edilicias y ambientales interiores y el área de emplazamiento, describiendo las características urbanístico-ambientales. En el interior, se observaron buenas condiciones de iluminación y ventilación naturales y en el área de emplazamiento, se identificó la presencia de material particulado en suspensión proveniente de las calles de tierra circundantes y humo de quema de residuos y un ambiente húmedo favorecido por la cercanía de espejos de agua. En los talleres se brindó información acerca de los síntomas del asma infantil, se reconocieron los factores ambientales que pueden desencadenar las crisis asmáticas y se ejemplificó como sanear ambientes. Finalmente, se discutieron saberes populares, centrando la atención en la ventilación, el tabaquismo y el uso de aerosoles para modificar hábitos y mejorar la calidad del aire. Estas acciones pretenden ser el punto de inicio de cambios sociales pequeños que contribuyan a mejorar la calidad de vida de nuestros niños, a la disminución de los costos económicos del sistema de salud y costos productivos, al promocionar una vida saludable de los futuros adultos.*

**Palabras clave:** Asma Infantil, Saneamiento, Calidad del aire, Salud respiratoria, Alto Verde

## 1. INTRODUCCIÓN

El asma es una de las principales enfermedades no transmisibles que afecta a unos 235 millones de personas a nivel mundial, según cita la Organización Mundial de la Salud en su último parte de prensa sobre asma. Asimismo, menciona que “la mayoría de las muertes por asma se producen en los países de ingresos bajos y medianos bajos y el principal factor de riesgo de padecer asma son las sustancias y partículas inhaladas que pueden provocar reacciones alérgicas o irritar las vías respiratorias” (OMS, 2017).

Desde el punto de vista de la prevalencia en niños, el asma es una de las enfermedades crónicas que muestra una tendencia en aumento en países como Estados Unidos, hecho también observado en Argentina. Representan, por lo tanto, un importante problema de salud pública y una considerable carga económica para los sistemas de salud ya que los niños enfermos presentan necesidades especiales en términos de salud, generan mayor utilización de recursos y, por consiguiente, mayor gasto que otros niños. El gasto promedio estimado en Estados Unidos es del doble o el triple que para el niño promedio. En los últimos años, se ha estimado que niños y jóvenes con cuadros crónicos representan, aproximadamente, el 20% de la población pediátrica (Ferraris et al., 2011). A estos aspectos negativos se suma el impacto que causa a nivel educativo, siendo el asma, la enfermedad crónica que más ausentismo escolar produce (Gené, 2005).

El desarrollo de la enfermedad en niños está íntimamente relacionado con la educación. Si bien, en la mayoría de los casos el asma en niños se puede controlar con medicación, cuyo manejo y cumplimiento terapéutico es altamente dependiente de padres y cuidadores, también es posible prevenir una crisis aguda con acciones domiciliarias sencillas, evitando la exposición a los factores desencadenantes. En este sentido, varios artículos señalan que las intervenciones educativas son efectivas para mejorar la salud y la calidad de vida de los pacientes con asma, y para reducir el uso y el costo de recursos sanitarios. Estos hallazgos señalan la importancia de incluir el componente educativo como parte esencial del abordaje integral de esta población clínica. Asimismo, la complejidad inherente al proceso educativo pone de manifiesto la necesidad del trabajo conjunto y complementario entre diferentes profesionales de la salud (Fasciglione y Castañeiras, 2010). En este contexto toman importancia las tareas de promoción del saneamiento del ambiente familiar y escolar, para lograr un adecuado control de la enfermedad, como también el compromiso de maestros y de la comunidad en general en el conocimiento de los síntomas del asma y estimular a la consulta médica temprana.

La prevención del asma infantil involucra una serie de acciones entre las cuales se destaca el saneamiento del ambiente. La calidad del aire inhalado colaborará en la eficacia del tratamiento terapéutico. Los niños pasan la mayoría del tiempo en el interior de su vivienda, por lo tanto, acceder a un ambiente libre de agentes contaminantes aumentará la calidad de vida del paciente y su familia. La contaminación del aire interior en viviendas puede ocurrir por la presencia de agentes químicos, físicos y biológicos. Además, la calidad del aire interior depende de varios factores como la ventilación natural, las variaciones de temperatura interior-externa y la humedad ambiente. La convergencia de los agentes con alguno de estos factores genera la contaminación del aire que se inhala. La presencia de agentes fisicoquímicos sumado a la falta de ventilación natural provoca efectos no deseados en la

salud respiratoria. La constante y elevada humedad ambiente favorece la presencia, desarrollo y crecimiento de hongos ambientales y otros microorganismos asociados. La calefacción, la ventilación forzada y el aire acondicionado pueden ser fuente de contaminación si no se realizan la limpieza y mantenimiento adecuados. Por ejemplo, los filtros sucios pueden causar que las partículas contaminantes sean nuevamente emitidas al ambiente interior. Igualmente, la contaminación biológica puede proliferar en algunos componentes húmedos del sistema y propagarse por toda la construcción (OMS, 2004). Dentro de la vivienda se pueden encontrar agentes como productos químicos utilizados para la limpieza, material particulado en suspensión, polvo, pelusas, humo y gases de combustión, humo de cigarrillo, ácaros, hongos ambientales, otros microorganismos y alérgenos. Entre ellos, el humo de cigarrillo y los hongos ambientales son los factores que más se asocian a las enfermedades respiratorias (Oyarzún, 2004).

Al hablar de contaminación del aire se debe diferenciar la calidad del aire interior del aire exterior, principalmente porque en esta última están presentes como fuentes importantes de contaminación el tráfico de automóviles, la quema de residuos sólidos y las emisiones industriales. Aunque para la salud respiratoria no interesa esta diferenciación, es decir, si hay contaminación exterior se deberá velar para que no llegue al ambiente interior. Por ejemplo, si en las cercanías de la vivienda se están quemando residuos, se evitará abrir las ventanas para que no llegue el humo dentro de la casa. La contaminación del aire en el peridomicilio es difícil de manejar, aunque conociendo los riesgos que implica se logra minimizar su impacto. Por lo tanto, la calidad del aire intradomiciliario depende de: a) emisión, por hacinamiento, presencia de animales, tabaquismo, uso de combustibles fósiles y otros productos, b) intercambio del aire con el exterior determinado por ventilación, aislación térmica, c) transferencia de contaminantes por filtros de aire y adsorción, y d) dilución de contaminantes dependiendo del volumen de la habitación y el diseño (Oyarzún, 2004).

Los agentes causales de contaminación que interesan en especial para la salud respiratoria son el material particulado de menor tamaño (menos de 2,5 micrómetros) que puede ingresar en el aparato respiratorio hasta las ramificaciones más pequeñas de los bronquiolos o hasta los alvéolos pulmonares, causando obstrucción. Del mismo modo interesan por sus efectos, los hongos ambientales y el humo del cigarrillo. En menor medida, los ácaros, que pueden alojarse en juguetes de peluche, frazadas, cortinas pesadas, alfombras y ropa de lana. Y los aerosoles y los compuestos químicos volátiles de uso común, como insecticidas, perfumes y desodorantes de ambiente y personales. Los efectos que la contaminación de interiores causa en el sistema respiratorio varían tanto según la intensidad y duración de la exposición como de acuerdo con el estado de salud de la población expuesta.

En este contexto surge el proyecto de extensión “Asma infantil: Acciones de promoción de la salud destinadas a conocer, prevenir y colaborar en el diagnóstico de la enfermedad”, con la finalidad de generar y desarrollar acciones de prevención de las enfermedades respiratorias, principalmente del asma infantil, y de promoción de la salud respiratoria destinadas a docentes como así también a padres y/o personas a cargo de los niños que sean el punto de inicio de cambios sociales que contribuyan a mejorar la calidad del aire de nuestros niños, a la disminución de los costos económicos del sistema de salud y costos productivos, al promocionar una vida saludable de los futuros adultos.

Este proyecto nos llevó a relacionarnos con las personas responsables de los Jardines Municipales, a los que concurren niños de 45 días a 3 años, con la premisa de que cuando antes los padres conozcan: i) las medidas domésticas que se pueden llevar a cabo para generar un ambiente saludable para sus hijos, y ii) los síntomas que caracterizan al asma y otras enfermedades respiratorias que pueden afectar a los niños en la primera infancia; se promovería la consulta médica favoreciendo el diagnóstico y tratamiento precoces de la enfermedad.

Debido a la falta de Programas Nacionales, Provinciales y Municipales específicos para la prevención de enfermedades respiratorias en niños, al comentar nuestra propuesta a los responsables de los Jardines Municipales, se puso de manifiesto que sería conveniente que, además de los talleres de identificación de la problemática con padres y/o personas a cargo de los niños, se desarrolle también un taller específico de medidas de saneamiento de los ambientes escolares (ventilación de las aulas, uso de aerosoles) para las docentes y auxiliares del Jardín Municipal de Alto Verde.

Por estos motivos y al evidenciar la necesidad de profundizar los aspectos relacionados al saneamiento ambiental, se trabajó bajo dos objetivos principales: 1) reconocer la presencia de factores ambientales que inciden en la calidad del aire, mediante el relevamiento de las características urbanísticas de la zona y las condiciones ambientales del interior del jardín municipal, y 2) divulgar en la comunidad educativa las acciones de saneamiento ambiental para promover la salud respiratoria.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Aspectos ambientales**

Con el fin de contextualizar el trabajo desde el punto de vista de la salud respiratoria, se realizó un relevamiento de las características urbanísticas ambientales de la zona en la que se encuentra el Jardín Municipal de Alto Verde y en la que habitan los alumnos. Al reconocer en el área la presencia de factores ambientales que inciden negativamente en la calidad del aire, se plantea programar acciones de saneamiento, posibles de llevar a cabo, para generar ámbitos saludables. Se recorrió el jardín observando condiciones de edificación general, iluminación natural, ventilación natural y forzada, calefacción, presencia de materiales que generasen humo, polvo y otros elementos que pudiesen acumular alérgenos (por ejemplo, cortinas de tela, alfombras, frazadas en las cunas, juguetes de peluche). Del mismo modo, se observaron las condiciones ambientales exteriores considerando principalmente la generación de material particulado, humo de quema de residuos y humedad ambiente

### **2.2 Promoción y prevención de salud respiratoria**

Para las tareas de promoción de la salud respiratoria, se eligieron temas a desarrollar en los talleres de identificación de la problemática. Se diseñaron y planificaron las charlas según los aspectos biológicos, ambientales y socioculturales. En cuanto a la perspectiva ambiental, se elaboraron contenidos tales como los factores desencadenantes de problemas respiratorios, ventilación adecuada, limpieza y mantenimiento de la calidad del aire interior en la vivienda y en el jardín, eliminación de hongos ambientales usando correctamente los productos químicos y elementos para la limpieza.



Se llevaron a cabo talleres de identificación de la problemática y de promoción de ambientes saludables para docentes y auxiliares de los Jardines Municipales. De la misma forma, se prepararon talleres de prevención para padres o personas a cargo de los niños que concurren al Jardín de Alto Verde.

Se realizaron reuniones de trabajo entre el equipo docente y la becaria extensionista, el equipo de gestión educativa del jardín y el grupo de alumnos de voluntariado, en particular con las voluntarias de la carrera de Saneamiento Ambiental. En conjunto se preparó material didáctico para las charlas y elementos de limpieza para ejemplificar su buen uso.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Relevamiento ambiental

El relevamiento de las características urbanístico-ambientales de la zona de emplazamiento del Jardín Municipal mostró la presencia de factores que influyen sobre la calidad del aire y por lo tanto en la salud respiratoria. Se observó la presencia de material particulado en suspensión proveniente de las calles de tierra que rodean parte del Jardín, humo de la quema de residuos sólidos en las cercanías y en general un ambiente húmedo, por la presencia de cuerpos de agua próximos como el riacho Santa Fe, la Laguna Setúbal y los humedales típicos de la zona isleña. Sin embargo, el entorno del edificio está parqueado y mantenido adecuadamente (Figura 1).



**Figura 1.** Vista desde el Jardín Municipal, esquina parqueada y vista general del barrio con calles de tierra.

En el interior del jardín se observaron buenas condiciones edilicias generales. Es una obra construida recientemente y diseñada para tal fin, con materiales que garantizan la seguridad de los niños. Presenta buena iluminación y ventilación natural con ventanales de gran tamaño

y balancines superiores que facilitan la circulación natural de aire. Además posee ventilación forzada y calefacción adecuadas.

No se observaron materiales que puedan retener alérgenos como cortinas de tela, alfombras, frazadas gruesas o juguetes de peluche. Un solo espacio destinado al guardado de materiales didácticos no presentaba buenas características de ventilación natural y se sugirió adecuarlo para que se evite la presencia de humedad y hongos ambientales. Las cortinas son de tela vinílica black out y se sugirió como limpiarlas.

### **3.2 Promoción y prevención de la salud respiratoria**

Se realizaron cuatro talleres, dos con las docentes y auxiliares del jardín y dos con los padres o personas a cargo de los niños que concurren al jardín, bajo la forma de coloquio, contrastando saberes científicos y populares.

En los talleres destinados a docentes y auxiliares se brindó información acerca de los síntomas del asma infantil y se reconocieron los factores ambientales que pueden desencadenar las crisis asmáticas. Debido a que la población del jardín son niños de 45 días a 3 años, edad en la que todavía no se los diagnostica como asmáticos, se remarcaron las diferencias entre resfríos comunes y problemas respiratorios, señalando la importancia de los docentes y auxiliares como promotores de la consulta médica temprana.

Asimismo, se destacó la importancia de ventilar adecuadamente las aulas, mantener los ambientes libres de polvo, tierra, humo y aerosoles y en cómo limpiar estos espacios adecuadamente. Se explicó como sanear ambientes con desinfectantes y otros productos químicos de manera correcta. Se focalizó en la limpieza de hongos ambientales, primero explicando dónde pueden aparecer en la vivienda y el aspecto que presentan (color, apariencia); y para facilitar su eliminación de superficies difíciles de alcanzar como esquinas de las paredes, zócalos o bordes superiores de uniones de pared y cielorraso, se propuso la limpieza con la dilución de agua lavandina al 10% como desinfectante. De manera simple se explicó cómo hacer esa mezcla y cómo aplicarla con la ayuda de un rociador sobre la superficie afectada y removerlo con un cepillo.

A modo de ejemplo, en la Figura 2 se observa el momento de la charla de uno de esos talleres que se realizó en el espacio destinado a los bebés del jardín. Este salón tiene ventanales que brindan buen pasaje de luz natural y ventilación. Se aprovecharon las cortinas de tela vinílica black out para sujetar las láminas educativas. En la pared opuesta a los ventanales existen aberturas y balancines superiores que permiten ventilar incluso en época invernal sin generar corrientes muy frías (Figura 3). Se destaca que el piso es de material antigolpes con zócalos sanitarios de fácil limpieza.



**Figura 2.** Taller para docentes y auxiliares. Sala para bebés Jardín Alto Verde.



**Figura 3.** Sala de bebés. Obsérvense los balancines superiores y piso.

Para evaluar los contenidos desarrollados en el taller, se propuso una actividad lúdica al finalizar el mismo con la finalidad de identificar los factores ambientales que pueden desencadenar crisis asmáticas. Para su desarrollo, los docentes participantes se dividieron en



dos equipos (uno con cada pulmón) y luego de identificar de qué pulmón se trataba (derecho o izquierdo) fueron colocando imágenes con velcro (ácaros, polen, partículas ambientales, hongos ambientales, humo del cigarrillo, humo de fábricas, niños llorando), si a su entender son factores que provocan crisis asmáticas (Figura 4). El equipo ganador es el que termina primero y puede explicar las razones de sus elecciones. Como cierre del mismo, se reflexionó sobre las medidas desarrolladas en el taller para evitar las crisis asmáticas, centrandó la atención en las medidas de ventilación y el uso correcto de materiales de limpieza.



**Figura 4.** Juego didáctico de evaluación.

Del mismo modo se desarrollaron los talleres para padres, donde además se enfatizó sobre el mantenimiento de ambientes libres humo de cigarrillo y el saneamiento de hongos ambientales. Además se discutieron saberes populares centrandó la atención en la ventilación, el tabaquismo y el uso de aerosoles, tendiendo a modificar hábitos para mejorar la calidad de vida. Asimismo, se obsequió a los asistentes un conjunto de rociador y cepillo (Figura 5).



**Figura 5.** Conjunto de rociador y cepillo.

Este taller para padres se desarrolló en el espacio SUM del jardín (Figura 6), el cual tiene aberturas amplias con balancines superiores como se observa en la figura, grandes ventanales en la pared opuesta y el piso es de material granítico de fácil limpieza.



**Figura 6.** Taller para padres. Espacio SUM del Jardín Alto Verde. Obsérvense las aberturas y balancines superiores.

#### 4. CONCLUSIONES

- La zona de emplazamiento del Jardín de Alto Verde, Santa Fe, presenta condiciones ambientales que influyen en la calidad del aire y en la salud respiratoria como por ejemplo el material particulado en suspensión de las calles de tierra, humo de quema de residuos y ambiente húmedo general. No obstante el entorno del establecimiento está parquizado y mantenido adecuadamente.
- El edificio es nuevo y diseñado para tal fin, presenta buenas condiciones de iluminación y ventilación natural e instalaciones de ventilación forzada y calefacción adecuadas. No se encontraron factores ambientales que incidan sobre la calidad del aire y de la salud respiratoria.
- La respuesta del grupo de docentes y auxiliares que participaron de los talleres fue muy entusiasta y comprometida a seguir promoviendo las acciones de saneamiento.

- La participación de los padres y cuidadores de los niños que concurren a los talleres fue satisfactoria dado que estuvieron dispuestos a conocer sobre las enfermedades respiratorias, asma infantil en particular, y como prevenirla desde medidas simples en el hogar, en el buen uso y manejo de productos de limpieza y en el compromiso de generar cambios de hábitos personales en relación al tabaquismo.
- La experiencia extensionista permitió valorizar el trabajo interdisciplinario y la necesidad de abordar más profundamente los temas de promoción de la salud comunitaria y con énfasis en el saneamiento ambiental como herramienta de prevención.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Fasciglione, M.P., Castañeiras, C.E. (2010). The educational component in an integrated approach to bronchial asthma. *J Bras Pneumol*; 36(2):252-259.

Ferraris, F., Beratarrechea, A., Llera, J., Marchetti, M., Perman, G. (2011). Utilización de recursos y costos médicos directos de las enfermedades crónicas en una población pediátrica argentina. *Arch Argent Pediatr*, 109(3):213-218.

Gené, R. J. (2005). La situación en la Argentina: Asma bronquial. En: Encrucijadas, n°35. Universidad de Buenos Aires. Disponible en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad de Aires: <http://repositorioubi.sisbi.uba.ar>.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2004). Guías para la calidad del aire. OPS CEPIS PUB 04.110

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2017). Asma. Nota descriptiva.

Web: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs307/es/>.

Oyarzún G, M. (2004) Factores ambientales relacionados con la gravedad del asma. *Rev Chil Enf Respir*, 20: 25-29.

## ESTUDIO DEL SISTEMA PLATA/TITANIA COMO POSIBLE CATALIZADOR DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Schvval, Ana B.<sup>1</sup>; Morgade, Cecilia I. N.<sup>2</sup> y Cabeza Gabriela F.<sup>1</sup>

1: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET,  
Departamento de Física - UNS  
Av Alem 1253  
aschvval@ifisur-conicet.gob.ar, gcabeza@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, Departamento de Física - UNS  
Av Alem 1253  
Universidad Tecnológica Nacional, FRBB  
11 de abril 461, Bahía Blanca  
cmorgade@uns.edu.ar

**Resumen.** Debido a los efectos nocivos ya conocidos de los óxidos de nitrógeno, el control y la eliminación de las emisiones de NO<sub>x</sub> se han convertido en un tema crítico que atrae una mayor atención en las últimas décadas. Las moléculas de NO<sub>x</sub> que forman parte del aire contaminado pueden ser descompuestas en su interacción con titanía. Los estudios computacionales de sistemas involucrados en reacciones químicas, brindan una herramienta complementaria a la investigación experimental. En este trabajo utilizamos un método de cálculo ab initio encuadrado en la teoría de la funcional densidad para estudiar las superficies estequiométricas de anatasa TiO<sub>2</sub>(101) y rutilo TiO<sub>2</sub>(110) dopadas con un átomo de plata (Ag) o bien, utilizando un cluster de plata de configuración geométrica tetraédrica (Ag<sub>4</sub>T) y su influencia en la adsorción y disociación de NO y NO<sub>2</sub>. Se evaluaron propiedades estructurales, electrónicas y efectos de transferencia de carga para la adsorción de los óxidos de nitrógeno en los sistemas Ag/TiO<sub>2</sub> y Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos indican que el dopado con plata en ambas fases estudiadas, mejora la capacidad catalítica cuando se la coloca superficialmente. Además, se observa que el NO y el NO<sub>2</sub> se adsorben efectivamente en la titanía con el átomo de N orientado hacia la superficie en cercanías al átomo de Ag. Ambas superficies dopadas eliminarían de esta manera los NO<sub>x</sub> del aire. Con respecto a los casos estudiados de nanoclusters de Ag<sub>4</sub>, los resultados indican que el nanocluster con geometría tetraédrica depositado sobre la superficie de anatasa es el más estable para la adsorción de NO y aún más favorable para la de NO<sub>2</sub>. Mientras que en el caso del cluster de plata depositado sobre la superficie de rutilo sólo se ve favorecida la adsorción del dióxido de nitrógeno.

**Palabras clave:** Adsorción, Titanía, Plata, NO<sub>x</sub>, DFT

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son contaminantes comunes que causan la lluvia ácida, el smog fotoquímico y el agotamiento de la capa de ozono. Además, también están fuertemente correlacionados con efectos adversos para la salud humana. En la atmósfera, los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar fácilmente con materia particulada (por ejemplo, polvo y provocar cambios en la composición química de la fase gaseosa. Este proceso afecta fuertemente la concentración de ozono que es formado por una serie compleja de reacciones que involucran NO<sub>x</sub> y compuestos orgánicos volátiles. Comprender las reacciones químicas y fotoquímicas del NO<sub>x</sub> en la superficie de los óxidos minerales es por lo tanto de considerable importancia.

El TiO<sub>2</sub> promete ser un fotocatalizador para una variedad de procesos de remediación debido a su buena actividad fotocatalítica y alta estabilidad química y fotoquímica. En particular, se ha demostrado que el TiO<sub>2</sub> mejora la oxidación de NO<sub>x</sub>.

Los estudios computacionales de sistemas involucrados en reacciones brindan una herramienta complementaria a la investigación experimental. En nuestro caso utilizamos la teoría de la funcional densidad (DFT) para estudiar sistemas basados en titanía dopados con plata (Ag) y pequeños clusters tetraédricos del metal (Ag<sub>4</sub>T).

El objetivo de este trabajo es determinar las propiedades energéticas, estructurales y electrónicas de superficies de titanía en fase anatasa TiO<sub>2</sub>(101) y fase rutilo TiO<sub>2</sub>(110), en presencia de la sustancia dopante, en estos casos, de un átomo de plata (Ag) o bien, un tetrámero de plata, determinando si mejora la capacidad catalítica del óxido, para luego analizar la posible adsorción de gases contaminantes, en este caso, NO<sub>x</sub> sobre los sistemas anteriormente mencionados.

El grupo de Qing Feng (2014) utilizó el método de los pseudopotenciales basado en la teoría DFT para estudiar la estructura más estable y las propiedades ópticas y electrónicas de la adsorción de NO sobre la superficie de anatasa (101). Demostraron que ésta es baja cuando las superficies son terminadas en oxígenos bicoordinados (O<sub>2c</sub>), mientras que se vuelve interesante cuando hay presencia de vacancias de O. Cuanto mayor sea el número de defectos, mayor es la adsorción. Basma et al. (2003) estudiaron la adsorción de NO sobre anatasa (100) y (001) utilizando el mismo método y determinaron efectivamente que se adsorbe más sobre átomos de O sobre la superficie mientras que sobre átomos de Ti es diez veces menor. Además, demostraron la posibilidad de formar nitritos y nitratos mediante oxidación de NO sobre la superficie expuesta con O monocoordinados (O<sub>1c</sub>), mejorando si los O están bicoordinados o si presenta defectos.

Los metales nobles como el Au y la Ag poseen buenas propiedades electrónicas que conllevan a una facilitación de la separación de cargas en los sistemas de composición metal-semiconductores. La actividad fotocatalítica del fotocatalizador depende claramente de una baja tasa de recombinación, que mejorará significativamente sus propiedades (Sofianou et al., 2014). Una manera de evitar la recombinación es el dopado de la titanía con no metales, metales o ambos (Morgade y Cabeza, 2016).

Nanoclusters metálicos depositados sobre óxidos como soporte juegan un rol importante para el diseño de catalizadores modelo con aplicaciones en catálisis heterogénea. Examinamos oportunamente la posibilidad de utilizar un mayor número de átomos de plata, obteniéndose



resultados favorables, al usar estructuras de cuatro átomos de Ag dispuestas en forma tridimensional sobre las superficies ya mencionadas, esto permitió caracterizar la interacción cluster-sustrato y determinar su estabilidad relativa. Además, determinamos sus geometrías de equilibrio, energías de adsorción, efectos de transferencia de carga y densidad electrónica de estados y así poder estudiar los diferentes aspectos de la interacción del óxido con el metal. La motivación de esta investigación es la posibilidad de estudiar la adsorción de NO<sub>x</sub> en ambas fases polimórficas mejorando su capacidad catalítica al doparlas con plata, siendo estos sistemas de utilidad experimental para poderlos usar como catalizador, con el fin de remover estos gases de gran interés medioambiental.

## 2. DETALLES COMPUTACIONALES

El método utilizado para estos cálculos es la teoría de la funcional densidad con la inclusión del parámetro de Hubbard (DFT+U,  $U = 8$  eV). Se ha elegido al código VASP (Kresse y Furthmuller, 1996) como método de cálculo, basado en un modelo periódico. Los efectos de correlación e intercambio electrónico fueron descritos mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado utilizando el funcional de Perdew y Wang (GGA-PW91) (Perdew y Wang, 1986). Con el fin de evaluar las propiedades magnéticas de los sistemas, los cálculos se realizaron considerando la polarización de spin. El criterio de convergencia en energía utilizado fue de 0.1 meV. Las bases de ondas planas para los electrones de los elementos involucrados fueron generadas considerando 4 electrones de valencia para Ti ( $3d^3 4s^1$ ), 6 electrones para el átomo de O ( $2s^2 2p^4$ ), 11 electrones para el átomo de Ag ( $4d^{10} 5s^1$ ) y 5 electrones para el átomo de N ( $2s^2 2p^3$ ). Las funciones de ondas electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte de 450 eV para la energía cinética y utilizando el método PAW (Blochl, 1994). Se evaluó la densidad de estados (DOS) para cada estructura optimizada. El estudio se completó calculando las cargas de Bader (Bader, 1990) y los órdenes de enlace de los clusters aislados y de todos los sistemas estudiados usando el método de análisis de las poblaciones atómicas DDEC06 (Manz, 2017).

### 2.1 Propiedades estructurales

La superficie de anatasa TiO<sub>2</sub>(101) (Fig. 1a) fue modelada empleando una supercelda ( $2 \times 2 \times 1$ ) y un slab de tres capas O-Ti-O (9 capas atómicas). Las dimensiones optimizadas de la celda unidad de la superficie pura TiO<sub>2</sub>(101) son:  $a = 10.88$  Å,  $b = 7.55$  Å y  $c = 25.64$  Å (incluye el vacío). La superficie de rutilo de TiO<sub>2</sub>(110) (Fig. 1b) también fue modelada empleando una supercelda ( $2 \times 1 \times 2$ ) que contiene tres capas de átomos de titanio y oxígeno y un vacío de 12.9 Å a lo largo de la dirección [110]. Los parámetros de la celda son:  $a = 6.20$  Å,  $b = 26.25$  Å (incluya el vacío) y  $c = 13.39$  Å. Se utilizó una malla de puntos k de  $5 \times 5 \times 1$  para el caso de la anatasa y  $7 \times 1 \times 5$  para el rutilo, de acuerdo al esquema de Monkhorst y Pack (1976). En ambos casos, durante la optimización estructural, la parte inferior de dos capas se fijaron en sus posiciones, mientras que la capa superior se le permitió relajar junto con el átomo de Ag o bien, con el cluster de cuatro átomos de plata.

En la Figura 1 se detallan los átomos de oxígeno y titanio superficiales involucrados en las interacciones posteriormente mencionadas.

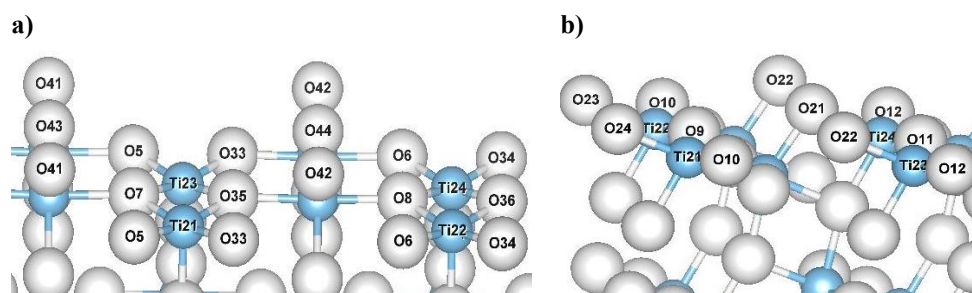


Figura 1. Superficies más estables de los polimorfos (a) anatasa  $\text{TiO}_2(101)$  y (b) rutilo  $\text{TiO}_2(110)$ .

Se consideraron 12 sistemas de estudio, para evaluar la posible adsorción de  $\text{NO}_x$  (Figura 2):  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  sobre rutilo y anatasa (Fig. 2 a, b, c y d respectivamente),  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  sobre rutilo y anatasa dopada con un átomo de plata (Fig. 2 e, f, g y h respectivamente) y por último  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  sobre un cluster de cuatro átomos de plata soportado sobre rutilo y anatasa (Fig. 2 i, j, k y l respectivamente).

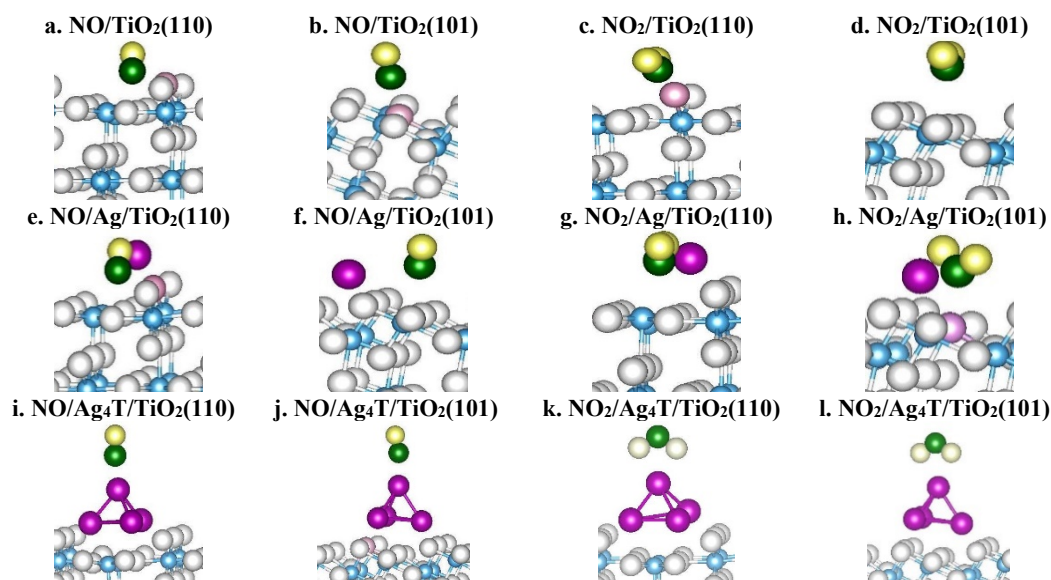


Figura 2. Sistemas de estudio optimizados de rutilo  $\text{TiO}_2(110)$  y anatasa  $\text{TiO}_2(101)$ .

## 2.2 Propiedades energéticas

Las energías necesarias para la formación de los sistemas dopados se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{Ag}_n) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{Ag}_n} \quad (1)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{Ag}_n)$  es la energía de formación obtenida al ubicar superficialmente la plata ( $n = 1$  ó  $4$ );  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura y  $E_{\text{Ag}_n}$  es la energía de un átomo aislado de plata o del tetrámero de plata.

Las energías de adsorción se obtuvieron mediante:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{NO}_x/\text{SIS}} - (E_{\text{NO}_x} + E_{\text{SIS}}) \quad (2)$$

donde,  $E_{ads}$  es la energía de adsorción del NO,  $E_{NO_x/sis}$  es la energía total del sistema con el NO<sub>x</sub> adsorbido,  $E_{NO_x}$  es la energía del monóxido de carbono gaseoso y  $E_{sis}$  es la energía correspondiente a los sistemas: Ag<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>(110), Ag<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>(101) con n=1 o 4. Tanto las energías de formación de los sistemas optimizados dopados con plata como las energías de adsorción de NO<sub>x</sub> sobre los sistemas investigados se resumen en la Tabla 1.

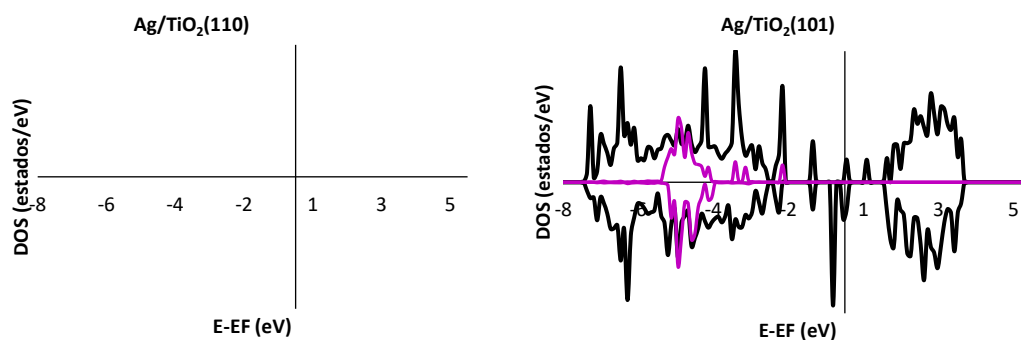
**Tabla 1.** Energías de formación y adsorción de los sistemas evaluados.

	TiO <sub>2</sub> (110)	TiO <sub>2</sub> (101)
	<b>Efor (eV)</b>	<b>Efor (eV)</b>
Ag/TiO <sub>2</sub>	-1.95	-3.87
Ag <sub>4</sub> T/TiO <sub>2</sub>	-4.57	-6.07
	<b>Eads (eV)</b>	<b>Eads (eV)</b>
NO/TiO <sub>2</sub>	-1.58	-2.11
NO/Ag/TiO <sub>2</sub>	-2.54	-3.99
NO/Ag <sub>4</sub> T/TiO <sub>2</sub>	+0.30	-5.03
NO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	-1.32	-7.71
NO <sub>2</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub>	-3.06	-10.59
NO <sub>2</sub> /Ag <sub>4</sub> T/TiO <sub>2</sub>	-0.44	-11.39

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Dopado con Ag sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>(110) y TiO<sub>2</sub>(101)

En la Tabla 1 se puede observar que la utilización de Ag para el dopado está termodinámicamente favorecida especialmente en la anatasa respecto del rutilo, indicando una diferencia de energía de 1.92 eV. En ambos casos, la concentración del dopado con plata utilizada fue de 5.33% m/m.



**Figura 3.** Curvas de DOS total (negro) de rutilo TiO<sub>2</sub>(110) (izquierda) y anatasa TiO<sub>2</sub>(101) (derecha) y curvas de LDOS de orbitales Ag-4d (morado).

A partir de las curvas obtenidas de densidades parciales (Fig.3) se observa que la banda Ag-4d realiza un aporte sustancial a la banda de valencia cuando se presenta dopando la superficie de anatasa, situación que no ocurre en el caso de rutilo. El análisis de cargas de Bader (Tabla 2) realizados a ambos sistemas estudiados presentaron la oxidación de los átomos de O y Ti de la superficie cercanos a la plata.

**Tabla 2.** Distancias de enlace (d) y cargas de Bader (q) de los átomos más relevantes en rutilo (110) y anatasa (101) dopada con Ag.

SISTEMA	Átomos	Dist. (Å)		q (e)
<b>Ag/TiO<sub>2</sub>(110)</b>	Ag-O35	2.88	<b>Ti23</b>	2.33 (2.72)
	-1.95 eV	Ag-O44	<b>O35</b>	-1.42 (-1.36)
		Ag-Ti23	<b>O44</b>	-1.38 (-1.28)
			<b>Ag</b>	0.64
<b>Ag/TiO<sub>2</sub>(101)</b>	Ag-O9	2.39	<b>Ti22</b>	2.33 (2.77)
	-3.87 eV	Ag-O21	<b>O9</b>	-1.42 (-1.41)
		Ag-Ti22	<b>O21</b>	-1.36 (-1.32)
			<b>Ag</b>	0.69

### 3.2 Ag<sub>4</sub>T sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>(110) y TiO<sub>2</sub>(101)

En un trabajo reciente encontramos que para la superficie TiO<sub>2</sub>(101), la adsorción del nanocluster de Ag es mayor, obteniéndose una diferencia de 1.5 eV (Tabla 1) respecto de la deposición sobre la superficie TiO<sub>2</sub>(110) (Schvval et al., 2019). Esto es interesante, ya que según el polimorfo que se presente, será de utilidad para la remoción posterior de NO<sub>x</sub>.

Si nos referimos a Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(101), al realizar el análisis detallado de las distancias geométricas presentadas luego de optimizar el sistema, se observa una fuerte interacción de la nanopartícula tetraédrica con los átomos de Ti y O de la superficie del óxido. Los átomos de Ag se acercaron a la misma, obteniéndose las distancias entre Ag1-O21, Ag3-O23, Ag4-O24 de 2.11, 2.14 y 2.25 Å respectivamente. Estos resultados afirman el acercamiento del tetrámero a la superficie.

En la literatura se ha publicado que para el caso de clusters aislados de plata, luego de la optimización, convergen a una geometría tridimensional (Mazheika et al., 2009). Esto fue efectivamente comprobado por nuestro grupo de investigación. Las distancias promedio entre los átomos de plata adsorbidos sobre titania aumentan respecto de las del cluster metálico aislado (2.74 Å) a 2.95 Å (cluster soportado sobre TiO<sub>2</sub>(110)) o 2.88 Å (cluster sobre TiO<sub>2</sub> (101)) (Schvval et al., 2019). Luego de la optimización el cluster Ag<sub>4</sub>T muestra que, los órdenes de enlace entre los átomos del metal presentaron un valor de 0.6; al adsorberse a la superficie de anatasa, éstos enlaces disminuyen hasta un 50%, apareciendo fuertes interacciones entre átomos de plata y los O<sub>2c</sub> de la superficie de la anatasa más cercanos. Al evaluar las cargas de Bader del sistema, el cluster presenta la oxidación de todos sus átomos de plata, mientras que los átomos de O<sub>2c</sub> de la superficie TiO<sub>2</sub>(101) se reducen, indicando una transferencia de electrones. Los Ti<sub>5c</sub> se reducen mientras, que los átomos de titanio hexacoordinados (Ti<sub>6c</sub>) pierden densidad electrónica.

En el estudio de Ag<sub>4</sub>T adsorbido sobre la superficie de rutilo se observa una fuerte interacción entre el átomo de Ag y los átomos de O<sub>2c</sub> de la superficie de rutilo (O42 y O44), que también se confirma con las menores distancias de estos átomos a Ag1 y Ag2 del cluster de plata. En la Tabla 3 se resumen las principales distancias entre los átomos involucrados, orden de enlace y cargas de Bader más relevantes.

**Tabla 3.** Principales distancias de enlace (d), cargas de Bader (q) y orden de enlace para Ag<sub>4</sub> depositado sobre rutilo (110) y anatasa (101)

SISTEMA	Átomos	Dist. (Å)	bo		q (e)	SISTEMA	Átomos	Dist. (Å)	bo		q (e)
<b>Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub> (110)</b> -4.57 eV	Ag1-Ag2	2.77	0.5	<b>Ti21</b>	<b>2.45</b>	<b>Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub> (101)</b> -6.07 eV	Ag1-Ag2	2.73	0.6	<b>Ti21</b>	2.75
	Ag2-Ag3	3.69	0.06	<b>Ti23</b>	2.75		Ag2-Ag3	2.72	0.6	<b>Ti22</b>	<b>2.32</b>
	Ag3-Ag1	3.06	0.3				Ag3-Ag1	2.70	0.4	<b>Ti23</b>	2.76
	Ag1-Ag4	2.72	0.5				Ag1-Ag4	3.11	0.2	<b>Ti24</b>	<b>1.99</b>
	Ag2-Ag4	2.74	0.5				Ag2-Ag4	2.74	0.5		
	Ag3-Ag4	2.69	0.6				Ag3-Ag4	2.98	0.2		
	Ag1-O35	3.13	0.1	<b>O5</b>	-1.42		Ag1-O21	2.11	0.7	<b>O21</b>	-1.39
	Ag1-O42	2.20	0.6	<b>O7</b>	-1.41		Ag3-O22	2.14	0.7	<b>O23</b>	-1.38
	Ag1-O44	3.99	0.06	<b>O33</b>	-1.41		Ag4-O24	2.25	0.5	<b>O24</b>	-1.34
	Ag2-O35	2.68	0.2	<b>O34</b>	-1.40						
	Ag2-O42	3.30	0.03	<b>O35</b>	-1.40					<b>Ag1</b>	0.22
	Ag2-O44	2.18	0.6	<b>O36</b>	-1.41					<b>Ag2</b>	0.27
	Ag3-O7	2.43	0.3	<b>O42</b>	-1.26					<b>Ag3</b>	0.58
	Ag3-O41	2.38	0.6	<b>O44</b>	-1.25					<b>Ag4</b>	0.36
	Ag3-O43	2.79		<b>O47</b>	-1.43						
			0.07	<b>Ag1</b>	0.31						
	Ag2-Ti23	3.36	0.02	<b>Ag2</b>	0.35						
	Ag3-Ti23	3.9	0.07	<b>Ag3</b>	0.38						
			0.03	<b>Ag4</b>	0.06						

Podemos demostrar que esta fuerte unión del cluster de Ag<sub>4</sub> con los O de la superficie de anatasa con órdenes de enlace mayores a 0.5 confirman la fuerte interacción de ambos.

Del análisis de Bader vemos una fuerte transferencia de carga de Ag<sub>4</sub>T cuyos átomos se oxidan de +/- 0.17 (cluster Ag<sub>4</sub>T aislado) a +0.35 de valor promedio. Los átomos de Ti22 y Ti24 son los que reciben los electrones, reduciéndose, (qTi=2.72e en la superficie estequiométrica de anatasa). Los átomos de O también reciben carga, de (qO=-1.32e en superficie pura).

### 3.3. Adsorción de NO y NO<sub>2</sub> sobre la superficie de Ag/TiO<sub>2</sub>(110) y Ag/TiO<sub>2</sub>(101)

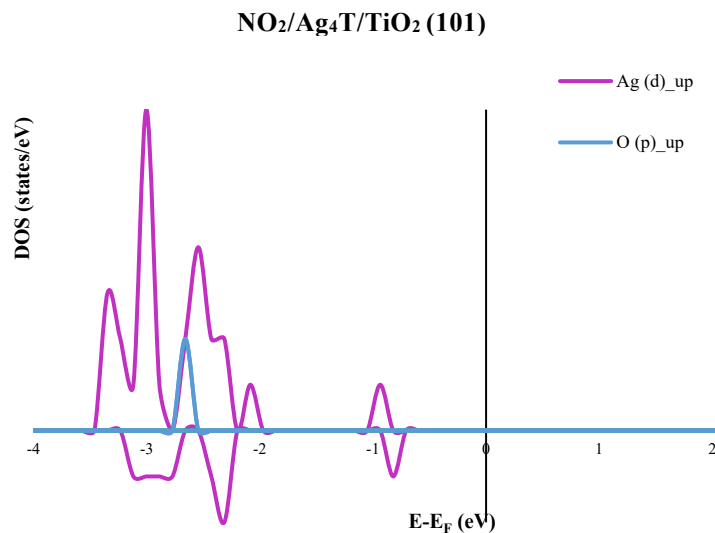
Si analizamos la adsorción de NO, la actividad de remoción del mismo es mejor sobre la superficie de anatasa. En este caso, se concluye que si bien, la adsorción de esta molécula es favorable sobre ambas superficies dopadas, cuando hablamos de anatasa esta posibilidad está beneficiada con una energía de adsorción 1.45 eV mayor que en rutilo. El dopado de la superficie de anatasa mejora la adsorción de NO en 1.88 eV respecto de la superficie en ausencia de plata. (Tabla 1).

Es realmente llamativa la diferencia de energía de adsorción de NO<sub>2</sub> sobre las superficies de rutilo y anatasa de 7.53 eV. Se contempla según los datos obtenidos en este estudio (Tabla 1) que existe la posibilidad de que la molécula gaseosa de óxido de dinitrógeno se adsorba sobre ambas superficies dopadas con un átomo de plata, sin embargo, está verdaderamente mejorada la actividad de retención del gas sobre anatasa. Siendo 2.88 eV mayor cuando anatasa presenta plata.

### 3.4 Adsorción de NO y NO<sub>2</sub> sobre la superficie de Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110) y Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(101)

Se observa en este caso que no hay adsorción de NO sobre el cluster de plata soportado sobre la superficie de rutilo. Mientras que, cuando la superficie empleada es la de anatasa, esto sí es posible. El dopado de esta superficie con Ag presenta una energía 2.92 eV mayor que la misma superficie en ausencia de plata.

Si evaluamos la posibilidad de capturar dióxido de nitrógeno, vemos que ambos sistemas permitirán lograrlo, sin embargo, es notablemente mayor sobre el cluster de plata soportado sobre anatasa (Tabla 4). La diferencia es 3.68 eV mayor respecto de dicha superficie sin dopar.



**Figura 4.** LDOS de: Ag, del cluster Ag<sub>4</sub>T del sistema NO<sub>2</sub>/Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(101), O de NO<sub>2</sub> que interactúa con Ag<sub>4</sub>T soportado sobre anatasa.

Cuando se considera la adsorción de NO<sub>2</sub> sobre Ag<sub>4</sub>T, se puede observar que los estados desocupados presentes en el oxígeno del gas prácticamente desaparecen al adsorberse, las energías correspondientes a todos los estados del O bajan indicando interacción con el metal. (Figura 4).

En la Tabla 4 se resumen las cargas de Bader de los átomos involucrados más relevantes de los sistemas estudiados para NO<sub>x</sub> adsorbido soportado sobre Ag<sub>4</sub>T en rutilo y anatasa. El sistema NO/Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110) presenta los átomos más cercanos al cluster como Ti21, Ti23, O33, O34 y O36 reducidos, y así como los átomos O5, O7, O42, O44 y O47 oxidados. Los 4 átomos de Ag se oxidan, ( $q_{Ag4T} = \pm 0.17e$ ) mientras que el átomo de N se oxida y el de O del gas se reduce ( $q_{NO \text{ libre}} = 0$ ). Este análisis con NO<sub>2</sub> posee similares comportamientos de las cargas de Bader de los mismos átomos mencionados.

En el sistema NO<sub>2</sub>/Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(101) se observa que los Ti22 y Ti24 al igual que los O22 y O23 se reducen, el O21 se oxida. Nuevamente hay una oxidación de los átomos del cluster. Mientras que el N se oxida y los átomos de O del dióxido se reducen. Para el caso de NO tiene comportamientos similares para los mismos átomos, excepto O12 que gana densidad electrónica y el O22 que pierde electrones.

**Tabla 4.** Principales distancias de enlace (d), cargas de Bader (q) y orden de enlace para NO<sub>x</sub> sobre Ag<sub>4</sub> soportado sobre rutilo (110) y anatasa (101)

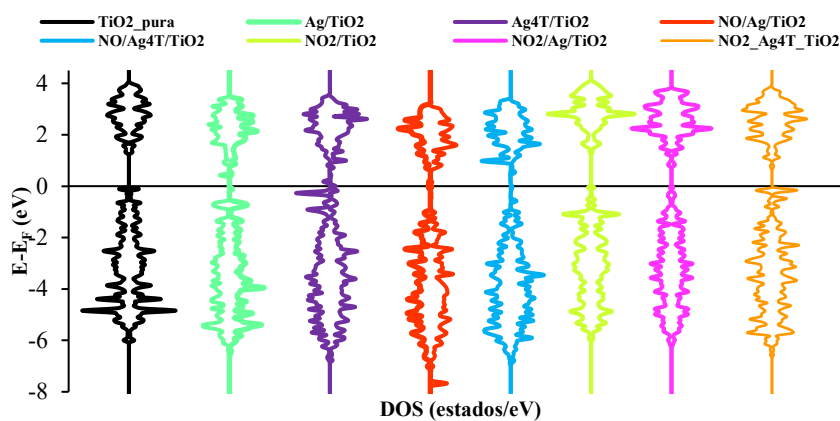
SISTEMA	Átomos	Dist. (Å)	bo		q (e)	SISTEMA	Átomos	Dist. (Å)	bo		q (e)
NO/AG4T/TIO2	Ag1-Ag2	2.77	0.40	Ti21	2.06	NO2/AG4T/TIO2	Ag1-Ag2	2.79	0.35	Ti21	2.67
(110)	Ag2-Ag3	3.69	0.18		(2.72)	(110)	Ag2-Ag3	3.93	0.03		(2.72)
+0.30 EV	Ag3-Ag1	3.06	0.15	Ti23	2.44	-0.44 EV	Ag3-Ag1	2.76	0.47	Ti23	2.75
	Ag1-Ag4	2.72	0.56		(2.72)		Ag1-Ag4	2.72	0.46		(2.72)
	Ag2-Ag4	2.74	0.56	O5	-1.34		Ag2-Ag4	2.75	0.42	O5	-1.38
	Ag3-Ag4	2.69	0.56		(-1.40)		Ag3-Ag4	2.72	0.48		(-1.40)
				O7	-1.27					O7	-1.38
	Ag1-O42	2.20	0.56		(-1.40)		Ag1-O42	2.26	0.56		(-1.40)
	Ag2-O44	2.24	0.51	O33	-1.40		Ag2-O44	2.20	0.54	O33	-1.41
	Ag3-O7	2.38	0.41		(-1.36)		Ag3-O41	2.22	0.54		(-1.36)
	Ag3-O41	2.62	0.25	O34	-1.41					O34	-1.39
	Ag3-O43	2.43	0.36		(-1.36)		Ag1-Ti21	2.99	0.08		(-1.36)
				O36	-1.42		Ag3-Ti21	2.98	0.08	O35	-1.41
	Ag1-Ti21	2.9	0.11		(-1.36)						(-1.36)
				O42	-1.02		Ag4-N	2.76	0.06	O36	-1.40
					(-1.28)		Ag4-O	2.38	0.34		(-1.36)
	Ag4-N	2.04	0.79	O44	-1.02		Ag4-O	2.33	0.37	O47	-1.40
	Ag4-O	3.23	0.01		(-1.28)						(-1.38)
				O47	-1.23						
					(-1.38)					O	-0.58
				O	-1.19					O	-0.55
				N	0.94					N	0.60
				Ag1	0.26					Ag1	0.18
				Ag2	0.30					Ag2	0.41
				Ag3	0.35					Ag3	0.27
				Ag4	0.25					Ag4	0.31

NO/Ag <sub>4</sub> T/TiO <sub>2</sub>	Ag1-Ag2	2.72	0.50	Ti22	2.31	NO <sub>2</sub> /Ag <sub>4</sub> T/TiO <sub>2</sub>	Ag1-Ag2	2.72	0.46	Ti22	2.32
(101)	Ag2-Ag4	2.77	0.46		(2.77)	(101)	Ag2-Ag4	2.73	0.47		(2.77)
-5.03 eV	Ag3-Ag1	2.68	0.43	Ti24	2.33	-11.39 eV	Ag3-Ag1	2.71	0.41	Ti24	2.32
	Ag3-Ag4	2.93	0.24				Ag3-Ag4	2.99	0.21		
				O12	-1.42					O12	-1.40
	Ag1-O11	3.85	0.02		(-1.41)		Ag1-O21	2.12	0.69	O21	-1.30
	Ag1-O21	2.12	0.68	O22	-1.29		Ag3-O22	2.14	0.64		(-1.32)
	Ag3-O22	2.14	0.65		(-1.32)		Ag4-O12	2.40	0.39	O22	-1.30
	Ag4-O12	2.47	0.34	O23	-1.39		Ag4-O24	2.27	0.50	O23	-1.39
	Ag4-O24	2.27	0.51		(-1.32)					O24	-1.33
							Ag1-Ti24	3.08	0.06		
	Ag1-Ti24	2.99	0.08	O	-1.08					O	-0.48
	Ag4-Ti24	3.52	0.02	N	0.97		Ag2-N	2.80	0.06	O	-0.50
							Ag2-O	2.48	0.28	N	0.62
	Ag2-N	2.17	0.69	Ag1	0.22		Ag2-O	2.39	0.33		
	Ag2-O	3.33	0.01	Ag2	0.27					Ag1	0.37
				Ag3	0.58					Ag2	0.24
				Ag4	0.36					Ag3	0.37
										Ag4	0.47

\* Los valores de carga entre paréntesis corresponden a las cargas de Bader de los átomos de Ti u O de rutilo y anatasa puros sin Ag ni adsorbato.

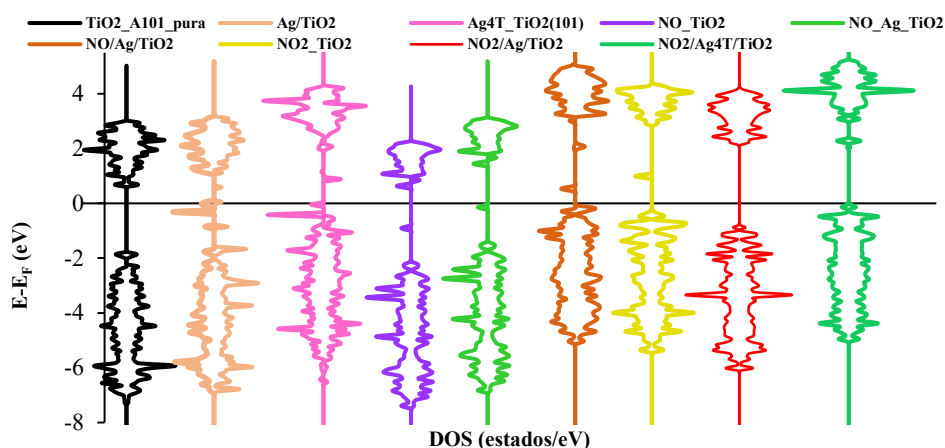
### 3.5 Modificación de los potenciales de reducción de los sistemas evaluados

En la Figura 5a y b, se resumen gráficamente todas las curvas de densidades de estados total (DOS) de los diversos sistemas estudiados relacionados con la superficie de rutilo y anatasa respectivamente.



**Figura 5a.** Curvas DOS totales de la superficie pura de anatasa TiO<sub>2</sub>(110) y de cada uno de los sistemas evaluados en dicha superficie.





**Figura 5b.** Curvas DOS totales de la superficie pura de anatasa  $\text{TiO}_2(101)$  y de cada uno de los sistemas evaluados en dicha superficie.

Observamos que, en los casos estudiados sobre rutilo si evaluamos el NO, la superficie dopada con  $\text{Ag}_1$  presenta disminución de la banda de valencia y conducción, y aumento del band gap. Mientras que si se utiliza  $\text{Ag}_4$  sólo aumenta BV, disminuyendo BG y BC. Esto no ocurre para ningún otro sistema de los estudiados. (Figura 5a, Tabla 5). En cambio, en presencia de  $\text{NO}_2$ , al utilizar plata  $\text{Ag}_4$  ha disminuido el BG del sistema y aumentado los anchos de las bandas BV y BC. Esto indicaría que puede estar favorecida la transferencia de electrones.

Si nos referimos a NO en anatasa, (Figura 5b, Tabla 5), la utilización de un átomo de plata, aumenta el BG y disminuyen los anchos de ambas bandas (BV y BC). Se da la situación inversa si se utiliza el cluster de plata. Para  $\text{NO}_2$ , disminuyen las BV y aumentan tanto el BG como la banda de conducción, ya sea que se adicione al sistema 1 o bien 4 átomos de plata.

**Tabla 5.** Valores de anchos de las bandas de valencia ( $\Delta\text{BV}$ ), de conducción ( $\Delta\text{BC}$ ) y de band gap (BG) y de desplazamiento de energía de los máximos de bandas de conducción ( $\Delta\text{E BC}$ ) de todos los sistemas estudiados con respecto de las respectivas posiciones de las bandas de rutilo (110) y anatasa (101) puros.

Rutilo (110)	BG	$\Delta\text{BV}$	$\Delta\text{BC}$	MinE BC	$\Delta\text{MinE BC}$	Anatasa (101)	BG	$\Delta\text{BV}$	$\Delta\text{BC}$	Min E BC	$\Delta\text{MinE BC}$
$\text{TiO}_2$ pura	1.34 *	6.16	2.86	1.316		$\text{TiO}_2$ pura	2.53 *	4.98	4.85	0.689	
$\text{Ag}/\text{TiO}_2$	1.17	2.96	6.00	0.782	-0.53	$\text{Ag}/\text{TiO}_2$	3.05	4.85	2.07	1.123	0.43
$\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	0.18	6.42	2.71	0.992	-0.32	$\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	2.50	2.41	5.18	1.993	1.30
$\text{NO}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	1.53	6.10	2.51	0.72	-0.60	$\text{NO}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	3.05	4.85	2.07	1.671	0.98
$\text{NO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	1.54	6.25	3.07	1.26	-0.05	$\text{NO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	2.89	5.24	2.03	2.219	1.53
$\text{NO}/\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	1.22	6.10	3.33	0.20	-1.11	$\text{NO}/\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	2.13	5.10	3.32	1.956	1.27
$\text{NO}_2/\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	0.75	6.73	3.42	0.69	-0.62	$\text{NO}_2/\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2$	3.10	5.17	2.30	3.084	2.40

A partir del análisis de las bandas de DOS, al calcular la diferencia de los mínimos de energía de las bandas de conducción ( $\Delta\text{MinE BC}$ ), se pudo determinar que, al dopar rutilo con  $\text{Ag}_4$  es más reductor que con  $\text{Ag}_1$ . De todos los sistemas evaluados, el de mayor poder reductor es  $\text{NO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ . Si dopamos anatasa con  $\text{Ag}_1$  o  $\text{Ag}_4$ , aumenta el mínimo de BC, con lo cual aumenta el poder reductor del óxido en presencia del metal. (Tabla 5). El mayor poder reductor de todos los sistemas evaluados para anatasa lo presenta  $\text{NO}_2/\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2(101)$ , como se puede ver en la Tabla 5, ya que presenta la mayor diferencia de energía de esta banda.

#### 4. CONCLUSIONES

- El dopado con plata en ambas fases polimórficas estudiadas, mejora efectivamente la capacidad catalítica de la titania cuando se coloca a este metal en la superficie.
- El dopado de la superficie de anatasa con un átomo de plata posicionado de modo superficial, favorece la actividad catalítica de dicho óxido.
- El uso de un nanocluster de plata de cuatro átomos mejorará la capacidad de catálisis de la titania en su polimorfo anatasa.
- Un gas contaminante como NO es fácilmente adsorbido por el sistema evaluado  $\text{Ag}_4\text{T}/\text{TiO}_2(101)$ .
- Se demostró que el  $\text{NO}_2$  se adsorbe fuertemente sobre el nanocluster metálico soportado sobre anatasa.
- La titania en ambas fases estudiadas posee un mayor poder reductor en presencia de plata.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Bader R.F.W. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford.
- Basma M, Calatayud M, Minot C. (2003). Theoretical Investigation of NO Oxidation over  $\text{TiO}_2$  – Anatase. *Surf. Rev. and Lett.* 10, 175-182.
- Bloch P. (1994). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50, 17953.
- Grönbeck H., Hellman A., Gavrin A., (2007). Structural, energetic, and vibrational properties of NOx adsorption on Agn, n = 1-8, *J. Phys. Chem. A*, 111, 6062–6067.
- Kresse G., J. Furthmüller (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54, 11169.
- Manz T.A. (2017). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 3. Comprehensive method to compute bond orders, *RSC Advances*, 7, 45552-45581.
- Mazheika A. S., Matulis V.E., Ivashkevich O. A. (2009) Adsorption of  $\text{Ag}_4$  cluster on stoichiometric  $\text{TiO}_2(110)$  surface: Quantum chemical study, *J. of Mol. Structure: THEOCHEM* 909, 75–78.
- McGraw-Hill, (1979). *American Institute of Physics Handbook*, New York.
- Monkhorst H.J., Pack, J.D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188-5192.
- Morgade, C. I. N., Cabeza, G. F. (2016). Synergetic interplay between metal (Pt) and nonmetal (C) species in codoped  $\text{TiO}_2$ : a DFT+U study. *Comp. Mat. Sci.* 111, 513-524.
- Perdew J.P., Y. Wang (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33, 8800.
- Qing F., Yuan-Xia Y., Wei-Hua W., Huong-Qing Z. (2014). First principles study on anatase  $\text{TiO}_2$  (101) surface adsorption of NO. *Chi. Phys. B*, 23, 4 1-8.
- Schvval A. B., Juan A., Cabeza G. F. (2019). Theoretical study of the role of the interface of  $\text{Ag}_4$  nanoclusters deposited on  $\text{TiO}_2(110)$  and  $\text{TiO}_2(101)$ . *Applied Surface Science*, en prensa.
- Sofianou M. V., Nikos Boukos, Vaimaki T, Christos Trapalis S. (2014). Decoration of  $\text{TiO}_2$  anatase

nanoplates with silver nanoparticles on the (1 0 1) crystal facets and their photocatalytic behaviour. Applied Catalysis B: Environmental. 158-159, 91-95.

**EVALUACIÓN DE RIESGO AMBIENTAL POR EXPOSICIÓN A EMISIONES DE FUNDICIÓN SECUNDARIA DE PLOMO**

**Villanova, Martina.<sup>1</sup>; Orcellet, Emiliana E.<sup>1</sup> y Diez, Sebastián C.<sup>2</sup>**

1: Grupo de Investigación en Ambiente  
Facultad de Ciencias de la Salud - Universidad Nacional de Entre Ríos  
Lorenzo Sartorio 2160, Concepción del Uruguay (3262) Entre Ríos  
villanovam@fcs.uner.edu.ar

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

**Resumen.** *Al momento de analizar alternativas para la localización de una industria cuyo proceso genere emisiones gaseosas, es necesario evaluar y cuantificar el impacto que éstas podrían tener sobre la salud de las personas, evitando de este modo problemas ambientales y sociales vinculados a la actividad. En este contexto, el objetivo de este trabajo es proponer un lineamiento para abordar una situación como la planteada a partir de un caso de estudio, evaluando el riesgo que implicaría para la salud de la población la radicación de una industria de fundición secundaria de plomo en la ciudad de Villa Elisa, Entre Ríos, Argentina. Para ello se utilizaron factores de emisión y datos de actividad proyectados para la planta de fundición, conociendo las emisiones de plomo, se aplica el modelo de dispersión ISCST3 de la United States Environmental Protection Agency (EPA) un modelo de pluma gaussiana apto para evaluar las concentraciones de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas con un complejo industrial, aplicado en este caso a una fuente puntual, con el propósito de conocer la mayor concentración de plomo sobre la zona urbana de Villa Elisa. Una vez obtenida la concentración de plomo sobre el área urbana, se realizó una Evaluación de Riesgo Ambiental (ERA) siguiendo las fases promulgadas por la metodología de la EPA, dentro de las cuales se mencionan: planificación, identificación del peligro, evaluación dosis- respuesta, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo, utilizando información epidemiológica de diferentes fuentes. Como resultado, se obtuvo una metodología adecuada para evaluar el potencial impacto de la radicación de una industria que genere emisiones gaseosas, a partir de la aplicación de diferentes herramientas como ser el uso de factores de emisión, simulación de transporte y dispersión de emisiones gaseosas y la aplicación de la ERA.*

**Palabras clave:** Industrias- Emisiones gaseosas- Evaluación de riesgo ambiental.

## 1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar una metodología destinada a evaluar los riesgos ambientales asociados a las emisiones gaseosas como instancia previa a la radicación de industrias en parques o áreas industriales, preservando de este modo la salud de las personas y evitando conflictos sociales a raíz de la radicación de una actividad industrial.

Para ello se realiza un análisis de las principales herramientas disponibles que propician los medios para poder estimar la concentración de contaminantes en el área de interés y se aplica la principal metodología de evaluación de riesgo ambiental (ERA) contemplando los principales criterios propuestos aplicables a la exposición por inhalación.

Como resultado este trabajo genera una guía metodológica que permite abordar un estudio de carácter preventivo conjugando la aplicación de diferentes herramientas como la estimación emisiones a partir de los factores de emisión elaborados por la EPA, simulación de transporte y dispersión del contaminante estudiado a través del modelo ISC3 desarrollado por la EPA y aplicación del procedimiento de ERA, como instancia final.

Las herramientas utilizadas en este trabajo, son de amplia difusión, los factores de emisiones son una técnica ampliamente utilizada para la elaboración de inventarios de emisiones gaseosas, en este sentido, podemos citar el trabajo realizado por Cuesta Santos (2017) quien aplica esta herramienta para en un inventario de fuentes fijas en Cuba, en tanto las metodologías de evaluación de riesgos han sido utilizadas en diversos trabajos y con variados objetivos, siendo un común denominador la protección de la salud humana, como ejemplo podemos citar el trabajo de García-García (2012) quienes realizaron una evaluación del riesgo que constituye para la salud humana la presencia de metales pesados en los cuerpos de agua. Por su parte McKenzie (2012) estimó los riesgos de salud por las exposiciones a las emisiones atmosféricas de un proyecto de gas natural no convencional. Asimismo existen otros trabajos que aplican el modelado de dispersión atmosférica en la evaluación de riesgos como el de Mokhtar et al. (2014) en el cual utiliza el modelo de dispersión AERMOD (EPA) para predecir la concentración de contaminantes en el ambiente de una central eléctrica de carbón dentro de un radio de 10 km de la fuente de emisión y el de Seangkiatiyuth (2011) donde a través de un modelo de dispersión atmosférica evalúa el impacto de una planta cementera identificando las áreas de mayor impacto.

Como instancia previa a la realización de la ERA, es necesario definir que contaminante/s abordar, optando por algún criterio de los establecidos en la fase de identificación del peligro, en este trabajo se optó por trabajar con plomo, argumentando que genera mayor preocupación por parte de la población urbana más próxima. A partir de un relevamiento de información epidemiológica de plomo, se determinó que más del 90% de las partículas de plomo depositadas en el tracto respiratorio se absorben (EPA, 1986), la exposición al plomo se evidencia por niveles elevados de plomo en la sangre, el National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Services (NTP) (2012), respalda que ocurren efectos adversos para la salud tanto en niños como en adultos a niveles de plomo en sangre por debajo de 10 µg/dl. Las partículas inhaladas se depositan en los pulmones y posteriormente pasan a la sangre donde el plomo tiene afinidad por los glóbulos rojos, ya en la sangre se distribuye al cerebro, los riñones, el hígado la piel los músculos y los huesos.

En cuanto a los resultados de la aplicación de las fases de ERA, la EPA generalmente encuentra valores de ILCRs entre uno en diez mil ( $1 \times 10^{-4}$ ) y uno en un millón ( $1 \times 10^{-6}$ ) (o menos) como aceptables. Las estimaciones individuales de riesgo de cáncer se expresan como probabilidades sin unidades (p. Ej.,  $2 \times 10^{-6}$  o 2 en 1.000.000) de un individuo que desarrolla cáncer. La probabilidad representa el riesgo de cáncer de por vida incremental (o incrementado) asociado con la exposición estimada por encima del riesgo de fondo de desarrollar cáncer (Conklin et al., 2010).

Actualmente la provincia de Entre Ríos no reglamenta la aplicación de esta herramienta para la habilitación de emprendimientos que generen emisiones gaseosas, este trabajo pretende a través de la propuesta resultante, promover entre los profesionales y organismos del ámbito de salud y ambiente la elaboración de evaluaciones de riesgo ambiental, que permitan conocer de manera preliminar el riesgo por exposición de la población a los agentes contaminantes emitidos y de este modo tomar las medidas necesarias para preservar la salud de las personas.

## 2. METODOS Y RESULTADOS

Este trabajo plantea una metodología para la realización de una evaluación de riesgo ambiental (ERA) como un recurso previo a la instalación de una industria cuyo proceso involucre la generación de emisiones gaseosas utilizando factores de emisión y un modelo de dispersión atmosférica, siguiendo este fundamento, se plantean a continuación los pasos seguidos para el desarrollo del caso de estudio.

### 2.1 Técnicas de estimación

En el contexto de este trabajo que planteo la realización de la ERA como instancia previa a la radicación de una industria, no se contaba con mediciones directas de emisiones gaseosas, por lo tanto, se realizó la estimación de emisiones mediante un método indirecto basándose en información general sobre el comportamiento típico de un proceso o equipo similar al de interés (INECC- SEMARNAT, 2013), a partir de la estimación de emisiones con factores de emisión (ecuación 1).

$$E = EF \times A \times \left(1 - \frac{ER}{100}\right) \quad (1)$$

Dónde: E = emisiones; A = tasa de actividad; EF = factor de emisión, y ER = eficiencia global de reducción de emisiones (%).

El factor de emisión considerado para el caso de estudio, se obtuvo del capítulo 12 de la compilación de factores de emisión de contaminantes del aire AP-42 de la EPA, contemplando el proceso de fundición secundaria de plomo mediante horno reverberante, en tanto la tasa de actividad corresponde al dato de actividad, la cantidad de material procesado según indicación técnica de fabricación del horno y por último la eficiencia global de reducción de emisiones que corresponde a la eficiencia del sistema de disminución de emisiones.

## 2.2 Aplicación del modelo de dispersión atmosférica

Una vez estimada la emisión de la industria, se utilizó un modelo de dispersión atmosférica con el objetivo de encontrar la mayor concentración de plomo que afecta a la zona urbana más próxima al sitio de radicación de la industria en cuestión. Para ello se realizaron simulaciones de dispersión durante el año 2017 y 2018. El modelo utilizado corresponde a modelo ISC3 de la EPA, un modelo de pluma gaussiana, de escala espacial local, apto para evaluar las concentraciones de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas con un complejo industrial.

Para este caso de estudio, se utilizó la versión short term (ISCST3), considerando el tipo de emisión como puntual, utilizando parámetros de dispersión rural considerando las características de la ubicación de la fuente, en cuanto a información de la actividad se utilizó la siguiente información suministrada por el fabricante:

- Diámetro interno del ducto de 1,08 m.
- Altura de chimenea: 10,80 m.
- Velocidad de salida de los gases: 5,4 m/s.
- Temperatura de salida de los gases: 106,2 °C
- Caudal: 4,95 m<sup>3</sup>/s.

En cuanto a los receptores, se trabajó con receptores en cuadrícula polar, de hasta 3000 metros de cobertura total, con sub radios de 300 metros, ya que la zona urbana se encuentra a 2500 metros de la ubicación de la planta a modelar en promedios establecidos en 24 horas, por otro lado, la información meteorológica utilizada corresponde a datos horarios provenientes de la estación del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) más próxima, los datos utilizados fueron fecha, mes, día, dirección del viento (en decenas de grados), velocidad del viento (m/s), temperatura ambiente (K), clase de estabilidad y altura de capa de mezcla (m), los datos correspondientes a la clase de estabilidad y la altura de capa de mezcla fueron obtenidos a partir de la radiación solar.

## 2.3 Aplicación de la evaluación de riesgos

En esta sección se describen brevemente los principales conceptos considerados al aplicar el procedimiento de evaluación de riesgo en salud. Para lograr identificar el riesgo por la exposición a plomo, se realizó la ERA según los criterios utilizados por EPA de evaluación de riesgos en salud, la cual consiste de planificación, identificación del peligro, evaluación de la exposición, evaluación dosis- respuesta y caracterización del riesgo.

### 2.3.1 Etapa de planificación

El caso de estudio estuvo representado por la hipotética instalación de una industria dedicada a la recuperación de plomo a través de la fundición del material recuperado de baterías eléctricas de composición plomo-ácido usadas. Se realizó una evaluación sobre las emisiones gaseosas de plomo de la industria, generadas por un horno de fundición secundaria. Se consideró la emisión por fuente fija, desestimando las emisiones fugitivas que puedan surgir del mismo proceso.

El lugar propuesto para el emplazamiento de la planta, fue propuesto en una zona declarada de actividad industrial, a 3 kilómetros del ejido urbano de la ciudad de Villa Elisa, Entre Ríos,

Argentina. En cuanto a las características del terreno, se destaca que el paisaje predominante es de peniplanicies suavemente onduladas, cuyas características climáticas están representadas por un régimen térmico templado, presentando una temperatura media anual de 17,9°C con una amplitud de 13,3°C. La precipitación media anual asciende a 1100 mm (Paparotti, s.f.).

La mayor parte de la exposición humana al plomo ocurre por ingestión e inhalación. Siendo en menor proporción por exposición dérmica (EPA, 2013), la absorción de plomo inorgánico a través de la piel no contribuye considerablemente al total (EPA, 1986), por lo tanto, se evaluó la exposición por inhalación.

### 2.3.2 Identificación del peligro

La fase de identificación del peligro, es el proceso usado para conocer el potencial efecto que puede causar sobre la salud humana la exposición a un compuesto químico, basándose en información provista por literatura científica. En esta fase es importante determinar cuáles son los contaminantes emitidos por la fuente, generalmente una fuente de emisión, genera más de un agente contaminante, por esta razón será necesario definir cuáles de ellos serán considerados para la evaluación, en esta metodología se propone realizar la selección de contaminantes a partir de i) el factor de preocupación que manifieste el grupo de riesgo, para lo cual es necesario contar con información respecto a los intereses de la sociedad a partir de diferentes mecanismos de participación ciudadana, ii) a partir de las concentraciones encontradas en el área de estudio, evaluando aquellas sustancias que se encuentran en mayor proporción, o iii) a partir de la información de la sustancia, se puede optar por definir cuáles de las sustancias emitidas por la fuente presentan mayor impacto sobre la salud de las personas y así optar por evaluar aquellas cuyos efectos sean determinantes en la salud de la población.

A partir de las características de este caso de estudio, la información suministrada por la compilación de factores de emisión de contaminantes del aire AP-42, establece factores de emisión para tres contaminantes generados por fundición secundaria de plomo siendo material particulado, plomo y dióxido de azufre, de los cuales se evaluó el plomo por ser el agente que generaba mayor preocupación social.

Por otro lado, es necesario definir un grupo de riesgo, en este trabajo, correspondió a grupos etarios de todas las edades dado que se evaluó el riesgo por exposición a los habitantes de la ciudad más próxima. Los grupos etarios se presenta en la Tabla 1, siendo coincidente con los grupos que establece la guía ExposureFactorsHandbook (EPA, 2011).

**Tabla 1.** Grupos de edades (Exposure Factors Handbook EPA, 2011).

Edad
Menores a 1 mes
1 - 3 meses
3 - 6 meses
6 - 12 meses
1 - 2 años
2 - 3 años
3 - 6 años
6 - 11 años
11 - 16 años
16 - 21 años
Adultos



En tanto, para poder categorizar el plomo según sus características de carcinogenicidad, se utilizó información proporcionada por el Sistema Integrado de Información de Riesgos (IRIS) de la EPA que identifica y caracteriza los peligros para la salud de los químicos que se encuentran en el ambiente, este sistema, identifica al plomo como B2: Probablemente carcinógeno para humanos, tal deducción es basada en la evidencia suficiente de carcinogenicidad en animales.

### 2.3.3 Evaluación de la exposición

En esta fase de la ERA, se deben considerar factores propios a la exposición propiamente dicha los cuales serán analizados de acuerdo a los patrones de estilo de vida de la población expuesta, donde se utilizará la concentración en aire del contaminante evaluado, hallado a partir del uso del modelo de dispersión atmosférica.

Para el cálculo de dosis de exposición por inhalación, se aplicó la ecuación 2, donde para el caso de efectos cancerígenos se calcula LADD (dosis diaria promedio durante el tiempo de vida, según sus siglas en inglés) donde cada uno de los parámetros considerados en la ecuación debe estar debidamente justificado de acuerdo al escenario de exposición, razón por la cual se realiza una descripción detallada de cada factor.

En la aplicación del caso de estudio, al ser evaluado el plomo y clasificado por IRIS dentro del grupo B2 (Probablemente cancerígeno para humanos), hubiese sido adecuado evaluar la exposición desde el punto de vista de un compuesto cancerígeno y no cancerígeno, sin embargo, al intentar hacer esta evaluación no se encontró para el plomo una dosis de referencia para poder realizar la caracterización del riesgo como no cancerígeno, es por ello que se desarrolló considerándolo un cancerígeno.

$$Dosis = \frac{Ca \times InhR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

Dónde: Dosis (mg/ kg.día), Ca: concentración media diaria en el aire (mg/m<sup>3</sup>), InhR: tasa de Inhalación (m<sup>3</sup>/h), ET: tiempo de exposición (h/día), EF: frecuencia de exposición (días/año), ED: duración de la exposición (años), BW: peso corporal (kg), AT: tiempo de promedio (días). Para conocer las diferentes dosis de exposición de acuerdo a los diferentes grupos etarios que componen a la población se aplicó la ecuación 2, tal dosis está representada por la Tabla 2. La información de exposición se definió en base a los siguientes parámetros:

**Concentración en el aire (Ca)**, en este caso de estudio, se usa la mayor concentración de plomo hallada sobre el área urbana, a partir de las simulaciones realizadas con el modelo ISCST3, el valor utilizado es de 0,0034mg/m<sup>3</sup>.

**Tasa de inhalación (InhR)**, la tasa de inhalación es un factor que se encuentra estipulado según la EPA (2011) en el documento Exposure Factors Handbook, en la Tabla 5 se presentan todos los grupos etarios.

**Tiempo de exposición (ET)**, el tiempo de exposición se estima de acuerdo al tiempo al que la persona está expuesta al agente contaminante, como la planta se encuentra operando durante 8 horas diarias, se tomará ese parámetro como valor de referencia.

**Frecuencia de Exposición (EF)**, corresponde a la cantidad de días al año en que el grupo de riesgo está expuesto. En este caso de estudio se define considerando que el año tiene 52 semanas (365 días), los días operativos de la planta son 5 días por semana, es decir 260 días al año. Por lo tanto, el EF queda establecido en 260 días/año.

**Duración de la Exposición (ED)**, representa la cantidad de años que duraría la exposición, si suponemos el peor escenario de exposición, la persona viviría en el mismo sitio toda su vida y la planta seguiría operando durante el mismo lapso. Sin embargo, es importante mencionar que la operatividad prevista para los hornos reverberatorios es de 20 años, por lo tanto, se evalúa la exposición para ese tiempo; pasado este período de tiempo el horno puede ser reparado o reemplazado por otro de características diferentes, razón por la cual será necesario realizar nuevamente una evaluación de riesgos. Si consideramos una exposición de 8 h diarias, con una semana operativa de 5 días, nos resulta una exposición de 40 horas semanales, lo que representa que una exposición anual de 2080 h., si consideramos 20 años de exposición y en cada año la exposición neta es de 2080 h, la exposición total neta sería de 41600 h. Como la ED se mide en años, por lo tanto, sabemos que 1 día son 24 h y 41600 h resultan ser 1733.3 días, periodo que traducido a años resulta en 4.74 años.

**Peso Corporal (BW)**, esta tabulado por edades en el documento Exposure Factors Handbook (ver Tabla 6) como un factor que se encuentra estipulado para diferentes edades, así como en el caso de la tasa de inhalación, se utilizarán todos estos valores en el cálculo de exposición (EPA, 2011).

**Tabla 2.** Estimación de dosis por grupo etario.

Edad	Ca	InhR	ET	EF	ED	BW	AT	Dosis
Antes del mes	0,0034	7,1	8	260	4,74	4,8	25550	0,00194065
1 a 3 meses	0,0034	5,8	8	260	4,74	5,9	25550	0,00128975
3 to <6 meses	0,0034	6,1	8	260	4,74	7,4	25550	0,0010815
6 to <12 meses	0,0034	8	8	260	4,74	9,2	25550	0,00114086
1 to <2 años	0,0034	9,2	8	260	4,74	11,4	25550	0,0010588
2 to <3 años	0,0034	12,8	8	260	4,74	13,8	25550	0,00121692
3 to <6 años	0,0034	13,7	8	260	4,74	18,6	25550	0,00096636
6 to <11 años	0,0034	13,8	8	260	4,74	31,8	25550	0,00056935
11 to <16 años	0,0034	21,03	8	260	4,74	56,8	25550	0,00048576
16 to <21 años	0,0034	21,3	8	260	4,74	71,6	25550	0,0003903
Adultos	0,0034	19,37	8	260	4,74	80	25550	0,00031766

### 2.3.5 Evaluación dosis- respuesta

En esta etapa se establece una relación entre la dosis calculada y los factores de referencia, a partir de las diferentes fuentes de información toxicológica, se busca conocer los valores de referencia del agente evaluado, debido a que el plomo es un compuesto tóxico sin umbral, la EPA considera inapropiado desarrollar una Dosis de Referencia (RfD), es por esta razón que no se realizó la cuantificación el riesgo no cancerígeno.

En el caso de los valores toxicológicos para riesgo cancerígeno, la California Environmental Protection Agency (CalEPA) desarrolló valor de factor de pendiente (CSF) para plomo

entendiéndose al factor de pendiente como la probabilidad específica de desarrollar cáncer (riesgo de cáncer por unidad de dosis o factor de pendiente), siendo el factor de pendiente oral de  $8.5E-3(\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{día})^{-1}$ , el factor de pendiente de inhalación de  $4.2 E-2 (\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{día})^{-1}$  y el Riesgo de la Unidad de Inhalación en  $1.2 E-5(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ .

### 2.3.6 Caracterización del riesgo

En esta fase se realiza la estimación del riesgo para la salud humana, basándose en la información de las fases anteriores. Para ello en el caso de evaluar riesgo por un compuesto cancerígeno, se aplica la ecuación 3 donde se relacionan la dosis estimada y el CSF hallado para la sustancia evaluada.

Considerando el CSF de inhalación de  $4.2 E-2 \text{ mg}/\text{kg}\cdot\text{día}$  (CALEPA) para el plomo, se pudo evaluar el potencial de riesgo de cáncer individual incremental (ILCR, por sus siglas en inglés), el cual se presenta en la Tabla 3.

$$ILCR = LADD \times CSF \quad (3)$$

**Tabla 3.** Riesgo de cáncer incremental durante el tiempo de vida (ELCR).

Edad	Dosis	CSF	ILCR
Antes del mes	0,001941	0,042	0,0000815
1 a 3 meses	0,001290		0,0000542
3 a 6 meses	0,001082		0,0000454
6 a 12 meses	0,001141		0,0000479
1 a 2 años	0,001059		0,0000445
2 a 3 años	0,001217		0,0000511
3 a 6 años	0,000966		0,0000406
6 a 11 años	0,000569		0,0000239
11 a 16 años	0,000486		0,0000204
16 a 21 años	0,000390		0,0000164
Adultos	0,000318		0,0000133

Los valores de ILCR expuestos en la Tabla 3, se establecen entre en el rango estipulado como riesgo aceptable por la EPA, siendo el mayor riesgo el que corresponde al grupo etario definido como “menores de un mes” y el grupo que se encuentra en menor riesgo es el grupo definido como “adultos”.

Como queda definido en los resultados de la ERA, la exposición al plomo estaría produciendo un riesgo incremental de cáncer que se puede considerar como bajo, asimismo, se debe considerar que se está evaluando el peor escenario de exposición a modo de sobre sobre estimar los resultados, considerando que de este modo se preserva la salud de las personas expuestas.

#### 4. CONCLUSIONES

- En la elaboración de este trabajo se utilizaron diferentes herramientas para evaluar el riesgo a la salud de la población como instancia previa a la radicación de una industria cuyo proceso genere emisiones gaseosas.
- El procedimiento planteado en el caso de estudio, incluyó la utilización de factores de emisión para estimar las emisiones que luego fueron empleadas como dato para realizar las simulaciones de dispersión de contaminantes mediante el modelo ISCST3 desarrollado por la EPA. Por otro lado, con el objetivo de determinar si la radicación de esta industria estaría acarreado efectos perjudiciales a la salud de la población, se aplica el procedimiento de evaluación de riesgos en salud, considerando las fases de la EPA.
- En conclusión, se considera que el abordaje de las técnicas utilizadas permite a los organismos vinculados a la toma de decisiones tener un argumento con fundamentación científica respecto a la postura adoptada ante la instalación de un emprendimiento que pudiese suponer un potencial riesgo para a la salud de los pobladores. Por otro lado, este trabajo permite a través de la metodología planteada, fomentar el uso de las evaluaciones de riesgo ambiental en el ámbito provincial.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Conklin, J., Smith, J. y Locey B. (2010). Evaluación de Riesgo a la Salud Humana (Versión español). Energy Answers International. Prepared by: ARCADIS G&M of Michigan, LLC 28550 Cabot Drive Suite 500 Novi Michigan 48377.

Environmental Protection Agency (EPA). Air Quality Dispersion Modeling - Alternative Models, SHORT term (ISCST3). Disponible en <https://www.epa.gov/scram/air-quality-dispersion-modeling-alternative-models>.

Environmental Protection Agency (EPA). (1986). Evaluation Of The Potential Carcinogenicity Of Lead And Lead Compounds: In Support Of Reportable Quantity Adjustments Pursuant To Cercla Section. Washington, D.C.

Environmental Protection Agency (EPA). (1993). Technical Procedures for Developing AP-42. Emission Factors and Preparing AP-42 Sections EPA.

Web: [https://www3.epa.gov/ttn/chief/old/efdocs/454b93050\\_oct1993.pdf](https://www3.epa.gov/ttn/chief/old/efdocs/454b93050_oct1993.pdf).

Environmental Protection Agency (EPA). (2011 edition). Exposure Factors Handbook, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development.

Environmental Protection Agency (EPA). (2018). Integrated Risk Information System. Web: <https://www.epa.gov/iris>

Evans, J., Fernández Bremauntz, A., Gavilán García, A., Ize Lema I., Martínez Cordero M. A., Ramírez P. y Romero M. (2003). Introducción al Análisis de Riesgos Ambientales. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).

García-García, N., Pedraza-Garciga, J., Montalvo, J., Martínez, M. y Leyva, J. (2012). Evaluación Preliminar de Riesgos para la Salud Humana por Metales Pesados en las Bahías de Buenavista y San Juan de los Remedios, Villa Clara, Cuba. Revista Cubana de Química, XXIV (2).

McKenzie, L. M., Witter, R. Z., Newman, L. S., y Adgate, J. L. (2012). Human health risk assessment of air emissions from development of unconventional natural gas resources. *Science of the Total Environment*, 424, 79-87.

Mokhtar, M. M., Hassim, M. H., y Taib, R. M. (2014). Health risk assessment of emissions from a coal-fired power plant using AERMOD modelling. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(5), 476-485.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Air Resources Laboratory. HYSPLIT model. Web: <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>

National Toxicology Program (NTP). (2012). Monograph on Health Effects of Low-level Lead; 2012. See <https://ntp.niehs.nih.gov/pubhealth/hat/noms/lead/index.html>. Appendix, 1.

Paparotti, O. y Gvozdenovich, J. (s.f) Caracterización de zonas y subzonas RIAP Entre Ríos. RIAN-RIAP. Centro Regional Entre Ríos.

Santos, O. C., Pérez, C. S., Ramirez, C. I., Jaime, Y. G., Caraballo, V. N., Hernández, A. F., ... & Castillo, D. P. (2017). Inventario nacional de emisiones atmosféricas de las principales fuentes fijas. *Revista Cubana de Meteorología*, 23(2), 178-190.

Seangkiatiyuth, K., Surapipith, V., Tantrakarnapa, K., y Lothongkum, A. W. (2011). Application of the AERMOD modeling system for environmental impact assessment of NO<sub>2</sub> emissions from a cement complex. *Journal of Environmental Sciences*, 23(6), 931-940.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC-SERMANAT). (2013). Guía metodológica para la estimación de emisiones de fuentes fijas. México. Web: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/696/tecnicas.pdf>

**INFLUENCIA DE LA NUBOSIDAD EN LA ATENUACIÓN DE RADIACIÓN UV EN SITUACIONES DE TRANSPORTE DE MASAS DE BAJO OZONO EN LATITUDES MEDIAS**

**Lusi, Anabela<sup>1,2</sup>; Orte, Facundo<sup>2</sup>; Carmona, Facundo<sup>2,3</sup>; Wolfram, Elian<sup>1,4</sup> y Rivas, Raúl<sup>2</sup>**

1: UNIDEF-CEILAP (MINDEF-CONICET)

Juan Bautista de La Salle 4397 – (B1603ALO) Villa Martelli  
e-mail: anabelalusi@gmail.com; pfacundo.orte@gmail.com; ewolfram@gmail.com

2: Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA)

Paraje Arroyo Seco, Campus Universitario – (B7000) Tandil  
e-mail: facundo.carmona@rec.unicen.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científica y Técnica (CONICET)

4: Facultad Regional Buenos Aires – Universidad Tecnológica Nacional (UTN)

Medrano 951 – (C1041AAJ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**Resumen.** *Durante la primavera de los años '80, se detectaron evidencias claras del adelgazamiento de la capa de ozono sobre la Antártida. Este cambio sin precedente en la columna total de ozono incentivó una gran cantidad de investigaciones sobre la química y dinámica de la atmósfera. En el presente trabajo se estudian eventos de transporte de masas de bajo ozono hacia latitudes medias y el efecto que generan los mismos sobre la radiación solar ultravioleta (UV). Se analiza el impacto en superficie teniendo en cuenta la influencia de la nubosidad a través de la comparación del Índice Ultravioleta (IUV) calculado para diferentes condiciones. Para ello, se utilizaron mediciones de satélite (OMI, CERES), y un modelo paramétrico que se aplicó en 4 sitios de Argentina a diferentes latitudes (Río Gallegos ~51°S, Comodoro Rivadavia ~45°S, Trelew ~43°S y Buenos Aires ~34°S). Se identificaron 23 situaciones de transporte de masas de bajo ozono y se determinó un impacto potencial de las mismas sobre la radiación solar en superficie de 40%, 26%, 24% y 14% para Río Gallegos, Comodoro Rivadavia, Trelew y Buenos Aires respectivamente. Por otro lado, se determinó la importancia de la cobertura nubosa en la atenuación de los efectos sobre la radiación solar UV en superficie, disminuyendo en un 38% los valores para la mayor latitud estudiada (~51°S).*

**Palabras clave:** Ozono, IUV, OMI, CERES

## 1. INTRODUCCIÓN

El ozono ( $O_3$ ) tiene su máxima concentración en la estratosfera (15 a ~30 km) donde actúa como protector solar natural para el planeta, absorbiendo la radiación ultravioleta del Sol antes de que pueda alcanzar la superficie de la Tierra. Esta absorción se realiza a través de una serie de ciclos naturales de formación y destrucción del  $O_3$ .

Sin embargo, en la década del '80 en la Antártida se reportaron registros de niveles muy bajos de  $O_3$  con disminuciones de más de 50% durante la primavera (Farman, 1985). Este fenómeno, conocido como de 'agujero de ozono' se ha seguido registrando regularmente cada primavera sobre la Antártida hasta la actualidad, a causa de la contaminación antropogénica por diferentes compuestos que fueron emitidos a la atmósfera. Los mismos se conocen con el nombre de clorofluorocarbonos (CFC's) y sus aplicaciones son múltiples; como propulsores en aerosoles, refrigerantes, en la fabricación de recipientes desechables, etc (Monatersky, 1988).

Llevar registros del comportamiento de la capa de  $O_3$  es importante ya que su agotamiento conduce a un aumento de la radiación UV sobre la superficie debido a que es un absorbente eficaz de la misma, entre otros impactos naturales. La radiación UV es la más energética que alcanza la superficie terrestre y su intensidad puede expresarse a través del Índice Ultravioleta (IUV):

$$IUV = (40 m^2 W^{-1}) \int B(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Donde  $I(\lambda)$  es la irradiancia espectral solar expresada en ( $W m^{-2} nm^{-1}$ ) en la superficie de la Tierra,  $B(\lambda)$  es el espectro de acción de McKinlay y Diffey (McKinley, 1987) para la inducción del eritema en los seres humanos, y  $\lambda$  la longitud de onda (Madronich, 2007). Un espectro de acción define la eficacia relativa de las diferentes longitudes de onda en la generación de una respuesta biológica particular, en este caso la inducción a eritema en seres humanos. Los valores del IUV se dividen en categorías de exposición, y se recomiendan como un método para informar al público acerca de los posibles efectos perjudiciales para la salud de la exposición a la radiación UV y para alertar a la gente de la necesidad de adoptar medidas de protección (Karel Venicek, 1999) (Sivasakthivel, 2011). Por lo tanto, es de suma importancia estudiar la dinámica y química del  $O_3$  y adoptar medidas preventivas para controlar equitativamente el total de emisiones mundiales de las sustancias que lo agotan.

Por otra parte se debe tener en cuenta que la variabilidad del  $O_3$  no es el factor determinante que afecta a la radiación UV recibida en superficie. También se debe considerar el ángulo incidente de la radiación proveniente del Sol, conocido como ángulo cenital solar (sza) y la variabilidad de la cobertura de nubes. La importancia de este último se ilustra de manera clara por los resultados de una red de sensores UV eritémicos que cubren una amplia gama de latitudes en Argentina (Cede, 2002) y de análisis globales basados en datos de satélite (McKenzie, 2003).

En este estudio se utilizaron medidas de diferentes misiones satelitales. Por un lado, la Columna Total de Ozono (CTO) diaria para cada ciudad se obtuvo del Ozone Monitoring Instrument (OMI) a bordo del satélite Aura de la NASA. Por otra parte, el instrumento CERES a bordo de los satélites Terra + Aqua proporcionó información sobre el IUV con

datos diarios cada 3 h.

El trabajo está estructurado de la siguiente forma: en la sección 2 se presentan los procedimientos necesarios para determinar el transporte de masas pobres en  $O_3$  y el impacto en la radiación UV. Se realiza una descripción del sitio a estudiar, la información satelital de interés para el análisis y los criterios establecidos para determinar los eventos de bajo  $O_3$ . Además, se describe el procedimiento para la obtención del IUV en condiciones de cielo despejado y cómo determinar la influencia que tiene la nubosidad en el estudio. La sección 3 introduce los resultados, dando a conocer los eventos de transporte de bajo  $O_3$ , la relación entre el  $O_3$  y el IUV, y presentando la influencia de la nubosidad a partir de la comparación del IUV calculado para diferentes condiciones. Finalmente, la sección 4 resume la conclusión.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para determinar el transporte de  $O_3$  bajo hacia latitudes medias y el impacto en la radiación UV se analizaron bases de datos satelitales de Columna Total de Ozono (CTO) y de IUV en 4 sitios de Argentina ubicados a diferentes latitudes. Por otro lado, se determinó un criterio particular para definir un evento de transporte de bajo  $O_3$  y se calculó el IUV para condiciones de cielo despejado por medio de un modelo paramétrico. A través de los resultados obtenidos, se estimó la nubosidad y el rol que presenta en la atenuación de la radiación.

### 2.1. Descripción del sitio: latitudes medias y altas de Argentina

Se obtuvieron mediciones de la CTO en diferentes latitudes de Argentina. Los datos fueron previstos por información satelital para las ciudades de Río Gallegos ( $51^{\circ}38'S$   $69^{\circ}14'O$ ), Comodoro Rivadavia ( $45^{\circ}52'S$   $67^{\circ}30'O$ ), Trelew ( $43^{\circ}15'12''S$   $65^{\circ}18'34''O$ ) y Buenos Aires ( $34^{\circ}35'59''S$   $58^{\circ}22'55''O$ ) (ver Fig. 1). Dado que la causalidad de este estudio es la aparición del agujero de  $O_3$ , las mediciones de la CTO se adquirieron para los meses de septiembre a diciembre en un periodo de 11 años (2005-2015).

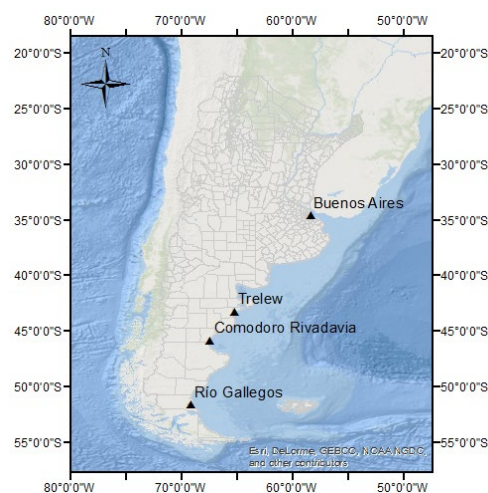


Figura 1. Sitios de estudio.



## 2.2. Mediciones satelitales

Las mediciones satelitales utilizadas en este trabajo son la CTO del Ozone Monitoring Instrument (OMI) y el IUV del Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES) (Su, 2005). El instrumento OMI a bordo del satélite Aura de la NASA, es el sucesor del Total Ozone Monitoring System (TOMS) y continúa su registro desde el año 2004 (Levelt, 2006). Este instrumento mide la radiación solar reflejada y la retrodispersada en el UV-VIS. Tiene un ancho de barrido de 2600 km que permite una cobertura global diaria con una resolución espacial de 13x24 km en nadir. Para la CTO se utilizó el producto de datos OMDOAO3 L2, el cual emplea un algoritmo que aprovecha las capacidades hiperspectrales del instrumento OMI basándose en la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial (DOAS).

Por otro lado se utilizó el instrumento CERES para la obtención del IUV, el cual se denominará de aquí en adelante como  $IUV_C$ . El mismo se encuentra a bordo de los satélites Aqua y Terra, y está compuesto por dos radiómetros de banda ancha en el VIS-IR (Loeb, 2017). En este trabajo se utilizó la versión Ed3A del producto CERES\_SYN1deg. El término -SYN (Synoptic Radiative Fluxes and Clouds) indica que la versión proporciona datos de radiación en condiciones de cielo despejado y nublado, y -1deg indica que tiene una resolución espacial de 1 grado de latitud/longitud (Smith, 2011). En el presente trabajo se utilizaron datos diarios cada tres horas.

## 2.3. Criterio de selección para los eventos de transporte de bajo ozono

Para la selección de los eventos de transporte de masas pobres en  $O_3$  hacia latitudes medias se determinaron medidas estadísticas de interés. A partir de los datos de CTO del instrumento OMI se obtuvo la climatología de  $O_3$  diaria, promediando el valor de  $O_3$  del mismo día para todos los años (ej. media de todos los primeros de enero de todos los años de la base de datos). La base de datos comprendió las mediciones obtenidas en los años 2005-2015, es decir, durante un periodo de 11 años. Luego de obtener la climatología de  $O_3$ , se computó la desviación estándar de la misma y la media móvil tomando una longitud de 30 días. Finalmente se obtuvo la desviación estándar de la media móvil y de esta manera se obtuvieron las medidas estadísticas de interés. Luego de obtener estas medidas, se estableció como criterio para definir un evento de transporte de bajo  $O_3$  observar que la CTO diaria para cada ciudad sea menor al valor medio de  $O_3$  menos una desviación estándar en un periodo máximo de 4 días consecutivos para todas las ciudades de estudio. Determinar una situación de  $O_3$  extremo bajo en la latitud mayor (Río Gallegos) da indicios del paso del agujero de  $O_3$  sobre esta ciudad o vestigios de  $O_3$  bajo como consecuencia de la formación del mismo, y observar un escenario similar en el resto de las ciudades en no más de 4 días genera una alta probabilidad de que los valores se deben a una influencia del fenómeno.

## 2.4. Índice Ultravioleta Potencial

Existen diferentes modelos de transferencia radiativa (RTM's) para estimar el IUV. Madronich (2007) utilizó el Modelo Troposférico UV-VIS (TUV) bajo condiciones de cielo despejado, libre de contaminación y albedo superficial de 5% para definir la siguiente fórmula analítica que permite inferir el índice UV en superficie para un determinado momento, en forma sencilla y sin tener que resolver la ecuación de transferencia radiativa

correspondiente:

$$IUV \sim 12,5 \mu_0^{2,42} \left( \frac{\Omega}{300} \right)^{-1,23} \quad 2$$

Donde  $\mu_0$  es el coseno  $\text{sza}$  y  $\Omega$  es la CTO (en UD). La precisión de este modelo es de 10% o menor para ángulos cenitales dentro del rango 0-60° y para CTO entre 200-400 UD. El IUV obtenido a partir de este modelo se define de aquí en adelante como  $IUV_p$  (Índice Ultravioleta Potencial), fue calculado para el mediodía solar (valor mínimo de  $\text{sza}$ ) y es el que se presentaría en condiciones de cielo despejado para cada día de estudio y para cada ciudad analizada.

## 2.5. Nubosidad

La nubosidad actúa sobre la radiación solar UV y VIS influyendo fuertemente en el balance radiativo atmosférico. El efecto de las nubes sobre las medidas instantáneas de  $\zeta UVER$  va desde pequeños aumentos hasta una reducción prácticamente total. Estupiñán et al. (1996) han medido los efectos de la cobertura total de nubes sobre UVER, y han detectado variaciones de + 30 a - 99 % en la irradiancia UV recibida en la superficie, en comparación con la que se obtendría en condiciones de cielo despejado. Estos estudios se han realizado en nuestro país, particularmente en la Patagonia Austral, arribando a resultados similares (Wolfram, 2013 y 2017). De manera indirecta, es posible estimar la atenuación que producen las nubes mediante la comparación del IUV calculado para diferentes condiciones de nubosidad. En este trabajo se realizó una comparación entre el  $IUV_p$  y el  $IUV_c$  para determinar la atenuación de la radiación, atribuyendo la discrepancia a la cobertura nubosa.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Eventos de transporte de bajo ozono

Acorde al criterio establecido, se detectaron 101 situaciones extremas de bajo  $O_3$  en Río Gallegos de las cuales 23 fueron calificadas como eventos de transporte de masas pobres en  $O_3$  hacia latitudes medias más al norte, ya que se registraron disminuciones de la CTO con respecto a los valores medios correspondientes en el resto de las ciudades en no más de 4 días consecutivos. Se destaca un evento ocurrido en el año 2005 dado que se registró el valor mínimo de CTO en toda la serie histórica de datos, resultando en 176 UD el día 8 de octubre para Río Gallegos. En la Fig. 2 se muestran las medidas estadísticas calculadas para este caso. La línea de color representa la CTO diaria para cada ciudad, la línea blanca el valor medio y la sombra gris la desviación estándar. La Fig. 3 presenta mapas para los 4 días en los que transcurre el evento (del 8 al 11 de octubre de 2005) donde se observa cómo las masas pobres en  $O_3$  (indicada por colores más oscuros de acuerdo a la escala cromática debajo de la Figura) son desplazadas debido a la dinámica y elongación del agujero de  $O_3$ , alcanzando latitudes medias.

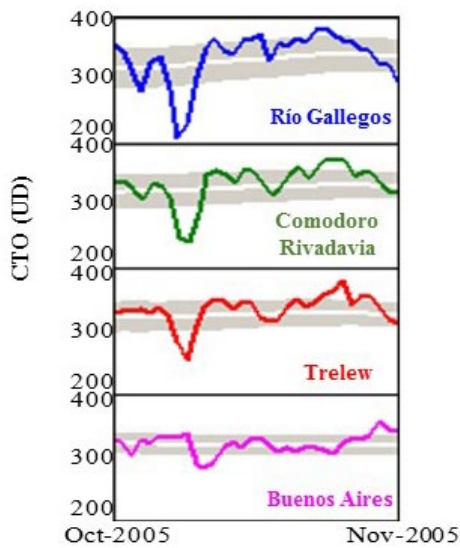


Figura 2. Medidas estadísticas para el evento de octubre de 2005

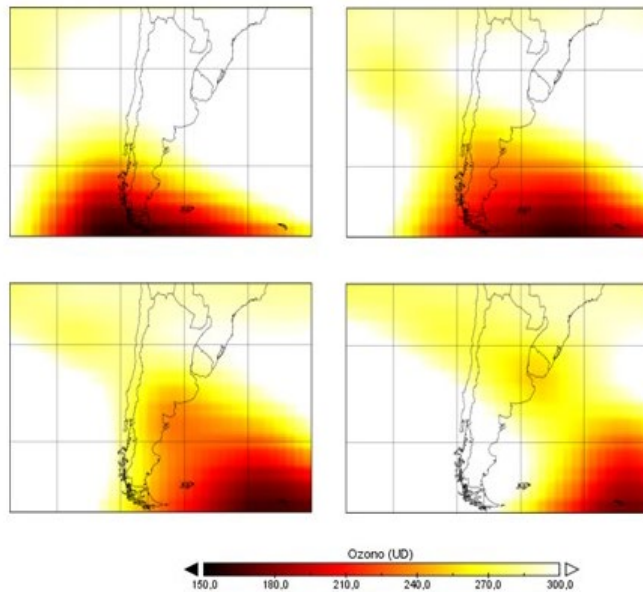


Figura 3. Mapas de transporte de O<sub>3</sub> para el evento del 8 al 11 de octubre de 2005

### 3.2. Relación entre la CTO y el IUV<sub>p</sub>

Para los 23 eventos de transporte de masas pobres en O<sub>3</sub> detectados se determinó el valor medio de la disminución en la CTO diario con respecto al valor medio. Por otra parte se calculó el valor medio del aumento del IUV<sub>p</sub> diario con respecto al valor medio. En la Tabla 1 se presenta una comparación entre estos valores para cada ciudad, y en la Fig. 4 se representa esta situación a partir de las medidas estadísticas calculadas para el evento de octubre de 2005, a modo de ejemplo de un caso particular.

Tabla 1. Media de la disminución de O<sub>3</sub> en los eventos de transporte.

CIUDAD	MEDIA DE LA DISMINUCIÓN DE CTO (%)	MEDIA DEL INCREMENTO DE IUV <sub>p</sub> (%)
RÍO GALLEGOS	24	40
COMODORO RIVADAVIA	17	26
TRELEW	16	24
BUENOS AIRES	10	14

En la Tabla 1 se observa que la disminución media de la CTO sigue el mismo orden que el incremento del IUV<sub>p</sub>. Esta afirmación también se puede observar en la Fig. 4, donde para el evento de octubre de 2005 los valores mínimos de CTO coinciden con los máximos de IUV<sub>p</sub>, es decir, siguen un comportamiento inverso (estos casos se observan entre línea punteada negra).

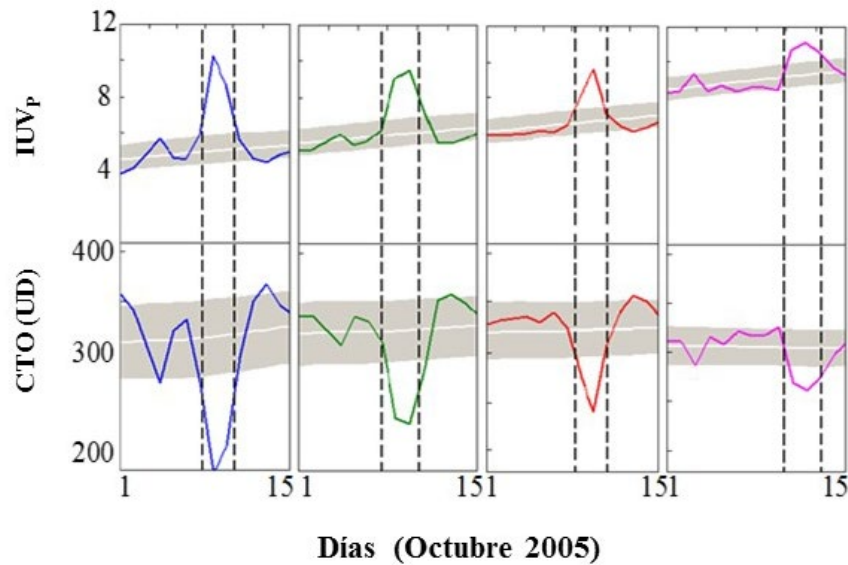


Figura 4. Comparación de medidas estadísticas para la CTO y el IUV<sub>p</sub> en el evento de octubre de 2005.

### 3.3. Influencia de la nubosidad

Para determinar la influencia de la nubosidad, se realizó una comparación del IUV<sub>c</sub> con los valores del IUV<sub>p</sub> para los 23 eventos de transporte de bajo O<sub>3</sub>. La Tabla 2 indica la diferencia porcentual relativa de los valores de IUV<sub>p</sub> e IUV<sub>c</sub> para los 23 eventos de transporte de bajo O<sub>3</sub>. Además, la Fig. 5 presenta una comparación entre ambos índices para cada ciudad detectados en el evento de octubre de 2005 con barras de error del 10% para los valores del modelo y barras de error del 5% para el satélite típicas de este tipo de mediciones.

Tabla 2. Promedio de la comparación de IUV<sub>p</sub> con IUV<sub>c</sub> para los 23 eventos de transporte.

CIUDAD	RÍO GALLEGOS	COMODORO RIVADAVIA	TRELEW	BUENOS AIRES
$\Delta$ (IUV)	3	2,3	2,5	3,3
$\Delta$ (%)	38	27	29	33

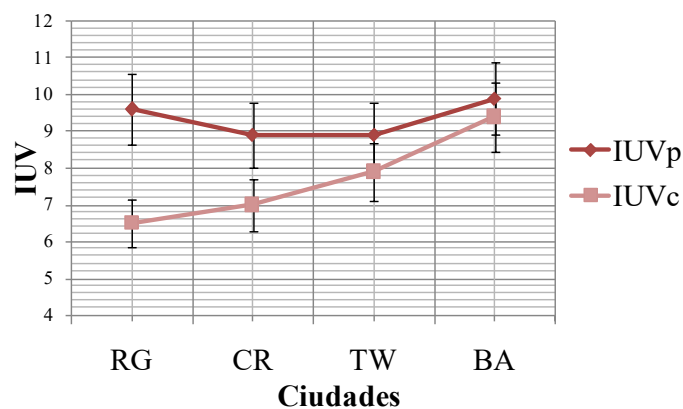


Figura 5. Comparación de IUV<sub>p</sub> – IUV<sub>c</sub> para el evento de octubre de 2005. (RG: Río Gallegos, CR: Comodoro Rivadavia, TW: Trelew, BA: Buenos Aires)

De acuerdo a la Tabla 2, los porcentajes varían indicando una atenuación de radiación UV no uniforme en las ciudades, aunque es posible indicar una mayor influencia de la cobertura nubosa en Río Gallegos y Buenos Aires para el promedio de los 23 eventos. En la Fig. 5, que muestra los valores de IUV para el evento de octubre de 2005, se observa que la cobertura nubosa determinó una atenuación de radiación fuerte en Río Gallegos y muy débil en Buenos Aires, suceso que puede ser constatado con mapas de IUV<sub>C</sub> para cada uno de los días del evento presentados en la Fig. 6, donde se indica la variación de la radiación UV con colores que van del azul al rojo, tal como indica la escala cromática debajo de la Figura.

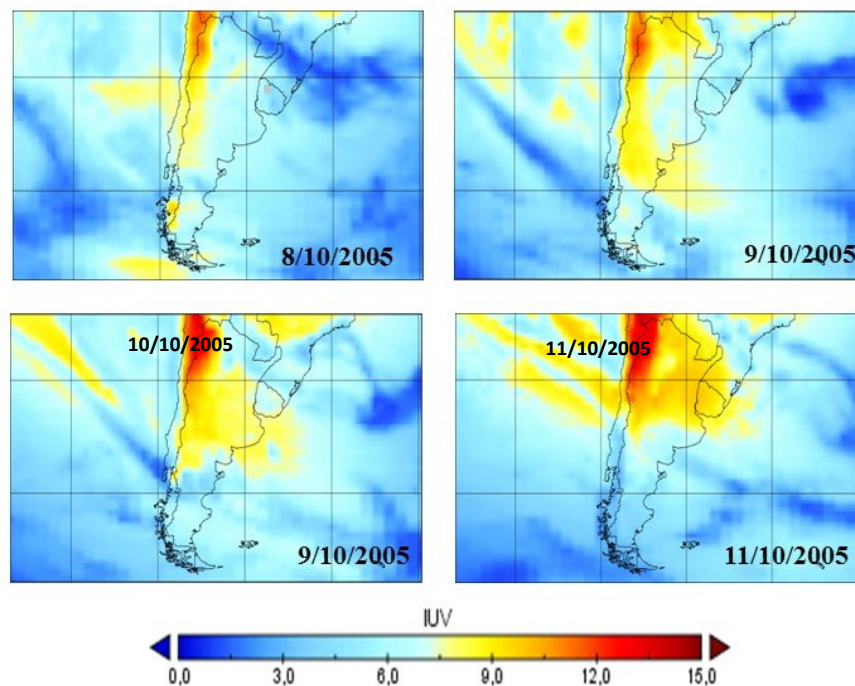


Figura 6. Mapas de IUV<sub>C</sub> para el evento de octubre de 2005.

Se puede observar, en líneas generales, que Río Gallegos y Comodoro Rivadavia presentan valores moderados de IUV<sub>C</sub> (~4), y esto en contraposición con el IUV<sub>P</sub>, indica una cobertura nubosa prominente que atenúa la radiación. En cambio, en Trelew y Buenos Aires, en dos oportunidades se presentan valores muy altos de IUV<sub>C</sub> (~9), que indican una menor cobertura nubosa y una mayor similitud en los valores presentados en la Fig. 5 para estas ciudades.

#### 4. CONCLUSIONES

- A partir de las medidas estadísticas calculadas fue posible detectar 101 situaciones de valores extremos bajos de CTO en Río Gallegos, de los cuales 23 fueron registrados en latitudes medias y se consideraron eventos de transporte de masas de bajo O<sub>3</sub> que alcanzaron Buenos Aires. El promedio de la disminución de CTO con respecto al valor medio para estos eventos fue comparado con el promedio del incremento de IUV<sub>P</sub>, resultando en un 24%, 17%, 16% y 10% de disminución promedio de CTO para Río

Gallegos, Comodoro Rivadavia, Trelew y Buenos Aires, y un aumento medio de IUVP de 40%, 26%, 24% y 14% en el mismo orden para cada ciudad. Estos resultados muestran un comportamiento inverso que afirma el papel fundamental del O<sub>3</sub> en cuanto a la atenuación de la radiación UV. Los valores de IUVP (a cielo despejado) recobran importancia en campañas de protección solar donde es útil indicar las situaciones extremas, es decir, la situación de mayor riesgo en cuanto a los valores de radiación solar que se pueden presentar en superficie.

- Los valores de IUVC fueron comparados con los de IUVP para determinar la influencia de la nubosidad en la atenuación de la radiación solar UV, evitando potenciales casos de sobreexposición UV por la presencia de nubes. Se encontró que el IUVP supera al IUVC en promedio para los 23 eventos de transporte detectados en un 38%, 27%, 29% y 33% para las ciudades de Río Gallegos, Comodoro Rivadavia, Trelew y Buenos Aires, respectivamente. Por lo tanto para este tipo de eventos, donde se presentan valores altos de IUVP a causa de masas pobres en O<sub>3</sub>, la nubosidad es de gran importancia y se debe tener en cuenta porque minimiza el impacto de la radiación UV en la superficie de la Tierra.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la JICA (Japanese International Cooperation Agency) por la financiación de parte del equipamiento utilizado en la red de monitoreo de radiación solar y al programa de colaboración bilateral Argentina-Francia que financia el proyecto ECOS-Sud A160U01, en el cual se enmarcan los estudios que se abordan en este trabajo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Cede, A. (2002). Monitoring of erythemal irradiance in the Argentina ultraviolet network. *Journal of Geophysical Research*.

Estupiñan, J.G. (1996). Effects of clouds and haze on UV-B radiation. *Journal of Geophysical Research*. 101, D11, 16807-16816.

Farman, J. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub> /NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, 315, 207-210.

KarelV. (1999). UV- Index for the Public. Brussels COST-713 Action.

Levelt, P.F (2006). The Ozone Monitoring Instrument. *IEEE. Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44, 5, 1093-1101.

Loeb, N. (2017) Web: <https://ceres.larc.nasa.gov/> (último acceso: 4 de Julio de 2017).

Madronich, S. (2007). Analytic Formula for the Clear-sky UV Index. *Photochemistry and Photobiology*, 83, 1537-1538.

McKinley, A.C. (1987). A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE Journal*, 6, 17.

Monatersky, R. (1988). Decline of the CFC Empire. *Science News* 133.

McKenzie, R. (2003). Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2, 5-15.

Sivasakthivel, T. (2011). Ozone Layer Depletion and Its Effects: A Review. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2, 1.

Smith, G. (2011). Clouds and Earth Radiant Energy System (CERES), a review: Past, present and future. *Adv. Space Res*, 48, 254-263.

Su, W. (2005). Deriving surface ultraviolet radiation from CERES surface and atmospheric radiation budget: Methodology. *J. Geophys*, 110.

Wolfram, E. (2013). Study Of Cloud Enhanced Surface UV Radiation At Atmospheric Observatory Of Southern Patagonia, Río Gallegos, Argentina. *AIP Conference Proceedings*. Melville, New York: AIP Conference Proceedings, 1531, 907-910.

Wolfram, E. (2017). Study of UV Cloud Modification Factors In Southern Patagonia. *AIP Conference Proceedings* 1810, 110012.

**CONTROL DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO AMBIENTAL RESPIRABLE EN EQUIPOS  
SECADORES DE ARROZ**

**Jorge Martínez<sup>1</sup> y Sebastián Diez<sup>2,3</sup>**

1: Facultad Regional Concordia  
Universidad Tecnológica Nacional  
Salta 277, Concordia, Entre Ríos.  
jamartinez63@gmail.com

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

3: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *El crecimiento de la producción agrícola ocurrido en las últimas décadas en nuestro país trajo aparejada la necesidad de contar con plantas industriales capaces de acopiar, clasificar, acondicionar, conservar los distintos granos obtenidos de la cosecha. Por este motivo la emisión de material particulado proveniente de los establecimientos agroindustriales ha ido creciendo en todas las provincias productoras de granos de la Argentina. Debido a las características propias del cultivo del arroz, la emisión de material particulado (PM) es de mayor magnitud a la proveniente de otros cereales. Esto es provocado por el alto grado de humedad con que el arroz llega a las plantas de procesamiento y la necesidad de secarlo como paso previo a su procesamiento. Pero para la industrialización de este grano es necesario contar con infraestructura: energía eléctrica, vías de comunicación, insumos, etc. Por ello las plantas arroceras generalmente se ubican cercanas e incluso en el ejido urbano de muchas localidades. Tal es el caso de la ciudad de San Salvador, donde existen actualmente 73 secadoras de arroz instaladas, las cuales generan altos niveles de descargas en la época del secado. Es por ello que el presente trabajo evalúa los distintos métodos y tecnologías existentes para la captación de particulado proveniente de los equipos de secado, a fin de establecer criterios para toma de decisiones a la hora de tener que instalar un dispositivo para controlar la emisión de PM. Como resultado de esta evaluación, y para los casos en que las tasas de emisión de las secadoras se encuentran próximas a los límites permisibles, se sugiere adoptar al ciclón húmedo como dispositivo de control, mientras que para los casos en que dichas tasas se encuentren cercanas al 80% de los límites máximos, se sugiere adoptar el método combinado de ciclón y cortina de agua.*

**Palabras clave:** Arroceras, material particulado, control de emisiones



## 1. INTRODUCCIÓN

El incremento de las escalas de producción del arroz en las últimas décadas, tanto por parte de productores particulares, como así también por parte de cooperativas y asociaciones de productores arroceros, ha generado la necesidad de contar con mayor cantidad de equipos de secado. Las tecnologías actuales duplican y hasta triplican el volumen de arroz secado en el mismo período de tiempo que lo hacían los antiguos equipos. Esto trae aparejado un incremento en las emisiones de material particulado (PM) a la atmósfera, no solo por la propia actividad de secado sino también por otras actividades y servicios que la abastecen (Marano y Filippi, 2015).

En el caso particular de la ciudad de San Salvador (Prov. de Entre Ríos), cuenta con mediciones realizadas en los años 2015 y 2016 por investigadores del CONICET en puntos de muestreo ubicados en sitios dentro del casco urbano de la ciudad, y donde se evidencian los impactos ambientales en el período de secado del arroz (Marino et. al., 2016). Entre los resultados no solo se evidencian altos niveles de PM, sino también la presencia de distintos compuestos que potencialmente dañan la salud derivados de la actividad agrícola (comúnmente denominados agroquímicos) adheridos al PM proveniente del secado de arroz (Mukai y Ambe, 1987). Dichos compuestos se hallan asociados a pulverizaciones de cultivos de soja que se realizan contemporáneamente a la zafra arroceras, y que se adhieren a las partículas provenientes de los equipos de secado, pudiendo magnificar los impactos sobre la población.

Lo hasta aquí expuesto pone de manifiesto la importancia de evaluar los posibles métodos y/o tecnologías para controlar la emisión de PM proveniente de los equipos de secado de arroz, y así poder establecer aquellos que ofrecen un mejor rendimiento y como también para establecer parámetros de control de emisiones. Por este motivo, el objetivo principal de este trabajo es establecer de forma comparativa las tecnologías más eficientes para el control del material particulado PM10 proveniente de los equipos de secado de arroz.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Tecnologías tradicionales de secado

Dentro de esta clasificación hay dos tipos de secadoras que tradicionalmente se encuentran en los establecimientos arroceros de nuestro país: el “tipo americano” y el “tipo europeo”. Si bien tienen en común algunas características básicas en cuanto a su esquema de funcionamiento, aquellas que las diferencian hacen que se deban adoptar distintos métodos de control del material particulado. Como características en común podemos señalar que ambos equipos poseen (Abud-Archila et al., 2000):

- un depósito superior para el grano húmedo de entrada.
- una zona intermedia donde el grano circula y se pone en contacto con aire caliente (proveniente de un horno construido a tal fin).

Por el diseño y la forma de operación, por cada ciclo, la humedad del grano va disminuyendo en forma paulatina (De Dios, 1996). En caso de que el grano ha llegado al punto de humedad deseada, se concluye el ciclo de secado y se descarga hacia un silo exterior.

Para describir las características que las diferencian, primero se debe mencionar que la mayoría de las secadoras que se fabrican en nuestro país son del tipo “americano”. En este

tipo de secadora el proceso es discontinuo (también llamadas secadoras recílicas), donde el grano entra por la parte superior y sale por la parte inferior, circulando en forma de zig-zag dentro de columnas de paredes metálicas con ranuras aletadas denominadas cascadas, las cuales permiten el intercambio de calor con el aire caliente proveniente del horno (AGRIMAQ, 2019). Ya en el depósito inferior, el grano vuelve a elevarse hacia la parte superior mediante un elevador a cangilones y así repetir el ciclo de secado (de ahí el nombre).

El aire caliente proveniente del horno ingresa por un lateral de la secadora, el cual es impulsado por una turbina ubicada en el lateral opuesto a la boca de entrada de aire caliente, logrando una ventilación forzada en sentido horizontal. La ubicación de la turbina generalmente es a una altura que varía en de 5 a 7 metros del nivel del suelo, pudiendo observarse durante su funcionamiento que el material particulado de mayor tamaño comienza a caer a unos pocos metros del punto de emisión, mientras que el PM más fino se eleva varios metros (pudiendo notarse la pluma a algunos cientos de metros).

Al llegar a la parte inferior, el grano es recolectado por medio de un cono, para luego darle una salida gradual a través de un dosificador.



**Figura 1.** Turbina de aire caliente.

Por otra parte, las secadoras del tipo “europeo”, también llamadas “de caballetes”, tienen columnas metálicas similares a las del tipo “americano”, con la diferencia de que el proceso es continuo y las columnas están cruzadas transversalmente por caballetes metálicos. De esta forma el aire caliente ingresa por la parte inferior de la secadora, circulando por las columnas en forma ascendente a contracorriente con el grano.

En este tipo de secadoras, al distribuir el grano en capas de menor espesor, permiten un mejor intercambio entre aire y grano. Además, por la forma y distribución de los caballetes, el aire caliente toma distintas distribuciones, (o "flujo mixto": flujo cruzado y flujo a contracorriente). El aire caliente proveniente del horno ingresa por la parte media-inferior y las turbinas encargadas de forzar el flujo de aire caliente se ubican en la parte superior, haciéndolo circular en forma ascendente a contracorriente con el flujo de granos (ver Figura 2). Esto hace que los

puntos de emisión se encuentren a no menos de 15 metros de altura (llegando hasta 22 metros en los modelos de mayor capacidad), provocando que la pluma del contaminante alcance mayores distancias.

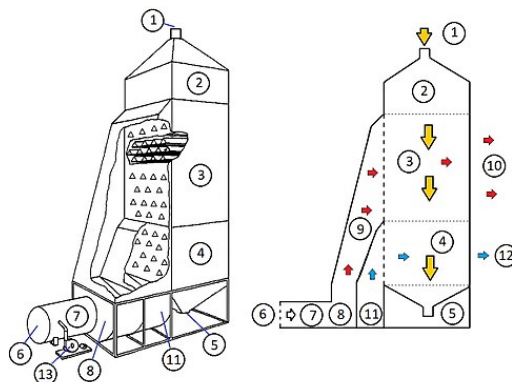


Figura 2. Esquema secadoras “tipo europeo” (Fuente: Wikipedia).

## 2.2. Tecnologías más recientes de secado

En los últimos años se han incorporado una serie de tecnologías dentro de las cuales la de mayor uso en la zona es la denominada “secado en secuencia”. En estos equipos el grano no recircula, ya que poseen módulos de secado y módulos intermedios de atemperamiento ubicados de manera intercalada. Esta configuración permite hasta 6 módulos superpuestos, lo cual implica una gran capacidad de secado por cada equipo instalado. Cada módulo de secado posee una turbina (ver Figura 3), la cual fuerza el paso del aire caliente en sentido transversal al flujo descendente del grano. El tiempo de permanencia del grano en contacto con el aire dependerá de la frecuencia de apertura y cierre de la clapeta inferior que le permitirá tener un flujo continuo, pudiendo de esta manera regular la velocidad de acuerdo al tenor de humedad que posea el grano. Por otra parte, dado que este equipo posee varios puntos de emisión de (uno por cada turbina) ubicados a distintas alturas (hasta los 20 metros), dificulta notablemente el control de las emisiones.



Figura 3. Módulo de secado en secuencia.

### **2. 3. Control de PM: ciclizado del aire de secado**

Un separador ciclónico es un equipo utilizado para separar partículas sólidas suspendidas en el aire, utilizando un vórtice para la separación (Pracha, 1996). Para ello se establece una alta velocidad del flujo dentro del contenedor cilíndrico o cónico, logrando un patrón helicoidal del flujo de aire, comenzando desde lo más alto (y más ancho) del ciclón hacia lo más bajo (y más estrecho), finalizando en un flujo central ascendente que sale por la parte superior del ciclón. La inercia de las partículas más grandes, al encontrarse con la fuerte curva ascendente en la parte inferior del ciclón, chocan contra la pared y luego caen hacia la parte más baja donde pueden ser retiradas.

El rango de eficiencia de control para los ciclones convencionales está comprendido entre el 70 y el 90% para partículas mayores a 20 $\mu$ m, entre 30 y 90% para partículas mayores a 10 $\mu$ m y de 0 a 40% para partículas desde 2.5 $\mu$ m.

Por otra parte, los ciclones de alta eficiencia están diseñados para alcanzar mayor remoción de las partículas pequeñas. La eficacia de control para este tipo de ciclones varía entre el 80 y el 99% para partículas mayores a 20 $\mu$ m, del 60 al 95% para partículas mayores a 10 $\mu$ m y de 20 al 70% para partículas desde 2.5 $\mu$ m. Los ciclones de alta eficiencia tienen mayores caídas de presión, lo cual requiere de mayores costos de energía para mover el gas sucio a través del ciclón.

Finalmente, los ciclones de alta capacidad están diseñados para remover partículas mayores a 20 $\mu$ m. Los intervalos en que varía la eficiencia de control de los ciclones de alta capacidad son del 80 al 99% para partículas con diámetros mayores a 20 $\mu$ m, del 10 al 40% para partículas mayores a 10 $\mu$ m y del 0 al 10% para partículas desde 2.5 $\mu$ m (Ubilla, 2014).

### **2. 4. Control de PM: método combinado**

En los últimos tiempos, se ha podido observar que los equipos de fabricación nacional instalados en la zona están equipados con ciclones diseñados para la captación de PM grueso (realizando un control efectivo cercano del 90% de la cáscara y el 50% del polvillo), en combinación con una cámara de expansión dotada de una cortina de agua, logrando el arrastre del material particulado fino con una eficiencia cercana al 80%. Según la información suministrada por los distintos fabricantes de estos dispositivos de control, con el uso simultáneo de los dos sistemas se logra controlar el 95% del PM que se produce (AGRIMAQ, 2016).

### **2. 5. Control de PM: ciclón húmedo**

Este método se lanzó recientemente al mercado local, existiendo sólo un fabricante de este tipo de equipos en el país. Este tipo de equipos tiene grandes dimensiones, ya que el dispositivo debe ciclonar todo el flujo de aire caliente cargado con la totalidad del PM proveniente de la secadora. En el cuerpo superior se encuentra el ciclón propiamente dicho, el cual consta de una batería de aspersores dispuestos en líneas verticales, que aspergen agua en sentido transversal al movimiento circular del aire con el material particulado, haciéndolo decantar en un depósito cilíndrico con fondo cónico ubicado en la parte inferior. Este dispositivo tiene un alto rendimiento, captando casi la totalidad del PM grueso y un 95% del PM fino.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sabido es que las soluciones a los problemas ambientales obedecen primordialmente a una correcta planificación. Sin embargo, y dado que esta temática excede el presente trabajo, aquí solo han sido consideradas aquellas alternativas que atañen a plantas ya en funcionamiento ubicadas en cercanías a zonas urbanas. El presente trabajo tiene por objetivo principal aportar elementos de juicio que faciliten la toma de decisiones en la adquisición e instalación de equipos de control de material particulado. Es entonces importante remarcar que la realización de análisis previos, que caractericen las secadoras ya instaladas en cada sitio, se hace imprescindible para una correcta selección de los métodos y técnicas apropiados.

Una vez hecha la caracterización de los sistemas de secado y en función de las opciones tecnológicas antes descritos, se sugiere lo siguiente:

- Para los casos en que las tasas de emisión de la secadora se encuentren muy próximas a los límites máximos permisibles, se sugiere adoptar dispositivos de control del tipo ciclón húmedo.
- Para los casos que dichas tasas se encuentren cercanas al 80% de los límites máximos permisibles, se sugiere adoptar el método combinado de ciclón y cortina de agua.
- El método correspondiente al ciclón seco sólo debería ser considerado como un equipamiento destinado a captar PM grueso, pero no como método de control de PM10.
- En caso en que el horno del equipo de secado funcione con leña, y cuyo método de control no consiga cumplimentar los límites permisibles, una opción a ser considerada es someter a ciclonado seco el aire previo al ingreso a la secadora. Esto tiene por fin captar parte de las cenizas que por su tamaño puedan atravesar las mallas filtrantes instaladas en el ducto, evitando de esta manera el ingreso a la secadora, donde se está tratando el grano.

### 4. CONCLUSIONES

En base al análisis efectuado se concluye que:

- cuando las tasas de emisión de la secadora se encuentren próximas a los límites permisibles se sugiere adoptar ciclonado húmedo.
- cuando las tasas de emisión se encuentren cerca del al 80% de los límites permisibles, se sugiere adoptar el método combinado.
- cuando el equipo de secado funcione a leña se sugiere pasar por un ciclonado seco sobre el aire proveniente del horno y previo al ingreso a la secadora.

### 5. BIBLIOGRAFÍA

Abud-Archila, M., Courtois, F., Bonazzi, C., & Bimbenet, J. J. (2000). Processing quality of rough rice during drying – modelling of head rice yield versus moisture gradients and kernel temperature. *Journal of Food Engineering*, 45(3), 161-169.

De Dios C. A. 2011. Secado de granos y secadoras. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Oficina regional para América Latina y el Caribe. Santiago, Chile 1996.

AGRIMAQ. Fábrica de secadoras de granos y plantas de silos. Web: <http://agrimaq.com.ar/>.

JMG SA. (s. f.). Web: <http://www.jmg.com.ar/>.

Marano, R. P., & Filippi, R. A. (2015). Web: Water Footprint in paddy rice systems. Its determination in the provinces of Santa Fe and Entre Ríos, Argentina. *Ecological Indicators*, 56, 229-236.

Marino, D. et al, (2016). Informe socio-sanitario en San Salvador, p. 2-14.

Mukai, H., & Ambe, Y. (1987). Detection of monomethylarsenic compounds originating from pesticide in airborne particulate matter sampled in an agricultural area in Japan. *Atmospheric Environment* (1967), 21(1), 185-189.

Plegados Esperanza S.A. Web: <http://www.plegadosesperanza.com/>.

Pracha, B. (1996). Development of a cyclone rice dryer. Tesis Doctoral. School of engineering, Kasetsart University, Tailandia.

Secadora de granos. (2018).

Web: [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Secadora\\_de\\_granos&oldid=106154329](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Secadora_de_granos&oldid=106154329).

Secadoras Mega. Web: <https://secadorasmega.com.ar/es/>.

Ubilla T. (2014). Ingeniería en ventilación y filtración de aire. BND: Archivo de referencias críticas. Web: <http://www.bibliotecanacionaldigital.gob.cl/bnd/628/w3-article-244194.html>.

**TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NOX) EN PLANTA DE ENERGÍA  
TÉRMICA CON HORNOS DE PARRILLA INCLINADA MÓVIL**

**Ancarola, Emiliano<sup>1</sup> y Diez Sebastián<sup>2,3</sup>**

1: Facultad Regional Concordia  
Universidad Tecnológica Nacional  
Salta 277, Concordia, Entre Ríos.  
emilianoancarola@hotmail.com

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

3: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más severos a nivel mundial. Independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico, está presente en todas las sociedades y tiene particular incidencia sobre la salud del hombre. Los óxidos de nitrógeno (NOx) no son los únicos causantes de la contaminación atmosférica, pero sí uno de los principales, ya que contribuyen a la disrupción climática, a la lluvia ácida y a la formación del conocido smog fotoquímico. La principal fuente de estos gases son la quema de combustibles fósiles y biomasa, la fabricación de ácido nítrico y ácido sulfúrico, así como en diversos procesos industriales. Las técnicas para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno en instalaciones de combustión se dividen en primarias y secundarias. Las medidas primarias, han sido desarrolladas para controlar la formación de NOx en el quemador, mientras que las secundarias emplean sistemas para el tratamiento de los humos de combustión. El presente trabajo explora las distintas metodologías para la reducción de NOx, para luego poder recomendar técnicas que sean aplicables a plantas térmicas de biomasa con hornos de parrilla inclinada móvil. Como resultado de este análisis preliminar se encontró que la técnica de reducción selectiva no catalítica (RSNC) podría ser la adecuada, teniendo en cuenta que los costos de capital y de operación están entre los más bajos en comparación con otros métodos de reducción, siendo además que la instalación del sistema es relativamente simple y requiere poco tiempo de parada de planta. Por este motivo la RSNC es, entre los sistemas analizados, la técnica de reducción recomendada para los hornos de parrilla inclinada móvil.*

**Palabras clave:** NOx, Plantas térmicas, RSNC.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es una consecuencia no intencional, pero directa de la actividad económica, generada por el transporte, la producción de energía, la calefacción y la producción industrial. Si bien la industria asume una parte de los costos de la contaminación del aire, la mayor parte es asumida por la sociedad a través de los impactos directos e indirectos en la salud humana (Kelly & Fussell, 2015).

De acuerdo con una evaluación de la carga de morbilidad realizada por la OMS, las muertes por enfermedades que pueden atribuirse a la contaminación del aire al año 2016 son aproximadamente 8,2 millones (Prüss-Ustün et al., 2016). El 94% de estas muertes se deben a enfermedades no transmisibles, sobre todo a enfermedades cardiovasculares, accidentes cerebrovasculares, la neumopatía obstructiva crónica y el cáncer de pulmón.

Los óxidos de nitrógeno (NOx) no son los únicos causantes de la contaminación atmosférica, pero sí son unos de los principales contaminantes que contribuye con la formación de la lluvia ácida, a la formación de smog y al cambio climático (Seinfeld & Pandis, 2016).

Los NOx, son una familia de 7 compuestos, de los cuales el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) son las formas más frecuentes de NOx en la atmósfera generada por actividades antropogénicas (EPA, 1999). El NO se propaga a todas las partes del sistema respiratorio debido a su baja solubilidad en agua, mientras que el NO<sub>2</sub> se difunde a través de las células alveolares y los vasos capilares adyacentes e interrumpen su función en los pulmones (Boningari & Smirniotis, 2016). Por otra parte, el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), es después del NO y NO<sub>2</sub> los NOx más abundantes en la atmósfera y su origen es principalmente biogénico. A diferencia de los anteriores no impacta directamente sobre la salud, pero sí de forma indirecta a través del cambio climático. El potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) de cada molécula de N<sub>2</sub>O es 300 veces mayor que el del dióxido de carbono (Boningari & Smirniotis, 2016).

Niveles bajos de NOx en el aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y posiblemente causar tos y sensación de ahogo, cansancio, náuseas y puede producir acumulación de líquidos en los pulmones luego de 1 ó 2 días de exposición. Respirar altos niveles de NOx puede producir quemaduras, espasmos y dilatación de los tejidos de la garganta y las vías respiratorias superiores, y acumulación de líquidos en los pulmones y la muerte (ATSDR, 2002.). Dado que en conjunto los NOx representan una amenaza a la salud es que se hace necesario tomar medidas que tiendan a controlar las emisiones de estos gases.

La forma más efectiva de reducir la contaminación del aire es controlar las emisiones en la fuente a través de una serie de medidas ingenieriles (primarias y secundarias) que reduzcan la magnitud de emisiones a la atmósfera.

En el presente trabajo se exploran distintas técnicas para la reducción de NOx destinados a una actividad particular: la generación de emisiones por parte de plantas térmicas que queman biomasa en hornos de parrilla inclinada móvil. La hipótesis de trabajo es que la falta de controles en las fuentes emisoras de este tipo de plantas genera cantidades de NOx que pueden ser minimizadas empleando técnicas ingenieriles adecuadas. Por este motivo, el análisis cualitativo aquí presentado tiene como objetivo recomendar técnicas de reducción de emisiones de NOx para plantas de energía con hornos de parrilla inclinada móvil, tomando



como caso de estudio una fábrica de procesamiento de madera para la construcción de tableros, ubicada en la Provincia Entre Ríos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo se basa en una búsqueda bibliográfica de las distintas metodologías para la reducción de los NO<sub>x</sub>, para luego poder recomendar técnicas que sean aplicables al caso de estudio, es decir a plantas térmicas de biomasa con hornos de parrilla inclinada móvil. Por este motivo primeramente se realizará una descripción general de la planta bajo análisis, para luego analizar las alternativas de tratamientos de NO<sub>x</sub>.

### 2.1. Descripción de la planta

El sistema real utiliza los residuos de madera como el principal combustible, tales como, cortezas de pino, rechazos de chip, restos de los procesos de cortado, repicado y desechos de fibra y polvo. Esta energía es transferida en forma de vapor el cual es utilizado para “ablandar” la madera y producir la fibra. Por otra parte, los gases y humos calientes se utilizan para secar este producto e incorporar calor al sistema de aceite térmico, el que luego es empleado en el prensado en caliente de la fibra para la producción de los tableros. Como se puede ver en la Figura 1, la planta consiste en:

- Silos dosificadores de material residual
- Horno de incineración (tipo parrilla)
- Sistema de recolección de escorias y cenizas
- Sistema de postcombustión de las cenizas volantes
- Caldera de vapor
- Sistema de aire de combustión, incluyendo los ventiladores y el precalentador de aire
- Chimenea y depuradores de gases

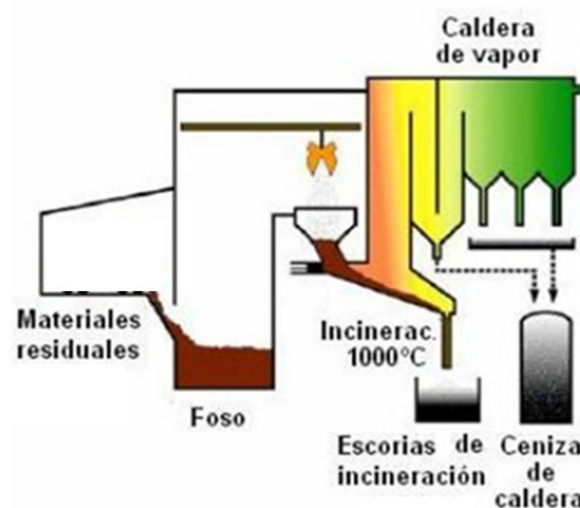


Figura 1. Esquema de la Planta Térmica del caso de estudio

En los hornos de parrilla inclinada móvil, el carbón o biomasa se mueve a medida que se quema. Las sustancias volátiles son liberadas en distintas zonas a medida que el residuo de la

combustión se mueve hasta caer en el cenicero. El combustible sólido es quemado dentro de la parte inferior de la cámara de combustión, la cual contiene una parrilla inclinada móvil distribuida en tres zonas de procesos: una primera zona de pre-secado, donde la carga ingresa por gravedad, la parte central donde se realiza la pirolisis y gasificación y la última donde suceden las reacciones de combustión. Los volátiles combustionan en la parte superior de la cámara, mientras que el carbón vegetal se quema eficientemente en la última zona de quemado. El gas caliente generado durante la combustión, pasa a través de unos multiciclones para evitar el transporte de partículas finas. La temperatura interna del horno se mantiene apenas debajo de los 1000 °C (900-985°C) por medio de la recirculación inducida con un ventilador que recicla parte del aire de enfriamiento que se origina en el calentamiento del aceite térmico. El sistema de aceite térmico emplea un intercambiador de calor para generar vapor a partir de agua pre-tratada. La calidad del agua de alimentación es fundamental para minimizar la acumulación de minerales (sílice, hierro, calcio) en el generador de vapor. La producción de gases calientes, está completamente automatizada al igual que el sistema de aceite térmico. La quema del combustible sólido opera de acuerdo a una señal de demanda (requerimiento) del secador.

## **2.2. Formación de NOx**

Dada las características de éste tipo de plantas, es la generación de energía térmica la principal fuente de emisión de NOx (*Srivastava et al., 2005*). Los NOx se forman mediante reacciones en fase gaseosa a través de la oxidación del nitrógeno (N<sub>2</sub>) mediante tres vías (*EPA, 1999*).

- NOx generados por las altas temperaturas de combustión, también llamados “NOx térmicos”
- NOx debidos al nitrógeno contenido en los combustibles, denominados “NOx combustibles”
- NOx formados a partir del nitrógeno molecular del aire en condiciones ricas en combustible, denominados “NOx inmediatos”

Los NOx térmicos aumenta exponencialmente con la temperatura, generando cantidades considerables con temperaturas cercanas a los 1500°C. En cambio, cuando las temperaturas de combustión son menores a 1000°C, las emisiones se reducen significativamente.

En el caso de los NOx combustibles, predomina cuando se emplea carbón, petróleos brutos o como en el caso de análisis en los residuos de madera. Esto se debe a que hay mayor cantidad de nitrógeno formando parte de las moléculas de combustibles de este tipo.

La formación del NOx inmediatos se produce en el frente de llama, por reacción de N<sub>2</sub> con hidrocarburos crackeados en el frente de la llama (temperaturas y concentraciones de oxígeno atómico altas) (*Prieto, 2010*).

## **2.3. Técnicas de reducción de NOx para hornos de parrilla inclinada móvil**

Las técnicas de reducción de NOx se dividen en dos categorías generales (*Srivastava et al., 2005*):

- técnicas de control primarias, utilizadas para minimizar los NOx producidos en la combustión a través del control de las temperaturas y el tiempo de residencia.
- técnicas de control secundarias, utilizadas para reducir los NOx en los gases de salida de la combustión.

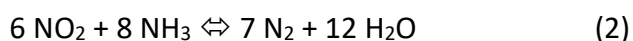
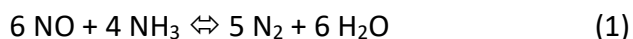
Las técnicas primarias se basan en el control de los parámetros de operación (por ej. flujo y temperatura del aire de entrada) o sobre el diseño de los sistemas de combustión de las instalaciones (por ej. etapas, quemadores, etc.), de tal manera de reducir la formación de los NO<sub>x</sub>, o propiciar su transformación en el horno antes de ser emitidos (Prieto, 2010). Por otra parte, las técnicas secundarias se basan generalmente en la reducción química de los NO<sub>x</sub> en los gases de combustión, algunas utilizan sistemas catalíticos para transformar los NO<sub>x</sub> en nitrógeno y oxígeno molecular (Srivastava et al., 2005). La selección dependerá del tipo de sistema de combustión, del tipo de horno y del tipo de combustible utilizado (EPA, 1999). Las técnicas que se aplican con mayor frecuencia para hornos de parrilla inclinada móvil son (Prieto, 2010):

- reducción de la temperatura máxima,
- uso de sorbentes
- reducción química de los NO<sub>x</sub>

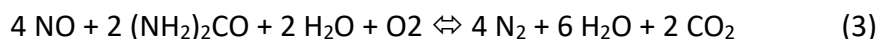
La reducción de la temperatura máxima es una técnica primaria que emplea medidas básicas para evitar la formación de NO<sub>x</sub> térmico, trabajando no solo en el control de las temperaturas máximas, sino también en los tiempos de residencia y en las concentraciones de oxígeno atómico en las zonas de alta temperatura (Prieto, 2010).

La sorción (tanto adsorción como absorción), son técnicas secundarias de control de NO<sub>x</sub> mediante el tratamiento de los gases de la chimenea por la inyección de sorbentes. Mientras que la técnica de absorción utiliza agua, soluciones alcalinas o ácido sulfúrico para absorber los NO<sub>x</sub> de la corriente gaseosa, en la técnica de adsorción, se emplea carbón activado. Otros materiales como el óxido de manganeso y los óxidos férricos también han sido probados como adsorbentes, así como la alúmina impregnada con carbonato de sodio en un lecho fluidizado. En ambas técnicas, y debido a los grandes volúmenes de gas a tratar, la disposición de los residuos generados presenta una importante desventaja (Wark & Warner, 2004).

Dentro de la reducción química de NO<sub>x</sub> hay dos alternativas: la Reducción Catalítica Selectiva (RCS) y la Reducción Selectiva No Catalítica (RSNC). El proceso RCS es un proceso catalítico basado en la reducción de los NO<sub>x</sub> empleando un agente reductor (amoníaco o urea). Los sistemas catalíticos típicamente empleados en la RCS son óxidos de metales (principalmente TiO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), zeolitas, óxidos de hierro, carbón activado, etc. El agente reductor es inyectado en la corriente de humos previo al contacto con el catalizador y cuando alcanza la superficie del mismo se realiza la conversión de los NO<sub>x</sub> a temperaturas comprendidas entre 320-420 °C. Las reacciones producidas empleando amoníaco como agente reductor son:

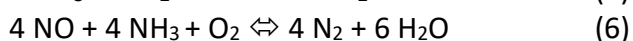
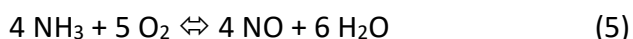


Empleando urea, las reacciones principales son:



Entre las ventajas más importantes de la RCS se puede mencionar que la emisión de NOx puede reducirse hasta en un 90% y que la conversión de NOx no genera residuos secundarios. Sin embargo, los costos de inversión, mantenimiento y operación pueden ser de una magnitud considerable (Srivastava et al., 2005).

El proceso RCNS opera sin catalizador, pero a temperaturas mucho más severas, de entre 850-1100 °C, dependiendo fundamentalmente del agente reductor usado (amoníaco o urea) (Prieto, 2010). Cuando se emplea amoníaco como agente reductor, las reacciones más importantes son:



El RCNS tiene una instalación más sencilla que la RCS y no requiere de mucho espacio, aunque la inyección del agente reductor puede ser más complejo y requiere varios puntos de inyección. La eficiencia de este sistema es menor, por lo que se suele recomendar su uso en instalaciones con bajas emisión de NOx o cuando ya se cuenta con medidas primarias de reducción. Por otra parte, puede que no sea una técnica apropiada para procesos con carga variable o que empleen múltiples combustibles (Prieto, 2010).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de los hornos de parrilla móvil, la emisión de NOx es presumiblemente, menor que en otros sistemas, ya que la temperatura de combustión es relativamente baja y la combustión es progresiva (a medida que el combustible avanza por la parrilla). El horno descrito trabaja por debajo de los 1000°C (900-985°C), por lo que la formación de NOx dependerá por sobre todo del contenido de nitrógeno en el combustible (NOx combustible). Por este motivo, no es recomendable aplicar la técnica de reducción de temperatura máxima al sistema de combustión en estudio.

En cuanto a la técnica de sorción, si bien es viable la aplicación al horno de parrilla inclinada móvil, tiene costos asociados al manejo del sorbente debido a la infraestructura y el espacio físico necesario para el almacenamiento del mismo (EPA, 1999). Dada las condiciones edilicias de la planta industrial considerada como caso de estudio se considera que ésta técnica no es la mejor elección.

Si se considera la implementación de RCS, también presenta dificultades de importancia, ya que no solamente se debe instalar un catalizador de gran dimensión (en un lugar con poco espacio físico), sino que también es necesario que aguas arriba del catalizador se logren temperaturas de entre 320-420°C para inyectar el agente reductor, lo que implicaría grandes modificaciones al sistema actualmente en funcionamiento, por lo tanto, la implementación de ésta técnica es descartada.

La técnica de RSNC, además de que los costos de capital y de operación están entre los más bajos entre los métodos de reducción de NOx, la instalación del sistema es relativamente simple y requiere poco tiempo de parada de planta (Schnelle & Brown, 2002). Esto sumado a que es factible operar este sistema en el rango de temperaturas del horno bajo análisis, ya que es posible la instalación del sistema de inyección en la zona superior de la cámara de

combustión, es que, de las alternativas analizadas, representa la técnica de reducción de NO<sub>x</sub> de mayor aptitud.

#### 4. CONCLUSIONES

En base al análisis efectuado se concluye:

- El horno trabaja a temperaturas relativamente bajas, por lo que no es recomendable la técnica de reducción de temperatura máxima.
- La técnica de sorción es costosa y dadas las condiciones edilicias del caso de estudio se considera que no es la mejor elección.
- La implementación de RCS es descartada por las dificultades que implican hacer modificaciones al sistema actualmente en funcionamiento.
- De las alternativas analizadas, la RCNS representa la técnica de reducción de NO<sub>x</sub> de mayor aptitud, ya que es un sistema relativamente simple y los costos de capital y de operación son bajos.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) (2002). Óxidos de nitrógeno (Nitrogen Oxides) | ToxFAQ. Recuperado 1 de mayo de 2019, de:  
[https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts175.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.html)

Boningari, T., Smirniotis, P. G. (2016). Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 133-141.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004>

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (1999). Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Why and How They are Controlled. Office of Air Quality EPA 456/F-99-006R, Research Triangle Park, NC 27711.

Kelly, F. J., Fussell, J. C. (2015). Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(4), 631-649.  
<https://doi.org/10.1007/s10653-015-9720-1>

Prieto, I. (2010). Recuperado 1 de mayo de 2019, de:  
[http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/1015/mod\\_resource/content/1/1C\\_C12757\\_0910/04\\_GT17\\_Reducccion\\_de\\_NOX\\_en\\_humos.pdf](http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/1015/mod_resource/content/1/1C_C12757_0910/04_GT17_Reducccion_de_NOX_en_humos.pdf)

Prüss-Ustün, A., Wolf, J., Corvalán, C., Neville, T., Bos, R., Neira, M. (2016). Diseases due to unhealthy environments: an updated estimate of the global burden of disease attributable to environmental determinants of health. *Journal of Public Health*. <https://doi.org/10.1093/pubmed/fdw085>

Schnelle, K. B., Brown, C. A. (2002). *Air pollution control technology handbook*. Boca Raton: CRC Press.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, Sons.

Srivastava, R. K., Neuffer, W., Grano, D., Khan, S., Staudt, J. E., Jozewicz, W. (2005). Controlling NO<sub>x</sub> emission from industrial sources. *Environmental Progress*, 24(2), 181-197.  
<https://doi.org/10.1002/ep.10063>

Wark, K., Warner C. (2004). *Contaminación del aire, origen y control*. Limusa, Noriega Editores.

## **Segunda Parte**

### **Artículos completos del V Congreso PRODECA**

**Monitoreo de calidad del agua.**

**Métodos e instrumentación.**

**ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS**

**Vallejos, Daniela<sup>1</sup>; Schlotthauer, Jonatan<sup>2</sup>; Sigrist, Mirna<sup>2</sup>**

1: Cátedra Química Analítica Instrumental  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2829  
e-mail: vallejos.dani.s@gmail.com

2: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos PRINARC  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2654  
e-mail: jonatanschlo@gmail.com  
e-mail: msigrist@fiq.unl.edu.ar

**Resumen.** *Las especies inorgánicas de arsénico en muestras de agua subterránea se separaron mediante cromatografía líquida (HPLC) con una columna de intercambio aniónico fuerte (Hamilton PRP-X100) y se detectaron utilizando un sistema de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HGAFS) (Rayleigh AF-640A). Una solución tampón de  $K_2HPO_4 / KH_2PO_4$  30 mM a pH 6 se usó como fase móvil. Un caudal de muestra de 1,2 ml min<sup>-1</sup> permitió la separación de arsenito [As (III)] y arsenato [As (V)] en un tiempo de cromatográfico de 11 minutos. Se utilizó un diseño compuesto central para optimizar los parámetros del sistema HGAFS. Se seleccionaron las concentraciones y velocidades de flujo óptimas de la solución de HCl [12,5% (v/v), 2,3 ml min<sup>-1</sup>] y la solución de borohidruro de sodio [NaBH<sub>4</sub>, 1,4% (m/v), 5,1 ml min<sup>-1</sup>] para lograr la máxima sensibilidad para ambas especies. Se usó ácido monometilarsónico [MMA (V)] como un estándar interno. Se agregó MMA (V) a las soluciones estándar y muestras a un nivel de concentración de 75 µg L<sup>-1</sup>. El uso de estándar interno permitió la corrección de la deriva instrumental, lo que resultó en una mejora significativa de la precisión del método. Se logró una excelente resolución entre los picos cromatográficos con límites de detección inferiores a 10 µg L<sup>-1</sup> para cada especie, los que resultaron compatibles con la normativa vigente según el Código Alimentario Argentino para As en agua de bebida. La metodología analítica se validó y se aplicó a muestras de agua subterránea de la provincia de Santa Fe, Argentina. Las muestras analizadas mostraron una presencia exclusiva de la especie As (V) a niveles de concentración de 604 µg L<sup>-1</sup>, 687 µg L<sup>-1</sup> y 511 µg L<sup>-1</sup>. La determinación del contenido de As total fue realizada en todas las experiencias a los fines de verificar el balance de masas.*

**Palabras clave:** Especiación Arsénico, Agua, HPLC-HGAFS, Validación.



## 1. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera, formando compuestos inorgánicos y orgánicos en sus cuatro estados de oxidación (–III, 0, III, V). Su abundancia en la corteza terrestre se estima en el orden de  $10^{-4}$  %. Tanto fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas) como una importante contribución por parte de actividades antropogénicas (minería, fundición de metales, pesticidas, conservantes de la madera, etc.) originan su presencia en el ambiente Litter et al., (2009). Los elevados niveles de As en aguas subterráneas, ocurrientes en forma natural en muchas regiones del mundo, están relacionados con su liberación desde las formaciones sólidas de los acuíferos mediante procesos principalmente reductivos Smedley y Kinniburgh, (2002) Mandal y Suzuki, (2002).

La especiación o distribución del As en aguas, especialmente aguas destinadas a consumo, es de sumo interés debido a las distintas toxicidades que poseen sus especies o formas químicas. De acuerdo a lo establecido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la definición de especies químicas está basada en los diferentes niveles de estructuras atómicas y moleculares de un elemento. En el caso del As, el estado de oxidación y la formación de compuestos inorgánicos u orgánicos tienen una importancia fundamental en su biodisponibilidad y toxicidad. Las especies inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas y, a su vez, las formas inorgánicas de As (III) más tóxicas que las formas de As (V) Litter et al., (2009). Las especies de As orgánicas poseen una toxicidad moderada y suelen aparecer en el agua en concentraciones menores que las inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación producidas por actividad microbiana. Ejemplos de éstas son el monometilarsonato [MMA (V)] y el dimetilarseniato [DMA (V)]. Estos compuestos son precursores de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas, como los arsenolípidos y arsenoazúcares, formados como productos metabólicos de biotransformación en seres vivos.

En aguas subterráneas, el As se encuentra generalmente como especies inorgánicas disueltas formando oxoaniones en los estados de oxidación As (V) y As (III). El As (V) puede encontrarse como  $H_3AsO_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$  con valores de  $pK_{a1}$  2,3;  $pK_{a2}$  6,8 y  $pK_{a3}$  11,6) dependiendo del pH y de las condiciones redox (potencial redox Eh) del entorno, mientras que el As (III) se presenta como  $H_3AsO_3$  y sus productos de disociación ( $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$  con valores de  $pK_{a1}$  9,2 y  $pK_{a2}$  12,7). En términos generales, bajo condiciones aeróbicas, el As (V) predomina sobre el As (III) Smedley y Kinniburgh, (2002).

La profundización del conocimiento epidemiológico asociado a las especies de As, sumado al avance de las técnicas analíticas, se ha visto reflejado en las reducciones aplicadas de manera sucesiva a los niveles recomendados o permitidos del contaminante. En agua de bebida, el nivel de contaminante máximo (MCL) establecido por el Código Alimentario Argentino CAA, (2007) es de  $10 \mu g L^{-1}$ . Esta concentración fue recomendada como valor guía provisional por la Organización Mundial de la Salud OMS, (1993) luego de que los compuestos de arsénico inorgánico fueran clasificados por la IARC (Agencia Internacional para Investigación del Cáncer) en el grupo I, correspondiente a compuestos con evidencias suficientemente comprobadas de carcinogenicidad para humanos. El CAA contempla la posibilidad de admitir

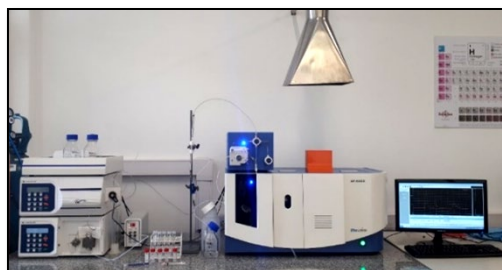
valores distintos si la composición característica del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de remoción lo hicieran necesario. En cuanto a la legislación de la provincia de Santa Fe, donde es conocida la problemática de contaminación arsenical de sus aguas subterráneas, la Ley Provincial N°11.220 del Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS) establece un valor límite obligatorio de  $50 \mu\text{g As L}^{-1}$  y un valor límite recomendado de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  ENRESS, (2016). Estos valores serán revisados (tal como es actualmente establecido en el CAA) cuando se cuente con los resultados del estudio “Hidroarsenicismo y saneamiento básico en la República Argentina - Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias de cobertura y calidad de aguas”, llevado a cabo en el período 2012-2017.

El desarrollo del análisis de especiación elemental está supeditado a la existencia de técnicas analíticas de alta sensibilidad y a la aparición de materiales de referencia certificados y/o ensayos interlaboratorios. Entre las estrategias más usadas se pueden describir aquellas que combinan técnicas separativas como cromatografía líquida de alta performance (HPLC) acopladas a detectores de alta sensibilidad, tales como espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), ambas generalmente acopladas a generación de hidruros (HG), espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo acoplado (ICPOES) y espectrometría de masa con plasma inductivo acoplado (ICPMS), las que han dado origen a las conocidas como técnicas acopladas o híbridadas. HPLC-HGAFS representa una alternativa adecuada considerando una situación de compromiso entre sensibilidad y costos en comparación con AAS e ICPMS.

Por lo tanto, con el propósito de profundizar en la caracterización de las aguas arsenicales de nuestra región, en el presente trabajo se focaliza en el desarrollo, optimización y validación de una metodología para el análisis de especiación de As utilizando un sistema HPLC-HGAFS y su aplicación a muestras de aguas subterráneas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La instrumentación empleada para la determinación de las especies de arsénico inorgánico consistió en un sistema de HPLC, marca BFRL modelo SY-8100, acoplado a un equipo de AFS con generación de hidruros (HGAFS), marca Rayleigh modelo AF-640. Este último se operó a través de una PC provista con el software Pro Hyphen 2.3, marca Rayleigh, que permite el control de las distintas variables relacionadas con la generación de hidruros y parámetros de detección (Figura 1).

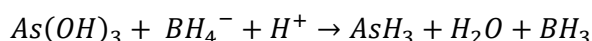
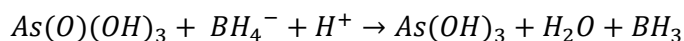


**Figura 1.** Equipamiento HPLC-HGAFS utilizado

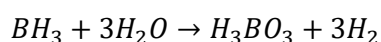
La separación de las especies por HPLC se llevó a cabo a través de una columna de intercambio aniónico fuerte, Hamilton PRP-X100, con las siguientes especificaciones: material de relleno: PS-DVB/trimetilamonio (poliestireno-divinilbenceno/trimetilamonio), dimensiones 4,1 x 250 mm, tamaño de partícula 10  $\mu\text{m}$ . El grupo funcional que interacciona con las especies es un compuesto de amonio cuaternario cargado positivamente (trimetilamonio). Se utilizó como fase móvil una solución acuosa de sales de fosfato ( $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), que regula el pH en un valor de 6,0 (solución buffer). Al pH de trabajo de la fase móvil, el As (III) se encuentra completamente en la forma neutra  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , mientras que el As (V) está disociado formando aniones, mayoritariamente  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y en menor proporción como  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Por lo tanto, la especie As (III) atraviesa la columna sin ser retenida, debido a que no posee cargas para establecer una interacción electrostática con los grupos funcionales de amonio cuaternario. Por el contrario, la especie As (V) es retenida debido a su forma aniónica, eluyendo a mayor tiempo de retención. La corrida cromatográfica se realizó operando en modo isocrático. El volumen de muestra inyectado vía un loop manual fue de 200  $\mu\text{L}$ .

A la salida de la columna cromatográfica la muestra es conducida mediante una tubería al sistema de generación de hidruros. HG se produce mediante una reacción que tiene lugar al mezclar la muestra con una solución reductora (solución de borohidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$ ) en medio ácido (ácido clorhídrico  $\text{HCl}$ ). El uso de HG en la determinación de las especies arsenicales no sólo contribuye a una notable mejora en la sensibilidad y a la reducción de interferencias al separarlas de la muestra, sino que, al introducirse la muestra en el atomizador como una especie gaseosa, se maximiza la eficiencia de esta etapa del proceso con el consecuente incremento en la señal obtenida.

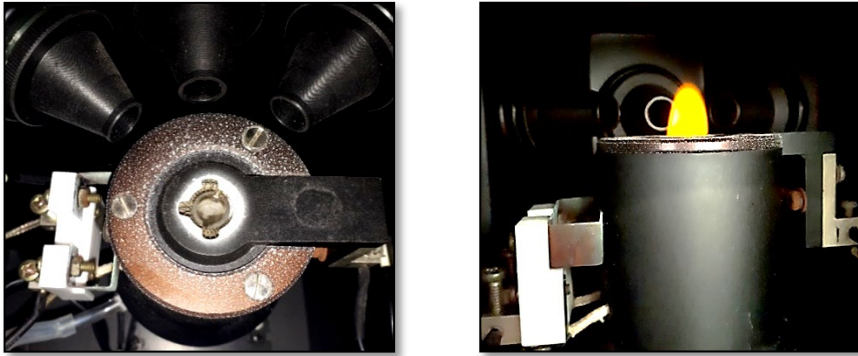
Cuando los oxoaniones de arsénico reaccionan con los iones borohidruro, el primer paso es la reducción del estado de oxidación pentavalente al estado de oxidación trivalente:



La hidrólisis del borano lleva a la producción de ácido bórico e hidrógeno gaseoso:



Los vapores químicos y gases liberados en estas reacciones (hidruros de las especies arsenicales e hidrógeno) son separados de la solución mediante un separador líquido/gas y arrastrados por una corriente de argón hacia el AFS donde tiene lugar la atomización y detección de As. Básicamente la instrumentación de AFS consiste de una fuente de radiación, un atomizador, un sistema de selección de longitud de onda, un detector de señal y un sistema electrónico de lectura. La atomización se lleva a cabo en la llama generada por la combustión del hidrógeno producido por la hidrólisis del borohidruro de sodio (Figura 2).



**Figura 2.** Vista superior (a) y frontal (b) del atomizador.

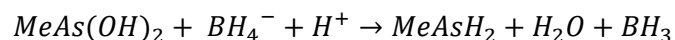
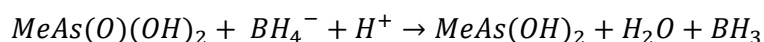
Las variables involucradas en el sistema HPLC-HGAFS optimizadas mediante diseños de experimentos se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones instrumentales y operativas del sistema HPLC-HGAFS

<b>HPLC</b>	
Fase móvil (FM)	Buffer K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
pH FM	6,0
Concentración FM	30 mM
Caudal FM	1,2 ml min <sup>-1</sup>
<b>HG</b>	
Concentración HCl	12,5% (v/v)
Caudal HCl	2,3 ml min <sup>-1</sup>
Concentración NaBH <sub>4</sub>	1,4% (m/v) en NaOH 0,1% (m/v)
Caudal NaBH <sub>4</sub>	5,1 ml min <sup>-1</sup>
<b>AFS</b>	
Longitud de onda	193,7 nm
Corriente de lámpara	80 mA
Caudal de argón	800 ml min <sup>-1</sup>
Temperatura de horno	300°C
Voltaje de fotomultiplicador	270 mV

A los fines de maximizar la calidad de las medidas se aplicó un método de cuantificación mediante estándar interno. Este método consiste en el agregado de una cantidad medida de una sustancia a la muestra y a los estándares de calibración y la utilización de áreas relativas a la del estándar interno como respuesta analítica. Esta sustancia no debe estar presente en la muestra original, debe generar una señal similar a la de las especies en estudio, eluir a un tiempo de retención cercano a las mismas con una resolución completa, ser estable y químicamente inerte y responder de forma semejante con el detector. Teniendo en cuenta estos requisitos la sustancia seleccionada fue el ácido monometilarsónico (MMAA). Esta

especie arsenical genera un hidruro volátil, metilarsina, siguiendo un mecanismo análogo a las especies inorgánicas, siendo compatible con el sistema de detección.



Se utilizó una concentración constante de 75  $\mu\text{g L}^{-1}$  de MMAA (V). La Figura 3 muestra la resolución completa de los tres picos cromatográficos.

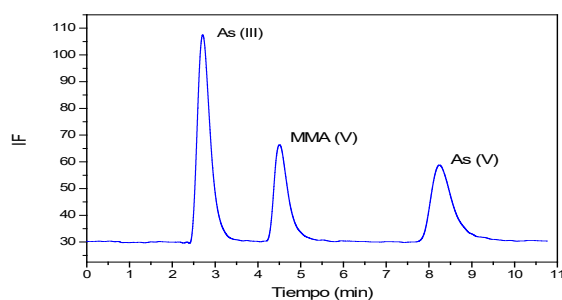


Figura 3. Cromatograma conteniendo 75  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada especie.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Validación

La validación de un método se define como la confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto. A continuación, se describen las características de desempeño evaluadas para el método desarrollado.

Linealidad: para establecer la relación existente entre la señal instrumental y la concentración de las especies inorgánicas de As (III) y As (V) se prepararon 5 estándares de calibración en el rango de 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Se adicionó además a cada solución patrón una concentración constante de estándar interno de 75  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Cada nivel de concentración se preparó por triplicado. En el rango estudiado la respuesta de ambas especies mostró un comportamiento lineal ajustado mediante el método de cuadrados mínimos a una recta. Ecuaciones de los modelos ajustados:

$$\text{As (III): } y_{\text{As (III)}} = -0,0106 + 1,9027 * x \quad R^2: 0,9990$$

$$\text{As (V): } y_{\text{As (V)}} = -0,0198 + 1,2111 * x \quad R^2: 0,9991$$

Límites de detección y cuantificación: en términos generales, el límite de detección (LD) se define como la concentración que da una señal instrumental ( $y$ ) significativamente diferente de la señal del blanco. El límite de cuantificación (LC) se define como el nivel al que la precisión de la medición es satisfactoria para determinaciones cuantitativas. Ambos parámetros son especialmente importantes en el análisis de trazas, dado que se deben determinar concentraciones muy bajas (en el orden de los  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). El LD se calculó como la concentración que produce una respuesta igual a 3 veces la desviación estándar de la señal correspondiente a una solución de prueba de 3  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para la estimación del LC se utilizó un factor de 10. Los LD y LC obtenidos se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** LD y LC para As (III) y As (V) en agua por HPLC-HGAFS

Especie	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
As (III)	1,0	3,5
As (V)	2,2	7,3

Precisión: describe la dispersión de los resultados alrededor de la media, típicamente a través de la desviación estándar (o desviación estándar relativa). En este trabajo se evaluaron la repetitividad (realizada en el mismo laboratorio, por un solo analista, utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo) y reproducibilidad intermedia (estimación de la variación en los resultados en un solo laboratorio, pero en condiciones más variables que las condiciones de repetitividad). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Precisión de las medidas de As (III) y As (V) en agua por HPLC-HGAFS

Especie	%RSD <sub>r</sub>	%RSD <sub>PI</sub>
As (III)	3,0	3,5
As (V)	4,2	5,4

Veracidad: es una expresión de la proximidad de la media a un valor de referencia. Conjuntamente con la precisión definen la exactitud del método. Para este trabajo no se contó con material de referencia, es decir una muestra de agua con certificación de especies inorgánicas de As, por lo que se llevaron a cabo ensayos de recuperación. Los estudios de recuperación consisten en realizar adiciones de cantidades conocidas de sustancias patrón sobre una muestra. La comparación entre el valor medido y el valor agregado nominal se expresa como % recuperado. Se utilizó una muestra de agua de pozo a la cual se adicionó la especie As (III) en tres niveles de concentración: 10, 40 y 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Además, se agregó una cantidad de estándar interno de forma de que su concentración en la solución sea de 75  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Se prepararon tres réplicas independientes por nivel. Los valores de recuperación obtenidos fueron 96%  $\pm$  4% 103%  $\pm$  6% y 106%  $\pm$  6%, respectivamente.

### 3.2. Aplicación a muestras reales

La metodología validada se aplicó a muestras reales de agua subterránea. Se analizaron muestras de agua de pozo de la provincia de Santa Fe de las localidades de Elisa, Humboldt y Laguna Paiva. La preservación de la integridad química de la muestra es crucial para el análisis de especiación elemental, debiéndose evitar la interconversión de las especies de interés durante el muestreo y almacenamiento. Las muestras se colectaron en botellas de polietileno y se refrigeraron en heladera a  $\sim 4^\circ\text{C}$ , sin adición de reactivos de preservación, hasta el momento de su análisis (máximo 2 días). Todas las muestras presentaron aspecto de aguas claras, sin material en suspensión, ni turbidez, por lo que no requirieron filtración inicial. Las muestras provenientes de la ciudad de Elisa requirieron una dilución 1 en 10 para lograr una concentración dentro del rango de la curva de calibrado utilizada. Las muestras de Humboldt y Laguna Paiva se analizaron sin dilución. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en el análisis de especiación. En todos los casos se observó el predominio casi exclusivo de la

especie de mayor estado de oxidación, As (V), sin encontrarse cantidades detectables de As (III), especie de mayor toxicidad.

**Tabla 4.** Resultados de la especiación de arsénico inorgánico en muestras de agua subterránea

Localidad	Id Muestra	As (III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As (V) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Elisa	Pozo 1	ND	604 $\pm$ 2
	Pozo 2	ND	687 $\pm$ 3
	Pozo 3	ND	511 $\pm$ 3
Humboldt	Pozo 1	ND	81 $\pm$ 4
	Pozo 2	ND	80 $\pm$ 1
Laguna Paiva	Pozo 1 (tratada)	ND	17 $\pm$ 1

ND: no detectado

Resultados expresados como:  $\bar{x} \pm t_{(n-1, P 0,975)} s / \sqrt{n}$

#### 4. CONCLUSIONES

- Se desarrolló y optimizó una metodología para la determinación de las especies arsenicales predominantes en agua subterránea, As (III) y As (V), por HPLC-HGAFS.
- Se realizó una validación completa de la metodología demostrando su aptitud para la aplicación prevista. Se evaluó linealidad, repetitividad, precisión intermedia y exactitud con excelentes resultados.
- Se estimaron los límites de detección y cuantificación, alcanzándose valores compatibles con las recomendaciones de la OMS (valor máximo 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).
- Se aplicó la metodología a muestras reales las localidades de Elisa, Humboldt y Laguna Paiva, abarcando un rango amplio de concentraciones (entre 17 y 687  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).
- Se observó la presencia exclusiva de la especie As (V).

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Litter, M., Armienta, M., Farías, S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. En IBEROARSEN. Buenos Aires, Argentina. Editorial: CYTED.
- Smedley, P., Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 17, 517-568.
- Mandal, B., Suzuki, K. (2002). Arsenic round the world: a review. Talanta 58, 201-235.
- CAA (2007). Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Modificación 2007.
- OMS (1993). Guías para la calidad de agua de bebida. Volumen 1: Recomendaciones, 2da. Ed. OMS, Génova.
- ENRESS (2016). Ente Regulador de Servicios Sanitarios. Provincia de Santa Fe. Ley provincial 11220/1994. Resolución N°0465.

**HIDROARSENICISMO – ACTUALIZACIÓN DEL MAPA DE ARSENICO DE LA RIOJA**

**Calbo, Vicente<sup>1,5</sup>; Soulé, Rubén<sup>3,5</sup>; Alitta, Mónica<sup>3,5</sup>; Baldo, Cecilia<sup>1,4,5</sup>; Díaz, Esteban<sup>1,5</sup>; Mercado, Manuel<sup>2,5</sup>; Munuce, Cecilia<sup>2,5</sup>; Julián, Silvia<sup>2,5</sup>; Morzán, María Laura<sup>5</sup> y Bruculo, Romina<sup>5</sup>**

1: Departamento de Ingeniería Civil

2: Departamento Materias Básicas

3: Departamento Ingeniería Electromecánica

4: Departamento Ingeniería Electrónica

5: GAIA: Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales

Facultad Regional La Rioja – UTN

San Nicolás de Bari (E) 1100 – La Rioja

e-mail: vicentecalbo@yahoo.com.ar

**Resumen.** *El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una concentración media de 2 mg/kg. Está presente en cantidades ínfimas en todo tipo de rocas, suelos, agua y aire. El arsénico se acumula en los tejidos produciendo la enfermedad que se conoce con las siglas HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico) que afecta seriamente la salud de las personas. La presencia de arsénico en del agua subterránea es un problema mundial, puesto que este elemento tiene poder carcinógeno y neurotóxico. El propósito de este trabajo surge frente a la demanda concreta planteada por el IPALaR (Instituto Provincial del Agua de La Rioja), dada la necesidad de detectar la cantidad de arsénico presente en aguas subterráneas de la provincia de La Rioja. Con los datos nuevos y los ya existentes, se pretende actualizar el mapa de arsénico de la provincia. En el caso puntual de La Rioja, se dan tres situaciones diferentes en cuanto al abastecimiento de agua: agua de red gerenciada por organismos específicos (Aguas Riojanas), agua de red administrada por el IPALaR o por los municipios y agua abastecida directamente de las fuentes subterráneas en zonas rurales. En los dos primeros casos hay controles sistemáticos y tratamiento del agua y en el tercero generalmente no. Debido al conocimiento parcial de la situación de las perforaciones en zonas rurales, se comenzó con lo planificado para el año 2019. En forma conjunta con el IPALaR y el IRePCySA (Instituto Regional de Planificación, Control y Servicios Ambientales) se procedió a la toma de muestras de perforaciones ubicadas sobre Ruta Provincial N°5, su análisis y evaluación de resultados. En base a los resultados obtenidos hasta el momento, se puede concluir que, en las perforaciones evaluadas, el contenido de Arsénico total se encuentra dentro de los límites permitidos por la normativa nacional vigente, en la mayoría de los casos.*

**Palabras clave:** Arsénico, Mapa, Aguas Subterráneas, La Rioja.



## 1. INTRODUCCIÓN

Existen antecedentes a nivel mundial sobre los riesgos que existen para la salud humana por la exposición de arsénico en las aguas de consumo.

Los efectos en humanos a una exposición crónica a aguas de bebida con elevadas concentraciones de As se agrupan bajo la denominación de Arsenicosis o Hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), cuyas evidencias han llevado a rebajar progresivamente el límite máximo de la concentración de As permitido desde 50 µg/l (Código Alimentario Argentino, 1994) a 10 µg/l de As tal como fija la Unión Europea, recomienda la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004) y tiene establecido la Agencia Ambiental de los EEUU (USEPA, 2005).

Aún hoy, en nuestro país, el nivel de tolerancia de arsénico en el agua está en discusión. En el año 2007, se modificaron en el Código Alimentario Argentino (CAA), los artículos 982 (referente a agua potable de suministro público y de uso domiciliario) y 983 (referente a agua de bebida envasada o agua potabilizada envasada) en base a las resoluciones conjuntas No. 68 y 196/2007. Se redujo, de esta manera, el valor de As en agua de bebida de 50 a 10 µg/L, estableciendo un período de 5 años para alcanzar estos valores. Una vez cumplido el período de prórroga, en el año 2012, se incorporó una nueva aclaración en los artículos mencionados, determinando que el valor sería adoptado al finalizar un estudio realizado por la Subsecretaría de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal y la Coordinación de Políticas Socio-ambientales del Ministerio de Salud (Resolución Conjunta SPReI N° 34/2012 y SAGyP N° 50/2012) sobre contenido de arsénico, que fue denominado “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina – Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas”.

En Argentina se priorizó el estudio dado a la problemática que se dio en la localidad de Bell Ville, provincia de Córdoba, a principios del año 1900 (de allí surge la denominación del HACRE como Enfermedad de Bell Ville). Se pudo determinar con estudios posteriores que el área afectada era más amplia abarcando de forma generalizada la llanura Chaco-Pampeana, el área de transición hacia la cordillera y la propia cordillera (Trelles et al., 1970; Astolfi et al., 1981, 1982; Nicolli et al., 1985; Smedley et al., 2002; Bundschuh, 2004).

El desarrollo de tecnologías y metodologías analíticas permitió avanzar en la cuantificación de As en el agua, para lograr un diagnóstico más exacto de la situación actual y poder actuar en consecuencia. Ejemplos de estas tecnologías son la Espectrometría de Masa con fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS) y la Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES).

El objetivo de este trabajo es el relevamiento de la situación de la provincia de La Rioja referida a la concentración de arsénico en las aguas subterráneas. Estos resultados permitirán actualizar el mapa de arsénico de la provincia.

En La Rioja, se presentan tres situaciones diferentes en cuanto al abastecimiento de agua para bebida:

- Ciudades abastecidas por red y con gerenciamiento realizado por organismos específicos como la empresa Aguas Riojanas SAPEM.
- Ciudades, localidades y poblaciones abastecidas por red con administración realizada por el IPALaR o por los municipios.

- Puestos, asentamientos rurales y pobladores singulares que se abastecen directamente de las fuentes de aguas subterráneas, generalmente de poca profundidad (pozo balde).

En los dos primeros casos hay controles sistemáticos y potabilización del agua, mientras que, en el último caso, no.

Se ha iniciado en forma conjunta con el IPALaR y el IRePCySA, institución que dispone del equipo adecuado para el análisis de las muestras, una acción preparatoria y de puesta a punto de metodología de muestreo y análisis.

Hasta el momento se ha efectuado el muestreo de un perfil del acuífero que abastece la Capital de La Rioja y su zona rural.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se han realizado actividades de gabinete, campo y laboratorio. En base a los antecedentes evaluados, se planificó una primera campaña para ajustes metodológicos.

Para establecer una metodología uniforme, se ha redactado un protocolo para la toma de muestras, que es aplicado por todos los grupos que realizan muestreo, garantizándose la cadena de custodia y el idéntico tratamiento durante todo el proyecto.

Las tareas de campo consistieron en la toma de muestras de perforaciones en fincas localizadas en la Ruta Provincial Nº 5. Esto ha permitido seguir un perfil longitudinal (Oeste-Este) del acuífero que abastece de agua a la zona rural del Departamento Capital, Figuras 1 y 2.

Los puntos resultaron aleatorios, ya que, a pesar de seguir el orden y orientación mencionados, solo pudo accederse a los establecimientos en los que se encontraba en ese momento su encargado y en algunos casos no fue posible accionar la bomba para la toma de la muestra.



**Figura 1.** Muestreo punto 4.



**Figura 2.** Muestreo del punto 5.

Los parámetros determinados in situ fueron pH, temperatura y conductividad. Los análisis de As, fueron realizados en el IRePCySA con un espectrofotómetro de masas Nexion 350x Perkin Elmer acoplado a un automuestreador con capacidad para 157 muestras, Figura 3.



**Figura 3.** Espectrofotómetro de masas Nexion350x

Este ICP-MS es de tercera generación y uno los 3 más novedosos que existen en nuestro país. La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas utilizada para la cuantificación y cualificación de inorgánicos en un gran número de matrices.

Las ventajas principales de este equipo radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la Tabla periódica de manera simultánea en un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal

en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 resume los resultados obtenidos. Como se observa, existen puntos con tenores de As superiores a 0,01 ppm, recomendación de la OMS de 1993, incorporada en el Código Alimentario Argentino, y hay un caso en el que se supera el anterior límite de 0,05 ppm, todavía vigente en La Rioja por la normativa local, Ley Provincial N° 6.281: Marco Regulatorio del Servicio Público de Provisión de Agua Potable y Desagües Cloacales en la Provincia de La Rioja.

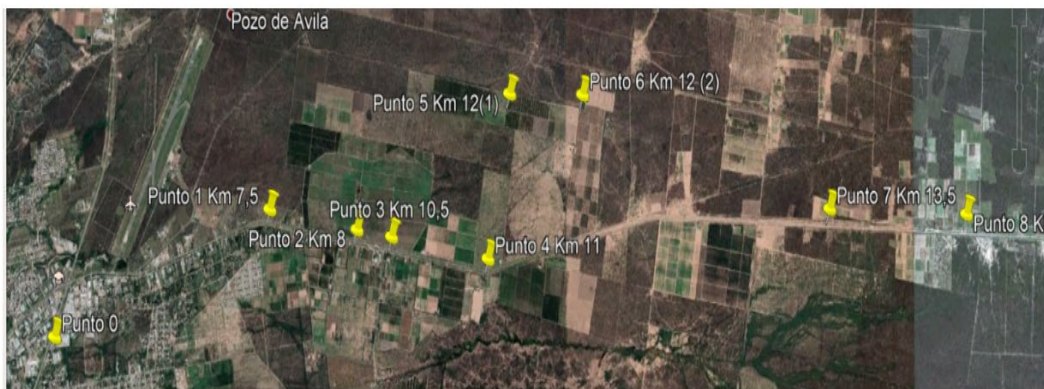
**Tabla 1.** Resultado de los parámetros evaluados.

Puntos	Localización	Georeferencia	Parámetros			
			PH	Temperatura (°C)	Conductividad (us/cm)	Arsénico [ppm]
0	Fabrica Estrada	S292415,1 W664852,3	7,75	26,4	2584	0,005
1	Ruta 5 Km 7,5	S292324.7 W664635.9	7,35	25,4	1256	0,005
2	Ruta 5 Km 8	S292332.8 W664538.1	6,47	21,2	1248	0,008
3	Ruta 5 Km 10,5	S292335.7 W664515.2	7,3	26,1	1505	0,007
4	Ruta 5 Km 11	S292344.5 W664411.2	8,35	25,6	1328	0,001
5	Ruta 5 Km 12	S292238.1 W664356.9	7,9	29	1043	0,014
6	Ruta 5 Km 12	S292238.5 W664308.4	7,91	29,1	1090	0,016
7	Ruta 5 Km 13,5	S292324.3 W664023.9	8,47	24,5	1090	0,013
8	Ruta 5 Km 20	S292326.3 W663852.7	8,18	25,4	875	0,054

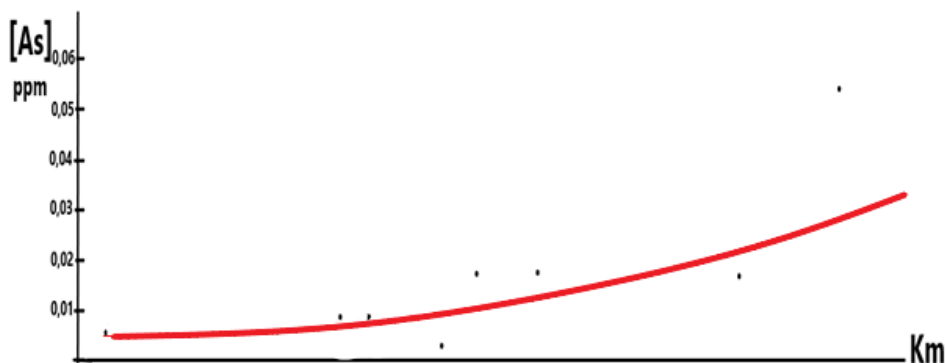
El punto 8 corresponde a un emprendimiento agrícola, el agua se emplea para riego y excepcionalmente, para consumo humano. En principio, este sería un prospecto para proveerlo de los filtros de adsorción que el proyecto contempla, y que ha sido acordado con el IPALaR.

Si se analizan los resultados en función de la distribución y distancia, Figura 4, se observa un crecimiento de la concentración de As a medida que nos alejamos de La Rioja Capital, Figura 5.

Una hipótesis para este fenómeno es la existencia de mineralización de As en los estratos suprabasamentales en la zona saturada, que es lixiviada por el acuífero en su flujo descendente Oeste-Este. Si este planteo es correcto, se pueden esperar tenores crecientes de As en perforaciones más alejadas, por Ruta Provincial Nº 5 y en su continuación, Ruta Provincial Nº 6.



**Figura 4.** Ubicación de las perforaciones muestreadas.



**Figura 5.** Variación de la concentración de As en función de la distancia

Como posibilidad de complemento del presente trabajo, está la especiación del arsénico, de manera de poder contar con la información de la cantidad de As (III) cuya presencia indica mayores riesgos de toxicidad para la población.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se presentaron algunos inconvenientes de toma de muestras debido a la imposibilidad del ingreso a algunas zonas de muestreo y por el encendido de las bombas que es a demanda, dependiendo de factores climáticos, en especial en las empresas agroindustriales.
- En la primera campaña, cuyos resultados se exponen, se han validado los procedimientos establecidos por los organismos que intervienen en el proyecto.

- Los resultados, muestran, en una extensión del perfil del muestreo, una tendencia al crecimiento de la concentración de As a medida que nos alejamos por el acuífero de la Capital de La Rioja, hacia el este
- De un total de nueve muestras, el valor de arsénico obtenido en el 56 % de ellas, se encuentra dentro de los valores establecidos por la legislación nacional vigente (< 0,01 ppm).
- Del total de muestras, solo una (11%) se encuentra por encima del límite permitido por la legislación provincial (< 0,05 ppm).
- El proyecto continúa con toma de muestras y su posterior análisis, en el interior de la provincia, para finalmente componer un mapa de Arsénico actualizado.
- Finalmente, en acuerdo con el IPALaR, la UTN-FRLR colaborará con éste en el desarrollo y construcción de filtros de adsorción de As, para entregar en los casos en que no pueda reemplazarse la fuente o no sean justificables instalaciones de tratamiento de agua por el reducido número de habitantes de la población.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Astolfi E.A.N., Maccagno A., García Fernández J.C., Vaccaro R., Stimola R. (1981) Relation between arsenic in drinking water and skin cancer, *Biolog. Trace Elements Res.*, 3: 133-143.

Astolfi E.A.N., Besuschio S.C., García Fernández J.C., Guerra C., Maccagno A. (1982) Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico. Edit. Coop. Gral. Belgrano, Buenos Aires, 144 pp.

Blesa, Miguel Ángel. (2010) La contaminación por metales. Ciencia e Investigación. Asociación Argentina Para el Progreso de las Ciencias Tomo 60, Nº 4.

Bundschuh J., Farias B., Martin R., Storniolo A., Bhattacharyya P., Cortes J., Bonorino G., Albouy R., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.*, 19(2), 231-243.

Ley Provincial Nº: 6.281. (1996)

Litter, Marta Irene *et al.* (2017)

Web: <https://rsa.conicet.gov.ar/wp-content/uploads/2018/03/Presentacion-CONAL-Arsenico-en-agua-Red-Seguridad-Alimentaria.pdf>

Minaverry. Clara María; Matranga, Raúl y Macrini, Melina. (2005) Web:[https://www.ina.gov.ar/ifrh-2016/trabajos/IFRH\\_2016\\_paper\\_66.pdf](https://www.ina.gov.ar/ifrh-2016/trabajos/IFRH_2016_paper_66.pdf)

Nicolli H.B., O'Connor T.E., Suriano J.M., Koukharsky M.L., Gómez Peral M.A., Bertini L.M., Cohen I.M., Corradi L.I., Balean O.A., Abril E.G. (1985) Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. *Academia Nacional de Ciencias; Córdoba, Miscelánea*, 71, 1-112.

Trelles R.A., Larghi A., Páez J.P. (1970) El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con contenidos elevados de arsénico, vanadio y flúor. *Fac. Ingen., Univ. Buenos Aires, Inst. Ingen. Sanitaria, Publ.*, 4, 1-96 pp.

Smedley P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17(3), 259-284.

**DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DE AGUAS POR CROMATOGRAFÍA CATIONICA:  
COMPARACIÓN METODOLÓGICA POR PARES**

**Cazzaniga, Diego S.<sup>1</sup>; Alarcón, Mariana<sup>1</sup> y Guanchiale César J.<sup>1</sup>**

Laboratorio de Ambiente  
Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Lácteos (sede Rafaela)  
Ruta Nac. N° 34 km 227,6, (2300) Rafaela, Santa Fe, Argentina  
diegoc@inti.gob.ar

**Resumen.** *La cromatografía catiónica posibilita determinar en aguas los perfiles de los iones sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio, en un solo análisis. El contenido de estos dos últimos cationes puede expresarse también como dureza total, cálcica o magnésica, según sea lo determinado. El objetivo de este trabajo fue cuantificar calcio y magnesio, en aguas, por el método complejométrico tradicional y simultáneamente por cromatografía de iones, para evaluar si ambos métodos son comparables según sean los resultados obtenidos. Es así que se analizó la dureza total y la debida al calcio por el método volumétrico del EDTA, con indicadores de NET y calcón carboxílico, respectivamente, por decuplicado, en una muestra de agua subterránea de la zona. La dureza debida al magnesio se calculó por diferencia. En paralelo, se realizó la cromatografía catiónica de la muestra, siendo inyectada 10 veces. Para las determinaciones volumétricas de complejos se aplicó la norma APHA-SMWW 2340 (2012) y para la cromatografía catiónica, la norma ISO 14911 (1998). Con los datos obtenidos se realizó un estudio comparativo por pares de métodos, aplicando la prueba t con las diferencias individuales y referenciando a valores de Tablas. Las diferencias entre los métodos comparados no fueron significativas ya que recayeron en el intervalo de confianza del 50 al 80%. De este modo, la aplicación de la cromatografía catiónica, no solo aporta datos satisfactorios sobre el contenido de sodio, amonio y potasio de una muestra de matriz acuosa, sino también, del de calcio y magnesio, expresado como dureza, en mg CaCO<sub>3</sub>/L.*

**Palabras clave:** Dureza Total, Cromatografía Catiónica, Calcio, Magnesio.



## 1. INTRODUCCIÓN

Originalmente, se entendía que la dureza del agua era una medida de su capacidad para precipitar el jabón en forma irreversible, evitando la formación de espuma en las operaciones de limpieza. Este fenómeno sucede cuando el contenido de los iones calcio y magnesio es alto, lo cual está ligado al grado de mineralización de las aguas cuando atraviesan distintos tipos de formaciones geológicas, previo a su captación. Las aguas subterráneas de acuíferos carbonatados normalmente discurren entre piedra caliza y son las que presentan mayor dureza en forma de bicarbonatos solubles. El efecto más conocido en lugares en los que el agua de abastecimiento presenta un valor elevado de dureza es la formación de precipitados de carbonato y sulfato de calcio (incrustaciones calcáreas) por acción del calor. En conformidad con la práctica actual, la dureza total se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, ambas expresadas como mg CaCO<sub>3</sub>/L (Ayora Cañada, 2006).

Muchos trabajos ambientales relacionados con el recurso hídrico usualmente están vinculados a la determinación de iones individuales mediante técnicas convencionales (volumétricas, turbidimétricas, espectrofotométricas) y la determinación de la dureza no es una excepción ya que la normativa vigente describe como método de referencia, la tradicional volumetría de complejos. Sin embargo, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para análisis iónico, más específicamente, la catiónica, es una opción alternativa y rápida no sólo para separar, identificar y cuantificar calcio y magnesio, sino también sodio, amonio y potasio, en una muestra de agua, en muy bajas concentraciones (0,05 mg /L o menos). Los métodos 4110 A de SMWW y el 300.0 de la EPA proponen el uso de la cromatografía iónica como una técnica instrumental de medida secuencial y rápida para la determinación de diversos iones presentes en aguas superficiales, industriales, potables y subterráneas (Trujillo et al., 2009).

El objetivo de este trabajo fue determinar la dureza de una muestra de agua subterránea por ambos métodos y determinar estadísticamente a partir del procesamiento de los resultados obtenidos si una técnica es sistemáticamente distinta de la otra, a pesar de tener fundamentos químicos diferentes.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Toma de muestra y acondicionamiento para los ensayos

Para el muestreo se siguieron los lineamientos descritos en la norma IRAM 29012-3 (1998). Una muestra de agua subterránea libre de impurezas fue colectada en envase plástico de 5 L, en el predio de INTI en Rafaela, previa purga de la cañería de captación.

Para el análisis cromatográfico, la muestra fue previamente filtrada a través de filtro de jeringa de acetato de celulosa de 0,45 µm y fraccionada en 10 viales plásticos de 4 mL.

### 2.2. Determinaciones complejométricas

#### *Dureza total*

Este análisis se efectuó según lo descrito en APHA-SMWW 2340 (2012). Se trata de una determinación volumétrica por formación de complejos, en un medio tamponado con solución reguladora de cloruro de amonio-hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH) de pH=10.



Se utilizó como titulante ácidoetilendiamintetracético-sal disódica (EDTA) 0,010 M, factorizado con una solución patrón de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 0,010 M. El punto final de las valoraciones se visualizó con negro de eriocromo-T (NET) sólido (pizca).

Las titulaciones se llevaron a cabo con una microbureta de vidrio calibrada, tipo Bang de 10 mL, con mínima división de 0,02 mL y robinete de PTFE. Se tomaron 25 mL de muestra con bolpipetas de vidrio de doble aforo y se los tituló siguiendo los detalles de la norma, realizándose también un blanco de reactivos con 25 mL de agua de análisis grado 1. La muestra se valoró por decuplicado y los resultados se expresaron en mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

#### *Dureza cálcica y magnésica*

La dureza cálcica se determinó adoptando los lineamientos de APHA-SMWW 3500-Ca B (2012), los cuales son similares a los que aplican para la cuantificación de dureza total con la diferencia que, previo a la titulación con EDTA 0,010M, se alcaliniza la muestra a pH=12, con solución de hidróxido de sodio (NaOH), para precipitar el magnesio como hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y evitar su interferencia en la valoración del calcio. En este trabajo se utilizó como indicador de punto final calcón carboxílico sólido (pizca).

La dureza debida al magnesio se calculó como diferencia entre la dureza total y la cálcica. 25 mL de agua subterránea se llevaron a pH=12 con una alícuota de solución de hidróxido de sodio (NaOH) y se tituló como indica la normativa. El ensayo se realizó también por decuplicado con un blanco de reactivos de 25 mL de agua de análisis grado 1. Los valores obtenidos se expresaron en mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

### **2.3. Determinación cromatográfica del contenido de calcio y magnesio**

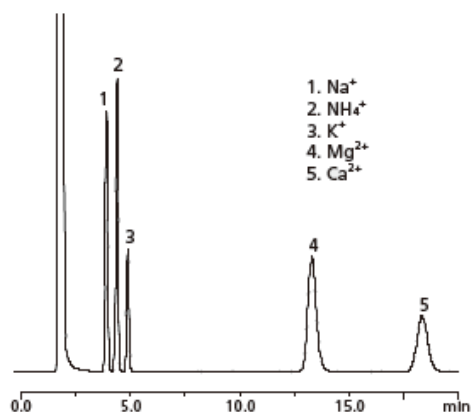
El principio por el cual se rige la cromatografía iónica es la distribución dinámica por intercambio iónico de los analitos de una muestra, entre la fase estacionaria y la fase móvil, lo que produce la separación selectiva, en este caso, de los cationes.

Para este análisis instrumental se adaptó la norma ISO 14911 (1998). Se dispuso para tal fin de un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) para el análisis de iones, sin supresión química, marca Shimadzu LC 20 AD SP Prominence (S/N: 201051-30401), compuesto básicamente de los siguientes módulos operativos: reservorio de eluyente, bomba de altas presiones para cromatografía isocrática, desgasificador de fase móvil en línea, inyector automático de volumen variable de 10 a 100  $\mu\text{L}$ , pre-columna, columna de separación con material de empaque de polimetacrilato y grupo funcional carboxílico (fase estacionaria), horno para columna, detector de conductividad eléctrica y controlador electrónico del sistema comandado desde el software LC-Solution de Shimadzu.

Las condiciones cromatográficas que se optimizaron para la determinación fueron:

- Columna: Shim-pack IC-C4 (largo: 150 mm, diámetro interno: 4,6 mm y diámetro de partícula: 7  $\mu\text{m}$ ) (P/N: 228-41616-91)
- Fase móvil: solución acuosa de ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) 2,5 mM
- Flujo: 0,8 mL/min
- Temperatura de horno de columna: 40 °C
- Detección: con Detector de Conductividad Eléctrica (CDD)
- Volumen de inyección: 25  $\mu\text{L}$

En la Figura 1 se presenta un cromatograma típico para esta separación analítica.



**Figura 1.** Cromatograma correspondiente a los cationes sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio en una matriz de agua subterránea.

Se prepararon curvas de calibrado con patrones mixtos de (Ca+Mg) a partir de soluciones estándares madres de calcio y magnesio. Para calcio se partió del material de referencia certificado Certipur® (N° Lote: HC73210478) compuesto por una solución de nitrato de calcio (Ca(NO<sub>3</sub>)) en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,5M Suprapur® cuya concentración declarada fue de (999±4) mg Ca<sup>2+</sup>/L. La norma ISO 14911 (1998) establece que la solución estándar madre de magnesio se prepare con nitrato de magnesio hexahidratado (Mg(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O) con adición de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1,0 M como conservante. Como el laboratorio no contó con esta sustancia, se recurrió a elaborarla disolviendo un peso exacto de sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) con agua de análisis grado 1 y una alícuota de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1,0 M, en un matraz aforado calibrado, de modo tal que tuviese una concentración final de 1000 mg Mg<sup>2+</sup>/L, como indica la normativa. Las soluciones de patrones mixtos de (Ca+Mg) se realizaron diluyendo alícuotas de cada una de las soluciones madres para lograr mezclas de calibración con concentraciones de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 mg / L de cada ion, convertidas luego a su equivalente en mg CaCO<sub>3</sub>/L para los cálculos posteriores de las respectivas durezas.

Se programó el software del equipo para que inyecte primeramente los estándares mixtos de calibración, por duplicado y luego, por decuplicado, la muestra de agua subterránea filtrada, distribuida en 10 viales plásticos de 4 mL. Se calculó la dureza total, cálcica y magnésica a partir de las curvas de calibración que se confeccionaron con el equipo. Los resultados se emitieron en mg CaCO<sub>3</sub>/ L.

#### 2.4. Procesamiento estadístico de los datos obtenidos

Cuando se tienen resultados comparables de la concentración de un mismo analito por dos métodos, se los puede tratar en forma estadística para saber cuán sistemáticamente una técnica es diferente de la otra. Para ello Harris (1992) propuso calcular la *t* de Student con las diferencias individuales entre los pares de resultados obtenidos con cada método, empleando las ecuaciones (1) y (2), y compararla con valores de *t* tabulados, para *n-1* grados de libertad (Tabla 1). Determinando entre qué niveles de confianza recae el valor *t* calculado, es posible

inferir la significancia de las diferencias entre métodos según los criterios que se detallan en la Tabla 2.

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} \quad (1)$$

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} \quad (2)$$

donde:

$S_d$ : desviación estándar de las diferencias individuales

$d_i$ : diferencia individual entre los resultados obtenidos con cada método

$\bar{d}$ : promedio de las diferencias individuales entre los resultados obtenidos con cada método

$n$ : número de pares de datos

$t_c$ :  $t$  de Student calculada

**Tabla 1.** Valores de la  $t$  de Student (fuente: Harris, 1992)

GRADOS DE LIBERTAD	NIVEL DE CONFIANZA (%)				
	50	80	90	95	99
1	1,000	3,078	6,314	12,706	63,657
2	0,816	1,886	2,920	4,303	9,925
3	0,765	1,638	2,353	3,182	5,841
4	0,741	1,533	2,132	2,776	4,604
5	0,727	1,476	2,015	2,571	4,032
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,707
7	0,711	1,415	1,895	2,365	3,500
8	0,706	1,397	1,860	2,306	3,355
9	0,703	1,383	1,833	2,262	3,250
10	0,700	1,372	1,812	2,228	3,169
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,947
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,845
$\infty$	0,674	1,282	1,645	1,960	2,576

**Tabla 2.** Significancias de las diferencias entre métodos según el valor  $t$  de Student calculado (fuente: Harris, 1992)

INTERVALO DE CONFIANZA (%)	DIFERENCIAS ENTRE MÉTODOS
50 - 80	NO SON SIGNIFICATIVAS
90 - 95	SON SIGNIFICATIVAS
99	SON ALTAMENTE SIGNIFICATIVAS

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Con los resultados analíticos obtenidos de la determinación de la dureza total, cálcica y magnésica, por ambos métodos, para la muestra de agua subterránea, se construyó la Tabla 3 donde se incluyeron además los valores de  $S_d$  y  $t_c$ , calculados con las diferencias

individuales, tomadas por pares de datos. Se añadieron también los promedios de resultados por cada método ( $\overline{X}$ ) y el cálculo de la repetibilidad, como coeficiente de variación porcentual (CV%).

**Tabla 3.** Resultados de la determinación de dureza total, cálcica y magnésica en muestra de agua subterránea genuina por el método complejométrico (Met 1) y por el método cromatográfico (Met 2). Evaluación de  $t_c$  ( $t$  de Student calculada)

n	Réplica	Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> / L)			Dureza cálcica (mg CaCO <sub>3</sub> / L)			Dureza magnésica (mg CaCO <sub>3</sub> / L)		
		Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )	Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )	Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )
1	M1-1	207,19	216,60	-9,41	110,45	105,93	4,52	96,74	110,67	-13,93
2	M1-2	206,99	209,70	-2,71	108,90	105,48	3,42	98,09	104,22	-6,13
3	M1-3	206,99	204,60	2,39	109,67	112,34	-2,67	97,32	92,26	5,06
4	M1-4	207,19	216,60	-9,41	109,67	110,10	-0,43	97,52	106,50	-8,98
5	M1-5	206,60	196,10	10,50	109,67	110,92	-1,25	96,93	85,18	11,75
6	M1-6	206,60	204,83	1,77	109,27	112,47	-3,20	97,33	92,36	4,97
7	M1-7	206,99	196,55	10,44	110,07	117,08	-7,01	96,92	79,47	17,45
8	M1-8	206,60	204,60	2,00	110,45	110,56	-0,11	96,15	94,04	2,11
9	M1-9	206,90	191,70	15,2	109,67	113,86	-4,19	97,23	77,84	19,39
10	M1-10	206,60	208,45	-1,85	110,05	110,22	-0,17	96,55	98,23	-1,68
			<b>d:</b>	1,89		<b>d:</b>	-1,11		<b>d:</b>	3,00
			<b>Sd:</b>	8,27		<b>Sd:</b>	3,43	—	<b>Sd:</b>	11,05
			<b>tc:</b>	<b>0,720</b>		<b>tc:</b>	<b>1,020</b>		<b>tc:</b>	<b>0,860</b>
		$\overline{X}$ ( $\frac{mg}{L}$ )		206,9			109,8			97,1
		Repetibilidad (CV%)		0,12			0,44			0,56
				205,0			110,9			94,1
				4,08			3,11			11,8

Ingresando a la Tabla 1 con el valor de  $t_c$  obtenido del procesamiento de los pares de datos experimentales, para 9 grados de libertad, se deduce que el mismo queda comprendido entre los niveles de confianza de 50 y 80% por lo que se infiere que las diferencias entre los resultados que se obtienen por ambos métodos no son significativas, para los distintos tipos de dureza analizados.

Sin embargo, evaluada la repetibilidad de cada método, en cada determinación, como CV%, se deduce que el método cromatográfico presenta una variabilidad mayor comparado con el método complejométrico, más notorio en los valores de dureza magnésica. Este parámetro es directamente medible por cromatografía catiónica mientras que, por volumetría de complejos, se calcula por diferencia. Además, si se tiene en cuenta que el patrón de magnesio utilizado para la determinación cromatográfica no fue el requerido por la norma ya que no se contó con éste en el laboratorio, es probable que su afinidad química por la fase estacionaria de la columna haya estado influenciada por su contraión, que es diferente al especificado. Esto podría afectar la falta de repetibilidad en esta determinación, lo que debería verificarse con el patrón adecuado.

La buena repetibilidad de los resultados arrojados por el método volumétrico sigue demostrando por qué es la técnica preferida y más aplicada para la determinación de dureza.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los datos obtenidos en este estudio para la determinación de la dureza total, cálcica y magnésica, en una muestra de agua subterránea, mediante la tradicional técnica volumétrica por formación de complejos y por cromatografía catiónica, tratados estadísticamente, permitieron demostrar que no hay diferencias significativas entre ambas técnicas.
- Es posible utilizar la técnica cromatográfica para la determinación de calcio y magnesio en aguas y expresarla como dureza, siempre y cuando pueda asociarse a la cuantificación por este método de otros cationes normalmente presentes en la matriz acuosa, como ser sodio y potasio, ya que, si bien arroja resultados satisfactorios, durante un tiempo de análisis relativamente corto, tiene un costo más alto que la volumetría y requiere de personal entrenado para su aplicación.
- Las pruebas estadísticas indican probabilidades, pero no, la responsabilidad de interpretar los resultados. Por eso en este trabajo se anexó el cálculo de la repetibilidad de los resultados de cada análisis para justificar la variación de ciertos resultados respecto de otros similares, como lo manifestaron los datos de dureza magnésica analizada por cromatografía iónica, al presentar un CV % elevado.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

APHA-SMWW (2012) a. Method 2340. En: American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater 22nd edition.

APHA-SMWW (2012)b. Method 3500Ca-B. En: American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater 22nd edition.

Ayora Cañada, M. J. (2006). Análisis de aguas. Archivos de Docencia. Química Analítica Ambiental. [http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia\\_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/tema%2010.pdf](http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/tema%2010.pdf)

Harris, D. (1992). Capítulo 4: Estadística. En: Análisis Químico Cuantitativo 2ª edición. México. Grupo Editorial Iberoamérica.

IRAM (1998). 29012-3. Calidad Ambiental. Calidad de Agua. Parte 3: Guía para la manipulación y preservación de muestras. Primera edición del Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

ISO (1998). 14911. Water Quality. Determination of dissolved  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  using ion chromatography. Method of water and wastewater. International Organization for Standardization.

Trujillo, E., Fonseca, G., García, M. A., Martínez, V. (2009). Evaluación de la cromatografía iónica para fomentar su uso en la investigación y estudios de posgrado en ciencias del agua. Formación Universitaria, 2(1), 7-16.

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TÉCNICAS PARA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS**

**Asforno, Melina, Boglione, Rosana, Panigatti, María C.,  
Griffa, Carina, Schierano, María C.**

Grupo de Estudios Medio Ambiente.  
Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.  
\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.  
Email: labquimicautn@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación del agua subterránea provocada por el arsénico (As) es un problema de salud pública de importancia a nivel mundial. La ingestión permanente de aguas con altas concentraciones de este metaloide provoca la aparición de la enfermedad denominada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Por esta razón, es fundamental conocer las concentraciones de este contaminante en aguas destinadas a consumo humano. Para esto, existen numerosas técnicas, siendo una de las más utilizadas, Espectrofotometría de Absorción Atómica con generación de hidruros, la que se toma como referencia ya que es un método normalizado por APHA (American Public Health Association). Éste requiere de un equipamiento que no está disponible en todos los laboratorios, por lo tanto, se propone utilizar un método semicuantitativo Kit Merck (117927) Test Arsénico MQuant™, el cual resulta más versátil, simple, menos costoso y se puede emplear en relevamiento de campo. El objetivo del presente trabajo es medir las concentraciones de arsénico en muestras de agua subterránea en el departamento Castellanos, Provincia de Santa Fe, utilizando el método de Absorción Atómica y el Kit Merck, para luego realizar la comparación de resultados obtenidos en ambas técnicas. Se realizaron muestreos de agua subterránea en distintas localidades y se efectuaron, por duplicado, las determinaciones con el kit semicuantitativo, analizando posteriormente por la técnica de referencia. Se realizó un estudio comparativo, a través de un análisis estadístico que consistió en la prueba t de Student para muestras pareadas. Trabajando con un nivel de confianza del 95 %, se ha concluido que no existen diferencias significativas entre las mediciones realizadas a través de las dos técnicas comparadas. Por lo tanto, el uso del Kit Merck resultó eficiente ya que implica un tiempo de ensayo rápido y factible de ser utilizado a campo.*

**Palabras clave:** Arsénico, Aguas subterráneas, Kit semicuantitativo.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aguas subterráneas tienen un papel estratégico en el desarrollo socioeconómico tanto como fuente de abastecimiento de la población, como para la industria y el riego. No obstante, debido a la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación, ya sea natural o provocada por actividades humanas, los mismos se ven afectados por la presencia de altos contenidos de flúor, arsénico, nitratos, salinización, etc.

Uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina, es el arsénico, que habría llegado mayoritariamente en forma disuelta a la Llanura Chaco-Pampeana desde la Cordillera de los Andes, debido a fenómenos geológicos asociados con el vulcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la zona cordillerana, afectándose la calidad del acuífero Pampeano y de ciertos sectores del Puelche (Bundschuh et al., 2008).

La exposición prolongada al arsénico a través del consumo de agua y alimentos contaminados puede causar cáncer, lesiones cutáneas, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad, diabetes y una enfermedad que se llama HACRE: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (Besuschio et al., 1980; Astolfi et al., 1981; 1982). En concordancia con esto, la Organización Mundial de la Salud (OMS), (2011) y el Código Alimentario Argentino (CAA), (2007) aconsejan en aguas para consumo humano, concentraciones de arsénico menores de 0,01 mg As/l.

Por tal motivo, resulta importante determinar la concentración de arsénico en las aguas que sean destinadas a consumo humano, fundamentalmente en zonas alejadas de los grandes centros urbanos donde no existe infraestructura para realizar los análisis.

Las concentraciones de este metaloide se pueden analizar por métodos tales como Absorción Atómica (AAS), Espectrometría de Masas con Plasma de acoplamiento Inductivo (ICP-MS) y/o Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Estas técnicas poseen gran precisión, exactitud y bajos límites de cuantificación, pero requieren elevadas inversiones en equipamiento, infraestructura para su instalación (gases, suministros químicos, etc.) y personal calificado para realizar los ensayos e interpretar los resultados, además de tener un elevado costo operativo.

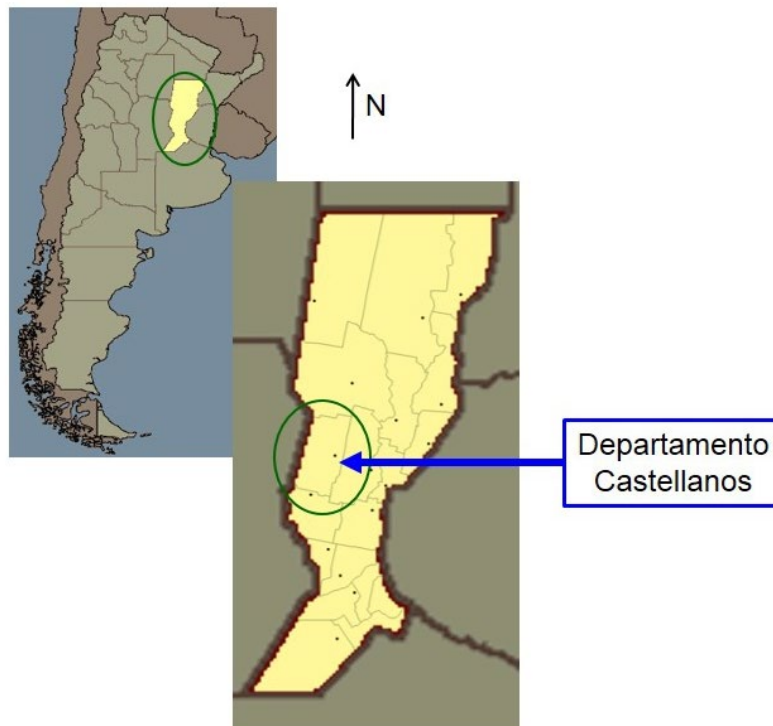
Debido a que la distribución espacial del arsénico en los acuíferos de la región es muy variable, es fundamental disponer de un test rápido y confiable para identificar pozos con elevado o bajo contenido de arsénico (Sharma y Sohn, 2009). Por lo tanto, se propone utilizar un kit de análisis, que consiste en un método semicuantitativo que resulta más económico y simple que las técnicas mencionadas anteriormente. Esta determinación surge del método clásico de Gutzeit, (1891), el cual ha sido modificado y adaptado para que resulte versátil. En esta técnica se genera gas arsina por reducción de arsénico en condiciones ácidas tras la adición de polvo de zinc. La cuantificación de este gas se realiza recogiendo ya sea en una solución de dietilditiocarbamato de plata (Rowe et al., 1973) o sobre un papel impregnado con bromuro mercúrico. Actualmente, estos métodos semicuantitativos fueron disminuyendo los límites de detección, por lo tanto, permiten realizar mediciones en muestras con bajas concentraciones de analito. Cuando se tienen resultados comparables de la concentración de un mismo analito por dos métodos, se los puede tratar en forma estadística para saber cuán sistemáticamente una técnica es diferente de la otra.

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1) Realizar una comparación estadística de los valores de arsénico obtenidos en ambas técnicas.
- 2) Analizar si la presencia de otros parámetros fisicoquímicos tienen influencia en la medición de arsénico.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron 30 muestras de agua subterránea, localizadas en el departamento Castellanos, provincia de Santa Fe, en la Figura 1, se observa la ubicación del área en estudio.



**Figura 1.** Localización de área en estudio

Para realizar la determinación de arsénico se utilizó el kit semicuantitativo Merck, que se observa en la Figura 2. El rango de medición es 0,005 a 0,50 mg As/l y los ensayos se efectuaron por duplicado.



**Figura 2.** Kit semicuantitativo Merck

Para la realización del análisis se coloca la cinta reactiva en la tapa del frasco de reacción, se agrega la muestra de agua subterránea y los reactivos contenidos en el kit, luego se homogeneiza. Se deja en reposo 20 minutos, agitando ligeramente dos o tres veces en forma



circular, evitando el contacto entre la tira de ensayo y la solución. Transcurrido el tiempo de reacción, se retira la tira y se sumerge brevemente en agua destilada, se elimina el exceso de líquido y se compara la tira reactiva con la escala de colores provista por el fabricante.

Las muestras con concentraciones superiores a 0,50 mg As/l se deben diluir con agua destilada para poder cuantificar el arsénico.

Esta técnica se comparó con el método de Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros, tomada como referencia, trabajando con un equipo Perkin Elmer FIAS-100 acoplado a un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo Analyst200 equipado con una lámpara de descarga sin electrodos.

Posteriormente, se aplicó la prueba T pareada a fin de evaluar si existían diferencias significativas entre las medias de las determinaciones de ambos métodos, considerando cada par de resultados correspondiente a una misma muestra. Se utilizó el software Statgraphics Plus 5.0., para todos los cálculos, trabajando con un nivel de significancia del 95 %.

Algunos analitos presentes en las aguas generan interferencias en la aplicación del método semicuantitativo, por lo que la caracterización fisicoquímica de las aguas permite determinar qué muestras serían susceptibles a errores en la medición de arsénico. En la Tabla 1, se presentan las concentraciones, informadas por el proveedor del kit, a partir de las cuales se generan interferencias.

**Tabla 1.** Interferencias del método semicuantitativo.

Parámetro	Concentración
Nitrato (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	100
Nitrito (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l)	100
Dureza Total (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	1000
Cloruros (mg Cl <sup>-</sup> /l)	1000
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /l)	1000
Flúor (mg F <sup>-</sup> /l)	500

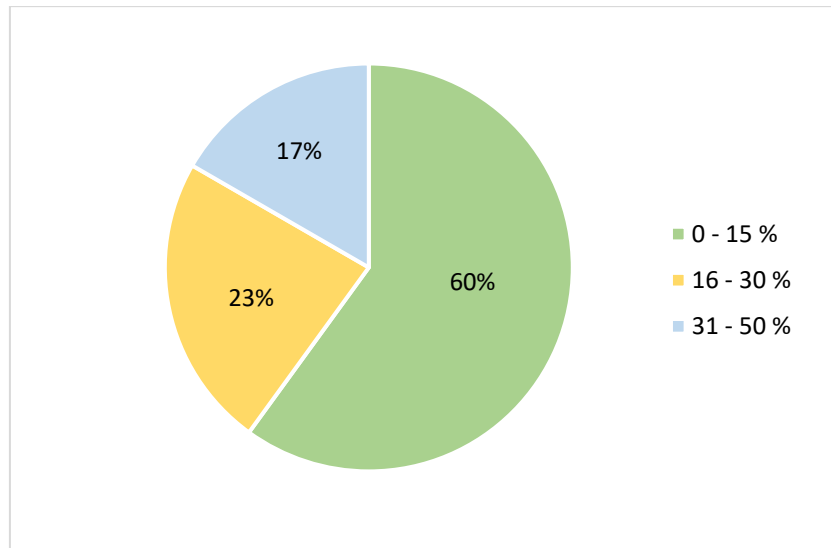
Para evaluar las características de cada agua subterránea y analizar su posible interferencia en los resultados obtenidos por el método semicuantitativo, se realizó el análisis de los siguientes parámetros: pH (método electrométrico), sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), cloruro (titulación argentométrica), dureza total (titulación con EDTA), sulfato (turbidimétrico), nitrato (electrodo selectivo), nitrito (método colorimétrico con alfa-naftil amina), amonio (método de Nessler) y flúor (electrodo selectivo). La metodología utilizada para la toma de muestras y análisis corresponde a la propuesta por APHA, 2017.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente estudio, se analizaron 30 muestras de aguas subterránea con concentraciones de arsénico que oscilan desde valores por debajo del límite de detección (< 0,01 mg/l) hasta

0,490 mg As/l, tomando como referencia el valor obtenido por espectrofotometría de absorción atómica.

Se calculó el porcentaje de variación, entre ambos métodos, para el total de las muestras, tomando AA como referencia. En la Figura 3, se puede observar que más de la mitad de las mismas tiene un bajo porcentaje de variación, entre 0 y 15 %.



**Figura 3.** Porcentajes de variación entre AA (referencia) y método semicuantitativo

Se aplicó la prueba T pareada para comparar los resultados obtenidos con ambas metodologías y evaluar si existían diferencias significativas, trabajando en primer lugar con la población completa y luego, con diferentes rangos de concentración.

Considerando toda la población de muestras, no se hallaron diferencias significativas entre las medias de las concentraciones medidas por ambos métodos ( $p=0,6367$ ). Cuando se evaluaron aquellas muestras que se encontraban con concentraciones inferiores a 0,10 mg As/l (tomando como referencia los resultados obtenidos por AA) tampoco se hallaron diferencias significativas entre ambos métodos ( $p=0,7445$ ). Por último, al evaluarse las muestras con concentraciones superiores a 0,10 mg As/l, la prueba T arrojó que existen diferencias significativas entre las medias de ambos métodos ( $p=0,0078$ ). En este último rango, en la mitad de los casos analizados se hallaron diferencias entre ambos métodos, del 30 al 50 %, obteniéndose concentraciones menores en las muestras analizadas con kit.

A pesar de que estos valores tienen diferencias con los medidos por el método de espectrometría de absorción atómica, el kit sería de utilidad para advertir sobre las altas concentraciones de arsénico en las muestras analizadas, ya que son superiores a los recomendados por la legislación vigente para aguas para consumo humano (CAA, 2007).

Resultados similares han obtenido otros investigadores, que concluyeron que el uso del método semicuantitativo puede resultar útil a bajas concentraciones (menores a 0,1 mg As/l), teniendo limitaciones a concentraciones elevadas (Rahman et al., 2002; van Geen et al., 2005; Jakariya et al., 2007).

Analizando los resultados fisicoquímicos obtenidos de las muestras estudiadas, se obtuvo una gran variabilidad en las características de las mismas. Las sales presentes, medidas como

sólidos disueltos totales, que incluyen cationes como sodio, potasio, calcio, magnesio, y aniones como cloruros y sulfatos, entre otros, oscilaron entre 500 y 8600 mg/l. Estos resultados fueron importantes para la medición de arsénico, utilizando el kit, ya que los valores de cloruros, dureza total y sulfato superiores a 1000 mg/l, pueden generar interferencias en el método semicuantitativo. El 20 % de las muestras analizadas, superaron las concentraciones establecidas por la técnica para estos iones interferentes.

En el caso de nitratos, el porcentaje de muestras analizadas que superaron los 100 mg/l, valor que puede interferir en el análisis de arsénico, fue superior al 40 %. El ion nitrato, es uno de los contaminantes más comunes identificados en el agua subterránea, ya que es un anión de sales solubles que es fácilmente arrastrado dentro del suelo y hacia el acuífero con el agua de drenaje.

El nitrito es un estado de oxidación intermedio entre el amonio y el nitrato, que aparece en forma natural en el suelo y en el agua (Gray, 1994). Los valores de nitritos hallados en las muestras de agua analizadas fueron inferiores a la concentración de 100 mg/l (concentración interferente en la técnica), por lo tanto, el nitrito no influiría en esta determinación.

Lo mismo ocurre con flúor, que se encuentra en valores menores que las concentraciones interferentes.

Si bien, según la técnica algunos iones pueden generar interferencia, no se han observado errores importantes debido a las altas concentraciones de los mismos. Se analizaron en concreto las muestras cuyos valores de sales totales (cloruros, sulfatos, etc.) y nitratos excedían el valor recomendado por el fabricante del kit. Se verificó que en las mismas, los valores de arsénico medidos por ambas técnicas no siempre presentaban variaciones, incluso muestras con elevados valores de varios parámetros interferentes, han presentado variaciones menores al 15 %.

#### **4. CONCLUSIONES**

- Trabajando con un nivel de confianza del 95 %, se ha concluido que no existen diferencias significativas entre las mediciones realizadas a través de las dos técnicas comparadas, cuando se considera todas las muestras.
- En muestras de aguas subterráneas con concentraciones inferiores a 0,10 mg As/l, no existen diferencias significativas entre las mediciones realizadas a través de las dos técnicas comparadas.
- El método semicuantitativo no resulta eficaz a concentraciones mayores a 0,10 mg As/l, debido que las concentraciones de arsénico obtenidas son menores que las medidas por el método de absorción atómica.
- A pesar de no resultar eficiente para todas las concentraciones, puede ser un método aplicable para dar un valor aproximado de arsénico, en zonas aisladas, ya que permite un análisis rápido y versátil para ser utilizado a campo.

#### **5. BIBLIOGRAFÍA**

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (2017). 23rd Edition American Public Health Assoc.

- Astolfi, E., Besuschio, S.C., García, J.C., Guerra, C., Maccagno, A. (1982). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico. Buenos Aires: Edit. Coop. General Belgrano.
- Astolfi, E.A.N., Maccagno, A., García Fernández, J.C., Vaccaro, R., Stimola, R. (1981). Relation between Arsenic in Drinking Water and Skin Cancer. *Biolog. Trace Elements Res.* 3, 133–43.
- Besuschio, S.C., Desanzo, A.C., Perez, A., Croci, M. (1980). Epidemiological associations between arsenic and cancer in Argentina. *Biol Trace Elem Res.* 2, 41–55.
- Bundschuh J., Pérez Carrera, A., Litter, M.I. (Eds). (2008). Distribución de arsénico en la región sudamericana. Capítulo 4, 49-76. Ambientes afectados por el arsénico. Capítulo 5, 77-94 Movilidad del arsénico y procesos de transporte. Capítulo 7, 137-159. Distribución del arsénico en las regiones. Ibérica e iberoamericana. Argentina, CYTED.
- Código Alimentario Argentino (2007). Capítulo XII Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Agua Potable Artículo 982 - (Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007).
- Gray, N.F. (1994). Calidad del agua potable. Problemas y Soluciones. Ed. Acribia, Zaragoza, España.
- Gutzeit H. (1891) *Pharm. Zeitung* 36, 748-756.
- Jakariya M., Vahter M., Rahman M., Wahed M.A., Hore S. K., Bhattacharya P., Jacks G., Persson L.A. (2007) Screening of arsenic in tubewell water with field test kits: Evaluation of the method from public health perspective *Science of the Total Environment* 379 (2-3), 167-175.
- OMS Guidelines for drinking-water quality, fourth edition World Health Organization (2011). [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)
- Rahman, M. M., Mukherjee, D., Sengupta M. K., Chowdhury U.K., Lodh D., Chanda C.R., Roy S., Selim M., Quamruzzaman Q., Milton A. H., Shahidullah S. M., Rahman M. T., Chakraborti D. (2002) Effectiveness and Reliability of Arsenic Field Testing Kits: Are the Million Dollar Screening Projects Effective or Not? *Environmental Science & Technology* 36 (24), 5385-5394
- Rowe, J.J., Fournier, R.O., Morey, G.W., (1973) *Geol. Surv. Bull (U.S.)*
- Sharma, V. K., Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Intern.* 35, 743-759.
- van Geen A., Cheng Z., Seddique A.A., Hoque M.A., Gelman A., Graziano J.H. 2005. Reliability of a commercial kit to test groundwater for arsenic in Bangladesh. *Environ Sci Technol.* 39(1), 299-303

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA USO RECREATIVO DEL RIO CTALAMOCHITA**

**Moyano, Silvia A.; Marín, Graciela N.; Huerta, Sofía B.; Bellotti, Camila; Tavella, Florencia <sup>(1)</sup>.**

1- Laboratorio de Química y Microbiología de Aguas y Efluentes  
Facultad Regional Villa María.  
Universidad Tecnológica Nacional  
Av. Universidad 450 – Villa María, Córdoba - Argentina 0353-4537500.  
silmoiano@hotmail.com

**Resumen.** *El Río Ctalamochita (Río Tercero) a la altura de la ciudad de Villa María, Córdoba, es utilizado masivamente con fines recreacionales. El objetivo de este trabajo es evaluar su calidad, como uso recreativo en dicho tramo. Para ello se realizan cinco muestreos en tres puntos ubicados en la entrada, zona media y salida de la ciudad entre octubre de 2017 y septiembre de 2018. Se determina coliformes totales, coliformes termotolerantes y Escherichia coli, de acuerdo por lo establecido por “Directrices sanitarias para uso seguro de aguas recreativas”, emitido por el Ministerio de Salud de la Nación Argentina (Resolución Ministerial 125/2016). Para complementar el análisis, como índice de contaminación de materia orgánica, se efectúan Demanda Química de Oxígeno y Demanda Biológica de Oxígeno y el Oxígeno Disuelto. Las técnicas analíticas utilizadas son las especificadas por el Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater (Ed. 21th). Los resultados muestran que para coliformes totales el 33% de las muestras se encuentran por debajo de 1000 NMP/100ml recomendado por Organización Mundial de la Salud (OMS) y los coliformes termotolerantes el 100% de las muestras se encuentran dentro del límite establecidos por la Normativa . En la determinación de E. coli, el 99 % de los resultados están por debajo del límite permitido. Además los parámetros indicadores de contaminación no revelaron un grado de contaminación de materia orgánica significativo. Se concluye que en las zonas analizadas el agua del Río Tercero, en el período muestreado, la recreación no está asociada a riesgo para la salud de la población.*

**Palabras clave:** Evaluación, uso recreativo, Río Tercero o Ctalamochita.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Apreciaciones generales de las aguas recreacionales.

Los ecosistemas como humedales, ríos, acuíferos y lagos son indispensables para la vida en el planeta y son vitales para asegurar un rango de beneficios y servicios como agua para el consumo y para alimentos, generación de energía eléctrica, hábitats para vida acuáticas, entre otros (UN Environment, 2017).

Todo intento de evaluar la calidad de un cuerpo de agua determinado se vuelve imposible si previamente no han sido fijados los usos a los cuales está destinado dicho cuerpo de agua. La mayoría de los investigadores han acordado que la calidad bacteriológica del agua para bañarse no necesita ser tan alta como para beberla, pero que la primera debería ser mantenida razonablemente libre de bacterias, teniendo en cuenta que se han registrado varios casos donde las aguas recreacionales protagonizaron un papel importante en la transmisión de agentes patógenos, ya que, durante la natación y otras actividades recreativas en las cuales hay una ingestión involuntaria de agua, se incrementa el riesgo de enfermedades gastrointestinales (Acuña del Pino, 1998). En general, el riesgo potencial de exposición a parámetros químicos es mucho más pequeña que el riesgo a peligros de origen microbiológico presente en aguas recreacionales. Con las concentraciones químicas típicamente encontradas en agua, la mayoría de los usuarios de agua recreación no va a exponerse a concentraciones lo suficientemente necesarias para provocar enfermedades crónicas (WHO, 2003). A la población que utiliza los cuerpos de agua con fines recreativos, debemos agregar a los trabajadores que tienen una mayor exposición al riesgo, como guardavidas, prefectos, buzos tácticos, rescatistas, acuicultores, pescadores artesanales, personal de servicio en playas, otros. En la Tabla 1, se presentan el nivel de exposición para las diferentes actividades recreativas, según el Ministerio de Salud.

**Tabla 1.** Nivel de actividad recreacional y patrones de exposición. Fuente: Elaboración propia en base a Ministerio de salud (Ministerio de Salud, 2017).

NIVEL DE EXPOSICIÓN POTENCIAL	ACTIVIDAD RECREACIONAL	PATRÓN DE EXPOSICIÓN PRIMARIA
<b>ALTO</b>	NATACIÓN, VADEO BUCEO ESQUÍ ACUÁTICO/ SURFEO SURFEO A VELA MOTOS DE AGUA	INGESTIÓN INGESTIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN
<b>MODERADO</b>	CONSUMO DE PESCADO CANOTAJE REMO NAVEGACIÓN A VELA PRÁCTICA DE KAYAK BOTE A MOTOR	INGESTIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INGESTIÓN/INHALACIÓN INHALACIÓN
<b>BAJO O NINGUNO</b>	PESCA DEPORTIVA PICNIC CAMINATA	CONTACTO DÉRMICO NO APLICABLE NO APLICABLE

En Argentina no se ha desarrollado un criterio nacional o regional sobre la normativa, por lo que se ha adoptado el de otros países. Debe considerarse que entidades como la Comunidad Económica Europea sugiere que se realicen estudios específicos sobre cada área antes de aplicar las normativas internacionales (Acuña del Pino, 1998).

Los datos de monitoreo existentes corresponden al sector extra salud, ya sea a nivel regional, provincial o local o como resultado de investigaciones científico con iniciativas del ámbito universitario cuyo objetivo primario no necesariamente puede orientarse a efectos en salud, y los métodos de muestreo y/o análisis utilizados pueden no ser comparables (Ministerio de Salud, 2017).

Teniendo en cuenta las referencias bibliográficas consultadas es importante determinar si el agua es apta para fin de recreación, evaluando parámetros como temperatura, pH, turbidez, sólidos, Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), oxígeno disuelto, nitrógeno, nitratos y nitritos que puede afectar la percepción del usuario además de determinaciones relacionadas con el contenido de materia orgánica. Los parámetros microbiológicos que deben ser analizados son coliformes totales, coliformes fecales y *Escherichia coli* de acuerdo a normas nacionales e internacionales (Ministerio de Salud, 2017; Health Canadá, 2012).

La presencia de los enteropatógenos en aguas recreativas es aportada por múltiples fuentes como el vuelco puntual de desagües cloacales sin tratamiento o tratamiento parcial, desechos generados a partir de eventos deportivos acuáticos y navegación; el aporte directo de desechos a la arena de playa por los bañistas y de desechos de animales presentes en las mismas. Otras fuentes de contaminación fecal de origen humano incluyen tanques sépticos cerca de la costa, que percolan directamente a napas freáticas y luego derivan en las aguas recreativas (Ministerio de Salud, 2017).

### **1.2 Importancia de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos utilizados en el análisis de aguas recreacionales.**

En investigaciones nacionales e internacionales (Cattaneo M P y Lopez Sardi E.M, 2013; Corporación Autónoma Regional del Tolima, 2013; Universidad Politécnica de Cartagena; Health Canada, 2012) las determinaciones fisicoquímicas que se realizan son:

- a) Temperatura: Influye en la solubilidad de los gases y las sales, es importante sus efectos sobre la solubilidad del oxígeno y, en consecuencia, sobre las velocidades en el metabolismo, difusión y reacciones químicas y bioquímicas. Temperaturas elevadas implican aceleración de la putrefacción, con lo que aumenta la DBO y disminuye el oxígeno disuelto.
- b) pH: valores entre 6 y 9 son los aptos para el desarrollo de la vida acuática. El pH del agua puede variar según los distintos tipos de vertidos que reciban las mismas. En el agua dulce, un aumento de la temperatura puede provocar una disminución del pH. Tiene un impacto directo en los usuarios solo a valores muy altos o bajos, bajo estas circunstancias, el pH puede tener efectos sobre la piel y los ojos.
- c) Turbiedad: Es una medida de la dispersión de la luz por el agua como consecuencia de la presencia en la misma de materiales suspendidos coloidales y/o particulados. La presencia de materia suspendida en el agua puede indicar un cambio en su calidad (por ejemplo, contaminación por microorganismos) y/o la presencia de materiales orgánicos o sustancias inorgánicas finamente divididas (arena, fango, arcilla). La turbidez del agua interfiere con usos recreativos y el aspecto estético del agua.
- d) Sólidos: De forma genérica se puede denominar sólidos a todos aquellos elementos o compuestos presentes en el agua que no son agua ni gases. La medida de sólidos totales

disueltos (TDS) es un índice de la cantidad de sustancias disueltas en el agua, y proporciona una indicación general de la calidad química. La presencia de sólidos en suspensión participa en el desarrollo de la turbidez y el color del agua, mientras que la de sólidos disueltos determina la salinidad del medio, y, en consecuencia, la conductividad del mismo.

- e) Efecto de la materia orgánica disuelta: La contaminación por desechos domésticos o industriales puede agotar el oxígeno en el agua, ya que la materia orgánica lo requiere para su descomposición. La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es una medida de la cantidad de oxígeno necesaria para descomponer la materia orgánica por la acción bioquímica aerobia. La oxigenación de la materia orgánica por medios químicos sin la intervención de los organismos vivos constituye la demanda química de oxígeno (DQO).
- f) Oxígeno disuelto: Es necesario para la vida de los peces y otros organismos acuáticos. El oxígeno es moderadamente soluble en agua, y su concentración disminuye cuando aumenta la temperatura y la salinidad y cuando disminuye la presión atmosférica. El oxígeno disuelto no tiene un efecto directo en los usuarios, pero afecta directamente en la actividad microbiana y en la oxidación de varios metales, que puede afectar es aspectos estéticos del agua.
- g) Nitrógeno, Nitritos y Nitratos: El nitrógeno es un elemento esencial para el crecimiento de algas y causa un aumento en la demanda de oxígeno al ser oxidado por bacterias. Las diferentes formas del nitrógeno son importantes para establecer el tiempo transcurrido desde la polución de un cuerpo de agua.

Para las determinaciones microbiológicas (Ministerio de Salud, 2017; Corporación Autónoma Regional del Tolima, 2013; Saracho et al, 2006), los microorganismos elegidos como indicadores deben seguir una serie de requisitos como, ser aplicables a todo tipo de aguas naturales recreativas; estar ausentes en aguas no contaminadas y exclusivamente asociado con heces animales y/o humanas; ser fáciles de aislar, identificar y enumerar por métodos convencionales; la concentración del indicador debe estar directamente correlacionada con el grado de contaminación fecal; la concentración del indicador debe estar cuantitativamente relacionada con las enfermedades asociadas con el nadador.

Según el objetivo del análisis y las condiciones del lugar a examinar se elige los indicadores teniendo en cuenta que no existe un único microorganismo, ni grupo de microorganismos, que cumpla inequívocamente todos estos criterios. El análisis bacteriológico es vital en la prevención de epidemias como resultado de la contaminación de agua, por tanto, el control sanitario se realiza para determinar la presencia de contaminación fecal.

De acuerdo a lo expresado anteriormente en la presente investigación se realizó un monitoreo de la calidad del agua del río Ctalamochita, en su curso por la ciudad de Villa María, desde el punto de vista recreacional.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

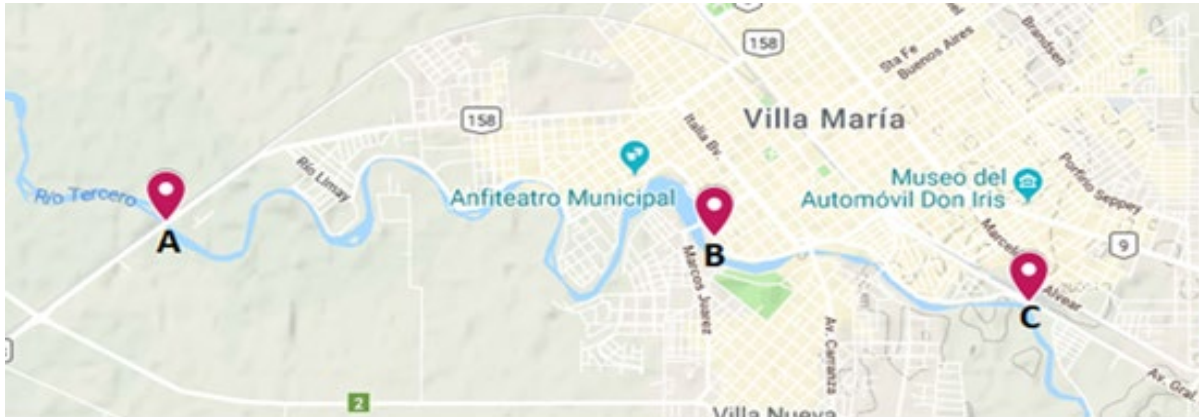
Entre octubre del 2017 y septiembre del 2018 se realizan cinco muestreos en tres puntos del río Tercero en su paso por la ciudad de Villa María.

Los puntos de muestreo se pueden observar en la Figura 1. El primero, A, se ubica en el ingreso de la ciudad en la zona denominada "Puente Andino" (Latitud: 32°25'2.91"S, Longitud:



63°18'16.30"O). El segundo, se ubica en la parte media del curso del río y se lo denomina "Bajada de calle Entre Ríos" (B), (Latitud: 32°25'15.79"S, Longitud: 63°15'15.55"O). En C, se ubica el tercer punto de muestreo ubicado hacia la salida de la ciudad en el acceso al barrio "Barrancas del Río" (Latitud: 32°25'50.85"S, Longitud: 63°13'23.31"O).

En la Figura 2 se muestran fotografías de los puntos de muestreo.



**Figura 1.** Ubicación de los puntos de muestreo



**Figura 2.** Puntos de muestreo: Puente Andino (A), Bajada Calle Entre Ríos (B) y Barracas del Río (C).

Las determinaciones fisicoquímicas y microbiológicas que se llevaron a cabo de acuerdo con lo establecido por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) en el Laboratorio de Química y Microbiología de la UTN Facultad Regional Villa María.

### 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los valores de referencia de los parámetros microbiológicos y fisicoquímicos analizados se pueden observar en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Valores de referencias para determinaciones microbiológicas

ANÁLISIS	LIMITE RECOMENDADO	REFERENCIA
COLIFORMES TOTALES	1000 NMP/100 mL	(Brandalise, 2012; López Sardi E.M, et al, 2016.
COLIFORMES TERMOTOLERANTES	1000 NMP/100 mL	(WHO, 2003)
<i>E. COLI</i>	≤ 400 <i>E. coli</i> /100 mL	(Health Canadá, 2012)
	EXCELENTE: 500 /100 mL	(EU, 2006)
	BUENO: 1000/100 mL	
	MÁXIMO: 235/100 mL	(EPA, 2006)

Tabla 4. Valores de referencia para determinaciones fisicoquímicas

ANÁLISIS	LIMITE RECOMENDADO	REFERENCIA
TEMPERATURA (°C)		No existe límite recomendado, depende de la estación del año y de la zona geográfica.
pH	5 A 9	(Health Canadá, 2012)
TURBIEDAD (UNT)	5T	(López Sardi et al, 2016)
	50 T	(Health Canadá, 2012)
SOLIDOS TOTALES (mg/L)	500 (mg/ L).	(López Sardi et al, 2016)
DBO (mg/L)	≤3 mg/L	(López Sardi et al, 2016)
DQO (mg/L)	≤250 mg/L límite para efluente apto para vertido de aguas superficiales	MAA Y SP, 2016
OXÍGENO DISUELTO (mg/L)	5 A 9 mg /L	(Health Canadá, 2012)
NITRATOS (mg/L)	≤ 10 mg/L	(Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda, 2019)
NITRITOS (mg/L)	≤ 1 mg/L	(Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda, 2019)

Los valores obtenidos en las determinaciones microbiológicas se detallan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Resultados de los análisis microbiológicos de las muestras del Río Tercero.

MUESTREO/FECHA	LUGAR DE MUESTRO	COLIFORMES TOTALES	COLIFORMES TERMOTOLERANTES	<i>E. COLI</i>
		(NMP/100ML)		
1 31/10/2017	A	9300	400	400
	B	9300	<300	<300
	C	46000	<300	<300
2 24/04/2018	A	15000	<300	<300
	B	4300	<300	<300
	C	39000	<300	<300
3 19/06/2018	A	70	<30	<30
	B	390	70	<30
	C	4600	70	70
4 13/08/2018	A	9600	<30	40
	B	230	<30	<30
	C	11000	930	2400
5 17/09/2018	A	240	9	15
	B	240	23	9
	C	2400	75	75

Como se puede observar en la Tabla 5, todos los valores obtenidos en el punto B son inferiores a los de los otros puntos, lo cual se puede deber a la cercanía con el embalse del río. En los últimos 3 muestreos, Puente Andino y Barracas del Río presentan un comportamiento similar; esto puede relacionarse a que en ambos puntos se realizan recolecciones diarias de arena con uso de animales de carga. El 33.33% del total de las muestras analizadas se encuentran del valor establecido para coliformes totales, cabe destacar que el 100% de las muestras tomadas en el punto C presentan un valor superior a 1000 NMP/100ml. Por su parte, todos los valores obtenidos para coliformes termotolerantes son menores al de referencia. Con respecto a los análisis de *E. coli*, en el muestreo número cuatro en el punto C, el valor de *E. coli* es superior al de coliformes termotolerantes, esto se debe a la desviación propia de la Tabla del número más probable utilizada (Tabla de 3 tubos) debido que la diferencia entre ambos resultados es de un tubo positivo de 1 ml para *E.coli* y termotolerantes respectivamente. Este valor discordante es superior a todas las referencias. Los dos primeros muestreos superan los límites de las normas canadienses y de la Asociación de Protección Ambiental de Estados Unidos. Sin embargo, presenta una calidad excelente para la normativa de la Unión Europea. El resto de los muestreos se encuentran dentro de los límites fijados.

Los resultados fisicoquímicos de las muestras analizadas se presentan en las Tablas 6, 7 y 8.

Tabla 6. Resultados de los análisis fisicoquímicos del Puente Andino

PUNTO DE MUESTREO	A				
MUESTREO	1	2	3	4	5
TEMPERATURA (°C)	19	20	8,8	12,9	16
Ph	8,24	7,78	7,5	7	7
TURBIEDAD (UNT)	21,6	4,71	7,18	5,46	1,64
SOLIDOS TOTALES (mg/L)	294	232	245	226	242
DBO (mg/L)	0	3,2	0	0	0
DQO (mg/L)	0	54	4	0	0
OXÍGENO DISUELTO (mg/L)	7,6	8,2	9,8	8,4	8,2
NITRATOS (mg/L)	7	5	7	3,53	3,22
NITRITOS (mg/L)	<0,005	0,014	<0,005	<0,005	<0,005

Tabla 7. Resultados de los análisis fisicoquímicos la Bajada Entre Ríos.

PUNTO DE MUESTREO	B				
MUESTREO	1	2	3	4	5
TEMPERATURA (°C)	19	20	9,4	13,4	17,1
pH	8,04	7,8	7	7	7
TURBIEDAD (UNT)	10,1	5,15	3,75	4,77	3,42
SOLIDOS TOTALES (mg/L)	267	223	229	221	241
DBO (mg/L)	0	3,2	0	0	0
DQO (mg/L)	0	45	6	0	0
OXÍGENO DISUELTO (mg/L)	7,6	8,2	10,3	8,4	8,2
NITRATOS (mg/L)	5	5	7	3,66	3,29
NITRITOS (mg/L)	<0,005	0,013	<0,005	<0,005	<0,005

Tabla 8. Resultados del análisis fisicoquímico en Barracas del Río

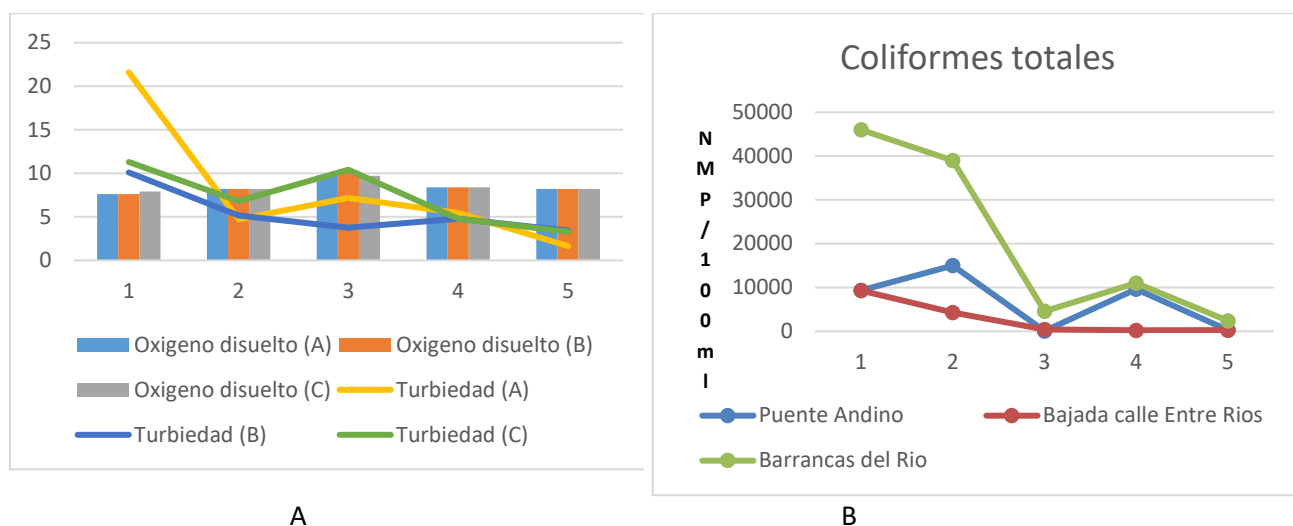
PUNTO DE MUESTREO	C				
MUESTREO	1	2	3	4	5
TEMPERATURA (°C)	20	20	9,4	13,6	17,3
pH	8,3	7,8	7	7	7
TURBIEDAD (UNT)	11,3	6,82	10,4	4,79	3,28
SOLIDOS TOTALES (mg/L)	270	232	224	215	254
DBO (mg/L)	0	5,4	0	0	0
DQO (mg/L)	0	45	6	0	0
OXÍGENO DISUELTO (mg/L)	7,9	8,2	9,7	8,4	8,2
NITRATOS (mg/L)	5,5	5	7	3,48	3,53
NITRITOS (mg/L)	<0,005	0,017	0,007	<0,005	<0,005

Con respecto a los resultados fisicoquímicos, las determinaciones de pH, sólidos totales, DBO, nitratos y nitritos se encuentran en su totalidad dentro de los parámetros utilizados como guía.

Los valores de oxígeno disuelto se encuentran dentro del rango recomendado, salvo para el muestreo número tres.

El 53,33% de los resultados obtenidos para turbiedad se encuentran fuera del tomado como referencia para una laguna en la provincia de Buenos Aires, Argentina (López Sardi et al , 2016); sin embargo, estos valores no superan el límite de la norma canadiense (Health Canada, 2012). Se observa que, para un mismo muestreo, dichos valores se mantienen constantes a lo largo del curso del río.

Respecto de la turbiedad, presenta variaciones importantes. Esto puede estar relacionado con a las actividades antrópicas desarrolladas, las condiciones climáticas lluviosas, aumento de caudal, entre otros. Esta variación de turbidez se encuentra acompañada con la concentración de coliformes totales, siendo similar la variación de estos parámetros en los puntos de muestreo, tal como puede observarse en la Figura 3.



**Figura 3.** Variación de turbidez y coliformes totales en el monitoreo de Río Tercero

En relación con la temperatura del agua, el Río Tercero presenta aguas frías de acuerdo a la clasificación de Gramova et al. (Fagundo J.R et al, en línea). Las aguas frías poseen temperaturas entre 4 y 20 °C, y la mayoría que circulan superficialmente, en río y arroyos de la zona templada. En este caso la temperatura en el muestreo del Río Tercero no supera los 20°C, que es menor a la temperatura del Río Luyano en Cuba que temperatura promedio del agua fue de  $(24,9 \pm 0,2)$  °C y durante el período lluvioso (mayo-octubre) fue de  $(27,3 \pm 0,1)$ . Según la clasificación de Castany las aguas de este río se clasifican como aguas hipotermales (Romeu-Álvarez B et al, 2012), en concordancia en el muestreo realizado en el Río Ctalamochita.

#### 4. CONCLUSIONES

Se presentan a continuación las principales conclusiones del monitoreo del Río Tercero o Ctalamochita.

- Los parámetros microbiológicos analizados (coliformes totales, termotolerantes y *E. coli*) estuvieron dentro de las normas internacionales (Health Canadá, 2012; EU, 2006; EPA,

2006 WHO, 2003) y nacionales (Ministerio de Salud, 2017) para las aguas con fines recreativos (Ministerio de Salud, 2017).

- Los valores hallados de coliformes termotolerantes y *E. coli* determina que el agua del río tercero no representa riesgo para la población actividades de alta exposición (Natación, por ejemplo) debido que las muestras analizadas no tienen niveles de patógenos que puedan provocar problemas gastrointestinales.
- Con respecto a los resultados fisicoquímicos, las determinaciones de pH, sólidos totales, DBO, nitratos y nitritos se encuentran en su totalidad dentro de los parámetros fijados como guía.
- La temperatura las aguas de Río Ctalamochita se la clasifica como aguas hipotermales y aguas frías debido a su temperatura no superó los 20°C durante el período de muestreo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Acuña del Pino, N. (1998). Contaminación bacteriana en aguas recreacionales. Factores intervinientes. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

APHA AWWA; WPCF, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, Edición 21th, Estados Unidos.

Brandalise, M. (2012). Índice de calidad de agua para uso recreativo en ambientes con cianobacterias. I Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos. Ezeiza, Argentina

Cattaneo, M. P.; López Sardi, E. M. (2013). Evolución de la calidad del agua de la Cuenca Matanza Riachuelo. Ciencia y Tecnología, vol. 1 n° 13.

Corporacion Autónoma Regional del Tolima. (2013). Diagnóstico Cuenca Amoyá. Tolima, Colombia.

United States Environmental Protection Agency (EPA U. S.). (2006). Approved Methods for Microorganisms. Office of Ground Water and Drinking Water. Washington, D.C., United States.

European Union (EU) (2006). Official Journal of the European Union. Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC.

Fagundo, J. R; Cima, A, González, P. (2019). Revisión bibliográfica sobre la clasificación de las aguas minerales y mineromedicinales. Centro Nacional de termalismo "Víctor Santamarina". En línea, consulta.

Health Canada. (2012). Guidelines for Canadian Recreational Water Quality Third Edition. Ottawa, Canada

López Sardi, E .M; García, B; Reynoso, Y; González, P; Larroudé. (2016). Calidad del agua para usos recreativos desde las perspectivas de la seguridad e higiene laboral y la salud pública. Estudio de caso. Escuela Superior Técnica, Facultad de Ingeniería del Ejército, Universidad de la Defensa Nacional. Buenos Aires, Argentina.

Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos de la provincia de Córdoba (MAA y SP). Julio 2016. Normas para la protección de los recursos hídricos superficiales y subterráneos. Decreto 847.

Ministerio de Salud. (2017). Directrices sanitarias para uso seguro de aguas recreativas (Resolución Ministerial 125/2016). Argentina

Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda. (2019). Web: <https://www.mininterior.gov.ar/obras-publicas/rh-calidad-niveles.php>

Romeu-Álvarez B, Larrea-Murrell, Lugo-Moya D, Rojas- Hernández N y Heydrich-Pérez M. Calidad microbiológica de las aguas del río Luyanó, La Habana, Cuba. Revista CENIC Ciencias Biológicas, Vol. 43, No. 3, septiembre-diciembre, 2012.

Saracho, M.; Segura, L.; Moyano, P.; Rodríguez, N.; Carignano, E. (2006). Calidad del agua del río del Valle, Catamarca para uso recreativo. Revista de ciencia y Técnica N° 12. Universidad Nacional de Catamarca.

UN Environment. (2017). Freshwater Strategy 2017-2021.

Universidad Politécnica de Cartagena. (2019). Análisis de agua.  
Web: [https://www.upct.es/~minaees/analisis\\_aguas.pdf](https://www.upct.es/~minaees/analisis_aguas.pdf).

World Health Organization (WHO). (2003). Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Volume 1, Coastal and Fresh Waters. Geneva, Switzerland.

**PRIMERA ETAPA DEL DISEÑO Y DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO DE MONITOREO  
REMOTO DE CALIDAD DE AGUA**

**Hervot, Elsa I.<sup>1</sup>; Farías, Alejandro R.<sup>1</sup>; Tenev, María D.<sup>1</sup>; Utgés, Enid M.<sup>1</sup>; Filippini, Marisa<sup>1</sup> y Torres Carlos<sup>2</sup>**

1: Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos  
Facultad Regional Resistencia  
Universidad Tecnológica Nacional  
French 414, ResistenciaCP: 3500, Chaco, Argentina  
e-mail: elshervot@yahoo.com.ar

2: Servicio de Bioingeniería  
Hospital Dr. Julio C. Perrando.  
Av. 9 de Julio 1100, Resistencia CP 3500, Chaco, Argentina  
e-mail: carlos.ing.2013@gmail.com

**Resumen.** *En la provincia de Chaco, en las ciudades de Resistencia y Barranqueras, existían 70 lagunas originadas en antiguos meandros del Río Negro. Actualmente sólo quedan 29. Algunas de ellas han sufrido rellenos parciales y asentamientos en sus márgenes, produciendo una contaminación con descargas clandestinas de aguas servidas. La instalación de un dispositivo con sensores remotos en un cuerpo de agua, permitiría establecer una relación entre los parámetros más relevantes que definen la calidad de dicho cuerpo y su repercusión sobre la salud del ambiente. Asimismo, ello podría facilitar la toma de decisiones en el manejo de recursos hídricos. Este trabajo es parte de un proyecto multidisciplinario que tiene como objetivo diseñar y calibrar un prototipo de medición de parámetros fisicoquímicos alimentado con energía solar y basado en un microcontrolador Arduino para la obtención de datos de temperatura, pH, conductividad y nitratos. Se adquirieron tres sensores: conductividad, pH-temperatura y nitratos y se conectaron a un Arduino encargado de procesar los datos y transmitirlo a un programa para hacer uso de los mismos. Cada sensor se calibró con patrones primarios y se determinó las fórmulas que relacionan las lecturas de los sensores con los parámetros a medir. Se midieron los parámetros de distintas muestras y se validaron los resultados obtenidos con métodos normalizados (Standard Methods, APHA, AWWA, WPCF, Edición en español, Madrid, 2005) usados en el laboratorio. El laboratorio participa desde el año 2010 de ensayos de aptitud organizados por la Fundación Química Argentina. Los tres sensores conectados al microcontrolador funcionan correctamente y se puede continuar con el proyecto diseñando el prototipo que contemple flotabilidad, robustez, capacidad de camuflaje, facilidad de mantenimiento y seguridad. También se evaluarán alternativas de almacenamiento y transferencia de datos para el monitoreo en línea de los parámetros.*

**Palabras clave:** Agua, Calidad, Sensores



## 1. INTRODUCCIÓN

La preocupación por el medio ambiente data de muchos años. De hecho, un informe reconocido a nivel mundial – el Informe Brundtland de 1987 – puso de manifiesto que el avance económico y social, se estaba realizando a expensas de los recursos naturales con consecuencias como disminución de la biodiversidad, desertificación, contaminación de diversos cuerpos de agua dulce, por citar algunas. Haciendo foco en los recursos acuáticos, se ha constatado que la degradación de los mismos a nivel mundial, se ha incrementado y está relacionada con las regiones densamente pobladas. Las descargas antropogénicas han ocasionado que la capacidad natural de asimilación del ecosistema se vea excedida debido a que los diversos agentes contaminantes que deterioran la calidad del agua no son producidos bajo condiciones naturales (Steinberg y Schiefele, 1988) Los procesos terrestres influyen de manera diversa en los cuerpos de agua receptores, de acuerdo con los usos y aprovechamientos domésticos, industriales y agrícolas. Así, se estima que cerca del 50% de ellos se encuentran afectados en su calidad (Rapport, 1999).

Los cuerpos superficiales de agua dulce, representan ecosistemas estratégicos y de gran importancia para la conservación de la biodiversidad y el bienestar de las comunidades humanas.

La ciudad de Resistencia capital de la provincia del Chaco se ha desarrollado en el Valle de inundación del río Paraná después de recibir al río Paraguay. Está atravesada por el meandroso río Negro y con numerosas lagunas conectadas a este. El otro curso de agua que la atravesaba al sur es el riacho Arazá el cual fue rellenado y entubado. También forma parte de los Bajos Submeridionales uno de los humedales de mayor importancia de nuestro país que tienen una extensión de 3,3 millones de hectáreas abarcando parte del Norte de la provincia de Santa Fe, el sur de la provincia del Chaco y el este de la provincia de Santiago del Estero. El área presenta un sistema de defensas, estaciones de bombeo y diques que regulan las crecidas ordinarias de los ríos Paraná y Paraguay resguardando gran parte de la superficie urbanizada (Mignone et al., 2017). El aumento de la población llevó a la destrucción de lagunas por relleno total o parcial, como resultado, de las 70 lagunas que existían hoy sólo quedan 29 en todo el Área Metropolitana (Aguirre Madariaga, 2003). Estas lagunas durante grandes lluvias, actuaban como receptores de los excesos de agua. Los rellenos totales y parciales de estas lagunas, con el fin de ganar terrenos para la expansión urbana, hacen que, ante una precipitación pluvial de cierta magnitud, amplios sectores se inunden. En los últimos años, las autoridades procuran preservarlas en superficie y capacidad, detener y revertir el proceso de relleno.

Por ende, el control y seguimiento de este recurso constituye un factor imprescindible a tener en cuenta para mantener sus características ecológicas.

El control y seguimiento de la calidad de aguas superficiales se realizan por muestreo para detectar variaciones en los mismos. La posibilidad tecnológica actual de contar con numerosas alternativas de sensores de medición de parámetros de calidad de agua, e incluso multiparámetro, posibilita la búsqueda de alternativas de menores costos para las mediciones necesarias.

Este trabajo es parte de un proyecto multidisciplinario que tiene como objetivo diseñar y calibrar un prototipo de medición de parámetros fisicoquímicos usando sensores conectados a un microcontrolador Arduino alimentado con energía solar. Este dispositivo electrónico es

capaz de recolectar las lecturas de los sensores, procesar los datos y visualizarlos datos de temperatura, pH, conductividad y nitratos en la computadora. Esto nos va a permitir obtener una gran cantidad de datos de una forma más práctica y rápida para facilitar la toma de decisiones en el manejo de recursos hídricos. Para recibir los datos se aprovechará una antena LoRa instalada en la UTN, una tecnología de bajo consumo y largo alcance que utiliza bandas de uso libre, sin licencia. Si bien en principio la transmisión será unidireccional enviando datos desde la boya hacia la antena, también sería factible incorporar funciones para darle órdenes al dispositivo desde la computadora (por ejemplo, encendido/apagado, o cambiar la frecuencia de muestreo).

En esta primera etapa se compraron tres sensores que se conectaron a una placa de desarrollo arduino Mega 2560 y utilizando la IDE del mismo se visualizó en el monitor los parámetros de temperatura, conductividad, pH y nitratos. Esto nos permitió calibrar y verificar cada uno de los parámetros.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se adquirieron tres sensores para medir:

- conductividad y temperatura
- pH
- nitratos

También se adquirieron tres placas de arduino Mega 2560 al cual se conectaron a los sensores y este a la una computadora para visualizar los distintos parámetros.

### 2.1 Sensor de conductividad y temperatura

La conductividad eléctrica, se define como la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución (electrolitos) para conducir la corriente eléctrica.

El agua pura, prácticamente no conduce la corriente, sin embargo el agua con sales disueltas conduce la corriente eléctrica. Los iones cargados positiva y negativamente son los que conducen la corriente, y la cantidad conducida dependerá del número de iones presentes y de su movilidad. En la mayoría de las soluciones acuosas, cuanto mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será la conductividad, este efecto continúa hasta que la solución está tan llena de iones que se restringe la libertad de movimiento y la conductividad puede disminuir en lugar de aumentar

Algunas sustancias se ionizan en forma más completa que otras y conducen mejor la corriente. Cada ácido, base o sal tienen su curva característica de concentración versus conductividad.

Son buenos conductores: los ácidos, bases y sales inorgánicas solubles como HCl, NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y otros

Son malos conductores: Las moléculas de sustancias orgánicas que por la naturaleza de sus enlaces son no iónicas: como la sacarosa, el benceno, los hidrocarburos, los carbohidratos, etc, estas sustancias, no se ionizan en el agua y por lo tanto no conducen la corriente eléctrica. Un aumento en la temperatura, disminuye la viscosidad del agua y permite que los iones se muevan más rápidamente, conduciendo más electricidad. Este efecto de la temperatura es diferente para cada ion, pero típicamente para soluciones acuosas diluidas, la conductividad

varía de 1 a 4 % por cada °C. Conociendo estos factores, la medición de la conductividad nos permite tener una idea muy aproximada de la cantidad de sales disueltas.

La temperatura es uno de los parámetros que describen el estado de un sistema. El conocimiento de la temperatura constituye una información esencial para predecir los cambios que se producirán en un sistema cuando interactúa con otro. Es una propiedad que expresa el estado de agitación o movimiento desordenado de las partículas y está relacionada con la energía cinética de esas partículas.

Como variable física interviene en forma importante en la calidad del agua ya que afecta el desarrollo de organismos presentes allí. A mayor temperatura, en un período constante, el oxígeno disuelto del agua disminuye, provocando estrés en las especies animales y vegetales que habitan un ecosistema acuático.

El sensor es de origen argentino adquirido a la Fundación del sur para el desarrollo tecnológico y es un sensor inductivo. Consiste en dos bobinas, una transmisora y otra receptora. Ambas bobinas están integradas en un alojamiento hueco. El alojamiento se sumerge en el fluido, que inunda su interior. A continuación se aplica una tensión alterna sinusoidal a la bobina transmisora. Esto produce una corriente en el fluido proporcional a su conductividad. A su vez, esta corriente induce una tensión en la bobina receptora. La conductividad se determina midiendo esta segunda tensión y conociendo la constante de la célula. El sistema integra también un sensor de temperatura que permite aplicar correcciones de temperatura. Resulta muy adecuada para entornos agresivos.

Tiene un cuerpo de acero inoxidable y sus especificaciones son:

**Tabla 1.** Características del sensor de conductividad y temperatura

Salida	Analógica (0-5V)
Rango disponible	0- 25 mS, 0- 40°C
Precisión	0,02 mS
Voltaje de operación	7 – 14 V
Consumo	50 mA
Tiempo de respuesta	< 1 segundo
Temperatura de operación	-10°C a + 60°C
Tamaño del cuerpo del sensor	35mm de diámetro por 300mm de largo
Largo del Cable	10 m
Salida A (amarillo)	Salida analógica (0-5V). Conductividad
Salida A (verde)	Salida analógica (0-5V). Temperatura



## 2.2 Sensor de pH

Las siglas pH significa potencial de hidrógeno, el pH da la concentración de iones de hidrógeno ( $H^+$ ) presentes en una solución e indica si una sustancia es alcalina, neutra o ácida. Este término fue acuñado por el químico danés Sorensen, quien lo definió como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad de iones hidrógeno. La escala de pH va de 0 a 14. Un pH de 7.0 indica que la solución es neutra, por debajo de 7.0 tiende a la acidez, por encima de 7.0 tiende a la alcalinidad. Si el pH es bajo tiene alta concentración de iones de Hidrógeno, si el pH es alto tiene poco o nula concentración de iones de Hidrógeno.

El pH es un parámetro muy importante a ser considerado porque causa muchos fenómenos químicos y biológicos, especialmente sobre el metabolismo y procesos fisiológicos de peces y todos los organismos acuáticos. El pH de aguas superficiales se encuentra entre 6 – 8,5.

El pH ejerce una fuerte influencia sobre la toxicidad de ciertos parámetros químicos tales como el amonio no ionizado, que se torna más abundante en pH alcalino y del ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), el cual aumenta porcentualmente en pH ácido.

Con respecto a las comunidades acuáticas, actúa directamente en los procesos de permeabilidad de la membrana celular de los organismos integrantes, interfiriendo en el transporte iónico intra y extracelular, así como también entre organismos en el medio.

Valores de pH muy bajos hacen perecer a los organismos acuáticos, pero son raros en la naturaleza. Aunque algunos organismos como las algas desmidiáceas están muy bien adaptados a medios ácidos y existen muchas especies.

Indirectamente afectan a la concentración de tóxicos sobre todo si el pH es bajo como  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ .

En los suelos alcalinos pueden quedar inmovilizados los nutrientes como  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  o los fosfatos.

El sensor de pH adquirido es SENSOREX.

Mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia y un electrodo de vidrio que es sensible al ion de hidrógeno. Esto es lo que forma la sonda. Además hay que utilizar un circuito electrónico para acondicionar la señal adecuadamente y que podamos usar este sensor con un microcontrolador, como por ejemplo con Arduino.

**Tabla 2.** Características del sensor de pH

Voltaje de alimentación	5 V
Corriente	5 – 10 mA
Temperatura de trabajo	0 – 80°C
Rango de pH	0 – 14
Tamaño	160 mm por 35 mm
Precisión	0,1 pH

**Figura 2** Sensor de pH

### 2.3 Sensor de nitratos

Los nitratos y nitritos son iones que existen de manera natural y forman parte del ciclo del nitrógeno. Los niveles naturales de nitratos en aguas superficiales y subterráneas son generalmente de unos pocos miligramos por litro. En muchas aguas subterráneas, se ha observado un incremento de los niveles de nitratos debido a la intensificación de las prácticas agrícolas y ganaderas.

El sensor de nitrato contiene una membrana organofílica y semisólida conformada por un intercambiador selectivo de iones nitrato. Cuando dicha membrana se pone en contacto con una solución que contiene iones nitrato libres, se genera a través de la misma un potencial. Dicho potencial es medido contra un potencial de referencia.

El sensor Sensorex adquirido tiene las siguientes características:

**Tabla 3.** Características del sensor de nitratos

Voltaje de alimentación	5 V
Corriente	5 – 10 mA
Temperatura de trabajo	0 – 60°C
Rango	1 – 100 ppm
Tamaño	160 mm por 12 mm



**Figura 3.** Sensor de nitratos

## 2.4 Arduino

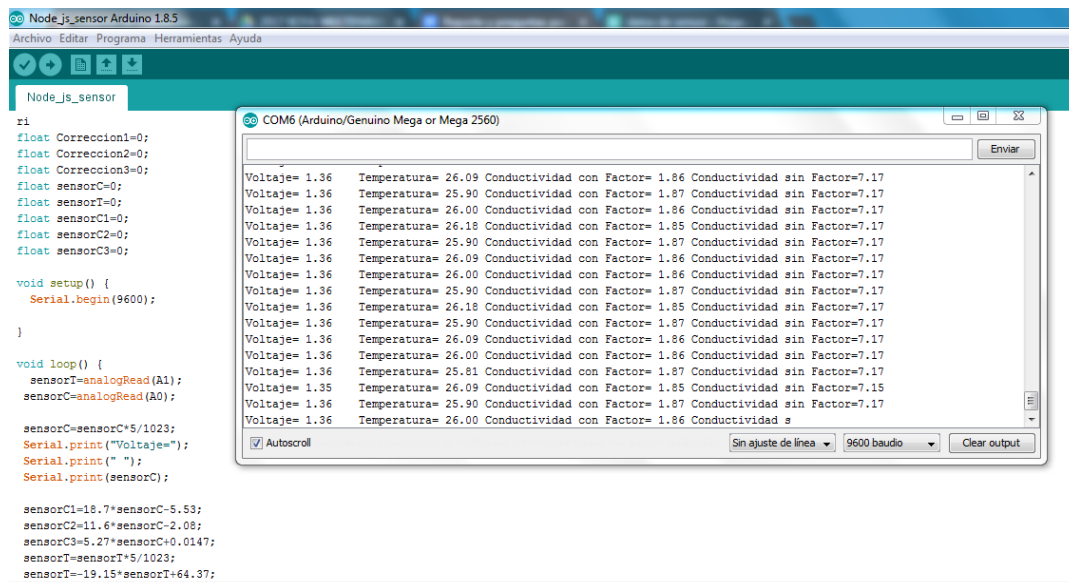
Es una plataforma electrónica de código abierto (open-source) útil en la configuración básica y elemental de objetos electrónicos. Arduino se basa en una placa con entradas y salidas, análogas y digitales, en un entorno de desarrollo que está basado en el lenguaje de programación processing. Esta plataforma integra su propia interfaz de desarrollo para la programación del microcontrolador, la compilación del programa y la transferencia del código hacia el microchip. (Lugo et al., 2014)



**Figura 4.** Arduinos con los sensores de pH y nitratos

## 2.5 Calibración y verificación de parámetros

Se conectaron los sensores a los arduinos. El microcontrolador en la placa se programa mediante el lenguaje de programación Arduino (basado en Wiring) y el entorno de desarrollo Arduino (basado en Processing). (Rivera y Yopez, 2015). En el monitor de la computadora se pueden observar los datos que están siendo enviados desde la tarjeta Arduino.



```

Node.js_sensor Arduino 1.8.5
Archivo Editar Programa Herramientas Ayuda

Node.js_sensor
ri
float Correccion1=0;
float Correccion2=0;
float Correccion3=0;
float sensorC=0;
float sensorT=0;
float sensorC1=0;
float sensorC2=0;
float sensorC3=0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  sensorT=analogRead(A1);
  sensorC=analogRead(A0);

  sensorC=sensorC*5/1023;
  Serial.print("Voltaje=");
  Serial.print(" ");
  Serial.print(sensorC);

  sensorC1=18.7*sensorC-5.53;
  sensorC2=11.6*sensorC-2.08;
  sensorC3=5.27*sensorC+0.0147;
  sensorT=sensorT*5/1023;
  sensorT=-19.15*sensorT+64.37;

```

```

COM6 (Arduino/Genuino Mega or Mega 2560)
Enviar
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.09 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.90 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.00 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.18 Conductividad con Factor= 1.85 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.90 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.09 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.00 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.90 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.18 Conductividad con Factor= 1.85 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.09 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.00 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.90 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.09 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.00 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.81 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.35 Temperatura= 26.09 Conductividad con Factor= 1.85 Conductividad sin Factor=7.15
Voltaje= 1.36 Temperatura= 25.90 Conductividad con Factor= 1.87 Conductividad sin Factor=7.17
Voltaje= 1.36 Temperatura= 26.00 Conductividad con Factor= 1.86 Conductividad s
Autoscroll Sin ajuste de línea 9600 baudio Clear output

```

Figura 5 Imagen del monitor con datos enviados desde la tarjeta arduino.

El sensor de conductividad no se calibró sino que se cargó la fórmula provista por el fabricante. Se verificó con soluciones patrones de cloruro de potasio 0,01 M (1,413 mS/cm) y 0,02 M (2,77 mS/cm).

El sensor de pH se calibró midiendo el voltaje en tres puntos con soluciones patrones para calibración pH 4, pH 7 y pH 10. Se realizó la gráfica y se determinó la fórmula que se cargó en el programa. La verificación se realizó con soluciones patrones para verificar de pH 4, pH 7 y pH 10.

Para calibrar el sensor de nitratos se procedió de la misma forma que para el sensor de pH. Se prepararon soluciones de nitratos para calibración de 1, 10 y 100 ppm y otras para verificación de 1, 5 y 100 ppm.

En las verificaciones se midieron 10 lecturas y se calculó la media, la desviación estándar (DS) y el coeficiente de variación (CV) para evaluar la repetitividad del sensor.

Para la exactitud se calculó el desvío relativo porcentual (DRP) que expresa en porcentaje la distancia entre el valor informado y el resultados obtenidos usando la metodología del Laboratorio que tiene sus técnicas validadas y además participa desde el 2010 del ensayos de aptitud "Caracterización de aguas para el consumo humano" organizado por la Fundación Química Argentina.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Conductividad

**Tabla 4.** Verificación de conductividad

Mediciones realizadas	Resultados de mediciones con el sensor de conductividad de una solución de KCl 0,01 M (mS/cm)	Resultados de mediciones con el sensor de conductividad de una solución de KCl 0,02 M (mS/cm)
1	1,386	2,791
2	1,386	2,698
3	1,292	2,698
4	1,386	2,791
5	1,386	2,698
6	1,392	2,698
7	1,386	2,791
8	1,386	2,698
9	1,392	2,791
10	1,392	2,791
media	1,378	2,745
DS	0,028	0,044
CV	2,001 %	1,615 %
Resultado obtenido en el Laboratorio	1,467	2,830
DRP	6%	3%

#### 3.2. pH

**Tabla 5.** Verificación de pH

Mediciones realizadas	Resultados de mediciones con el sensor de pH de una solución de pH 4	Resultados de mediciones con el sensor de pH de una solución de pH 7	Resultados de mediciones con el sensor de pH de una solución de pH 10
1	3,94	7,25	10,29
2	3,91	7,16	10,29
3	3,94	7,16	10,29
4	3,91	7,16	10,32
5	3,94	7,16	10,32
6	3,94	7,16	10,32
7	3,94	7,16	10,32
8	3,94	7,16	10,32
9	3,94	7,16	10,32
10	3,94	7,16	10,32
media	3,93	7,17	10,31
DS	0,01	0,03	0,01
CV	0,29 %	0,36 %	0,13 %
Resultado del Laboratorio	4,02	7,04	10,10
DRP	2,2 %	1,8%	2,0 %



### 3.3 Nitratos

Tabla 6. Verificación de nitratos

Mediciones realizadas	Resultados de mediciones con el sensor de nitrato de una solución de nitratos 1 ppm	Resultados de mediciones con el sensor de nitrato de una solución de nitratos 5 ppm	Resultados de mediciones con el sensor de nitrato de una solución de nitratos 100 ppm
1	1,14	3,83	146,12
2	0,99	3,83	110,43
3	1,25	4,21	121,24
4	1,14	4,62	110,43
5	0,78	4,62	110,43
6	0,94	4,21	110,43
7	1,04	4,21	100,59
8	0,86	4,62	91,62
9	0,94	4,21	91,62
10	0,94	4,62	100,59
media	1,00	4,30	109,35
DS	0,13	0,28	14,40
CV	12,84 %	6,59 %	13,17 %
Resultado del Laboratorio	0,85	4,87	98,05
DRP	17,6 %	11,7%	11,5 %

### 4. CONCLUSIONES

- Los sensores de pH y conductividad presentaron un buen desempeño, los coeficientes de variación y el desvío relativo porcentual son menores de 10 %. No así el sensor de nitrato al que se lo deberá calibrar nuevamente.
- Es necesario evaluar el desempeño en un período de tiempo más largo para definir el mantenimiento y la frecuencia de las calibraciones.
- Se continuará con el proyecto realizando el diseño de la boya y evaluando la forma de transmitir los datos.

### 5. REFERENCIAS

Aguirre Madariaga, E. (2003). Lagunas vs. Asentamientos. ECO Portal – Net. Web: [www.ecoport.net/content/view/full/21321](http://www.ecoport.net/content/view/full/21321).

Lugo, O., Villavicencio, G., Diaz, S. (2014). Technological Package for Monitoring Greenhouse Environment Using Open Hardware and Software. Terra Latinoamérica, 32, 1, 77-84.

Mignone, A., Arce, J., López, S. (2017). Condiciones hidrogeomorfológicas en el área metropolitana del Gran Resistencia, Provincia del Chaco, República Argentina. Contribuciones Científicas GAEA, 29, 37-50.

Rapport, D. (1999). On the transformation from healthy to degraded aquatic ecosystems. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 2, 2, 97-103.

Rivera, D., Yopez, E. (2015). Diseño e Implementación de un Prototipo para la Medición de Calidad de Agua y control de la Oxigenación en Forma Remota Orientado a la Producción Acuícola. Repositorio Institucional de la Universidad Politécnica Salesiana. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/10328>.

Steinberg, C., Schiefele, S. (1988). Biological indication of trophy and pollution of running waters. *Journal for water and wastewater research*, 21, 227-234.

**INTERLABORATORIO DE ARSÉNICO EMPLEANDO MUESTRAS REFERENCIA Y AGUAS SUBTERRÁNEAS DE RAFAELA (SANTA FE) Y CINTRA (CÓRDOBA)**

**Heredia, Angélica C.<sup>1</sup>; Gómez Avila, Jenny<sup>1</sup>; Crivello, Mónica E. <sup>1</sup>; Schierano, M. Celeste<sup>2</sup>; Griffa, Carina<sup>2</sup>; Boglione, Rosana<sup>2</sup>; Panigatti, M. Cecilia<sup>2</sup>.**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química- CONICET – UTN - FRC  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria.  
e-mail: angelicaheredia@gmail.com

2: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)  
Facultad Regional Rafaela  
Universidad Tecnológica Nacional  
Acuña 49 (2300) Rafaela, Santa Fe  
e-mail: labquimicautn@gmail.com, cecipanigatti@hotmail.com

**Resumen.** *En el marco del Proyecto Integrador de determinación de la calidad de agua (PRODECA) de la UTN, se conformó una comisión con la finalidad de realizar un interlaboratorio para determinar Arsénico(III), Arsénico(V) y Arsénico total tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas. Como material de referencia se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas de As(III) y As(V). Las muestras de agua subterráneas recolectadas pertenecieron, a la ciudad de Rafaela (Santa Fe) y la localidad de Cintra (Córdoba). Las mismas se preservaron empleando tres medios diferentes (ácido clorhídrico, ácido ascórbico y ácido nítrico). De la actividad participaron 12 laboratorios que utilizaron métodos analíticos de propia elección, conforme a sus procedimientos de rutina. Las técnicas aplicadas fueron: ICP-AES, HG-AAS, TXRF, AAS-horno de grafito, voltimetría de onda cuadrada, HPLC-HG-AFS y colorimetrías empleando dietilditiocabamato de plata y la técnica de azul de molibdeno modificada. La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score”. En la determinación de arsénico total de las soluciones referencia, todos los laboratorios, excepto uno, tuvieron desempeño satisfactorio ( $|z| \leq 2$ ). En cuanto a la cuantificación de Astotal en las muestras de agua subterránea se obtuvo un promedio de  $160,3 \pm 24,4 \mu\text{g/L}$  para Rafaela y  $2571,0 \pm 540,1 \mu\text{g/L}$  para Cintra, descartando valores informados como no detectado o mayores a un valor. En cuanto a la cuantificación de As(V) y As(III), no fue realizada por todos los laboratorios en las muestras de agua subterránea, obteniéndose diferencias según la técnica empleada y el modo de conservación. La diferencia entre los valores obtenidos por la misma técnica puede ser atribuida a la variación en la composición de las matrices acuosas, encontrándose altas concentraciones de sólidos y sulfato en el agua de Cintra, mientras que en la de Rafaela es mayor la dureza y el contenido de nitratos.*

**Palabras clave:** Interlaboratorio, Arsénico, Especiación, Agua subterránea.

## 1. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza. Este metaloide presenta una acción tóxica comprobada en el ser humano, dentro de las que se destacan su acción carcinogénica (P. Mondal et al. 2006; Mandal and Suzuki 2002). La contaminación natural del agua con As es causa de preocupación en varios países como Argentina, Chile, Bangladesh, China, India, México, Tailandia y los Estados Unidos, entre otros (Smith, A.H. et al. 2000; Mazumder, D.N. et al. 2000).

Los ríos y lagos constituyen menos del 3% del agua dulce fluida de nuestro planeta, mientras que el 97% restante (unos 1230 km<sup>3</sup> de agua) se encuentran en el subsuelo. Estos cuerpos de agua están en contacto con rocas que presentan contenidos de sales inorgánicas de As en concentración variable. De esta manera, el As pasa al agua por procesos de solubilización o lixiviación, contaminando los acuíferos.

El arsénico tiene múltiples estados de oxidación (+5, +3, 0 y -3). Entre ellos, As (III) y As (V) son las especies más comunes de arsénico inorgánico en ambientes naturales. La especiación y solubilidad del mismo es sensible tanto a las condiciones redox como al pH del entorno, lo que afecta la toxicidad y movilidad del arsénico en los suelos (Violante et al. 2002). En sistemas anóxicos como el agua subterránea, la forma estable de arsénico es As (III) que tiene mayor toxicidad y movilidad que As (V) (Chang et al. 2009)

En varias regiones de Argentina el arsénico se encuentra en concentraciones superiores a las recomendadas por la OMS (2011) y el Código Alimentario Argentino (2007), 10 µgAs/l. El consumo regular de este metaloide resulta tóxico para el organismo humano y puede conducir a una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales que se denominan Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Particularmente, en la región sudeste de la provincia de Córdoba y Centro Oeste de la provincia de Santa Fe se encuentra los acuíferos Pehuelche y pampeano afectados por la presencia de arsénico.

El objetivo del trabajo es realizar un interlaboratorio para determinar As(III), As(V) y As total tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas, evaluando el desempeño de los laboratorios participantes.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un ensayo interlaboratorio, donde participaron 12 Laboratorios analizando Arsénico Total, As(III) y As(V) en muestras referencia y aguas subterráneas de dos localidades, Rafaela (Santa Fe) y Cintra (Córdoba). Cada laboratorio participante empleó la técnica que realiza rutinariamente en su laboratorio, realizando ensayos por triplicado.

### 2.1. Preparación de muestras de referencia

Como material de referencia se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas, una de As(III) y otra de As(V). La solución de As(III), de concentración 150 µg/L, se llevó a cabo a partir de la pesada de óxido de arsénico (III) anhidro (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cicarelli). La solución de As(V) de 180 µg/L se preparó a partir de una solución referencia de As(V) de concentración 1000 mg/L (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/l, Merck). Los laboratorios participantes realizaron la determinación de arsénico total en ambas muestras, desconociendo los valores de las concentraciones.

## 2.2. Toma de muestra de aguas subterráneas y caracterización fisicoquímica

Se tomaron dos muestras de agua subterránea, una en la localidad de Cintra (Córdoba) y otra en Rafaela (Santa Fe) (Figura 1), utilizando la metodología propuesta por APHA (2012). Las mismas se acondicionaron mediante un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro y se acidificaron empleando tres ácidos diferentes (nitrítico, ascórbico y clorhídrico).

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las aguas subterráneas, a través de los siguientes análisis: pH (método electrométrico), sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), cloruro (titulación argentométrica), dureza total (titulación con EDTA), sulfato (turbidimétrico), nitrato (electrodo selectivo), nitrito (método colorimétrico con alfa-naftil amina), amonio (método de Nessler) y flúor (electrodo selectivo). La metodología utilizada para los análisis corresponde a la propuesta por APHA, 2017.

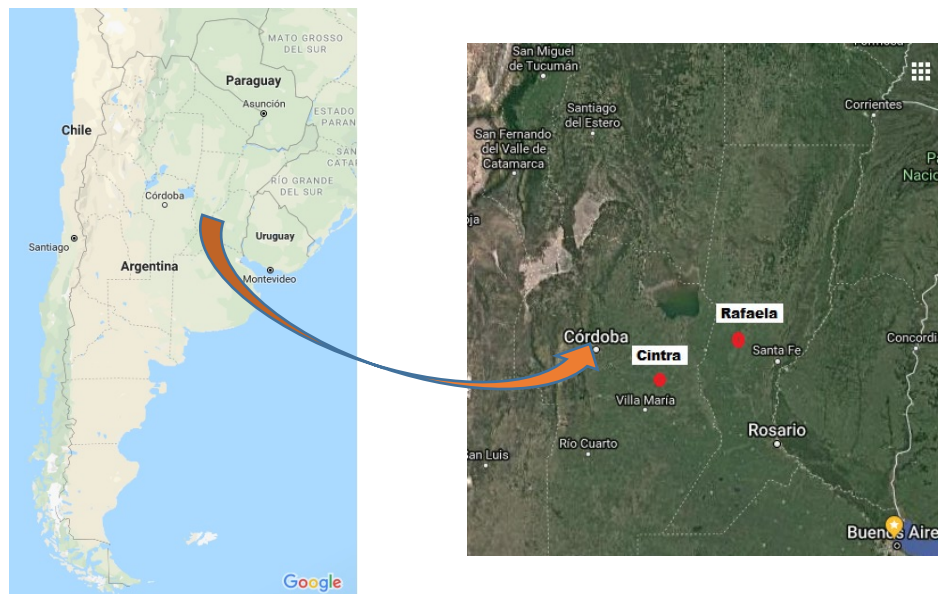


Figura 1. Mapa con los sitios de muestreo de agua subterránea.

Cada muestra fue rotulada de acuerdo al origen y forma de conservación. Finalmente, todas las muestras fueron enviadas a los diferentes laboratorios de análisis el mismo día de preparación, en conservadoras con refrigerantes. Cada laboratorio definió en qué muestras realizar el análisis de acuerdo a la técnica analítica empleada.

## 2.3 Técnicas analíticas para determinación de arsénico

Las concentraciones de arsénico en las muestras se analizaron mediante diferentes técnicas analíticas detalladas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Metodologías analíticas empleadas por los diferentes laboratorios participantes del interlaboratorio.

TÉCNICA ANALÍTICA	NÚMERO DE LABORATORIO
Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	Laboratorio 1
Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF)	Laboratorio 7
Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (AAS)	Laboratorios 3 y 10
Voltametría de redisolución catódica de onda cuadrada (SW-CSV), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE).	Laboratorio 6
Espectroscopía de absorción atómica con Generación de hidruro (HG-AAS)	Laboratorios 2, 9 y 12
Cromatografía líquida de alto rendimiento con generación de hidruros y espectrometría de fluorescencia atómica (HPLC-HG-AFS)	Laboratorio 2 (para especiación)
Colorimetría empleando Dietilditiocarbamato de Plata	Laboratorios 4 y 8
Colorimetría empleando la técnica de Azul de molibdeno modificada	Laboratorios 5 y 11

#### 2.4. Evaluación de desempeño de los laboratorios

La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score” (ISO 13528, 2005), en las muestras referencias, definido de la siguiente manera:

$$z = \frac{(X - V_M)}{DE}$$

Donde:

X: es el valor promedio informado por cada laboratorio

$V_M$ : valor medio del parámetro para todos los datos del interlaboratorio

DE: desviación estándar del parámetro para todos los datos del interlaboratorio

Los valores obtenidos para el parámetro z permiten clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

$$|z| \leq 2 \text{ satisfactorio, } 2 < |z| < 3 \text{ cuestionable, } |z| \geq 3 \text{ no satisfactorio}$$

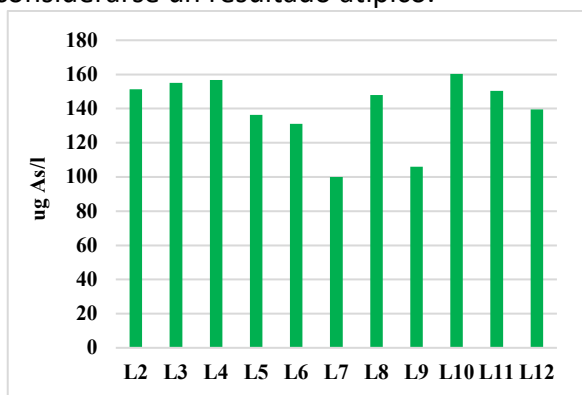
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los laboratorios participantes, solo uno no presentó los resultados de análisis de las muestras referencias. En cuanto a la especiación de arsénico inorgánico en muestras de agua subterránea, solo 3 laboratorios informaron resultados de análisis de As(III) y 4 laboratorios de As(V). Algunos laboratorios realizaron el análisis sobre la misma muestra, pero conservada con diferentes ácidos.

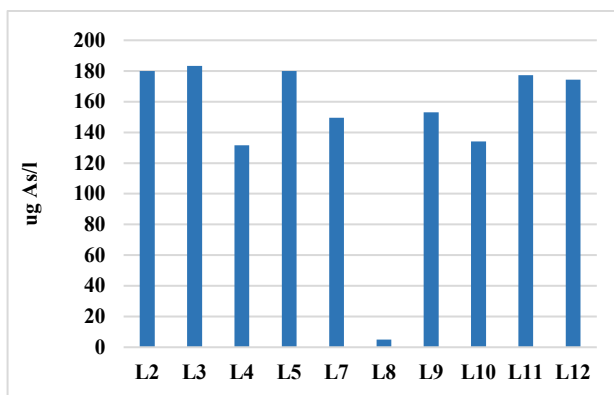
#### 3.1. Análisis de muestras de referencia

En las Figuras 2 y 3 se pueden observar los resultados informados por cada laboratorio, correspondiente al análisis de las soluciones referencias de As(III) y As(V) respectivamente. Los valores medios y desviaciones estándares obtenidos fueron  $139,5 \pm 21,3 \mu\text{g/L}$  para la

solución referencia de As(III) y  $162,5 \pm 20,7 \mu\text{g/L}$  para la solución referencia de As(V). En este último caso, para el cálculo del promedio se desestima el valor informado por el L8 por considerarse un resultado atípico.



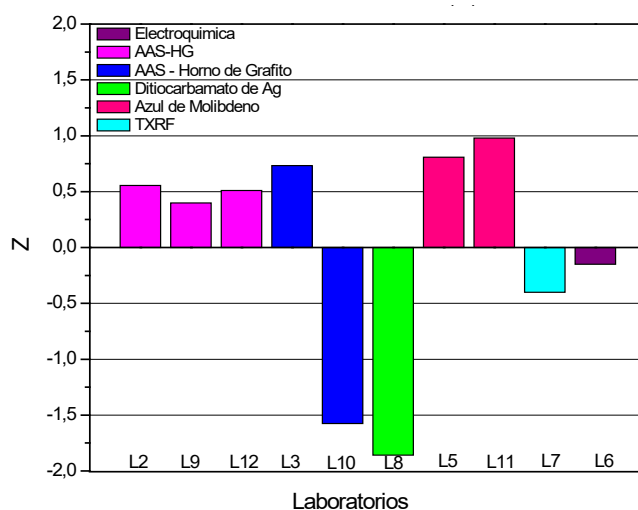
**Figura 2.** Concentraciones de As informadas por los diferentes laboratorios para la solución de referencia de As(III)



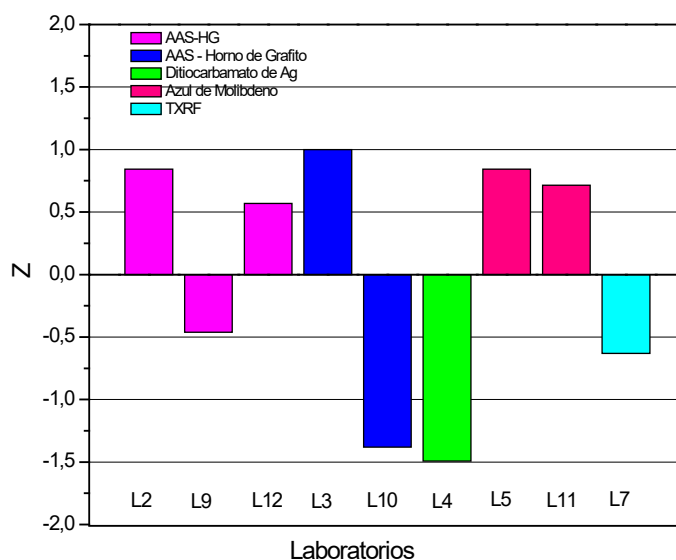
**Figura 3.** Concentraciones de As informadas por los diferentes laboratorios para la solución de referencia de As(V)

La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score”. En la determinación de arsénico total en la solución referencia de As(III), todos los laboratorios tuvieron un desempeño satisfactorio ( $|z| \leq 2$ ). En cambio, en el análisis de la solución de referencia de As(V) un laboratorio informó que no pudo realizar la determinación (L6) y otro (L8) tuvo un desempeño no satisfactorio ( $|z| \geq 3$ ), correspondiendo este caso a la técnica colorimétrica de ditiocarbamato.

En las Figuras 4 y 5 se presentan los valores de z-score obtenidos por los laboratorios para las dos muestras referencia, As(III) y As(V) respectivamente. Valores positivos indican que el resultado se encuentra por encima del valor medio, tomado por referencia, por el contrario, valores negativos indican resultados subvalorados. Considerando los valores absolutos de  $|z|$ , se puede observar que los menores valores (mejor desempeño) se corresponden a las técnicas de HGAAS para ambas muestras y la técnica electroquímica para la solución de As(III). Por otro lado, altos valores de  $|z|$  están asociados a la técnica colorimétrica de ditiocarbamato y EAA-Horno de Grafito.



**Figura 4.** Valores de desempeño z-score para las determinaciones de arsénico en muestras referencia de As(III)



**Figura 5.** Valores de desempeño z-score para las determinaciones de arsénico en muestras referencia de As(V)

### 3.2. Análisis de muestras de agua subterránea

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las aguas subterráneas de Rafaela y Cintra. Se puede observar que las mismas presentan características muy diferentes entre sí. Se obtuvo un mayor contenido de dureza total y nitratos en la muestra de Rafaela, mientras que en la muestra de Cintra es mayor la presencia de sólidos totales, sulfatos, nitrito y flúor.



**Tabla 2.** Resultados de análisis fisicoquímicos de muestras subterráneas.

PARÁMETROS	AGUA RAFAELA (SANTA FE)	AGUA CINTRA (CÓRDOBA)
pH	8,10	8,26
Sólidos totales (mg/L)	1250	2121
Dureza Total (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	80,8	35,8
Calcio (mg Ca/L)	13,0	12,5
Magnesio (mg mg/L)	11,8	1,1
Cloruros (mg Cl <sup>-</sup> /L)	125,6	76,7
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /L)	130,5	344,6
Nitrato (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	90,8	7,2
Nitrito (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	ND (0,05)	0,23
Amonio (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	ND (0,01)	ND (0,01)
Flúor (mg F/L)	1,5	3,4

ND no detectado

**3.2.1. Especiación de As (III), As(V) y As total en muestras de aguas subterráneas.**

Pocos laboratorios informaron resultados de especiación de arsénico en muestras de aguas subterráneas. En la Tabla 3 se resumen los resultados de la cuantificación de As(III) en muestras acidificadas con ácido clorhídrico y ácido ascórbico. Se puede observar que para la muestra de Rafaela no se detectó As(III) por las técnicas HPLC-HG-AFS y Test colorimétrico azul de molibdeno. Sólo por la técnica de voltametría de redisolución catódica de onda cuadrada (SW-CSV) se detectó concentración de  $131 \pm 5 \mu\text{g/L}$  de As(III) en la muestra de Rafaela y  $20 \pm 4 \mu\text{g/L}$  para la muestra de Cintra en presencia de ácido ascórbico. En cambio, empleando esta técnica en muestras con HCl, no se ha detectado el metaloide.

**Tabla 3.** Determinación de As(III) en  $\mu\text{g/L}$  en muestras de agua subterránea

TÉCNICA	RAFAELA (SANTA FE)		CINTRA (CÓRDOBA)	
	HCl	AC. ASCÓRBICO	HCl	AC. ASCÓRBICO
HPLC-HG-AFS	ND (10)	ND (10)	ND (10)	ND (10)
Test Colorimétrico con azul de molibdeno modificada (Lab. 5)	ND (10)	-----	ND (10)	ND (10)
SW-CSV	ND	$131 \pm 5$	ND	$20 \pm 4$

En cuanto a la especiación, algunas publicaciones señalan que en las aguas subterráneas de Buenos Aires, Córdoba, Tucumán y Santa Fe la principal especie presente es As (V) (Figueiredo et al., 2010; O'Reilly et al., 2010; Siegfried, et al., 2015; Sigrist, 2013).

Por otro lado, el comportamiento de las muestras se asemeja a lo reportado por Bhattacharya et al. (2006) en la provincia de Santiago del Estero, donde en un acuífero poco profundo (12 m), con un contenido de arsénico de entre 53  $\mu\text{g/L}$  y 14.969  $\mu\text{g/L}$ , entre el 1,9 y 45% correspondía a As (III), con un promedio de 125  $\mu\text{g/L}$  de As total. También observó un predominio de As(III) en las muestras con alto contenido de carbono orgánico disuelto. Algunos fenómenos, como la movilización de materia orgánica por el riego excesivo, pueden alterar las condiciones físico-químicas locales.

Los resultados de los análisis de As(V) en muestras acondicionadas con los diferentes ácidos se resume en la Tabla 4. Para la muestra de Rafaela se obtuvieron valores en el rango de 166 a 197  $\mu\text{g/L}$  empleando las técnicas de HPLC-HG-AFS y colorimétricas. Comparando los resultados obtenidos por una misma técnica, con dos métodos de conservación diferentes, se observa que se obtiene poca diferencia. Esto ocurre tanto para L2 (con HCl y ascórbico) y L11 (con HCl y  $\text{HNO}_3$ ).

Analizando los datos informados para As(V) para las aguas de Cintra, empleando diferentes técnicas de análisis y métodos de conservación, se obtuvieron valores en el rango 2300 a 2924  $\mu\text{g/L}$ . Se observa lo mismo que para el caso de Rafaela, comparando resultados empleando la misma técnica y diferentes conservantes no se observan grandes variaciones.

Al haber pocos datos informados por los laboratorios en cuanto a especiación, se dificulta obtener resultados concluyentes.

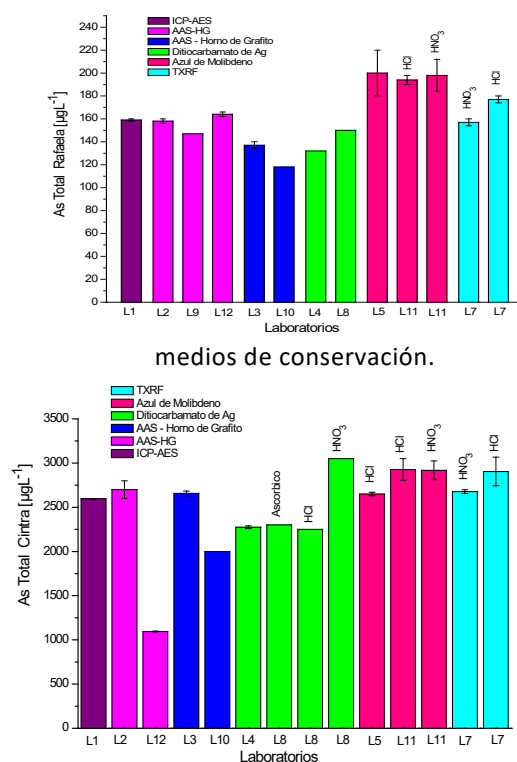
**Tabla 4.** Determinación de As(V) en  $\mu\text{g/L}$  en muestras de agua subterránea

TÉCNICA	RAFAELA (SANTA FE)			CINTRA (CÓRDOBA)		
	HCl	ASCÓRBICO	$\text{HNO}_3$	HCl	ASCÓRBICO	$\text{HNO}_3$
HPLC-HG-AFS (Lab. 2)	170 $\pm$ 2	166 $\pm$ 3		2813 $\pm$ 101	2889 $\pm$ 50	-----
Test Colorimétrico con azul de molibdeno (Lab. 5)	197 $\pm$ 20	-----	-----	2653 $\pm$ 21	-----	-----
Test Colorimétrico con azul de molibdeno modificada (Lab. 11)	194 $\pm$ 4	-----	196 $\pm$ 14	2924 $\pm$ 123	-----	2920 $\pm$ 106
Ditiocarbamato de Plata	-----	-----	-----	-----	2300	-----

En la Figura 6 se muestran los resultados de la cuantificación de As total en la muestra de Rafaela. Se puede observar la técnica aplicada por cada laboratorio y el medio ácido de conservación de la muestra. Los resultados tienen una variación entre los 118 y 200  $\mu\text{g/L}$ . Las técnicas de ICP-AES, AAS-HG aplicadas por cuatro laboratorios diferentes arrojaron valores cercanos en un rango de 147 a 164  $\mu\text{g/L}$ . La influencia del medio ácido en las técnicas de azul de molibdeno y TXRF (L7) se observan con más fuerza en esta última con un 12 % de variación según se utilice HCl (177  $\mu\text{g/L}$ ) o  $\text{HNO}_3$  (157  $\mu\text{g/L}$ ).

En la Figura 7 se resumen los resultados de la cuantificación de As total para la muestra de Cintra. Sin tener en consideración el valor de AAS-HG del L12 ( $1095 \pm 5 \mu\text{g/L}$ ), la dispersión de los datos oscila entre 2000 y  $3050 \mu\text{g/L}$ , obteniéndose un valor medio de  $2571,0 \pm 540,1$ . Al igual que en el análisis de la muestra de Rafaela, la influencia del medio ácido se observa con mayor claridad en la técnica TXRF (L7) con un 8,5 % de variación según se utilice HCl ( $2905 \pm 162 \mu\text{g/L}$ ) o  $\text{HNO}_3$  ( $2677 \pm 21 \mu\text{g/L}$ ). También se pueden observar diferencias de un 35% en los resultados según el medio de conservación cuando se analizan los resultados de la técnica colorimétrica de ditiocarbamato (L8). En el caso de la técnica azul de molibdeno empleada por el Lab.11, los valores obtenidos son muy próximos independientemente del medio ácido.

**Figura 6.** Concentración de as total en muestra de rafaela por diferentes técnicas analíticas y en diferentes



**Figura 7.** Concentración de As total en muestra de Cintra por diferentes técnicas analíticas y en diferentes medios de conservación.

La diferencia en las concentraciones de As total en las localidades de Cintra y Rafaela puede estar asociada a las características y composición de la matriz y del entorno que contiene a la napa.

Casi el 90% de la provincia de Córdoba está afectada por concentraciones de As. Hacia el sureste de la provincia, la concentración varía considerablemente, desde 10 hasta  $3810 \mu\text{g/L}$ , con 46% de las muestras en el rango de  $100\text{--}316 \mu\text{g/L}$  (Litter et al, 2019). Según Figueiredo et al., (2010), las mayores anomalías se han encontrado en los departamentos de San Justo, Marcos Juárez, Unión, Río Cuarto, Río Primero y General San Martín. La localidad de Cintra se encuentra en el departamento de Unión, presentando una concentración extremadamente elevada.

La distribución del arsénico en los acuíferos de la provincia de Santa Fe es descripta por Corey et al., 2005. Se caracterizan 3 áreas, la zona este, cercana al río Paraná con valores por debajo de 50 µg/L, una zona oeste con concentraciones superiores a 100 µg/L y la zona central con valores intermedios. La Localidad de Rafaela se encuentra en la zona oeste, presentando un valor superior a 100 µg/L.

Además, se encontraron valores de F<sup>-</sup> (3,4 mg/L), SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (344,6 mg/L) y sólidos disueltos (2121,4 mg/L), más altos en la muestra de Cintra. De acuerdo con lo reportado por Boglione et al. (2013), el alto contenido de flúor en agua subterránea está asociado a la presencia de arsénico, ya que ambos forman parte de minerales de origen volcánico y su migración se favorece debido a las condiciones fisicoquímicas del agua, por lo que el alto valor de flúor hallado en la muestra de Cintra se correlaciona de manera positiva con el valor de arsénico total hallado. En todos los casos y en ambas muestras las concentraciones encontradas superaron el límite de 10 µg/L, establecido por el Código Alimentario Argentino (2007), por lo tanto, según esta normativa ninguna de estas aguas es apta para consumo humano.

Con los resultados obtenidos en el interlaboratorio se ha observado mayor variabilidad de resultados en las muestras de aguas subterráneas respecto de las soluciones referencia.

#### 4. CONCLUSIONES

Se realizó un ensayo interlaboratorio para determinar arsénico tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas llegando a las siguientes conclusiones:

- En la determinación de arsénico total de las soluciones referencia, todos los laboratorios, (excepto uno), tuvieron desempeño satisfactorio ( $|z| \leq 2$ ).
- En cuanto a la cuantificación de As total en las muestras de agua subterránea se obtuvo un promedio de 160,3±24,4 µg/L para Rafaela y 2571,0±540,1 µg/L para Cintra.
- En cuanto a la especiación y cuantificación de As(V) y As(III,) al no ser realizada por todos los laboratorios en las muestras de agua subterránea, no se pueden llegar a resultados concluyentes.
- La elevada concentración de As total obtenida en la muestra de Cintra puede estar asociada a la composición fisicoquímica de las matrices.
- Los resultados de arsénico obtenidos en el interlaboratorio presentaron mayor variabilidad en las muestras de aguas subterráneas respecto de las soluciones referencia.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22<sup>nd</sup> Edition Amer. Publ. Health Assoc. New York. (2012).

Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A. del R., Thir, J.M. (2006) Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci Total Environ*, 358, 97–120.

Boglione, R., Panigatti, M., Griffa, C., Schierano, M., Laorden, F., Aimó, C. Monitoreo de arsénico en aguas subterráneas en la zona oeste de la provincia de Santa Fe. (2013). PROIMCA-PRODECA,

Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina, Tomo II, 149-158. Córdoba. Puliafito, Allende, Panigatti (Eds).

Chang, Y.Y., Lee, S.M., Yang, J.K. (2009). Removal of As (III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 202–207.

Código Alimentario Argentino (2007). “Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007)”.

Figueiredo, B.R., Litter, M.I., Silva, C.R., Mañay, N., Londono, S.C., Rojas, A.M., Garzón, C., Tosiani, T., Di Giulio, G.M., De Capitani, E.M., dos Anjos, J.Â.S.A., Angélica, R.S., Morita, M.C., Paoliello, M.M.B., Cunha, F.G., Sakuma, A.M., Licht, O.A. (2010). *Medical Geology Studies in South America in Medical Geology: A Regional Synthesis*, ed. O. Selinus, R.B. Finkelman, J.A. Centeno (Book Series International Year of Planet Earth) Netherlands: Springer, 79–106.

ISO 13528, 2005 Statistical Methods for the Use in Proficiency Testin by Interlaboratory Comparisons.

Litter, M.I.; Ingallinella, A.M.; Olmos, V.; Savio, M.; Difeo, G.; Botto, L.; Farfán Torres, E. M.; Taylor, S.; Frangie, S.; Herkovits, J.; Schalamuk, I.; González, M.J. Berardozi, E.; García Einschlag, F. S.; Bhattacharya, P.; Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766.

OMS Guidelines for drinking-water quality, fourth edition World Health Organization (2011). [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/).

O'Reilly, J., Watts, M.J., Shaw, R.A., Marcilla, A.L., Ward, N.I. (2010). Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina. *Environ. Geochem, Health* 32, 491–515.

Mandal, B.K., Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58 (1), 201-235.

Mazumder, D.N., Haque, N., Ghosh, B.K., De A., Santra, D., Chakraborti, A.H. (2000). Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal India. *Int. J. Epidemiol.* 29 (6) 1047–1052.

Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J. Hazard. Mater. B* 137 464–479.

Siegfried, K.; Hahn-Tomer, S.; Koelsch, A. Osterwalder, E; Mattusch, J.; Staerk, H.-J.; Meichtry, J. M.; De Seta, G. E.; Reina, F. D.; Panigatti, C.; Litter, M. I.; Harms, H. (2015). Introducing Simple Detection of Bioavailable Arsenic by using the ARSOLux Biosensor in Rafaela, Santa Fe Province in Argentina, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12 5465–5482.

Sigrist, M.; Albertengo, A.; Brusa, L.; Beldoménico, H.; Tudino, M. (2013) Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*. 39, 43-48.

Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bull. World Health Organ.* 78 (9) 1093–1103.

Violante. A., Pigna, M. (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796

**Problemáticas naturales o  
antrópicas del agua superficial y  
subterránea.**

**ANÁLISIS BIDIMENSIONAL DE LA CALIDAD DE AGUA DEL RÍO URUGUAY AGUAS ABAJO DE LA REPRESA DE SALTO GRANDE MEDIANTE EL MODELO NUMÉRICO MOHID**

**Cardini, J.<sup>1</sup>; Zabalett, A.<sup>2</sup>; Reguero, G.<sup>3</sup>**

Grupo de Estudio de la Contaminación del Río Uruguay (GECRU)  
Facultad Regional Concepción del Uruguay (FRCU) - Universidad Tecnológica Nacional,  
Ingeniero Pereira 676 (CP 3260)

1: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

2: e-mail: zabaleta@frcu.utn.edu.ar

3: e-mail: gpsouto@gmail.com

**Resumen.** *Se presentan los avances alcanzados en una investigación sobre la evolución de nutrientes, la concentración algal y la dispersión transversal de coliformes, en el tramo del río Uruguay comprendido entre las localidades de Colón y Concepción del Uruguay, teniendo en cuenta descargas puntuales provenientes de aguas residuales que son vertidas al sistema acuático. Se trata de la continuación de una investigación sobre la calidad de agua del río, apoyada en una modelación matemática unidimensional, que fue publicada previamente. En esta etapa se implementó el software MOHID para el río Uruguay en modo bidimensional, con el objetivo de poder explorar los distintos fenómenos sin promediar en la sección del río. La calibración del módulo hidrodinámico se realizó con datos medidos de nivel del río y velocidad del agua, y se estimó la respuesta a variaciones de parámetros tales como temperatura del curso de agua y la concentración algal, de nutrientes y de coliformes fecales. Se concluyó que es factible reproducir las tendencias de crecimiento algal, calibrar la temperatura del agua con datos medidos, y representar correctamente el perfil transversal medido, de concentraciones de bacterias coliformes. Para realizar estudios detallados de tramos fluviales seleccionados, se ha elaborado un plan de muestreo y determinación de los principales parámetros necesarios a los efectos de calibrar el módulo de calidad de aguas del MOHID, el cual será implementado cuando las condiciones hidrológicas y de temperatura sean favorables.*

**Palabras clave:** Calidad de agua, Río Uruguay, Modelación Matemática, MOHID.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Como parte de las tareas de investigación que lleva a cabo el Grupo de Estudio Contaminación del Río Uruguay (GECRU) a propósito del impacto ambiental que la actividad humana genera en la región, se presentan los avances alcanzados sobre la evolución de nutrientes, la concentración algal y la dispersión de coliformes en el tramo del río entre Colón y Concepción del Uruguay, de alta densidad demográfica, mediante la utilización del modelo bidimensional MOHID de MARETEC (Marine and Environmental Technology Research Center del Instituto Superior Técnico de la Universidad de Lisboa). Éste trabajo es la continuación de la investigación sobre la calidad de agua del río, apoyada en una modelación matemática unidimensional.

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo del estudio fue explorar los distintos fenómenos de calidad de agua, analizando los resultados obtenidos a partir de la implementación del modelo bidimensional MOHID, con el fin a futuro, de mejorar la calidad del recurso hídrico a través de nuevas normativas ambientales. La implementación de un modelo bidimensional es importante en este afluente de gran ancho, ya que las concentraciones de contaminantes varían de un lado al otro de la ribera.

El módulo hidrodinámico se calibró con niveles de agua y velocidades de corrientes medidas y se estimó la respuesta a variaciones de parámetros tales como la temperatura del curso del agua y la concentración algal, de nutrientes y de coliformes fecales.

Es importante poder modelar de manera bidimensional la sección del río entre las localidades de Colón y Concepción del Uruguay, validando el modelo en su totalidad, ya que permitirá realizar estudios detallados en tramos fluviales críticos; razón por la cual se ha elaborado un plan de muestreo de los parámetros necesarios para calibrar el módulo de calidad de aguas que llevará a cabo cuando las condiciones hidrológicas y de temperatura de agua sean favorables.

## **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

La calidad de agua y la contaminación bacteriológica del río Uruguay depende fundamentalmente de las descargas cloacales e industriales de las localidades ribereñas de ambos márgenes, además de los aportes propios de su cuenca alta (Embalse de Salto Grande). Ambas contribuciones fueron estudiadas por GECRU en etapas anteriores de la investigación e implementadas como condiciones de borde e iniciales en el presente trabajo.

El modelo utilizado tanto para la parte hidrodinámica como la de calidad de agua es el MOHID, un modelo sistema numérico para la modelación tridimensional de ecosistemas acuáticos. El módulo hidrodinámico ("Hydrodynamic") corresponde a un modelo baroclínico 3D que calcula el nivel, la velocidad y el flujo de agua en cada paso de tiempo. La discretización espacial es realizada por una aproximación de volúmenes finitos que resuelve las ecuaciones primitivas incompresibles, suponiendo equilibrios hidrostáticos y empleando la aproximación de Boussinesq, mientras que la discretización temporal se realiza con un algoritmo semi-implícito



ADI (Alternating Direction Implicit). Para el presente estudio se trabajó con la versión bidimensional del modelo integrado a la vertical.

El módulo "WaterQuality" proviene del modelo EPA (1985) y su principal función es la de simular procesos claves del ecosistema como los ciclos del oxígeno, carbono, nitrógeno, fósforo, procesos de reciclado de nutrientes además de calcular la dinámica de diversos organismos o microorganismos que viven en cuerpos de agua. Trabaja simultáneamente con el módulo "WaterProperties" y el "InterfaceWaterAir". Éste último almacena las condiciones meteorológicas y utiliza la información de radiación solar para los procesos de calidad de agua. Todos los procesos que ocurren en la columna de agua se encuentran representados por el módulo "WaterProperties" que es a su vez utilizado por el módulo "Hydrodynamic" que calcula el flujo de agua y luego emplea los resultados para calcular el transporte de las propiedades del agua. El fenómeno del transporte en la columna de agua de una dada propiedad "P", está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + u_J \frac{\partial P}{\partial x_J} = \frac{\partial}{\partial x_J} (k_\theta \frac{\partial P}{\partial x_J}) + (Fuentes - Sumideros) \quad (1)$$

Donde:  $P$  = concentración de la propiedad ( $\text{ml}^{-3}$ )

$J$  = índice correspondiente a los ejes cartesianos  $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$

$k_\theta$  = coeficiente de difusión de masa turbulenta

El MOHID está preparado para simular propiedades tales como: temperatura, salinidad, sedimentos cohesivos, fitoplancton, nutrientes, contaminantes, etc. Estas propiedades pueden estar disueltas en agua siguiendo las corrientes o en formas de partículas, entonces sujetas a la velocidad de caída, permitiendo que las mismas se depositen en el fondo, pasando a formar parte del mismo.

El modelo permite también modelar constituyentes arbitrarios conservativos o no conservativos de primer orden. La tasa de decaimiento de las bacterias coliformes, el constituyente de uno de los casos de estudio, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\ln 10}{T_{90}} C \quad (2)$$

Donde:  $C$  = concentración del constituyente (unidad elegida por el usuario)

$T_{90}$  = tasa de decaimiento (s)

El área modelada está caracterizada por una malla regular de espaciamiento constante, el tamaño de las celdas es de 25m de ancho por 35 m de alto, en una matriz de 1400 x 600 elementos que cubre una extensión de 45 km a lo largo del río Uruguay, entre aguas arriba y aguas debajo de las localidades de Colón y Concepción del Uruguay respectivamente. La ubicación geográfica del dominio está definida por la información topobatemétrica, adquirida a partir de imágenes satelitales, cartas del IGN, relevamientos y cartas náuticas, referidas Cero IGN (Ver Figura 1), y referenciada en las coordenadas POSGAR faja 6.

Para generar el modelo de elevación digital, se incorporaron nuevos datos de cartas náuticas para ampliar la base de datos batimétricos, ya utilizada en anteriores estudios (Zabalett, 2012), con el objeto de extender la malla del modelo hasta una zona donde los efectos de borde no afecten los resultados en los sitios de interés.

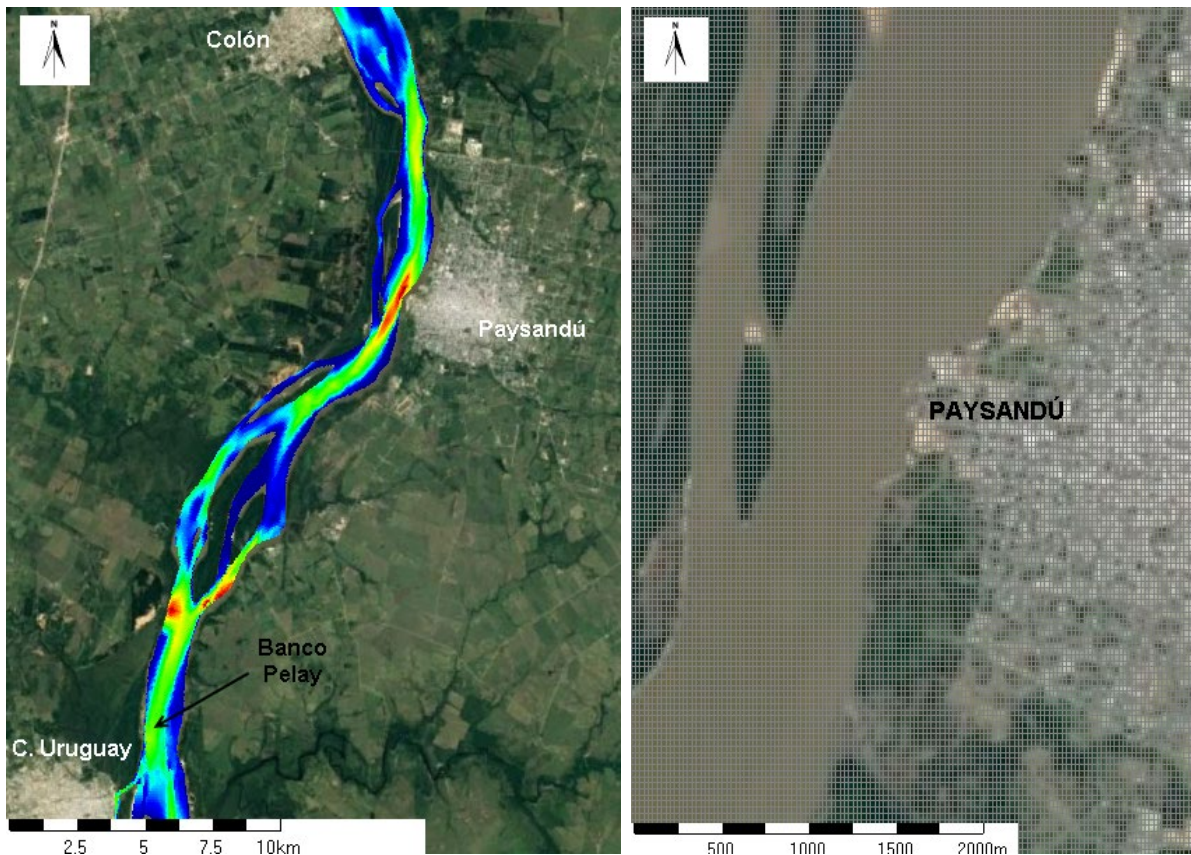


Figura 1. Dominio de cálculo y ejemplo de detalle de la grilla en inmediaciones de Paysandú

### 3.1. Calibración hidrodinámica

Para la calibración hidrodinámica se forzó al modelo a partir de una serie temporal de caudales y niveles, que abarcan un período de estiaje y otro de crecida entre el 6/9/2012 – 16/10/2012, que fueron extraídos de un modelo HEC-RAS previamente calibrado, en las secciones correspondientes a los bordes del modelo bidimensional. Las velocidades fueron calibradas a partir de corridas con flotadores realizadas entre los años 2002 y 2003 en diversas oportunidades, bajo condiciones de estiaje, aguas medias altas y crecida extraordinaria. En todas las modelaciones bidimensionales de calidad de agua se estudiaron condiciones hidrodinámicas estacionarias, correspondientes a un caudal medio de 5.000 m<sup>3</sup>/s y a un caudal de estiaje de 1.500 m<sup>3</sup>/s. Se completó la información de nubosidad necesaria con datos mensuales publicados por el NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

### 3.2. Calibración de la temperatura del agua

La temperatura del agua es uno de los parámetros físicos más importantes, pues afecta la viscosidad y la velocidad de las reacciones químicas que intervienen en los procesos de tratamiento del agua. Para realizar la calibración de la temperatura se obtuvieron datos cada 6 hs, entre 1/07/2013 hasta 31/12/2013 en la localidad argentina de Concepción del Uruguay que fueron suministrados por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU).

La modelación de temperatura del agua requiere especificar datos meteorológicos. A partir de la información pública disponible en la página Web de la Dirección Hidráulica de Entre Ríos, se obtuvieron datos de presión atmosférica, temperatura del aire, humedad, radiación solar y velocidad del viento en la estación de Concepción del Uruguay para el año 2013.

### 3.3. Parámetros para modelar la evolución algal

La población de las algas en la columna de agua es el parámetro de calidad de agua más comúnmente simulado y es importante para comprender el proceso de eutrofización. El fitoplancton está formado por algas, que a su vez están constituidas por una serie de pigmentos, entre los cuales el más representativo es la clorofila "a" (Chl-a). Es posible estimar la biomasa de algas planctónicas mediante la cuantificación de la Chl-a.

La respiración y crecimiento de las algas afecta las concentraciones de nutrientes ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$  OrgN y OrgP en el HEC-RAS), de algas y de oxígeno disuelto (OD). Durante el día la fotosíntesis produce OD y durante la noche en la respiración se consume oxígeno. Las algas utilizan fósforo y nitrógeno en sus formas inorgánicas disueltas y las mismas son fuentes de las formas orgánicas de estos nutrientes.

A partir de la información analizada en estudios previos (Cardini et al., 2017) se estimó la temperatura del agua, y las concentraciones de nutrientes de base, tanto para el tramo del río en estudio (ingresantes desde aguas arriba de Colón) como para las descargas residuales de Colón y Paysandú (Tabla 1 y Tabla 2).

Se simularon los siguientes escenarios, todos en verano pues es la estación con mayor desarrollo de algas y se realizó un análisis de sensibilidad en la concentración de Chl-a de las descargas:

- Caudal medio río  $5.000 \text{ m}^3/\text{s}$  – VERANO – Chl-a en descargas:  $5 \mu\text{g}/\text{l}$
- Caudal estiaje río  $1.500 \text{ m}^3/\text{s}$  – VERANO – Chl-a en descargas:  $5 \mu\text{g}/\text{l}$
- Caudal estiaje río  $1.500 \text{ m}^3/\text{s}$  – VERANO – Chl-a en descargas:  $50 \mu\text{g}/\text{l}$

**Tabla 1.** Parámetros estacionales del río para la modelación de desarrollo algal

Río Uruguay	DOX	DBO	OrgN	$\text{NH}_4$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3$	OrgP	$\text{PO}_4$	Temp.
	Oxígeno Disuelto	Demanda Bioquímica de Oxígeno	Nitrógeno Orgánico	Amonio	Nitrito	Nitrato	Fósforo Orgánico	Orto fosfato	Temperatura del agua
Estaciones	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(°C)
VERANO	<b>7,50</b>	<b>7,00</b>	<b>0,66</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,65</b>	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>	<b>28</b>
INVIERNO	<b>9,50</b>	<b>7,00</b>	<b>0,66</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,65</b>	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>	<b>16</b>

**Tabla 2.** Parámetros de las descargas residuales en Colón y Paysandú para la modelación de desarrollo algal

Descargas residuales	Caudal	DOX	DBO	OrgN	NH <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	OrgP	PO <sub>4</sub>	Temp,
	de la descarga cloacal	Oxígeno Disuelto	Demanda Bioquímica de oxígeno	Nitrógeno Orgánico	Amonio	Nitrito	Nitrato	Fósforo Orgánico	Ortofosfato	de la descarga
Localidad	(m <sup>3</sup> /s)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(°C)
Colón	0,05	5,0	200	43	25	1	15	7	3	21
Paysandú	0,20	5,0	200	43	25	1	15	7	3	21

### 3.4. Parámetros para modelar la contaminación bacteriológica

El estudio de la contaminación bacteriológica en el tramo del río entre Colón y Concepción del Uruguay, resulta de gran interés debido a la afectación que producen las descargas cloacales de las localidades ribereñas en las áreas de uso balneario ubicadas aguas debajo de las mismas, siendo de interés verificar hasta que punto y en qué condiciones las descargas de una margen pueden provocar una contaminación transfronteriza en la margen opuesta.

Para analizar la evolución de un pulso de descarga en la localidad de Colón y de Paysandú se forzó al modelo con un caudal constante de 5.000 m<sup>3</sup>/s en el borde superior y un nivel (IGN) en el borde inferior de 1,63 m. Las descargas se realizaron al iniciar la corrida hidrodinámica, y se corrió durante un día. La descarga constante en Paysandú correspondiente a un caudal cloacal urbano (el industrial no aporta bacterias coliformes) igual a 0,15 m<sup>3</sup>/s, y una concentración de coliformes fecales típica igual a 3x10<sup>6</sup> UFC/100ml, resultando una descarga másica = 450.000 UFC/100ml \* m<sup>3</sup>/s. Para Colón se consideró un caudal máximo igual a 0,05 m<sup>3</sup>/s (180 m<sup>3</sup>/hora) y una concentración de Coliformes fecales igual a 10x10<sup>6</sup> UFC/100ml, lo cual implica una descarga másica = 500.000 UFC/100ml \* m<sup>3</sup>/s. Para estudiar de manera más eficiente la dispersión transversal bacteriológica, se consideró sin decaimiento a las bacterias coliformes fecales en el tramo de estudio, lo cual es razonable dado que su extensión es limitada (Zabalett, 2012).

## 4. RESULTADOS OBTENIDOS

### 4.1. Calibración hidrodinámica

Se calibró el modelo comparando los niveles medidos (ex Dirección Nacional de Vías Navegables, Argentina) y calculados en las estaciones de Colón y Concepción del Uruguay y ajustando los coeficientes de rugosidad hasta obtener una solución con velocidades similares a las medidas mediante corridas con flotadores efectuadas en diversas oportunidades, bajo condiciones de estiaje, aguas medias altas y crecida extraordinaria. Se adoptaron 4 valores de rugosidad que varían entre 0,20 y 0,40 según la profundidad del cauce (Figura 2 y 3).

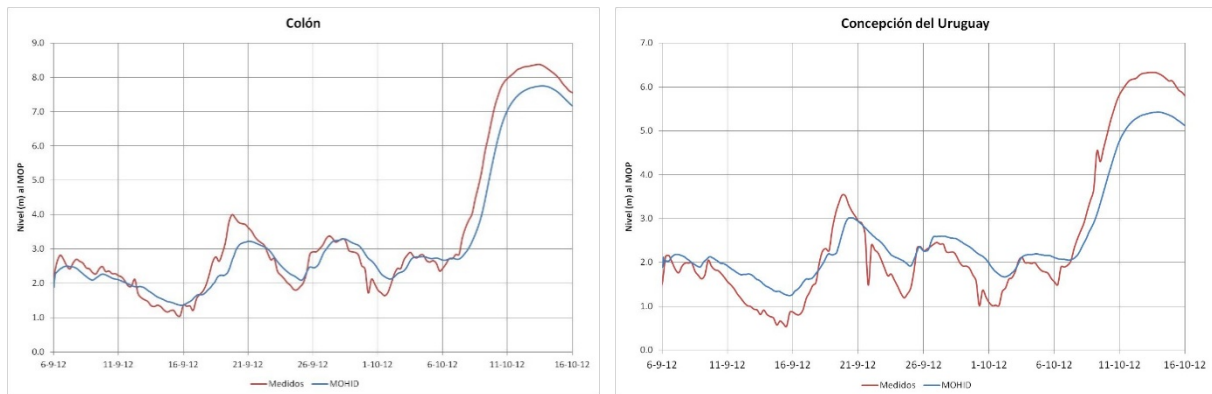


Figura 2. Niveles medidos y modelados en Concepción del Uruguay y en Colón

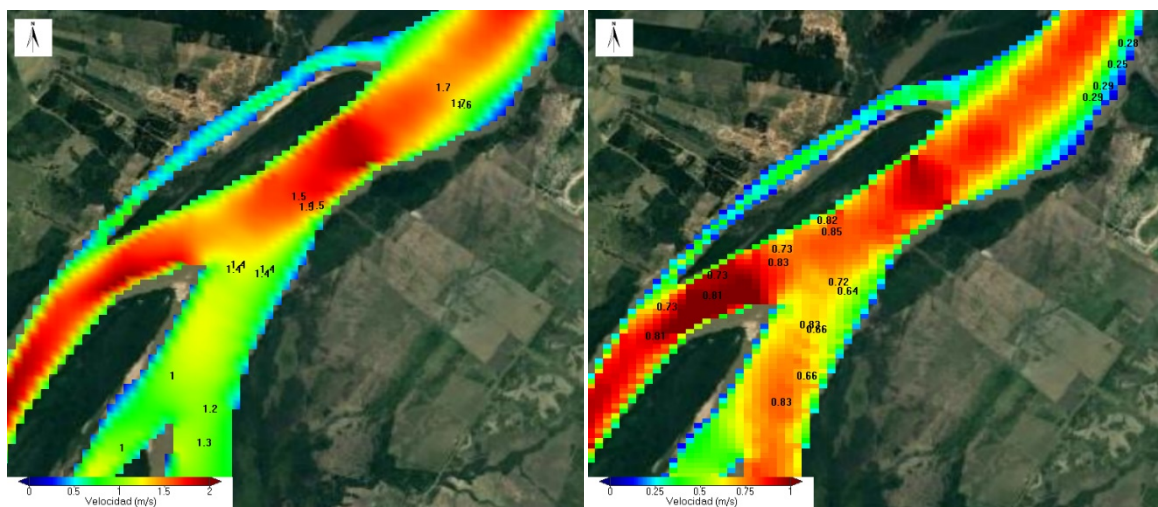


Figura 3. Ejemplo de ajuste de velocidades medidas aguas abajo de Paysandú (valores numéricos)

Se puede apreciar que el modelo representa adecuadamente las principales fluctuaciones del nivel del río. Las oscilaciones menores están asociadas a la influencia de los vientos locales, los cuales no fueron incorporados en la presente modelación hidrodinámica. Por otro lado, las velocidades medias están razonablemente bien representadas por el modelo, teniendo en cuenta que en general la velocidad es muy variable espacialmente dado que se modelan partes del río donde éste se bifurca. Como el MOHID permite trabajar con trazadores lagrangianos se podrá realizar en el futuro una nueva campaña con flotadores, mediciones de viento local, niveles y caudales que permitan representar adecuadamente la trayectoria de los flotadores en el modelo.

#### 4.2. Calibración de la temperatura del agua

Los parámetros ajustados para la calibración fueron los relacionados con el cálculo de la radiación de la superficie de agua, el calor latente y sensible, y radiación de onda larga. En la Figura 4, se presentan las temperaturas de agua medidas y calculadas en Concepción del Uruguay, pudiéndose apreciar un razonable ajuste.



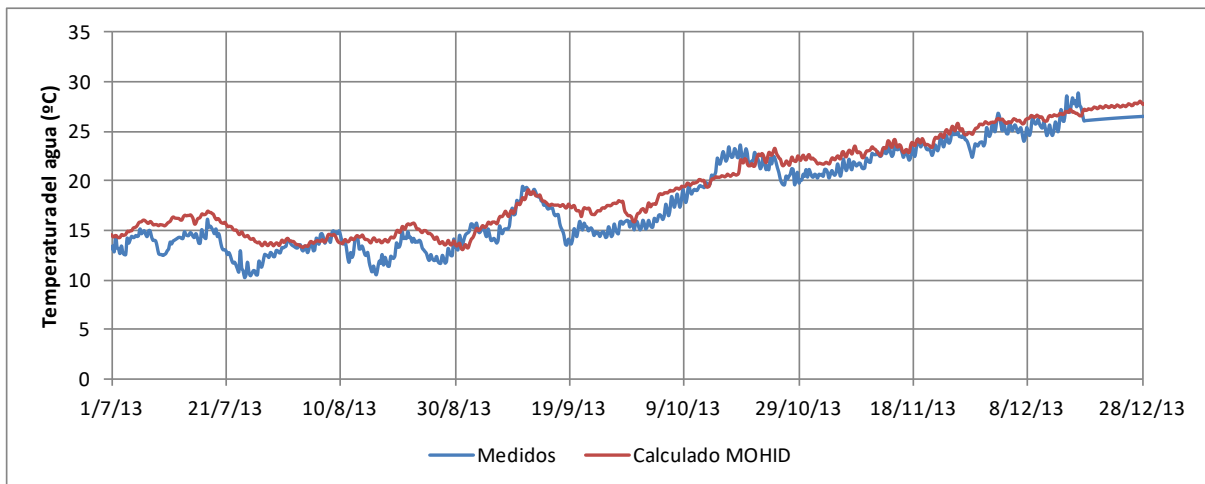


Figura 4. Ajuste de temperatura del agua en la localidad de Concepción del Uruguay

#### 4.3. Validación de parámetros del módulo de calidad de aguas

La validación del módulo de calidad de aguas consistió en ajustar las constantes y coeficientes del modelo de manera tal que el mismo sea capaz de reproducir las tendencias observadas a partir de la información recopilada de concentraciones de nutrientes y algas, con un grado de confiabilidad aceptable.

A partir de las imágenes de la CONAE y en coincidencia con la información relevada por la CARU (Comisión Administradora del Río Uruguay), se observa un aumento de la concentración de Chl-a hacia la desembocadura del río, que se corrobora en los resultados obtenidos con el MOHID para ambos caudales del río simulados (5.000 y 1.500 m<sup>3</sup>/s).



Figura 5. Concentraciones de clorofila "a" (ug/l) modeladas con MOHID para temperatura del agua en verano, caudal de aguas medias (izquierda) y aguas bajas (derecha), con 0,5 ug/l de Chl-a ingresante

La mayor concentración de Chl-a en estiaje es normal pues la concentración inicial y de borde de algas y nutrientes es la misma que para la de 5.000 m<sup>3</sup>/s, por lo tanto para esta última corrida, la población de las algas en la columna de agua es menor al ser mayor la dilución. Si

bien se puede considerar que la condición inicial presenta el contexto propicio favorable para el desarrollo de más algas que las que ingresan y que el caudal es una variable de importancia en la concentración de las algas, los valores de clorofila "a" resultante en estiaje, con picos máximos de 90  $\mu\text{g/l}$ , son muy elevados con respecto a la información de base con la que se cuenta (Cardini et al., 2017).

A través de diversos análisis de sensibilidad hechos sobre las variables ligadas a la resolución de las ecuaciones del módulo de calidad de agua, se observó una sensibilidad importante en la concentración de clorofila "a" calculada, por lo tanto, será necesario llevar a cabo un plan de muestreo más detallado en condiciones de estiaje y altas temperaturas para la determinación de los principales parámetros necesarios a los efectos de calibrar el módulo calidad de aguas. Este muestro estaba programado para ser realizado en el verano de 2018/2019, pero la importante crecida ocurrida en ese período no permitió que se dieran las condiciones necesarias para que sea representativo, por lo que se lo ha programado para realizarlo durante el próximo verano.

#### 4.4. Análisis de sensibilidad en la concentración de Chl-a de las descargas residuales

Se analizó también la sensibilidad con respecto a la influencia de las descargas residuales, considerando como ejemplo una descarga en la ciudad de Colón y otra en la de Paysandú, tanto de nutrientes como de algas. Como no es tan evidente comparar la carga másica de Chl-a producida por las descargas con la que trae el río, se procedió a realizar corridas sin descarga para poder así restar este resultado a los resultados con descarga y observar la variación en la concentración de Chl-a debido a las mismas.

Para este análisis se utilizaron los caudales de 0,05  $\text{m}^3/\text{s}$  para Colón y de 0,20  $\text{m}^3/\text{s}$  para Paysandú, las concentraciones de nutrientes presentadas en la Tabla 1 y 2 densidades de Chl-a 5,0 (Descarga base) y 50,0  $\mu\text{g/l}$  (Descarga sensibilidad).

En la Figura 6 y en la Figura 7 se presenta la variación en la concentración de la Chl-a debido a los vuelcos residuales, 200 m aguas abajo de cada una de las descargas para los caudales estacionarios medio y de estiaje respectivamente.

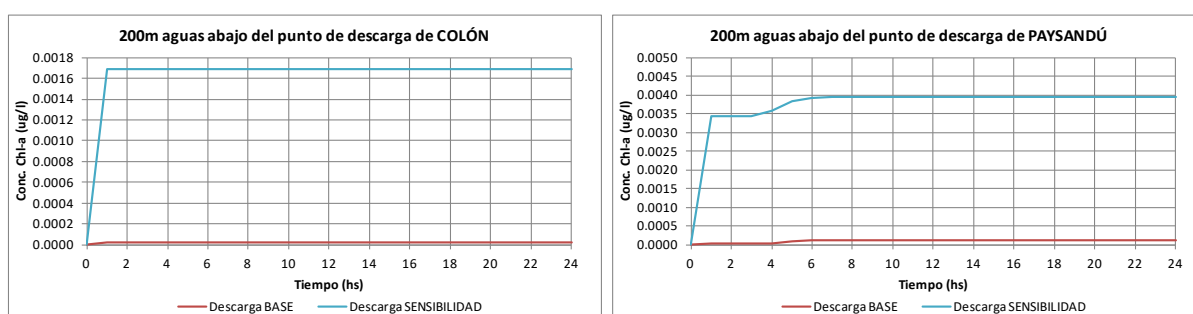
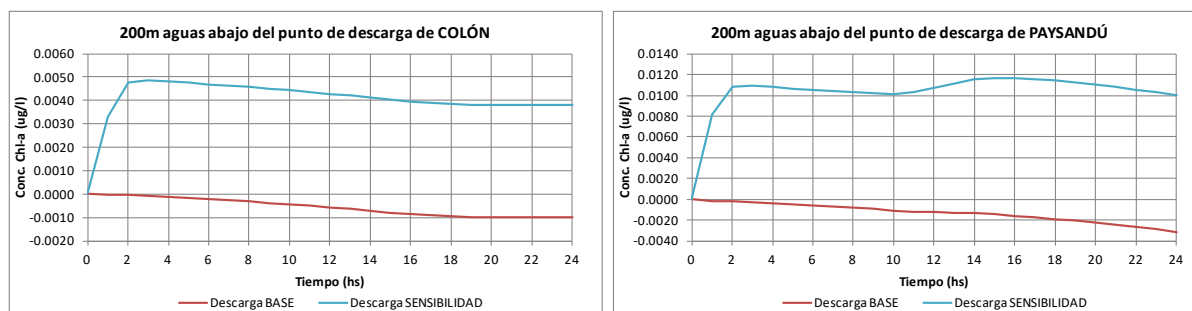


Figura 6. Variación de la concentración del Chl-a aguas abajo de las descargas para un caudal de 5.000  $\text{m}^3/\text{s}$



**Figura 7.** Variación de la concentración del Chl-a aguas abajo de las descargas para un caudal de 1.500 m<sup>3</sup>/s

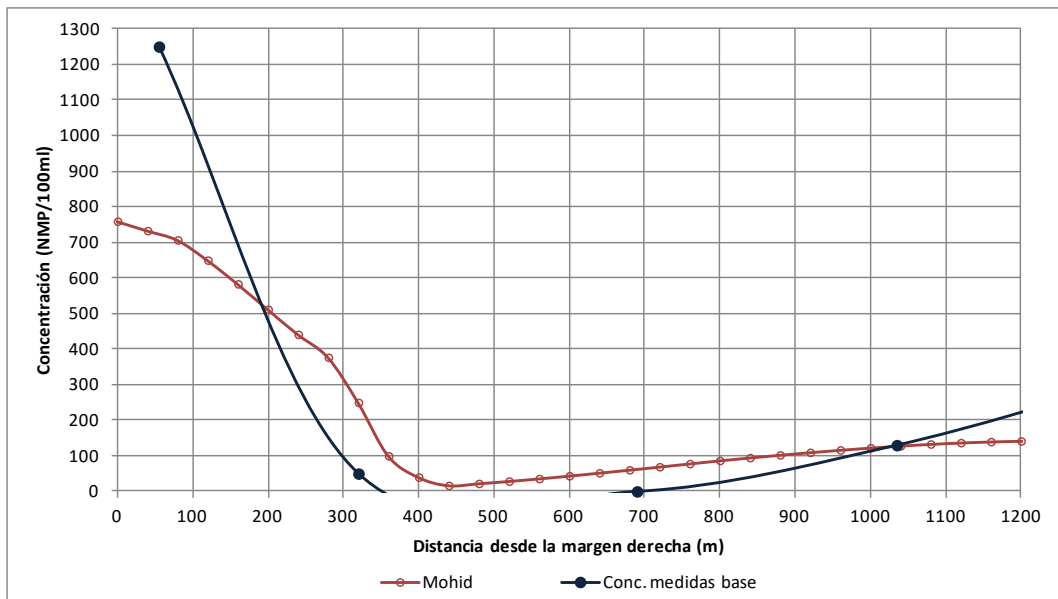
El retardo en la variación de la concentración se debe al tiempo que le toma a los nutrientes y clorofila “a” volcados al río llegar al punto de observación. Para el escenario de caudal medio, ambas descargas de Chl-a provocan un aumento de la concentración aguas abajo y logra estabilizarse en 24 hs. Para el escenario de estiaje como las velocidades de la corriente son muy bajas, no logra estabilizarse en 24 hs de simulación y sólo la descarga de Chl-a 50,0 µg/l genera un aumento en la concentración de las algas. Cuando la clorofila vertida al río es de 5,0 µg/l la concentración de la misma disminuye, indicando que el escenario de vertido incluyendo los nutrientes tiende de manera local, a reducir el desarrollo algal. Como en todos los casos la variación en la concentración de Chl-a es insignificante, no se puede aún concluir si hay un impacto inmediatamente aguas abajo del vertido, pues al no estar calibrado el modelo el crecimiento algal a lo largo del río puede ser diferente y afectar dicho impacto.

#### 4.5. Validación de simulación de constituyentes arbitrarios

El MOHID trabaja con el número de Schmidt como parámetro de ajuste para la dispersión transversal del constituyente. Se realizó entonces un análisis de sensibilidad del mismo con el objetivo de lograr la mínima dispersión transversal del constituyente, hecho observado en las mediciones realizadas por GEGRU (Cardini y Zabalett, 2006).

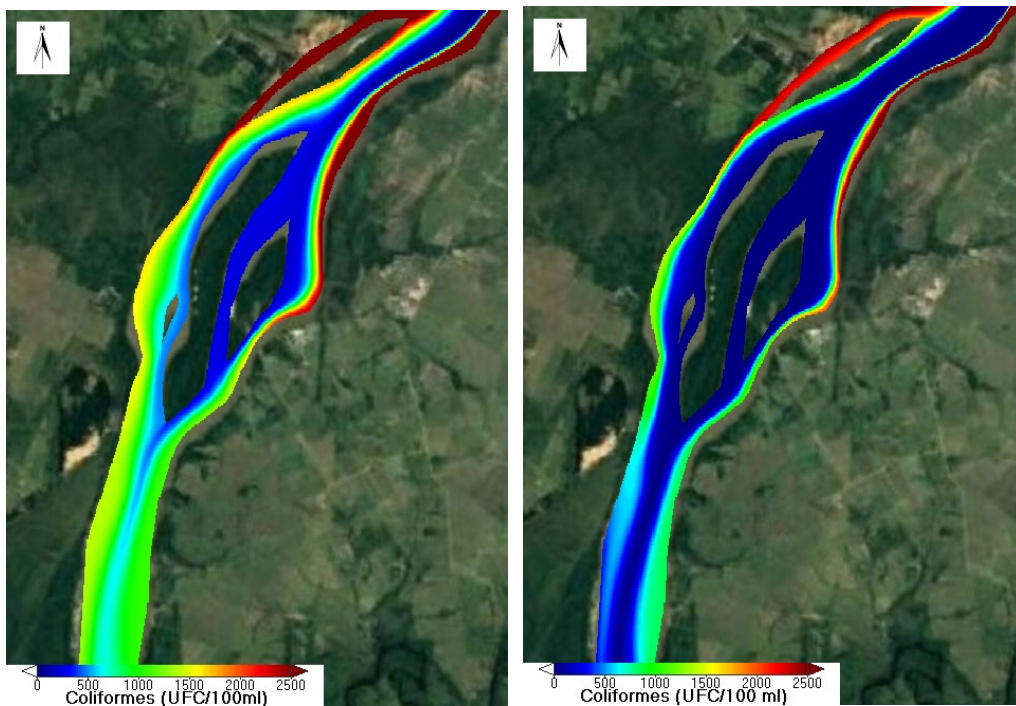
En la Figura 8 se presenta un perfil transversal al río, a la altura de Banco Pelay, con las concentraciones medidas y simuladas considerando las descargas residuales en las localidades de Colón y Paysandú simultáneamente. Dado que no puede determinarse con precisión cuál es la descarga másica de cada descarga cloacal que justo pasó por la sección de medición ubicada en banco Pelay durante el período en que se desarrollaron las extracciones de agua, los resultados de los modelos fueron escalados con el objeto de mostrar que tanto en la realidad como en los modelos las concentraciones del río en el centro son bajas y que los gradientes laterales hacia las márgenes son importantes.





**Figura 8.** Comparación de resultados entre la concentración de coliformes fecales medidos y los calculados

En la Figura 9 se presenta una imagen bidimensional de la concentración de coliformes con el objeto de ilustrar como se representan los gradientes laterales en condición de estiaje y aguas medias. Para obtener menor dispersión transversal puede refinarse la malla de cálculo, lo que implicaría mayor tiempo de simulación. Sin embargo, no se observan inestabilidades con el MOHID, que si se observaron en otros modelos bidimensionales implementados (Cardini y Zabalett, 2006).



**Figura 9.** Concentración de coliformes fecales, sin decaimiento, en banco Pelay para aguas bajas (izquierda) y medias (derecha)

## 6. CONCLUSIONES

- A partir de la información recopilada se calibraron los módulos hidrodinámicos y de temperatura del agua del modelo MOHID y a pesar de no contarse con registros de nutrientes en el período de estudio, se validó la representatividad el módulo de calidad de aguas verificando que los resultados de concentración de Chl-a son compatibles con los valores medidos e informados por la CARU. Dicho modelo permite asociar los módulos hidrodinámico y de calidad de agua, a lo largo trayecto del río Uruguay estudiado permitiendo a futuro poder desarrollar modelos locales para estudiar con detalles en zonas de interés el impacto de las descargas residuales vertidas al cauce principal.
- Se verificaron los órdenes de magnitud en que los aportes de bacterias y nutrientes por parte de las localidades ribereñas afectan la calidad del agua del río. Uno de los principales resultados obtenidos fue la verificación con el MOHID de que la concentración de bacterias coliformes en el río y particularmente en el Balneario de banco Pelay en Concepción del Uruguay varía transversalmente al cauce. El coeficiente de Schmidt empleado para ajustar la modelación de contaminantes es del orden de los recomendados en los antecedentes bibliográficos.
- La versión libre del MOHID permite representar adecuadamente tanto las concentraciones de coliformes como las de nutrientes y algas, pero para realizar estudios detallados de tramos fluviales seleccionados, se ha previsto un plan de muestreo y determinación de los principales parámetros necesarios a los efectos de calibrar el módulo de calidad de agua en relación con los procesos de crecimiento algal, a ser realizado en época de verano 2019/2020.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Cardini, J., Zabalett, A., Reguero, G., (2017). Análisis de la Propagación de Condiciones de Eutrofización en el río Uruguay Aguas Abajo de la Represa de Salto Grande mediante HEC-RAS. PROIMCA-PRODECA 2017. Bahía Blanca.

Zabalett, A. (2012). Impacto del Tratamiento de Aguas Residuales sobre la Calidad Bacteriológica de las Aguas del Río Uruguay en el Tramo Concordia-Concepción del Uruguay. Tesis presentada para el grado de Magíster en Ingeniería Ambiental.

Cardini, J., Zabalett, A. (2006). Evaluación del impacto transfronterizo de las descargas cloacales de Colón y Paysandú en el Río Uruguay. Ingeniería Sanitaria y Ambiental, num.86: 82 - 90.

**SALUD DE POBLACIONES CON ARSÉNICO EN AGUA SUBTERRÁNEA, GENERANDO ESTRATEGIAS DE COMUNICACIÓN DE RIESGOS**

**Leonarduzzi, Emilia<sup>1</sup>; Lunguni, Ivana<sup>1</sup>; Amherdt Leandro<sup>2</sup>; Lucila Brusa<sup>3</sup>; Mirna Sigríst<sup>3</sup>; Cabagna Zenklussen, Mariana<sup>2</sup>; Simoniello, M. Fernanda<sup>1</sup>**

1: Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria, Pje. El Pozo, Santa Fe, Argentina  
e-mail: fersimoniello@yahoo.com.ar

2: Cátedra de Morfología Normal  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria, Pje. El Pozo, Santa Fe, Argentina  
e-mail: mcabagna@fbc.unl.edu.ar

3: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos -PRINARC-Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero Santa Fe, Argentina  
e-mail: msigríst@fiq.unl.edu.ar

**Resumen.** *La presencia de arsénico (As) en las aguas subterráneas es de origen natural y constituye un problema de salud pública debido a que se trata de un evento de alta frecuencia en determinadas regiones de la Provincia de Santa Fe. El objetivo fue valorar el estado de salud de poblaciones rurales con cantidades variables de As en agua. El trabajo incluyó 308 voluntarios que aceptaron participar mediante la firma del consentimiento informado, pertenecientes a: Providencia (n=43); Humboldt (n=40); Santa Clara de Sagüer (n=60); Presidente Roca (n=34); Lehmann (n= 37); Nelson (n= 46) y Laguna Paiva (n=48). Se les realizó una entrevista y se valoró el estado nutricional. Se evaluaron cambios bioquímicos a través hemograma, alteraciones en hematíes y sus patrones de agregación, glucemia, uremia, uricemia, colesterolemia, uricemia, creatininemia y creatininuria, junto a marcadores de daño genotóxico. Del análisis de la encuesta se pudo observar que un 35% sigue consumiendo agua de pozo con contenidos variables de As, y un 22% solo consume agua segura. El resto de los participantes sigue utilizando el agua con As para cocinar sus alimentos, lo que explica los resultados obtenidos de excreción As en orina. Los participantes no cumplen los requerimientos nutricionales de micronutrientes antioxidantes, consumen carne con frecuencia diaria (62%) y lácteos que aseguran un consumo adecuado de proteínas. No se detectaron cambios en los marcadores hematológicos. Si bien el elevado consumo de proteínas podría tener efecto protector, los resultados del daño oxidativo al ADN demuestra la relación entre As y alteraciones en la fragmentación del ADN. Los resultados fueron comunicados a los pacientes y al personal del SAMCo para generar estrategias de acción en salud en estas localidades. La Comunicación de los resultados al resto de las poblaciones rurales de la provincia puede colaborar en el manejo del riesgo.*

**Palabras clave:** Hidroarsenicismo, Salud rural, Comunicación del riesgo.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los elementos tóxicos más abundantes en la corteza terrestre es el arsénico (As), siendo su forma inorgánica la más nociva para la salud. La contaminación de agua provocada por este compuesto representa un serio problema de Salud Pública de importancia a nivel mundial, debido a su poder carcinógeno y neurotóxico. Una ingesta prolongada de este, a través del agua provoca Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), el cual se define como una enfermedad caracterizada por presentar hiperqueratosis y otras lesiones dérmicas. El As se relaciona con el desarrollo de Enfermedades Crónicas No Transmisibles (ECNT), así como alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas luego de un período variable de exposición a concentraciones mayores de 10 µg/L de As en agua de consumo diario (bebida y preparación de alimentos). El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE es variable y está relacionado con el estado de salud de la persona, la sensibilidad individual, el estado nutricional, la ingesta diaria, la concentración del compuesto en el agua de consumo y el tiempo de exposición (García, 2011).

Se sabe que el As interviene en la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) constituyendo uno de los modos de acción (MOA) más estudiados de su toxicidad en la actualidad. Las ROS formadas por As están involucradas en varios de los MOA propuestos incluyendo genotoxicidad, inhibición de la reparación del ADN, cambios en la transducción de señales y en la proliferación celular (Hughes y col, 2011). Por otra parte, aunque el As no es directamente mutagénico, es genotóxico; sus efectos inductores incluyen mutaciones por delección, daño oxidativo del ADN, roturas de la cadena de ADN, intercambios de cromátides hermanas, aberraciones cromosómicas, aneuploidía y Micronúcleos (Basu y col, 2001; Rossman, 2003). En un trabajo de revisión, Gentry y col. (2010) destacan el papel de la inhibición de la reparación del ADN generado por el As como un MOA de su efecto cancerígeno. Sumado a todo esto, se ha vinculado a mecanismos epigenéticos como la metilación alterada del ADN, que tendría también vínculo con la toxicidad del As y su carcinogenicidad (Hughes, 2011). Pilsner y col (2007, 2009, 2011) en varios estudios realizados en adultos de Bangladesh, expuestos a As en el agua de bebida, informaron observar su efecto sobre la metilación del ADN en linfocitos de sangre periférica. En un grupo de individuos expuestos a As que desarrollaron lesiones en la piel, se encontró que la deficiencia de folato, la hiperhomocisteinemia, la creatinina urinaria baja, y la hipometilación del ADN eran factores de riesgo para las lesiones cutáneas inducidas por el As (Pilsner y col, 2009). En general, el efecto del As en la metilación del ADN todavía no está claro y requiere investigación adicional. Especialmente considerando que las diferencias relacionadas con los hábitos nutricionales podrían explicar cambios rotundos en la presentación de enfermedad de una población a otra. El uso de biomarcadores o marcadores biológicos relevantes permite responder a importantes cuestiones de Salud Pública, representan una promesa para el estudio de efectos en la salud relacionados con la exposición crónica a xenobióticos a bajos niveles ambientales. Además, proporcionan un interesante potencial para aumentar la comprensión de los mecanismos biológicos vinculados con cambios en la salud que se han asociado con la exposición a contaminantes ambientales en múltiples investigaciones epidemiológicas de poblaciones de alto riesgo. Ciertos xenobióticos (entre ellos el As), pueden interactuar directa o indirectamente con el ADN, produciendo cambios que afectan el funcionamiento celular y que

a largo plazo causan trastornos en la salud. El Ensayo Cometa se ha establecido como método sensible y rápido para la detección de roturas de ADN de cadena simple y reparación por escisión incompleta (Singh y col., 1988). La Endonucleasa III (Endo), actúa en condiciones fisiológicas como glicosilasa, reconoce y elimina una variedad de pirimidinas oxidadas en el ADN, provocando una ruptura de simple cadena. Por lo tanto, con Endo es posible evaluar la presencia pirimidinas oxidadas, lo que refleja el daño causado por las EROS en el ADN (Collins y col., 1997), aumentando considerablemente la sensibilidad del ensayo.

En un estudio, se evaluó el efecto de la dieta sobre el metabolismo del As, midiendo la ingesta dietética y los patrones de metilación del As urinario en una población expuesta de Estados Unidos. Los hallazgos son consistentes con la teoría que propone que las personas con dietas deficitarias en proteínas, entre otros nutrientes, son más susceptibles que otras al cáncer causado por As (Steinmaus y col, 2005). Además, el estado nutricional de una persona también puede jugar un papel importante en la prevención de los efectos negativos del As en la salud. En ese sentido existen investigaciones que sugieren que una dieta rica en selenio y en otros antioxidantes (como la vitamina E) ayuda a promover la metilación del As, lo cual aumenta su excreción (Verret y col. 2005). Los donadores del grupo metilo, como el folato, pueden también ayudar en el metabolismo del As y en su excreción en seres humanos (Rossman, 2007). Por otra parte, la adhesión de las personas a utilizar nuevas fuentes de agua tratada (osmosis inversa) pero sin distribución domiciliaria también forma parte de los factores dietarios a ser considerados. Es importante tener en cuenta, además, que estos factores difieren de una población en otra, lo que justifica que en nuestra región se reinicien estudios con el fin de dilucidar la etiología de efectos sobre la salud relacionados con el As, y además proporcionar información para la prevención, evaluación de riesgos, y posibilidades de intervención.

El Código Alimentario Argentino (CAA), propone dentro de su definición de agua segura, que la misma no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud (CAA 2012, Capítulo XII). Permitiendo hasta el año 2007, una concentración máxima de As en el agua de bebida de 50 µg/L. Pero ese mismo año se estableció que dicho límite debe ser de 10 µg/L, fundado tanto en el carácter cancerígeno que posee el As inorgánico como en la ocurrencia de HACRE (CAA, 2012). A pesar de esta resolución, en nuestro país, gran cantidad de personas beben en forma permanente agua con niveles de As superiores a las recomendaciones (García, 2011).

A esta problemática hay que sumarle una situación alimentaria en crisis, que ha ido cambiando a lo largo de los años, donde se destaca un aumento progresivo en la prevalencia de ECNT asociadas a una inadecuada selección de alimentos, entre ellos una baja ingesta de frutas y verduras (Ministerio de Salud de la Nación, 2016).

Es importante entonces, mantener la vigilancia de la población, al comprobarse que un consumo frecuente de agua con niveles de As por encima de las recomendaciones, puede producir un daño irreversible en distintos órganos vitales, asociándose a un riesgo aumentado en el desarrollo de diabetes mellitus (DM), mortalidad por hipertensión arterial (HTA) y enfermedad cardiovascular (ECV) (García, 2011).

Por lo tanto, es necesario buscar nuevas alternativas para afrontar esta situación. Un estudio realizado por Curry y col. (2000), sobre agua saneamiento y salud, propone un régimen de tratamiento, el cual se basa, en una primera etapa, en la eliminación del consumo de agua con As y posteriormente, enfatiza en la administración de una dieta rica en proteínas de origen animal, para ayudar en el proceso de metilación del As inorgánico en hígado, mejorando así su excreción. Por otro lado, la identificación y el estudio de variables sociodemográficas, como así también la prevalencia de algún tipo de condición nutricional o patológica, son importantes, porque aportan datos sobre la susceptibilidad de la población frente a los efectos provocados por contaminantes (Galvao y Corey, 1987). A esta idea se suma Reynaga (1985), resaltando, también, la importancia de describir a la población expuesta, dado que esta información permitiría identificar patrones de ocurrencia a través de la elaboración y análisis de los datos recolectados.

En la provincia de Santa Fe, Castellanos y Las Colonias son dos departamentos del centro de la provincia santafecina que tienen contenidos de As en agua subterránea superior al recomendado por la OMS (2015). Con una población en su mayoría rural, que carece de acueductos que suministren agua potable de manera segura (INDEC, 2010). Esto llevó a las comunidades a utilizar para su consumo agua subterránea durante décadas, lo que representa un serio problema de salud (García, 2011). Sin embargo, algunas de las poblaciones rurales cuentan actualmente con plantas de osmosis inversa para el tratamiento de agua. Aunque cada pueblo presenta características diferentes en cuanto a las redes de distribución de los mismos, dificultando así en muchos casos la accesibilidad. Es entonces, que el presente trabajo tuvo como propósito, describir diferentes aspectos como la prevalencia de enfermedades, consumo de agua y alimentos, en poblaciones rurales de la provincia de Santa Fe, considerando además variables de laboratorio como son el perfil bioquímico y marcadores de genotoxicidad. Permitiendo realizar una vigilancia sanitaria de éstas poblaciones en los aspectos vinculados con la exposición y el consumo de agua con As, y así poder brindar recomendaciones a los pobladores, para mejorar su estilo de vida y sus hábitos alimentarios.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Tipo de Estudio**

El estudio es de tipo descriptivo, ecológico -fueron incluidos los departamentos de la región Centro de la provincia de Santa Fe- y transversal –se evaluó la exposición y sus efectos mediante biomarcadores.

### **2.2. Población**

Personas que residen en las Localidades de Humboldt, Providencia, Lehmann, Presidente Roca, Santa Clara de Sagüer, Nelson, Laguna Paiva de la provincia de Santa Fe.

Unidad de Análisis: Persona mayor de 18 años que reside en las localidades incluidas en el estudio (Santa Fe), que asistió al Sistema para la Atención Médica de la Comunidad (SAMCo) luego de una convocatoria realizada por las autoridades comunales, educativas y del personal de Salud de la localidad.

Muestra: Personas que asistieron al SAMCo de la localidad de forma voluntaria luego de la convocatoria, que aceptaron participar mediante la firma del consentimiento informado, mayores de 18 años, de ambos sexos, residentes locales. Excluyendo mujeres embarazadas o en periodo de lactancia y aquellos que no contaban con las características descriptas anteriormente. Se les realizó una entrevista para la recolección de datos y mediciones antropométricas. Cumplieron con los criterios de inclusión 308 participantes.

### **2.3. Variables Nutricionales y encuesta**

En una primera instancia se tomó contacto con las autoridades comunales. En cada pueblo la/el Presidente Comunal, participó de la reunión junto con autoridades educativas y de salud de la localidad. En conjunto, convocaron a la comunidad a concurrir a lugares estratégicos dentro de cada localidad y junto a docentes de la Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad del Litoral, se llevó adelante una charla informativa acerca de la problemática de As en agua de consumo.

A partir de esta actividad, se continuó con la difusión e invitación a participar del estudio a los pobladores mayores de 18 años. En todos los casos, el personal del SAMCo se encargó de registrar los datos de los interesados y citarlos en días y fechas acordados con el equipo de investigación. Se trabajó con un total de 308 participantes, que fueron entrevistados en el SAMCo de cada localidad. Una vez allí, se les explicó los objetivos del estudio y se acordó el consentimiento informado. Aquellos que aceptaron formar parte, concurren con las muestras de orina a las que se les asignó un código alfanumérico que sería posteriormente utilizado para registrar sus datos y entrevista. Ingresaron de manera individual al consultorio, donde en forma conjunta, las Licenciadas en Nutrición realizaron las mediciones antropométricas y los registros de las mismas.

Luego, se procedió a realizar las entrevistas, la cual contenía aspectos sociodemográficos, vinculados a la salud y la dieta y al agua empleada para beber y preparación de alimentos. Se realizó un interrogatorio directo, que tuvo una duración aproximada de 20 minutos con cada participante. El mismo contenía un Cuestionario de frecuencia de consumo cualitativo que se utilizó para indagar acerca de la frecuencia de consumo de proteínas de origen animal, antioxidantes en frutas y hortalizas.

### **2.4. Mediciones antropométricas**

Peso: Para llevar a cabo esta medición se les solicitó a los sujetos que se descalcen y que mantengan solo la ropa liviana. Una vez adoptada la posición recomendada se efectuaron las lecturas en Kg en balanza de pie (De Girolami, 2003).

Talla: Para efectuar las mediciones se les solicitó a los sujetos que estuvieran descalzos. En la posición recomendada, se solicitó a los participantes inspirar y mantener la inspiración, y se colocó la escuadra del estadiómetro sobre el vértex. En ese momento se realizaron las lecturas en centímetros (De Girolami, 2003).

Circunferencia de la cintura umbilical: La medición se realizó rodeando con la cinta métrica la zona de la medición a la altura del ombligo. La lectura se expresó en centímetros al final de una espiración normal (De Girolami, 2003).

## **2.5. Estrategias de muestreo en agua de bebida**

Las muestras de agua para consumo humano fueron tomadas en los pozos, que sirven como fuente de provisión de agua subterránea en las distintas localidades y/o en las etapas de pre-tratamiento y pos-tratamiento de potabilización, en distintos domicilios particulares. Las muestras se recolectaron siguiendo las recomendaciones del APHA (2007).

## **2.6. Toma de muestras biológicas y determinaciones bioquímicas**

A los pobladores que aceptaron formar parte del trabajo, se les asignó un código alfanumérico y se les solicitó que concurran al centro de salud con una muestra de la primera orina de la mañana. En el centro de salud de cada localidad se procedió a la obtención de las muestras de sangre, todas las muestras fueron remitidas al laboratorio de la Cátedra de Toxicología, FBCB, UNL, en tubos con código alfa numérico, coincidente con el asignado en las encuestas. La extracción de sangre periférica por punción venosa fue realizada por profesionales acreditados para dicho proceso. Una alícuota se destinó a la realización del ensayo cometa dentro de las primeras horas posteriores a su extracción, la otra se reservó para determinar las variables bioquímicas. Los parámetros de glucemia, uremia, uricemia, trigliceridemia, colesterolemia y creatininemia fueron realizados en Interlab, Cooperativa de trabajo Bioquímico.

## **2.7. Determinación de As en agua y orina**

Las muestras de agua y en orina fueron remitidas al laboratorio PRINARC de la Facultad de FIQ, UNL, quienes tuvieron a su cargo las determinaciones analíticas para la obtención del contenido de As expresado como  $\mu\text{g/g}$  de creatinina urinaria para orina y  $\mu\text{g/L}$  para agua.

## **2.8. Ensayo Cometa modificado para evaluar daño oxidativo en el ADN**

El Ensayo Cometa fue realizado de acuerdo al protocolo de Singh y col. (1988) modificado para la detección de pirimidinas oxidadas (Collins y col., 1997). Después de la lisis se realizaron 3 lavados y posteriormente se agregó endonucleasa (ENDO III) o la solución sin enzima. Los preparados se incubaron 30 min a 37° C. Posteriormente se realizó la electroforesis y evaluaron los resultados con microscopia de fluorescencia. Se contabilizaron 100 células y se las clasificó en cinco categorías de daño. Se calculó el índice de daño:  $ID = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4$ , siendo  $n_n$  la cantidad de células dañadas que se registraron para cada una de las cuatro categorías (Simoniello y col. 2008).

## **2.9. Tratamiento estadístico**

Para determinar normalidad se utilizará el test no paramétrico de Kolmogorov-Smirnov. Se confrontaron los resultados de las covariables a través de la prueba "t" de student para muestras independientes o Mann Witney según corresponda. El nivel de significación elegido será 0,05. El software a emplear es el SPSS 11.5 para windows.

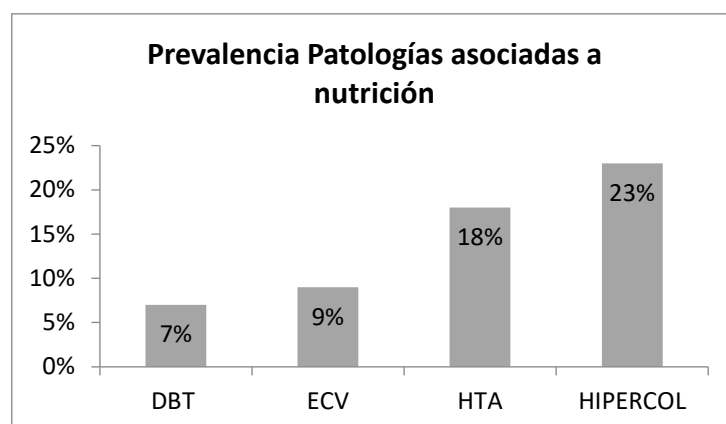
## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se incluyeron en total 308 personas residentes de las distintas localidades estudiadas. Departamento Castellanos: Santa Clara de Sagüer (n=60), Presidente Roca (n=34) y Lehmann



(n= 37); Departamento Las Colonias: Providencia (n=43), Humboldt (n=40); Departamento La Capital: Laguna Paiva (n=48) y Nelson (n= 46). El promedio de edad de la muestra fue de 45,30 años. Siendo la mayoría de la muestra analizada de sexo femenino (71%), con un nivel de escolaridad básico (43% primaria) y con una actividad laboral de tipo urbano (85%). Al tratarse de un área rural se consultó a los participantes sobre la utilización y aplicación de productos fitosanitarios para cultivos y se pudo observar que un 33% utilizaba este tipo de productos y de estos últimos, solo el 17% lo aplicaba de forma directa. Por otro lado, al indagar sobre conductas relacionadas a estilo de vida saludables, se pudo observar que el 65% del total realizaba algún tipo de actividad física; pero si observamos la frecuencia, solo el 34% de estos lo hacía más de tres horas semanales. Otras variables analizadas fueron el hábito tabáquico, el consumo de medicamentos y el consumo de suplementos, los resultados arrojaron 11% de pacientes con hábito tabáquico, 50% consumían algún tipo de medicamento y 14% algún tipo de suplemento.

Al analizar la prevalencia de patologías asociadas al estado nutricional de los pacientes, se pudo observar que las de mayor prevalencia eran Hipercolesterolemia (23%), seguido de Hipertensión arterial (HTA: 18%), Enfermedad cardiovascular (ECV: 9%) y diabetes (DBT: 7%) (Figura 1). Al comparar estos datos con los obtenidos de la 3ª Encuesta Nacional de Factores de Riesgo (3ªENFR), donde la prevalencia de HTA representó el 34%, seguido de hipercolesterolemia (30%) y DBT (10%).



**Figura 1.** Prevalencia de patologías asociadas al estado nutricional

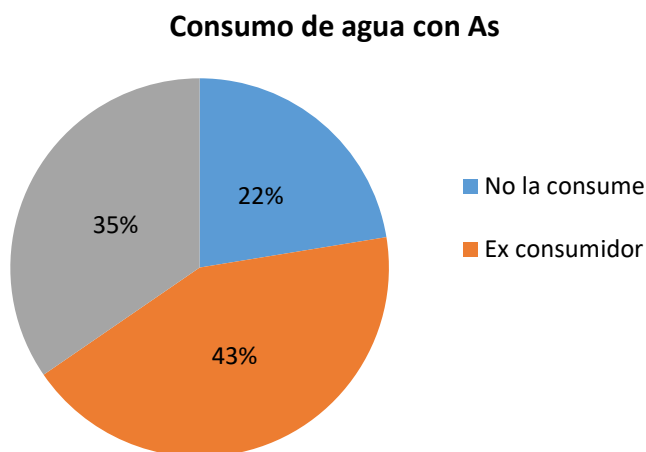
Otras prevalencias encontradas fueron, Enfermedades Autoinmunes (3%), cáncer (4%), hiper o hipotiroidismo (26%).

En cuanto a las mediciones de peso y talla y su relación con el IMC se observó que un 31% presentaba normopeso y un 63% de los mismos presentaban algún grado de exceso de peso. Se pudo observar que la mayor proporción de la población presentaba algún grado de obesidad (63%). Al comparar estos resultados con los de la 3ªENFR, realizada en personas mayores de 18 años residentes de la República Argentina, en ambos casos, prevalece la malnutrición por exceso, siendo este un fenómeno mundial que no ha mostrado signos de retroceso a pesar de ser, en gran parte prevenible (3ªENFR, 2013). El exceso de peso se relaciona con una desregulación metabólica, también se analizaron los pacientes con exceso de peso (n=37) y se los comparó con los valores de triglicéridos y de glucemia obtenidos de

las muestras bioquímicas. Se pudo observar que el 10% del total presentaron niveles de glucemia por encima del valor normal y 15% tenían valores de triglicéridos por encima de los valores normales.

Por otro lado, al indagar sobre el consumo de alimentos, a partir de la aplicación de un cuestionario de frecuencia alimentaria a todos los participantes, se pudo observar que los alimentos que más se consumen a diario son las carnes, seguido de frutas y vegetales. Álvarez y col., (2004) en un estudio realizado en el área rural y urbana de Acandí, Chocó (Colombia), donde comparan la accesibilidad y el consumo de alimentos de las poblaciones rurales y urbanas, encontraron que las poblaciones rurales presentaban un mayor consumo de carne vacuna debido a su producción local, teniendo de esta forma mayor accesibilidad a las mismas.

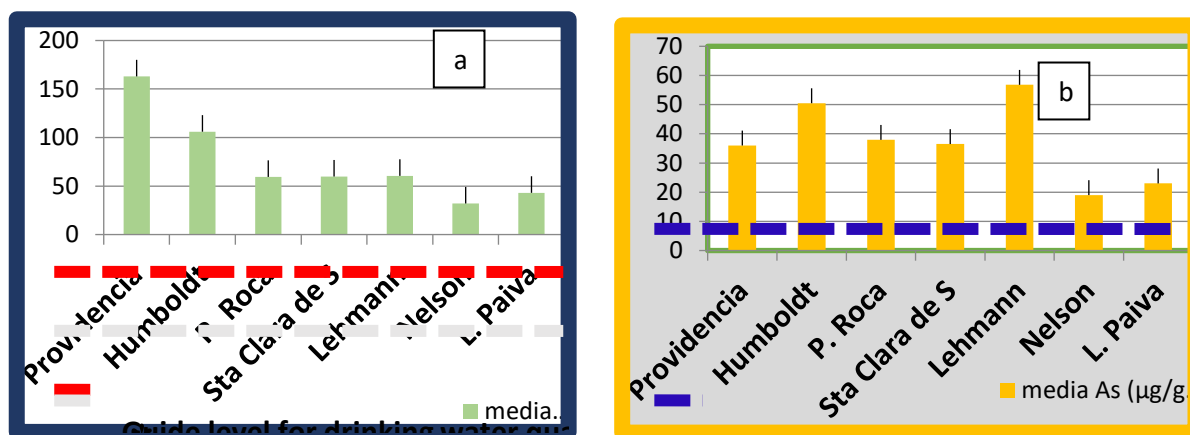
Al indagar sobre el agua que utilizaban para consumir, se pudo observar que el consumo actual de agua con As al momento de realizar las entrevistas, resultó del 35% en el total de la población (Figura 3), mientras que un 43% de los mismos eran ex consumidores, es decir no la consumían actualmente, pero sí lo hicieron durante un periodo en su vida (Figura 2). Aquí es importante remarcar que existe un elevado porcentaje (35%) de la población analizada que se encuentra expuesta, debido al consumo de agua con As; coexistiendo con estos un 43% de la población ex consumidores, se podría decir que se encontraron expuestos durante un lapso de tiempo a esta condición, representando esta condición un riesgo para su salud. Dado que una de las características del HACRE o de las comorbilidades asociadas al consumo de agua con As, es el tiempo de exposición, es importante realizar un seguimiento de estos pacientes por un tiempo determinado o tener en cuenta a futuro el riesgo de haber estado expuestos (CONAPRIS, 2006).



**Figura 2.** Tipo de agua consumida por los pobladores.

Se analizaron las muestras de orina para la detección de As por excreción urinaria, se consideraron expuestas las personas que excretaban más de 30  $\mu\text{gAs/g}$  de creatinina en orina con un intervalo de confianza del 95%, el 64% de los participantes estaba expuesto (Figura 3). Al analizar los resultados de orina de los participantes que declararon mediante la entrevista

no haber consumido nunca agua con As ni consumirla en la actualidad, un 37% de los mismos también presentaron niveles de As en orina por encima de los valores normales, dejando en evidencia un consumo de agua con As no registrado como tal. Se observó por medio de la entrevista que, en estos casos, el consumo no era en agua de bebida, pero si la utilizaban para la cocción de alimentos (hervido), para otras preparaciones como té, café, mate o jugo y para preparaciones como sopas, caldos, guisos u otras, es decir que indirectamente la están consumiendo sin tener registro de eso.

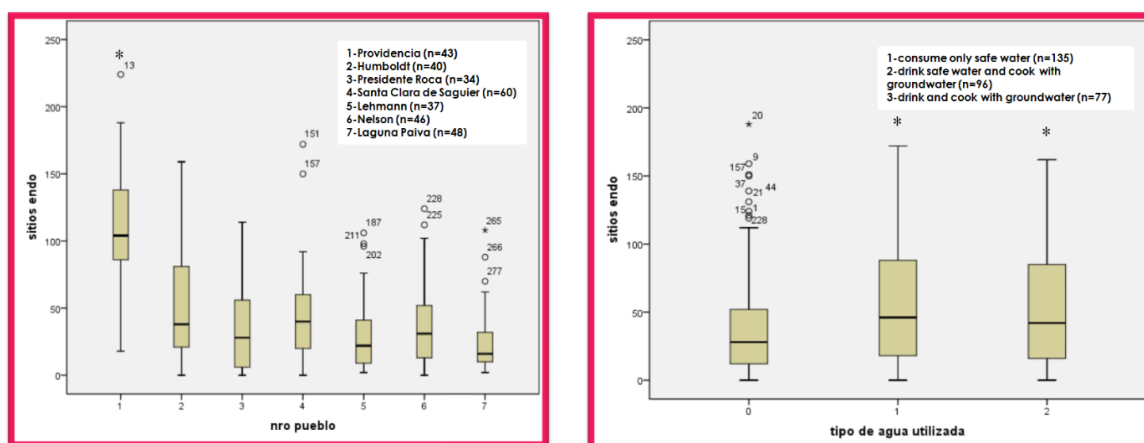


**Figura 3.** a) Resultados de As en agua de pozo ( $\mu\text{g/L}$ ) de las localidades incluidas en el estudio. Valores recomendados por la OMS ( $10 \mu\text{g/L}$ ) y por CAA ( $50\mu\text{g/L}$ ). b) Resultados de la excreción de As en orina ( $\mu\text{g/g}$  de creatinuria) de los participantes para cada una de las localidades incluidas. Valor de referencia ( $30 \mu\text{g/g}$  de creatinuria).

Es por esto que trabajar con las personas mediante educación y concientización en conjunto con las autoridades locales, sería un gran aporte para mejorar la situación en poblaciones expuestas (Pérez y Deogracias, 2015). Díaz Barriga (1996), resalta, además, el derecho de las comunidades expuestas de saber acerca de su situación, de la problemática y de sus riesgos, por lo cual es fundamental informar y educar, para que puedan ser parte de los planes de resolución de los problemas. Ambos autores coinciden en la importancia que debe darse a la educación a la hora de plantear posibles soluciones.

El Ensayo Cometa se aplicó como marcador de genotoxicidad. Específicamente, el daño oxidativo al ADN revelado por el ensayo modificado por la presencia de enzimas específicas origina roturas en la cadena de ADN que pueden ser visualizadas en el microscopio. El As, productor de estrés oxidativo podría generar este tipo de lesiones como resultado de su interacción con la molécula de ADN (Collins y col, 1997).

En nuestros resultados se halló una significativa diferencia entre el Índice de Daño revelado a través del ensayo entre las poblaciones expuestas directa e indirectamente, frente a la población control que consume exclusivamente agua segura. Estas categorizaciones surgen de la encuesta y la excreción de As en orina que permitió considerar como directamente expuestas a las personas que consumen agua de pozo e indirectamente expuestas a las que consumen agua segura para beber, pero utilizan el agua de pozo para cocinar o preparar infusiones (Figura 4).



**Figura 4. a)** Resultados de daño oxidativo al ADN (sitios Endo) en los participantes de las localidades incluidas en el estudio.  $P < 0,01$  anova test **b)** Resultados de daño oxidativo al ADN (sitios Endo) en los participantes categorizados por tipo de agua consumida.  $P < 0,01$  T-test en ambos grupos expuestos respecto al grupo no expuesto.

Por último, se propuso una devolución a los participantes, a partir de los resultados obtenidos, elaborándose un tríptico que fue entregado a las asistentes sociales de cada SAMCo o al personal de salud de cada localidad y, que, por su intermedio, fue entregado a la comunidad. El tríptico contiene aspectos pertinentes vinculados a la exposición por As en agua de bebida, formas de consumo del agua, consecuencias en la salud, y recomendaciones nutricionales.

#### 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente estudio se indican a continuación:

- Los participantes del estudio habitaban en localidades que disponen de una planta de tratamiento para abatir el As en el agua, pero un elevado porcentaje sigue consumiendo agua de pozo
- Es escaso el consumo de antioxidantes en frutas y vegetales, existe malnutrición por exceso de peso y prevalencia de ECNT
- Los resultados bioquímicos muestran elevaciones de lípidos en sangre que podrían estar vinculados con la dieta rica en carnes y lácteos, pero no se detectan cambios a nivel hematológico ni otros parámetros bioquímicos
- El daño oxidativo al ADN muestra la relación entre consumo de agua con As y alteraciones en la fragmentación del ADN.
- Es de interés realizar comunicación de los riesgos que implican beber agua con As en la población estudiada, además de pautas alimentarias saludables, brindándoles las herramientas necesarias para mantener o mejorar su estilo de vida.
- La Comunicación de los resultados al resto de las poblaciones rurales de la provincia puede colaborar en el manejo del riesgo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- 3° Encuesta Nacional de Factores de Riesgo para Enfermedades no Transmisibles (3°ENFR). (2013). Estrategia Nacional de Prevención y Control de Enfermedades No Transmisibles. INDEC, Ministerio de Salud, Presidencia de la Nación. Bs As. Argentina. Disp. en: [http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/0000000544cnt2015\\_09\\_04\\_encuesta\\_nacional\\_factores\\_riesgo.pdf](http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/0000000544cnt2015_09_04_encuesta_nacional_factores_riesgo.pdf)
- Álvarez, M. C., Rosique, J. y Restrepo, M. T. (2004). Seguridad alimentaria en los hogares de Acandi: La disponibilidad de los alimentos como indicador de suficiencia alimentaria. *Revista chilena de nutrición*, 31(3), 318-329. Fecha de acceso: 21/11/2017. Disp. en: [http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-75182004000300007&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-75182004000300007&script=sci_arttext)
- Basu, A., Mahata, J., Gupta, S., & Giri, A. K. (2001). Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 488(2), 171-194.
- Código Alimentario Argentino (CAA). (2012). Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Fecha de acceso: 12/06/2016. Disp. en: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf)
- Collins, A., Dušinská, M., Franklin, M., Somorovská, M., Petrovská, H., Duthie, S., ... & Vaughan, N. (1997). Comet assay in human biomonitoring studies: reliability, validation, and applications. *Environmental and molecular mutagenesis*, 30(2), 139-146.
- CONAPRIS. ATA. 2006. Epidemiología del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en la República Argentina. Estudio Colaborativo Multicéntrico (Epidemiology of Chronic Endemic Regional Hydroarsenicism of Argentine Republic. Multicentric Collaborative Study). Disp. en: [http://www.msal.gov.ar/determinantes/images/stories/descargas/recursos/2006\\_epidemiologia\\_del\\_hacre\\_en\\_argentina.pdf](http://www.msal.gov.ar/determinantes/images/stories/descargas/recursos/2006_epidemiologia_del_hacre_en_argentina.pdf)
- Curry, A., Carrin, G., Bartram, J. y col. (2000). Towards an assessment of the socioeconomic impact of arsenic poisoning in Bangladesh. Disp. en: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/66326/1/WHO\\_SDE\\_WSH\\_00.4.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/66326/1/WHO_SDE_WSH_00.4.pdf)
- De Girolami, D. H. (2003). Fundamentos de valoración nutricional y composición corporal. El Ateneo.
- Díaz-Barriga, F. 1996. Los residuos peligrosos en México. Evaluación del riesgo para la salud. *Salud pública de México*, 38(4), 280-291. Fecha de acceso: 17/11/2017. Disp. en: <http://www.saludpublica.mx/index.php/spm/article/view/5936>
- Galvao, L. A. C. y Corey, G. (1987). Arsénico. Disp. en: <http://iris.paho.org/xmlui/bitstream/handle/123456789/31247/arsenico1987spa.pdf?sequence=1>
- García SI. (2011). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación. Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones. p60
- Gentry, P. R., McDonald, T. B., Sullivan, D. E., Shipp, A. M., Yager, J. W., & Clewell, H. J. (2010). Analysis of genomic dose-response information on arsenic to inform key events in a mode of action for carcinogenicity. *Environmental and molecular mutagenesis*, 51(1), 1-14.

Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 123(2), 305-332.

Índice Nacional Población, Hogares y Vivienda (INDEC), (2010). Disp. en: [https://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/view/full/111720/\(subtema\)/93664](https://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/view/full/111720/(subtema)/93664)

Ministerio de Salud de la Nación. (2016). Guías Alimentarias para la Población Argentina. Disp. en: [http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/0000000817cnt201604\\_Guia\\_Alimentaria\\_completa\\_web.pdf](http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/0000000817cnt201604_Guia_Alimentaria_completa_web.pdf)

OMS. (2015). Agua. Disp. en: [www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es)

Pérez, M. y Deogracias, O. (2015). Agua para el Consumo Humano en México. Disp. en: [http://www.colsan.edu.mx/investigacion/pays/archivo/El\\_agua\\_para\\_consumo\\_humano\\_Mexico-2015-07.pdf](http://www.colsan.edu.mx/investigacion/pays/archivo/El_agua_para_consumo_humano_Mexico-2015-07.pdf)

Pilsner, J. R., Liu, X., Ahsan, H., Ilievski, V., Slavkovich, V., Levy, D., ... & Gamble, M. V. (2007). Genomic methylation of peripheral blood leukocyte DNA: influences of arsenic and folate in Bangladeshi adults. *The American journal of clinical nutrition*, 86(4), 1179-1186.

Pilsner, J. R., Liu, X., Ahsan, H., Ilievski, V., Slavkovich, V., Levy, D., ... & Gamble, M. V. (2009). Folate deficiency, hyperhomocysteinemia, low urinary creatinine, and hypomethylation of leukocyte DNA are risk factors for arsenic-induced skin lesions. *Environmental health perspectives*, 117(2), 254.

Pilsner, J. R., Hall, M. N., Liu, X., Ahsan, H., Ilievski, V., Slavkovich, V., ... & Gamble, M. V. (2011). Associations of plasma selenium with arsenic and genomic methylation of leukocyte DNA in Bangladesh. *Environmental health perspectives*, 119(1), 113.

Reynaga J. (1985). Epidemiológico, S. D. Q. Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. Organización Panamericana de la Salud. Disp. en: <http://cidbimena.desastres.hn/pdf/spa/doc10704/doc10704-contenido.pdf>

Rossmann, T. G. (2003). Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1), 37-65.

Rossmann, T. (2007). Arsenic. In: Rom W and Markowitz S eds. *Environmental and Occupational Medicine*, 4th ed. Lippincott Williams & Wilkins, p1006-1017.

Simoniello, M. F., Kleinsorge, E. C., Scagnetti, J. A., Grigolato, R. A., Poletta, G. L., & Carballo, M. A. (2008). DNA damage in workers occupationally exposed to pesticide mixtures. *Journal of Applied Toxicology*, 28(8), 957-965.

Singh, N. P., McCoy, M. T., Tice, R. R., & Schneider, E. L. (1988). A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. *Experimental cell research*, 175(1), 184-191

Steinmaus, C., Carrigan, K., Kalman, D., Atallah, R., Yuan, Y., & Smith, A. H. (2005). Dietary intake and arsenic methylation in a US population. *Environmental health perspectives*, 113, 1153.

Verret, W. J., Chen, Y., Ahmed, A., Islam, T., Parvez, F., Kibriya, M. G., & Ahsan, H. (2005). A randomized, double-blind placebo-controlled trial evaluating the effects of vitamin E and selenium on arsenic-induced skin lesions in Bangladesh. *Journal of occupational and environmental medicine*, 47, 1026-1035.

**CRECIMIENTO URBANO Y SU INFLUENCIA SOBRE LOS IONES MAYORITARIOS Y NITRATO ANTROPOGÉNICO EN RÍOS DE MONTAÑA**

**López, Claudia G.<sup>1</sup>**

1: NANOTEC

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba  
Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina S/N  
CP: ZZA5016X  
e-mail: clau1\_lopez@yahoo.com.ar

**Resumen.** *La contaminación de arroyos y ríos de montaña afectados por el crecimiento urbano y la ausencia de infraestructura sanitaria, alcanza niveles preocupantes en el mundo. Esta situación también se observa en las zonas donde discurren los arroyos Cabana, Saldán y el río Ceballos en Córdoba. Las cuencas por las que fluyen estas aguas se caracterizan por presentar un fuerte gradiente de cambio de uso del suelo desde las cabeceras hasta las zonas medias y bajas. Con el objetivo de analizar la influencia espacial y temporal de este aumento urbanístico en las propiedades hidroquímicas de estas aguas, se realizaron muestreos entre abril del 2018 y abril del 2019; en las cuencas alta, media y baja del arroyo Cabana, en la cuenca baja del río Ceballos y en el arroyo Saldán formado por la confluencia de los anteriores. Se midieron pH, concentraciones de iones mayoritarios, anión nitrato y bacterias coliformes fecales. Se encontró que las aguas son alcalinas y que evolucionan de bicarbonatadas cálcicas a mixtas a medida que discurren hacia las zonas bajas y atraviesan los centros urbanos. La presencia de grandes concentraciones de anión nitrato (> 45mg/L) y de bacterias coliformes (hasta 9200 NMP) y la alta relación molar entre los iones  $Cl^-/Na^+$  medidas en el paso del arroyo Cabana por la ciudad de Unquillo, podrían relacionarse al desarrollo urbanístico y a la falta de infraestructura sanitaria adecuada. Desde el punto de vista temporal, las mayores concentraciones de anión nitrato y de algunos iones relacionados al mismo se presentaron durante el período más seco de la etapa de muestreo y luego de las primeras precipitaciones que se registraron en la zona, la calidad de estas aguas mejoró, probablemente por la dilución de las mismas. Además de lo expuesto, este trabajo aporta datos inéditos respecto al arroyo Cabana.*

**Palabras clave:** agua de río, calidad de agua, iones mayoritarios y nitrógeno inorgánico, crecimiento urbano.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la ladera oriental de las sierras Chicas se asientan numerosos pueblos y ciudades que en los últimos 20 años mostraron un fuerte crecimiento poblacional y urbano. Este aumento no responde tanto a un incremento de la natalidad sino a la incorporación de nuevos habitantes de provenientes de la ciudad de Córdoba en su gran mayoría (López et al, 2014). Los datos del INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos) reflejan que la población en las ciudades de Unquillo y Río Ceballos creció a un ritmo anual del 1,84% y 1,9% respectivamente, entre los años 2001 y 2010. Durante el período entre 1991 y 2010 el número de habitantes aumentó un 58% en Unquillo y un 21% en la ciudad de Río Ceballos. La población de Unquillo pasó de 11963 a 18483 habitantes, con una densidad de población de 240,5 hab/km<sup>2</sup> en tanto en Río Ceballos el crecimiento fue de 16632 a 20242 habitantes y una densidad poblacional de 165,2 hab/km<sup>2</sup>. Según Deón (2016), Chiavasa et al (2013) y Fórmica (2015), este cambio afectó los aspectos económicos y sociales de la región cambiando el paradigma de apropiación y uso de suelo. A este aumento de población y urbano, se suman los incendios forestales con pérdida de bosque nativo y en algunas zonas sobrepastoreo (Deón, 2016; Chiavasa et al, 2013). Estos procesos influyen sobre las propiedades del suelo que derivan en cambios de la calidad y cantidad de agua disponible actualmente, particularmente en los arroyos y ríos que atraviesan dichas localidades.

En cuencas de montaña que no son afectadas por las actividades humanas la presencia de los distintos solutos en sus aguas queda determinada por la interacción de procesos como la meteorización, la litología, el clima, los aportes de la atmósfera, pero, en las últimas décadas los procesos antropogénicos se convirtieron también en proveedores de solutos a través de fuentes de contaminación puntuales o difusas (Gibbs, 1970; Stallard y Edmond, 1983; Negrel et al. 2007; Tang and Lui, 2011). Desde hace poco más de una década, se están llevando a cabo estudios en pequeñas cuencas de montaña que muestran que es posible determinar con mayor facilidad las fuentes de soluto, tanto de origen natural como antropogénico ya que algunos factores como las lluvias y las temperaturas no presentan grandes variaciones en esos pocos km<sup>2</sup> que abarca una cuenca pequeña, (Wohl, 2000).

Este trabajo se enfoca en describir las variaciones espacio – temporal de las propiedades hidroquímicas de los arroyos Cabana – Unquillo (ARRC), cuenca baja del río Ceballos (RCB) y cuenca alta y media del arroyo Saldán (ARRSAL) y arroyo Ensenadas (ARREN) sometidos a perturbaciones producidas por un crecimiento de población y urbano desregulado y carente de infraestructura sanitaria. Además, intenta comprender los procesos que dan origen a los solutos presentes en esas aguas. Asimismo, este trabajo aporta datos hidroquímicos inéditos de los arroyos Cabana - Unquillo y Ensenadas, contribuyendo a la caracterización de los ríos y arroyos que nacen y discurren sobre la vertiente oriental de las sierras Chicas.

### 1.2. Área de estudio

La zona de estudio abarca un área comprendida entre los 31°17' y 31°9' de latitud Sur y entre los 64°15' y los 64°24' de longitud Oeste en las sierras Chicas de Córdoba a 35 km al norte de Córdoba capital, y los ríos y arroyos que se estudian forman parte de la cuenca del arroyo Saldán. Los arroyos Cabana y Ensenadas nacen en el faldeo oriental de las sierras y de su unión nace el río Unquillo, este último después de su paso por la ciudad de homónima se une al Río



Ceballos y juntos forman el arroyo Saldán que actúa como colector principal para desembocar en el río Suquía (Fig. 1).

Durante el transcurso del año, los promedios de temperatura máxima y mínima son 4°C y 29°C respectivamente, alcanzando temperaturas mínimas de -2°C y máximas entre 33 y 36°C. Respecto a las lluvias caídas se pueden determinar dos períodos muy claros, la llamada época seca que tiene una duración aproximada de 9 meses (fin de mayo a fin de agosto) y la época húmeda, con una duración media de 3 meses que se extiende desde últimos días de setiembre a los últimos días de abril, con un promedio histórico anual de precipitaciones de 783 mm (período 1980- 2016).



Figura 1. Area de estudio y sitios de muestreo

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron 25 muestras de agua durante cuatro estaciones, entre abril de 2018 y abril de 2019. Las muestras se tomaron en las cuencas altas, media y baja del arroyo Cabana - Unquillo, en la cuenca baja del río Ceballos y del arroyo Ensenadas y en la cuenca alta y media del arroyo Saldán (Fig.1). En campo se midieron pH (peachímetro digital portable 826 pH mobile (Metrohm Co.) y conductividad eléctrica (CE, conductímetro portátil 44600(Hach Co.). Todas las muestras se filtraron con filtros 0.45µm Millipore, se almacenaron en botellas de polietileno con capacidad de 100 mL y se trasladaron refrigeradas para su análisis en el Centro de Investigación Química y Transferencia en Química Ambiental (CIQA), de la UTN. En el laboratorio se analizaron los siguientes cationes y aniones: K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

<sup>2</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y bacterias coliformes fecales (BCF).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Hidroquímica de los ríos y arroyos

Los datos de los iones disueltos y parámetros físicos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Hidroquímica de los ríos y arroyos

Sitios de Muestreo	pH	CE	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
		μS/cm	mg/L							
<b>ARRC1</b>										
27/04/2018	7.99	228	14.19	7.01	31.87	8.47	109.13	4.28	2.76	4.67
07/09/2018	8.15	231	12.68	1.94	51.35	12.13	113.49	2.26	0.1	4.83
12/12/2018	8.35	212	12.43	2.74	32.28	7.58	125.23	1.43	0.39	1.58
08/04/2019	8.22	194	8.03	1.67	17.24	4.28	138.23	1.68	0.45	1.66
<b>ARRC2</b>										
27/04/2018	7.98	-	18.23	6.59	50.83	11.79	232.82	8.34	4.13	8.82
07/09/2018	7.96	385	15.29	3.28	60.86	11.58	191.51	4.68	0.91	7.54
12/12/2018	8.25	326	21.24	3.49	35.24	9.6	189.75	5.46	0.37	3.15
08/04/2019	8.27	267	2.67	2.01	26.41	5.74	135.72	2.9	0.58	9.06
<b>ARRC3</b>										
27/04/2018	8.62	-	68.75	11.47	88.07	27.48	300.73	43.63	51.36	48.75
07/09/2018	8.85	887	78.87	10.19	111.06	26.4	255.36	42.82	64.15	47.8
12/12/2018	8.76	729	68.29	8.06	90.84	26.73	274.38	33.47	43.43	36.13
08/04/2019	8.29	408	15.97	3.08	36.11	8.63	173.41	10.84	10.37	10.17
<b>RCB</b>										
27/04/2018	8.13	-	47.44	7.43	91.45	22.55	286.18	35.29	30.87	22.61
07/09/2018	8.24	754	51.67	5.51	95.36	18.22	255.36	38.36	38.12	23.06
12/12/2018	8.37	705	59.95	6.21	111.77	24.75	293.26	40.42	38.26	21.24
08/04/2019	8.26	453	16.09	3.35	41.76	8.24	185.98	14.12	15.64	8.83
<b>ARRSAL1</b>										
07/09/2018	8.26	788	58.41	7.96	100.37	22.49	248.26	39.28	42.27	28.67
12/12/2018	8.4	713	50.69	6.88	81.02	20.1	279.78	39.3	39.22	24.58
08/04/2019	8.29	437	15.43	3.16	38.04	8	180.95	12.63	13.61	9.17
<b>ARRSAL2</b>										
27/04/2018	8.23	-	65.95	10.03	91.42	24.65	286.17	38.43	37.51	45.73
07/09/2018	8.75	794	85.34	8.62	110.98	26.49	231.71	39.96	42.67	51.85
12/12/2018	8.19	719	70.32	7.59	94.52	22.01	251.64	37.14	40.49	44.34
08/04/2019	8.37	469	17.94	3.78	40.58	8.75	188.49	14.29	15.69	12.95
<b>ARREN</b>										
08/04/2019	8.19	465	16.88	3.42	41.37	9.98	221.17	10.77	8.37	11.1

Las aguas son alcalinas con valores de pH y presentan un rango de valores entre 7,8 y 8,85. Los valores de CE medida varían entre 212  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 887  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , aumentando aguas abajo y con valores máximos en el sitio ARRC3. En ese punto se puede observar que la variación longitudinal de las propiedades hidroquímicas que se esperaría en ríos de montaña que discurren sobre suelos sedimentarios, (López et al., 2017), se modifica fuertemente. Después de la unión del ARRC con el RCB los valores de CE disminuyen (proceso de dilución producido por el RCB de mayor caudal y menor cantidad de iones disueltos), para volver a incrementar su valor aguas abajo siguiendo la evolución natural del flujo. Los valores de CE que se midieron están en consonancia con los que se hallaron en otros estudios cercanos al área de este estudio, propios de aguas que discurren sobre suelo sedimentario, (López et al., 2017, Fórmica et al, 2015).

Respecto a la presencia de iones disueltos, el patrón de dominancia catiónica muestra el siguiente orden:  $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . La abundancia de los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  respecto a los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , podría estar reflejando el predominio de la meteorización de carbonatos, reforzando esta idea, los valores alcalinos de pH medidos. En tanto, el patrón que sigue la dominancia aniónica es,  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^-$  y se observa que la composición iónica medida es comparable a otras cuencas de suelos sedimentarios de áreas cercanas a la de estudio, (López et al., 2017, Fórmica et al, 2015). Desde el punto de vista geoquímico las aguas se clasifican como bicarbonatadas cálcicas pasando a bicarbonatadas cálcica-sódica, en los sitios de muestreo ARRC3 y RCB. En estos puntos de muestreo las concentraciones de anión  $\text{NO}_3^-$  aumentan considerablemente y lo mismo ocurre con las concentraciones de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  asociados al mismo. Este cambio en la clasificación de las aguas estaría sugiriendo la influencia de actividades humanas en el área de estudio. Por ejemplo, en las zonas prístinas (cuenca alta ARRC) se midieron concentraciones de anión  $\text{NO}_3^-$  de 0.1mg/L, alcanzando un máximo de 64.15mg/L en ARRC3, apenas termina su paso por la ciudad de Unquillo.

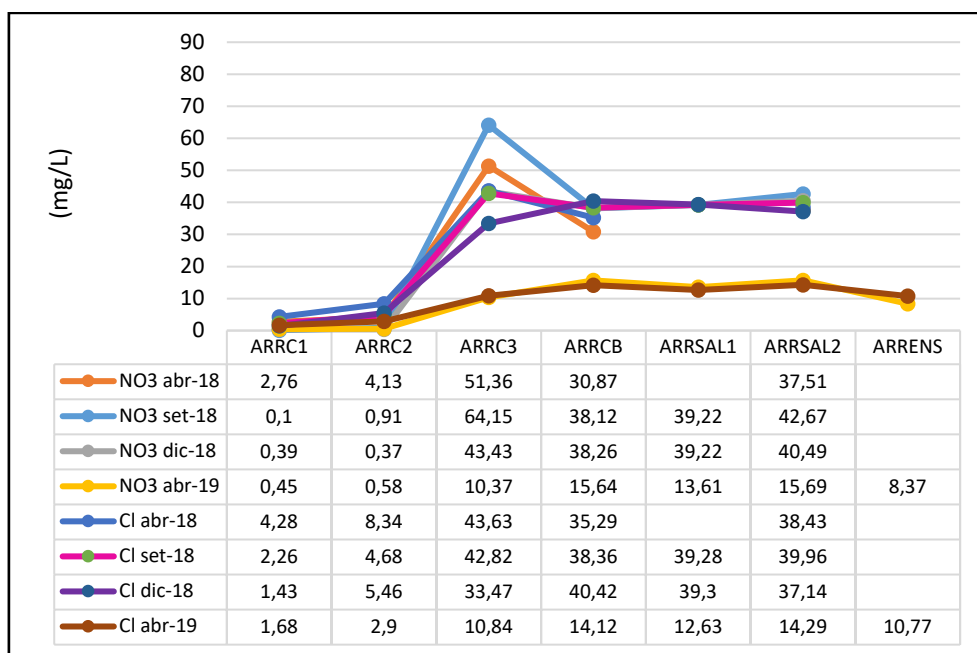
El mismo patrón de comportamiento lo muestran las BCF, en el sitio ARRC1 se encontraron valores medios de 20 NMP/100mL con un máximo de 9200 NMP/mL en ARRC3, 5400 NMP/10ml en el RCB y disminuyendo desde ese punto a 1300 y 1700NMP/100mL en los puntos ARRSAL1 y ARRSAL2, respectivamente. En el ARREN sólo se encontraron 20 NMP/100mL. Las variaciones en los valores de BCF medidos se podrían relacionar nuevamente por el paso de las aguas desde áreas prístinas a zonas donde estas aguas se ven alteradas por el crecimiento urbano sostenible desde hace años en toda la zona de estudio.

### 3.2. Dinámica espacial y temporal de las concentraciones de los iones mayoritarios

En aguas superficiales de estas características (López et al, 2017) que no son afectadas con actividades antropogénicas, se espera que las propiedades hidroquímicas varíen de manera unidireccional cuando se pasa desde la parte alta de la cuenca a la parte baja; pero no es el caso de este estudio. Como se aprecia en la Figura 2, esa variación se ve interrumpida específicamente en los sitios de muestreo ARRC3 y RCB. En esos puntos se destaca un aumento significativo en las concentraciones del anión  $\text{NO}_3^-$  y del anión  $\text{Cl}^-$  que suele asociarse al  $\text{NO}_3^-$  cuando ambos provienen de la misma fuente antropogénica. El punto de muestreo ARRC3 se ubica al final del paso del ARRC por la ciudad de Unquillo mientras que el sitio RCB se encuentra en la cuenca baja del río posterior a su paso por la ciudad de Río Ceballos. Los

iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  muestran una tendencia en las variaciones de concentraciones similar a la que se aprecia para los aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ .

Desde el punto de vista temporal, la estacionalidad de las lluvias se traduce en una marcada estacionalidad de los caudales de estos ríos y arroyos serranos y como consecuencia de esto en las concentraciones medidas. Las dos primeras campañas de muestreo se realizaron durante el período seco con caudales base y después de un período de sequía, especialmente durante el mes de abril del 2018 (Elcano, G., 2019). Entre abril y setiembre de 2018 no se produjeron lluvias en el área de estudio Durante estas campañas se midieron los valores más altos de anión  $\text{NO}_3^-$ , alcanzando el valor máximo de 64.15 mg/L en ARRC3 en setiembre de 2018. A partir de ese momento las concentraciones disminuyen, alcanzando valores mínimos extremadamente diluidos casi al final del período húmedo en abril de 2019 (10.37 mg/L en ARRC3) como consecuencia de las abundantes lluvias caídas durante ese mes (200mm, fuente Cooperativa de Obras y Servicios Públicos Ríos Ceballos Ltda.). El arroyo Ensenadas mostró características de arroyo o río temporal durante el ciclo anual de campañas de muestreo, alternando fases de sequía (abril, setiembre y diciembre 2018) con fases de flujo (abril 2019).



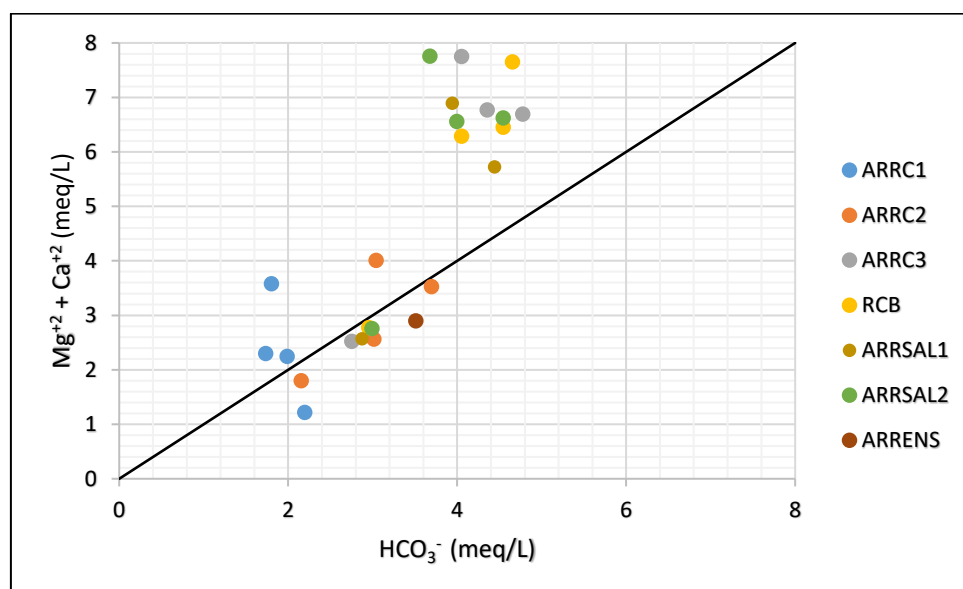
**Figura 2.** Variaciones de concentraciones de los iones nitrato y cloruro en los distintos sitios y en todas las campañas de muestreo.

### 3.3. Fuentes de solutos en el agua de arroyos y río

#### 3.3.1. Fuentes naturales

Los valores de las relaciones molares  $\text{Na}:\text{Cl}$  de todos los ríos son mayores a los del agua de mar ( $\sim 0.86$ ), sugiriendo que la mayor parte del catión  $\text{Na}^+$  proviene de la mineralización del suelo. En este trabajo se encontraron variaciones importantes en las relaciones  $\text{Na}:\text{Cl}$  a medida que se recorre el área de estudio aguas abajo. Entre los sitios ARRC1 y ARRC2, donde la zona no se ve afectada por actividades humanas, el promedio de las relaciones molares  $\text{Na}:\text{Cl}$  es 5.86

lo que indicaría que el catión  $\text{Na}^+$  provendría de procesos de meteorización. A partir del sitio ARRC3 y RCB, el promedio de las relaciones  $\text{Na}:\text{Cl}$  disminuye a 2.53, sugiriendo un enriquecimiento en  $\text{Cl}^-$ . Según Petetel –Giraud y Negrel (2007) el anión  $\text{Cl}^-$  se considera un ión conservativo en el ciclo hidrológico y puede utilizarse como referencia tanto para los aportes antropogénicos como para los atmosféricos. Respecto a los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , la Fig. 3 muestra, para todas las muestras, las relaciones entre  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{HCO}_3^-$  disueltos. Se aprecia que los puntos correspondientes a los sitios ARRC1, ARRC2 siempre se encuentran muy cerca de la recta de relación teórica estequiométrica entre estos iones y lo mismo ocurre la última campaña de muestreo (aguas muy diluidas) con los puntos correspondientes a los sitios ACC3, RCB, incremento, principalmente en los iones  $\text{Ca}^{+2}$  el cual podría relacionarse a las actividades humanas y a la presencia de nitratos en el agua.



**Figura 3.** Relaciones de iones disueltos (meq/L) en los ríos y arroyos muestreados

La Figura 4 muestra la covariación de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  respecto a los de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  normalizados a  $\text{HCO}_3^-$ . Se hace notar que la mayor parte de las muestras se ubican en el primer cuadrante, con valores de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  mayores a los de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Esto podría indicar dos procesos simultáneos: que la incorporación de solutos al agua se da tanto por procesos naturales y por procesos antropogénicos. Además, por los valores que muestran las relaciones de concentraciones de estos iones se podría decir que la disolución de carbonatos es más importante que la de silicatos.

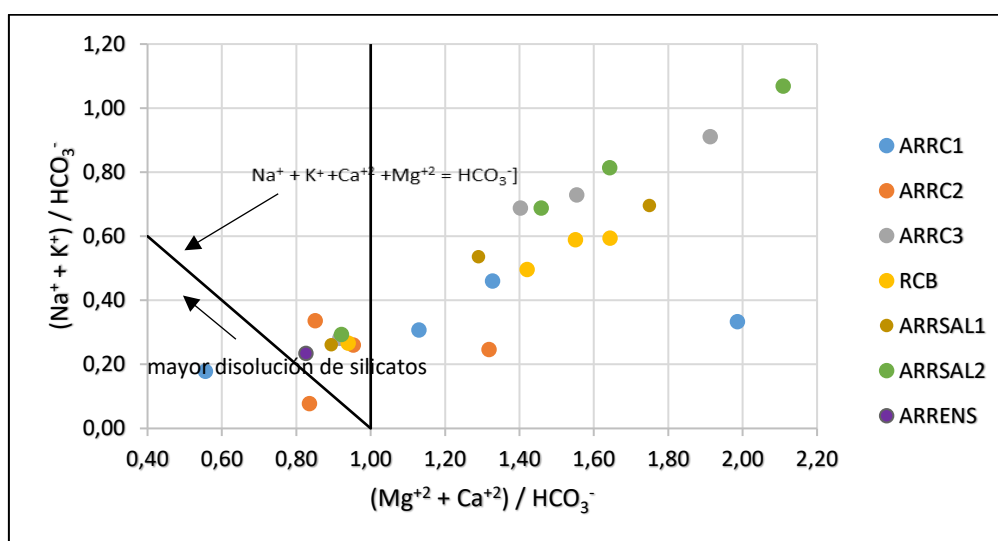


Figura 4. Contribución relativa de meteorización de silicatos y carbonatos

### 3.3.2. Fuentes antropogénicas

La falta de un patrón longitudinal en la dirección del flujo del agua estaría indicando que los solutos ingresan a las aguas no sólo por los procesos naturales sino también por las actividades humanas. El anión  $Cl^-$ , como se resaltó anteriormente, puede considerarse como un ion conservativo pues no es removido por las interacciones agua – suelo y podría considerarse como indicador de contaminación antropogénica cuando las fuentes naturales de cloruro están ausentes. Se encontró que el anión  $Cl^-$  presenta comportamiento conservativo y bajas concentraciones entre ARRC1 y ARRC2 (promedio: 3.7mg/L), pero a partir de ARRC3 y RCB las concentraciones aumentan, alcanzando valores medios de 37.73mg/L, incluido los meses de lluvias intensas. El mismo comportamiento presenta el anión nitrato, con un valor promedio de 1.21mg/L en la cuenca alta y media del ARRC hasta alcanzar valor promedio de 34.91mg/L aguas abajo a partir de ARRC3. Se observa que el promedio de las concentraciones de anión  $NO_3^-$  cuando las aguas recorren zonas urbanas es 20 veces más grande que el promedio de este anión en zonas prístinas. El anión  $NO_3^-$  alcanza su máximo valor (64.15mg/L) en ARRC3. El arroyo Ensenadas también presenta contaminación por  $NO_3^-$ . Los iones,  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$  siguen el mismo patrón espacial y temporal que el anión  $NO_3^-$  por lo que podría decirse que todos provienen de la misma fuente antropogénica. En esta zona el impacto de las fuentes antropogénicas se estaría manifestando con mayor fuerza en los sitios ARRC3 y RCB, dos cursos de agua afectados tanto por el aumento poblacional como por el crecimiento urbano asociado. Considerando que en el área de estudio no existen actividades agrícolas – ganaderas de importancia, la actividad industrial es nula, que el tipo de material que compone el suelo no presenta minerales del tipo sulfuroso y que el aumento de población y el crecimiento urbano está acompañado de la recolección de los efluentes domiciliarios en pozos sépticos y sangrías; todos estos factores estarían sugiriendo que la presencia de nitratos

en las aguas estudiadas y la presencia y variación en las concentraciones del resto de los iones mayoritarios estarían relacionadas con fuentes de contaminación difusas debido a la presencia de pozos sépticos, sangrías y por lo tanto de las descargas domiciliarias de forma directa a los suelos.

### 3.3.3. Fuentes atmosféricas

Estudios realizados en las sierras de Córdoba, tanto en las sierras Chicas como en las sierras Grandes, determinaron que los ríos que presentan pH ácido son los que se encuentran asociados a las señales químicas de las precipitaciones o a la dominancia de la precipitación, (Lecomte, 2009) mientras que los ríos de pH alcalinos estarían asociados a los procesos de meteorización mineral. Como se lee en la Tabla 1, todos los valores de pH medidos son alcalinos, por lo tanto, podría decirse que las fuentes atmosféricas son despreciables en la zona de estudio.

## 4. CONCLUSIONES

- Las aguas de los ríos y arroyos en las sierras Chicas presentan valores de pH alcalino, poseen una conductividad eléctrica media y desde el punto de vista geoquímico son del tipo bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas.
- El aumento de población y su correlación en el crecimiento urbano modifica la cantidad de solutos disueltos en las aguas superficiales e introduce en este caso al anión  $\text{NO}_3^-$  como contaminante debido a la falta de infraestructura de recolección de residuos domiciliarios adecuada. Los únicos receptores de los efluentes domiciliarios en el área de estudio son pozos sépticos y sangrías por lo tanto se puede decir que se está frente a un caso de contaminación difusa, como ocurre en el resto de los pueblos y ciudades que se asientan en el faldeo oriental de las sierras Chicas.
- Las fuentes de contaminación difusas que introducen  $\text{NO}_3^-$  a los ríos y arroyos estudiados, alteran las variaciones longitudinales naturales de las propiedades hidroquímicas de estas aguas, especialmente en ARRC3 y RCB. Posterior a la unión de estos cursos de agua parecería que las concentraciones de iones aumentan agua abajo siguiendo el patrón de los procesos naturales.
- Las concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  siguen en mismo patrón de comportamiento que el anión  $\text{NO}_3^-$ .
- Durante el período invernal debido a la ausencia de lluvias, la única fuente de agua es la subterránea. El agua subterránea pasa mayor tiempo en contacto con el suelo lo que provoca un aumento en la concentración de iones disueltos. A ese proceso natural, además, hay que sumarle los solutos que aporta la contaminación difusa, aun así, la concentración de iones disueltos disminuye durante el período de lluvias.

- Este trabajo aporta datos inéditos de los arroyos Cabana – Unquillo, Ensenadas y cuenca baja del río Ceballos, además de actualizar datos sobre el arroyo Saldán.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Chiavasa, S.; Ensabella, B.; Llorens, S.; Saavedra, C., Bustos, M.; Deón, J., 2013. Dinámica Social y territorial en relación a la problemática del uso del agua. Estudio a nivel de cuencas en la vertiente oriental de las Sierras Chicas. *Cardinalis*, [S.I]. n.1. ISSN 2346-8734. Web: <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/cardi/article/view/7065/8138>.
- Deón, J., (2016). Sierras Chicas, entre baja disponibilidad de agua e inundaciones. *Cardinalis*, [S.I]. n.1. ISSN 2346-8734. Web: <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/cardi/article/view/7065/8138>.
- Elcano, G., Tomasini, S., Vicario, L., (2019). Evaluación de sequías hidrometeorológicas en una cuenca de las Sierras Chicas de la provincia de Córdoba. Instituto Nacional Del Agua, Centro De La Región Semiárida. Área de Hidrología. Web: [https://www.ina.gov.ar/cirsa/pdf/Informe\\_sequias\\_Sierras\\_Chicas\\_Cordoba.pdf](https://www.ina.gov.ar/cirsa/pdf/Informe_sequias_Sierras_Chicas_Cordoba.pdf)
- Formica, S.M., Sacchi, G.A., Campodónico, V.A., Pasquini, A.I., Ciocalle, M. A., (2015). Modelado de calidad de agua en ríos de montaña con impacto antrópico. Un caso de estudio: Sierra Chica de Córdoba, Argentina. *Revista Internacional de contaminación Ambiental*, Vol. 31(4), 327-3
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C. (1999). Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*. 159, 3–30.
- Galy, A., France –Lanord, C., (1999). Weathering processes in the Ganges- Brahmaputra basin and the river alkaline Budget, *Chemical Geology* .159, 31-60.
- Gibbs, R.J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170,1088-1090.
- Lecomte, K., García, M.G., Formica, S.M., Depetris, P.J., (2009). Influence of geomorphological variables on mountainous stream water chemistry (Sierras Pampeanas, Córdoba, Argentina). *Geomorphology*. 110, 195-202.
- López, C., Bea, S.A., García, M.G, (2014). Modelo de transporte conservativo de nitratos en un acuífero aluvial de la Sierras Chicas de Córdoba. V Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua (págs. 245-345). Córdoba. Argentina.
- López, C., Luquez, M., (2017). Influencia de los suelos en la composición fisicoquímica de los ríos de montaña. PROIMCA - PRODECA (Proyecto Integrador Para La Determinación De La Calidad Del Agua). Bahía Blanca, Argentina.
- López, C., Macaño, H., Arijón, G. (2011). Evaluación de fuentes de nitratos en aguas subterráneas de la localidad de Salsipuedes (Córdoba) por Análisis de Factores. XXIII Congreso Nacional del Agua (120-130). Resistencia, Chaco, Argentina.
- Negrell, P., Roy, S., Petelet –Giraud, E. Millor, R., Brenot, A. (2007). Long term fluxes of dissolved and suspended matter in the Ebro River Basin (Spain). *Journal of Hydrology*, 342, 249 -260.
- Tang, C.G., Liu, C.Q., (2011). Characteristics and driving factors of surface water chemistry of Wujiang watershed. *Environment Earth Science*, 64, 1445-1453.
- Stallard, R.E., Edmond, J.M. (1983). Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research*, 88, 9671-9688.



Wohl, E., Mountain Rivers. Water Resources Monograph 14. American Geophysical Union. Washington, D.C. pp: 320, (2000).

**AVANCES EN LA REGIONALIZACIÓN DE CURVAS DE DURACIÓN DE CAUDALES PARA LA  
PROVINCIA DE ENTRE RÍOS**

**Cardini, Julio<sup>1</sup>; Zabalett, Alejandro<sup>2</sup> y Reguero, Gimena<sup>3</sup>**

Grupo de Estudio de la Contaminación del Río Uruguay (GECRU)  
Facultad Regional Concepción del Uruguay (FRCU) - Universidad Tecnológica Nacional,  
Ingeniero Pereira 676 (CP 3260)

1: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

2: e-mail: zabaleta@frcu.utn.edu.ar

3: e-mail: gpsouto@gmail.com

**Resumen.** *Se presentan los avances alcanzados en una investigación sobre la regionalización de caudales de estiaje para diferentes subcuencas aforadas en la provincia de Entre Ríos. En ésta etapa se analizaron y procesaron datos históricos de caudales, correspondientes a 14 estaciones hidrológicas, generando índices estadísticos. Se adoptó inicialmente como parámetro de referencia el Q10 (pertinente al caudal definido por el percentil 10% de los caudales medios diarios). Para calcular los datos morfométricos se consideró cada estación como punto de concentración o desfogue, y se delimitó la subcuenca que la contiene. A partir de análisis de correlaciones se concluyó que es factible encontrar relaciones entre los distintos parámetros morfométricos y la estadística de caudales mínimos de las cuencas. El objetivo final del estudio es desarrollar una metodología que permita considerar la hidrología de las cuencas en estudios de calidad del agua y estimar caudales ambientales en cuencas no aforadas, a los efectos de generar un modelo de análisis replicable a otros cursos de agua de la provincia. Ello permitiría mejorar las normativas ambientales de vuelco, que actualmente no consideran la relación entre el caudal descargado y el caudal del curso de agua.*

**Palabras clave:** Regionalización, Curvas de duración de Caudal, Morfometría, Entre Ríos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El caudal ecológico de un curso de agua está relacionado con diferentes términos, tales como el caudal de mantenimiento, caudal mínimo, caudal de acondicionamiento, caudal de estiaje, caudal generador, caudal de limpieza, etc., los cuales suelen agruparse bajo el nombre genérico de caudales ambientales (Magdaleno, 2012). Como parte de las tareas de investigación que lleva a cabo el Grupo de Estudio Contaminación del Río Uruguay (GECRU) con respecto al impacto ambiental que la actividad humana genera en la región, se presentan los avances parciales alcanzados en una investigación sobre la regionalización de caudales ambientales para diferentes subcuencas aforadas en la provincia de Entre Ríos.

Esta tarea se enmarca en una investigación que abarca los siguientes aspectos:

- Realizar mediciones sistemáticas de niveles de agua, aforos y registro de parámetros meteorológicos en las cuencas piloto de los arroyos Centella y Las Piedras de la provincia de Entre Ríos, ubicadas entre Concepción del Uruguay y Gualeguaychú.
- Analizar el régimen de caudales naturales de las cuencas entrerrianas, evaluando las condiciones que afectan la ecología, a los efectos de generar conclusiones que permitan evaluar los impactos generados por emprendimientos de aprovechamiento hídrico.
- Estimar indicadores relacionados con los caudales ambientales de las subcuencas aforadas de la provincia, a través de un procedimiento de regionalización, mediante la correlación con parámetros geomorfológicos y parámetros climáticos representados por la precipitación y la evapotranspiración media sobre la misma. Verificar la aplicabilidad de estas relaciones para cuencas de los pequeños arroyos anteriormente mencionados, empleando los datos registrados en los mismos.

## 2. OBJETIVO

El objetivo final del estudio es desarrollar una metodología que permita considerar la hidrología de las cuencas en estudios de calidad del agua y estimar caudales ambientales en cuencas no aforadas, a los efectos de generar un modelo de análisis replicable a otros cursos de agua de la provincia. Ello permitiría mejorar las normativas ambientales de vuelco, que actualmente no consideran la relación entre el caudal descargado y el caudal del curso de agua, así como evaluar el posible impacto de obras de aprovechamiento hídrico.

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron 13 subcuencas de la provincia de Entre Ríos con información de aforos líquidos y de registros de niveles diarios de la base de datos de la Red Hidrometeorológica Nacional (Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica de la Nación, 2018).

Las mismas son: arroyo Guayquiraró, arroyo Feliciano, arroyo Estacas, Paso Medina, río Gualeguay, arroyo Yuquerí, arroyo Las Conchas, río Gualeguaychú en RN130, río Gualeguaychú en RP39, Gualeguaychú en Rosario del Tala, Arroyo Nogoyá en RP39, río Del Doll en RP11, río Nogoyá en RP11.

En la Tabla 1 se presentan las coordenadas geográficas de las estaciones analizadas y los períodos de registro correspondientes, y en la Figura 1 la ubicación de las mismas con las subcuencas correspondientes, junto con la cuenca piloto del arroyo Centella.

**Tabla 1.** Ubicación de estaciones analizadas

Nombre de la estación	Código	Latitud	Longitud	Periodo de aforos
Guayquiraró - Límite con Entre Ríos - RP Nº 28	3898	30º 12' 59.90"	58º 47' 04.70"	27/05/2015 - 06/08/2018
Arroyo Feliciano - RP Nº 2 - Paso Correa	3064	30º 23' 35.40"	58º 42' 26.90"	27/05/2015 - 06/08/2018
Aº Estacas - Ex RP Nº 50	3065	30º 46' 00.10"	59º 28' 14.30"	05/05/2015 - 09/05/2018
Feliciano - Paso Medina	3003	30º 55' 25.30"	59º 33' 04.40"	15/01/1975 - 24/07/2018
Guauguay - Paso Duarte RP Nº 22	3023	31º 06' 18.50"	58º 46' 16.20"	20/05/2015 - 06/08/2018
Yuquerí Grande - Concordia	3061	31º 21' 29.40"	58º 05' 41.10"	07/05/1991 - 07/05/2018
Aº Las Conchas - La Picada - RN Nº 12	3063	31º 43' 43.80"	60º 18' 27.40"	26/05/2015 - 09/08/2018
Guauguaychú - Ruta Nacional Nº130	3031	32º 06' 16.60"	58º 29' 25.70"	07/07/2011 - 07/08/2018
Guauguaychú - Ruta Provincial Nº039	3030	32º 26' 42.60"	58º 33' 17.60"	17/03/1987 - 19/07/2018
Guauguaychú - Rosario del Tala	3004	32º 18' 30.60"	59º 04' 36.50"	23/11/1988 - 19/07/2018
Nogoyá - RP Nº 039	3038	32º 23' 40.70"	59º 45' 49.90"	18/05/2009 - 08/08/2018
Del Doll - RP Nº 011	3015	32º 18' 21.00"	60º 25' 35.50"	14/04/1987 - 18/07/2018
Nogoyá - RP Nº 011	3037	32º 50' 31.11"	59º 51' 52.65"	15/03/1987 - 18/07/2018

Para cada estación se realizó un análisis de los parámetros morfométricos de la cuenca de aporte, consistente en datos de su superficie, cotas, pendientes, características de la red hídrica y tiempo de Concentración calculado empleando la Fórmula de Benham:

$$tc=[0,87 L^2/(H/L)]^{0,385} \quad (1)$$

Donde: L es la longitud del cauce (km)

H la diferencia entre las dos elevaciones extremas de la cuenca (m)

A partir de los datos aforados para distintos niveles de agua se establecieron curvas H-Q (altura-caudal) para cada subcuenca. El ajuste en la mayoría de los casos fue logarítmico, es decir aproximando la curva mediante la siguiente expresión:

$$Q=K*(H-H_0)^n \quad (2)$$

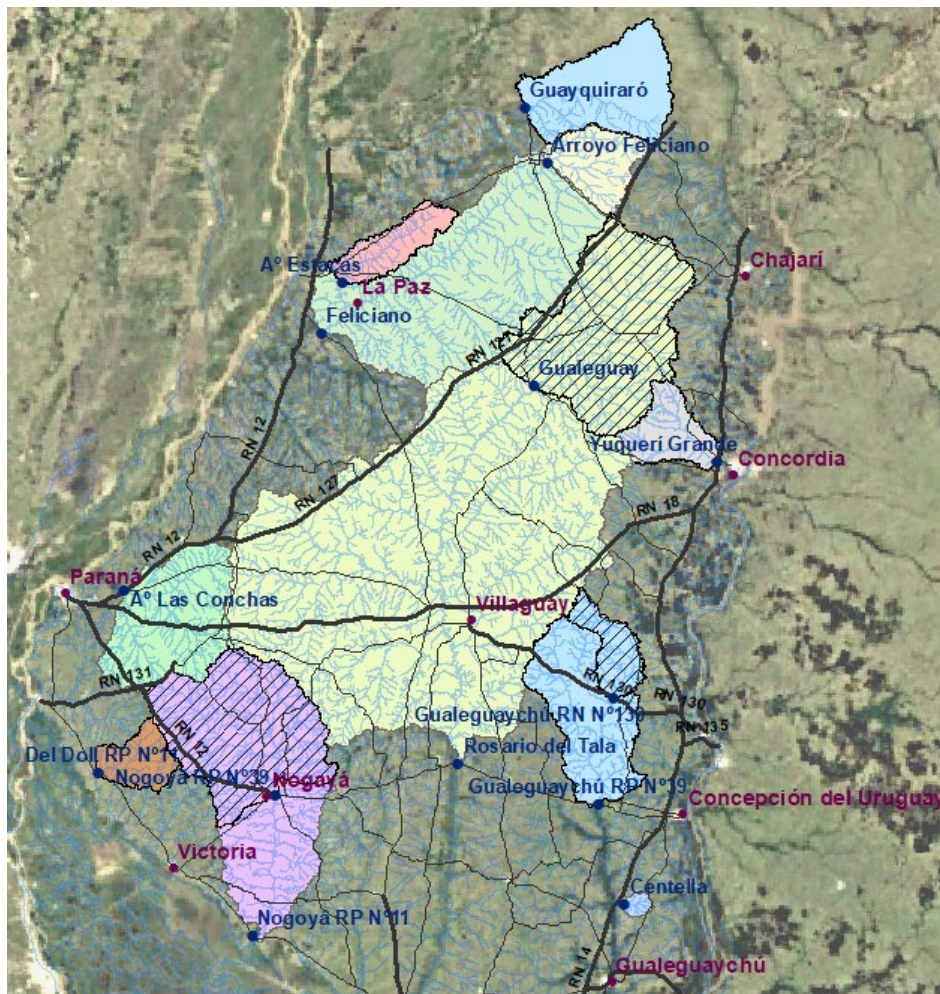
Donde: K y n son constantes

H<sub>0</sub> es la altura del agua cuando el caudal es 0

El resto se ajustó mediante funciones cuadráticas simples o combinadas para diferentes intervalos de niveles. Las series de caudales fueron obtenidas a partir de aplicar las leyes H-Q al registro de niveles diarios medidos en cada estación.

Se está analizando el régimen natural de caudales mediante el software IAHRIS (Índices de Alteración Hidrológica en Ríos), desarrollado por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) del Ministerio de Medio Ambiente de España, de libre difusión, con base metodológica desarrollada por la Escuela Universitaria de Ingenieros Técnicos Forestales de la Universidad Politécnica de Madrid, y la empresa INCLAM. El mismo permite evaluar de manera objetiva y eficiente los cambios que sobre los elementos del régimen de caudales con mayor trascendencia ambiental, inducen los aprovechamientos de los recursos hídricos, permitiendo identificar los componentes del ecosistema fluvial que deben considerarse para valorar su estado ecológico (Martínez Santa María y Fernández Yuste, 2010).

Se denomina Régimen Natural de Caudales (RNC) al que de forma natural circularía por el cauce, considerando la complejidad y variabilidad de todos los factores implicados, en contraposición a otros regímenes “alterados” obtenidos al modificarlo mediante una regulación y/o detración directa de caudales desde el cauce (Fernández Yuste, 2010). Conocer el régimen de caudales de un río en los aspectos de magnitud, frecuencia, duración, estacionalidad y tasa de cambio permite identificar sus posibilidades respecto a la disponibilidad de hábitat, diversidad, capacidad de resiliencia y capacidad de respuesta y sincronía con los ciclos vitales (Martínez Santa María y Fernández Yuste, 2006). La metodología IAHRIS fue aplicada a ríos de Argentina con buenos resultados para valorar alteraciones hidrológicas debido a obras hidráulicas (Prieto Villarroya y Farías, 2017).



**Figura 1.** Ubicación de las subcuencas analizadas

El desarrollo sucesivo de la presente investigación comprenderá analizar la influencia en las correlaciones con los datos morfométricos de las subcuencas enterrrianas, y en los parámetros que caracterizan el RNC de las mismas, de la precipitación media anual (la cual se incrementa de Sur a Norte), y de las condiciones de evapotranspiración del suelo.

#### 4. RESULTADOS

Para cada estación se realizó un análisis de los parámetros morfométricos de la cuenca de aporte, relacionados con las propiedades de la superficie y de la red hídrica, presentándose en la Tabla 2 una síntesis de los mismos.

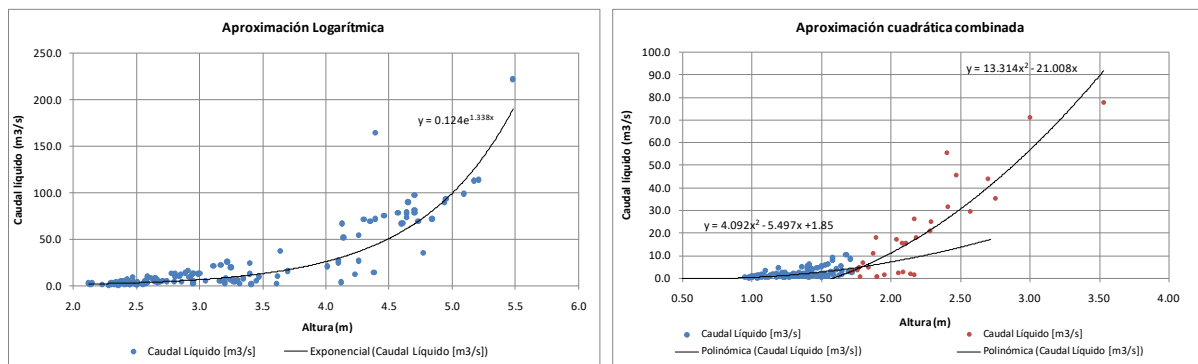
**Tabla 2.** Parámetros morfométricos de las subcuencas

# de Estación RHN		3898	3064	3065	3003	3023
Id.		1	2	3	4	5
Cuenca - Estación		Guayquiraró	A Feliciano	A Estacas	Paso Medina	Gualeguay
Área	km <sup>2</sup>	1499,8	692,7	557,3	5501,5	2984,0
Perímetro de la cuenca	km	269,3	173,2	224,3	560,4	389,1
Cota máxima	msnm	97,2	89,0	74,0	88,7	90,0
Cota mínima	msnm	49,2	56,0	42,0	28,0	49,0
Altitud media	msnm	75,9	74,3	62,2	64,6	71,0
Altitud más frecuente	msnm	72,0	72,0	62,6	67,4	69,7
Altitud de frecuencia media (1/2)	msnm	60,5	59,8	58,3	58,9	56,3
Pendiente promedio de la cuenca	%	8,9	9,7	7,8	8,0	7,5
Longitud del curso principal	km	73,5	47,0	60,1	165,9	102,9
Orden de la Red Hídrica	-	7	9	6	6	7
Longitud de la Red Hídrica	km	3969	26089	1484	3615	7959
Pendiente promedio de la Red	%	1,2	1,5	1,1	1,1	1,1
Tiempo de concentración	horas	30,5	21,0	28,3	71,5	47,9
Pendiente del cauce principal	m/km	0,7	0,7	0,5	0,4	0,4

# de Estación RHN		3061	3063	3031	3030
Id.		6	7	8	9
Cuenca - Estación		Yuquerí	A Las Conchas	Gualeguaychú RN130	Gualeguaychú RP39
Área	km <sup>2</sup>	630,3	1731,0	475,1	2030,2
Perímetro de la cuenca	km	164,4	250,7	169,9	329,9
Cota máxima	msnm	76,7	124,0	74,3	85,2
Cota mínima	msnm	14,0	19,0	37,0	22,0
Altitud media	msnm	54,8	84,6	57,2	55,2
Altitud más frecuente	msnm	51,4	86,6	56,8	52,3
Altitud de frecuencia media (1/2)	msnm	53,5	63,7	53,2	51,1
Pendiente promedio de la cuenca	%	7,3	10,2	10,2	6,4
Longitud del curso principal	km	51,2	57,4	59,9	111,8
Orden de la Red Hídrica	-	6	7	5	7
Longitud de la Red Hídrica	km	1583	4454	1238	5372
Pendiente promedio de la Red	%	1,1	1,4	1,3	1,1
Tiempo de concentración	horas	18,1	17,0	26,6	44,6
Pendiente del cauce principal	m/km	1,2	1,8	0,6	0,6

# de Estación RHN		3004	3038	3015	3037
Id.		10	11	12	13
Cuenca - Estación		Rosario del Tala	Nogoyá RP39	Del Doll RP11	Nogoyá RP11
Área	km <sup>2</sup>	15268,7	2483,4	451,7	3882,6
Perímetro de la cuenca	km	1030,7	312,3	123,6	408,6
Cota máxima	msnm	106,7	126,9	125,6	126,7
Cota mínima	msnm	24,0	34,0	37,0	9,0
Altitud media	msnm	69,0	85,1	93,3	74,6
Altitud más frecuente	msnm	64,8	77,2	93,5	63,5
Altitud de frecuencia media (1/2)	msnm	57,9	64,1	70,1	60,2
Pendiente promedio de la cuenca	%	6,1	8,8	12,6	8,8
Longitud del curso principal	km	278,2	84,1	39,1	146,7
Orden de la Red Hídrica	-	7	7	6	7
Longitud de la Red Hídrica	km	9033	6377	1059	9976
Pendiente promedio de la Red	%	1,0	1,2	1,5	1,2
Tiempo de concentración	horas	115,3	27,7	11,6	48,0
Pendiente del cauce principal	m/km	0,3	1,1	2,3	0,8

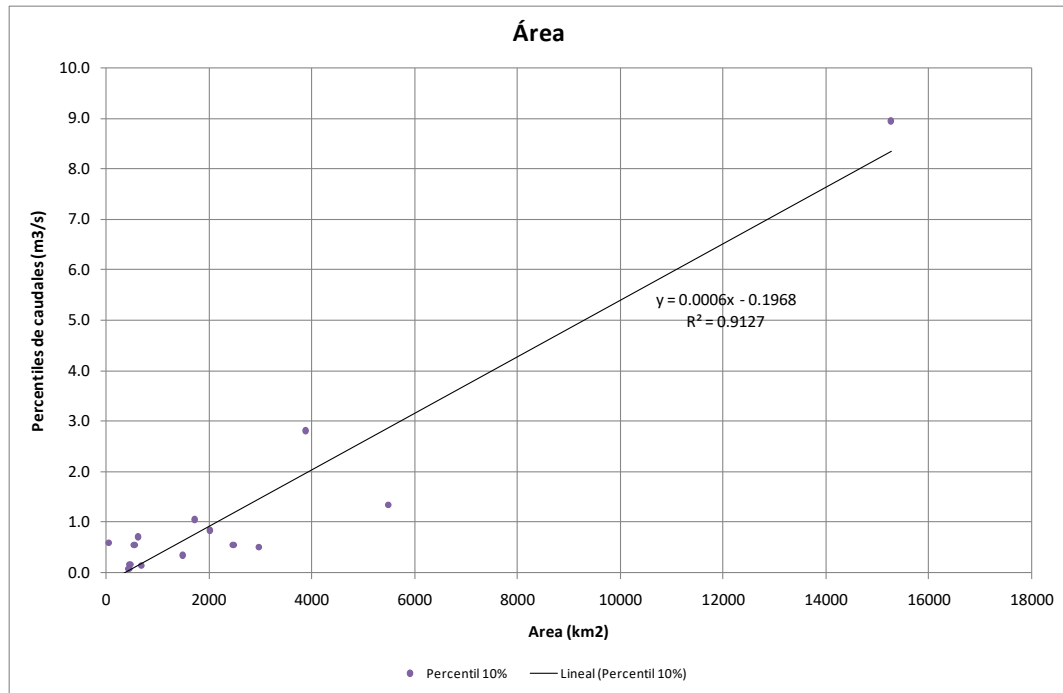
En la Figura 2 se presentan a título de ejemplo dos ajustes de curvas H-Q, una para la estación N° 3037 correspondiente al río Nogoyá RP N°11 aproximada mediante el método logarítmico, y otra mediante una combinación de dos ecuaciones cuadráticas, correspondiente a la estación N° 3061 (Yuquerí grande). A partir de la función hallada y aplicada a los niveles medidos para la obtención de la serie de caudales, se calculó también el caudal medio y los percentiles de caudales para cada estación.



**Figura 2.** Aproximaciones para la construcción de la ley H-Q, en dos subcuencas

Con los datos morfométricos y las series de caudales calculadas para cada subcuenca, se procedió a hallar una relación entre dicha información, considerando en una primera instancia el caudal correspondiente al Percentil 10%.

La relación obtenida con el área de la cuenca se presenta en la Figura 3. El mayor caudal corresponde a la cuenca cuyo punto de cierre es la estación N° 3004 en Rosario del Tala, que es la cuenca más grande de todas las analizadas, cuya área es 5 veces más grande que el promedio de las demás subcuencas.



**Figura 3.** Relación entre la estadística de caudales y los parámetros morfométricos de las subcuencas

En la Tabla 3 se presentan los percentiles de caudales normalizados por el caudal medio. En la Figura 4 se grafica la relación caudal/caudal medio en función del percentil de caudal, para todas las subcuencas analizadas.

**Tabla 3.** Percentiles de caudales normalizados por el caudal medio

Caudales por percentil	Guayquiraró	A Feliciano	A Estacas	Paso Medina	Gualeguay	Yuquerí	A Las Conchas
1%	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,11
2%	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,12
5%	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,07	0,15
10%	0,01	0,02	0,06	0,02	0,02	0,09	0,17
15%	0,02	0,02	0,08	0,03	0,02	0,11	0,18
20%	0,02	0,03	0,10	0,04	0,03	0,13	0,21
25%	0,02	0,03	0,13	0,05	0,04	0,15	0,24
30%	0,02	0,04	0,15	0,07	0,07	0,18	0,26
35%	0,03	0,06	0,18	0,08	0,17	0,20	0,28
40%	0,04	0,08	0,21	0,10	0,30	0,22	0,30
45%	0,05	0,11	0,25	0,13	0,50	0,24	0,33
50%	0,09	0,17	0,31	0,17	0,71	0,27	0,41
55%	0,20	0,25	0,40	0,22	0,91	0,30	0,51
60%	0,43	0,44	0,54	0,30	1,15	0,34	0,58
65%	0,64	0,71	0,73	0,41	1,34	0,39	0,66
70%	0,90	1,03	0,98	0,56	1,46	0,44	0,75
75%	1,29	1,46	1,39	0,75	1,58	0,49	0,85
80%	1,81	1,98	1,82	1,06	1,79	0,59	1,04
85%	2,77	2,45	2,33	1,69	2,04	0,92	1,43
90%	3,09	3,10	3,16	2,71	2,43	1,67	2,18
95%	4,14	4,41	4,06	5,52	3,02	4,01	3,12
99%	8,12	6,66	5,83	13,98	4,43	17,89	12,50
Caudal medio (m <sup>3</sup> /s)	23,6	8,1	9,5	57,5	32,1	7,9	6,3



Caudales por percentil	Gualeguaychú RN130	Gualeguaychú RP39	Rosario del Tala	Nogoyá RP39	Del Doll RP11	Nogoyá RP11
1%	0,01	0,05	0,03	0,02	0,00	0,09
2%	0,02	0,05	0,04	0,03	0,00	0,10
5%	0,02	0,05	0,05	0,04	0,01	0,11
10%	0,03	0,05	0,06	0,06	0,02	0,12
15%	0,04	0,06	0,08	0,08	0,05	0,13
20%	0,05	0,06	0,10	0,10	0,07	0,15
25%	0,07	0,06	0,12	0,13	0,08	0,16
30%	0,08	0,07	0,14	0,15	0,10	0,17
35%	0,10	0,08	0,17	0,18	0,12	0,19
40%	0,12	0,09	0,22	0,21	0,14	0,21
45%	0,14	0,10	0,29	0,26	0,18	0,24
50%	0,19	0,11	0,37	0,31	0,22	0,29
55%	0,25	0,12	0,46	0,40	0,28	0,34
60%	0,34	0,14	0,55	0,54	0,33	0,41
65%	0,45	0,18	0,68	0,74	0,40	0,51
70%	0,59	0,30	0,87	0,99	0,47	0,67
75%	0,78	0,47	1,15	1,40	0,54	0,94
80%	1,10	0,75	1,59	1,83	0,57	1,27
85%	1,50	1,41	2,02	2,35	0,64	1,69
90%	2,19	2,64	3,02	3,19	0,83	2,45
95%	5,15	5,04	5,34	4,10	2,36	3,70
99%	12,48	15,12	8,79	5,88	18,74	10,94
Caudal medio (m <sup>3</sup> /s)	5,3	15,3	145,0	9,4	3,4	23,1

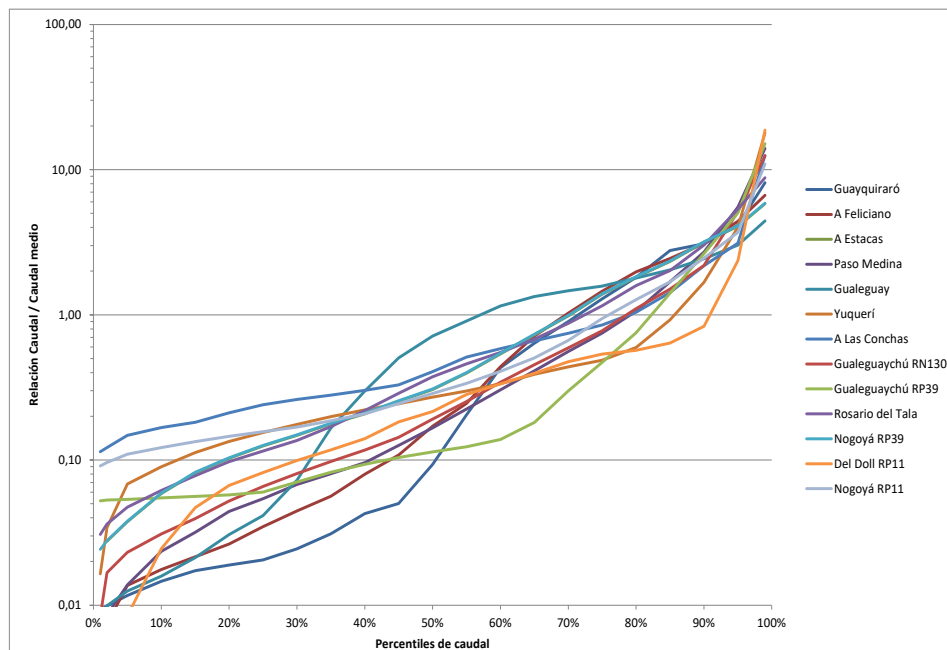


Figura 4. Relación entre el logaritmo del caudal relativo y los percentiles de caudales

Se puede observar que el caudal medio en general coincide con el intervalo 70-80 del percentil, excepto para el caso de la subcuenca de “Del Doll RP N°11” que alcanza el percentil 90, y el de “Gualeguay” que lo alcanza en el percentil 55.

Del Doll es un arroyo pequeño con bajo caudal líquido (3,4 m<sup>3</sup>/s). La subcuenca cuyo punto de desfogue es la estación N° 3023 “Gualeguay”, coincide con la zona alta de la cuenca correspondiente a “Rosario del Tala” y su caudal medio es de 32,1 m<sup>3</sup>/s, el tercero más

importante de los estudiados (incluyendo Rosario del Tala).

A modo de ejemplo, se presentan a continuación los siguientes resultados obtenidos mediante el software IAHRIS para la caracterización del régimen natural del río en la estación N° 3031 “Gualeguaychú RN N°130”, a partir de la serie diaria de caudales completa para el intervalo de 1987-2018:

- **Variabilidad Interanual:** es la clasificación de los años en húmedos, medios o secos según su aportación anual. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 4.** Variabilidad Interanual. Estación N° 3031 “Gualeguaychú RN N°130”

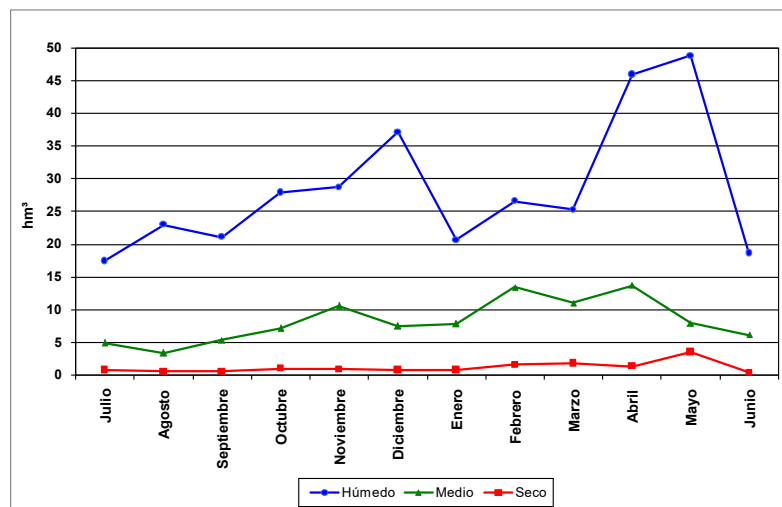
CARACTERIZACIÓN DE LA VARIABILIDAD INTERANUAL					
Año húmedo su aportación anual (hm <sup>3</sup> ) ≥		193,896			
Año medio su aportación anual (hm <sup>3</sup> ) <		193,896		y > 97,811	
Año seco su aportación anual (hm <sup>3</sup> ) ≤		97,811			
TIPOS DE AÑO					
HÚMEDOS		MEDIOS		SECOS	
AÑO	APORTACIÓN	AÑO	APORTACIÓN	AÑO	APORTACIÓN
1995-96	193,896	1989-90	190,363	1987-88	93,058
1997-98	300,597	1990-91	182,574	1988-89	49,624
1998-99	278,189	1991-92	115,051	1996-97	91,881
1999-00	285,742	1992-93	163,355	2005-06	49,985
2000-01	259,169	1993-94	124,437	2007-08	55,469
2001-02	453,830	1994-95	144,831	2008-09	54,469
2002-03	349,952	2003-04	126,728	2010-11	76,984
2015-16	214,723	2004-05	156,562	2013-14	97,811
		2006-07	161,012		
		2009-10	160,004		
		2011-12	108,558		
		2012-13	152,130		
		2014-15	110,907		
		2016-17	156,522		
		2017-18	135,857		

- **Variabilidad Intranual:** para los años que entran en cada tipo (húmedo, medio y seco), se presenta en la
- Tabla 5 la aportación mensual mediana que corresponde a cada mes, mostrando la variación de la aportación a lo largo del año.

**Tabla 5.** Variabilidad Intranual. Estación N° 3031 “Gualeguaychú RN N°130”

TIPO DE AÑO MES	APORTACIONES MENSUALES (hm <sup>3</sup> )			CAUDALES DIARIOS MENSUALES (m <sup>3</sup> /s)		
	HÚMEDO	MEDIO	SECO	HÚMEDO	MEDIO	SECO
Julio	17,431	4,938	0,825	6,508	1,843	0,308
Agosto	22,991	3,363	0,545	8,870	1,297	0,210
Septiembre	21,107	5,368	0,536	7,880	2,004	0,200
Octubre	27,930	7,180	1,022	10,428	2,681	0,382
Noviembre	28,735	10,581	0,914	11,878	4,374	0,378
Diciembre	37,096	7,505	0,784	13,850	2,802	0,293
Enero	20,669	7,821	0,793	7,974	3,017	0,306
Febrero	26,587	13,469	1,590	9,927	5,029	0,594
Marzo	25,260	11,005	1,830	9,745	4,246	0,706
Abril	45,938	13,714	1,359	17,151	5,120	0,507
Mayo	48,743	7,945	3,571	18,199	2,966	1,333
Junio	18,654	6,153	0,422	7,197	2,374	0,163

En la Figura 5 se presentan las aportaciones mensuales según el tipo de año.



**Figura 5.** Aportaciones mensuales según tipo de año. Estación N° 3031 "Gualeguaychú RN N°130"

- Parámetros para la caracterización del régimen: son variables que, numéricamente, permiten caracterizar los aspectos de mayor trascendencia ambiental del régimen de caudales. Se calculan 4 parámetros para la caracterización de los valores habituales del régimen, 8 parámetros para la caracterización de las crecidas y 7 parámetros para la caracterización de las sequías.

**Tabla 6.** Parámetros para la caracterización del régimen. Estación "Gualeguaychú RN N°130"

COMPONENTE DEL RÉGIMEN NATURAL		ASPECTO	PARÁMETRO		
			DESCRIPCIÓN	VALOR (hm³ ó m³/s)	
VALORES HABITUALES	Aportaciones anuales y mensuales	Magnitud	Media de las aportaciones anuales	Año húmedo	292,01
				Año medio	145,93
				Año seco	71,16
				Año pond.	164,33
		Variabilidad	Diferencia entre aportación mensual máxima y mínima en el año	Año húmedo	58,09
				Año medio	44,03
	Estacionalidad	Mes de máxima y mínima aportación	Año seco	19,27	
			Año pond.	41,27	
	Caudales diarios	Variabilidad	Diferencia entre los caudales medios diarios correspondientes a los percentiles de excedencia del 10% y 90%	Q 10%	12,96
				Q 90%	0,51
VALORES EXTREMOS	Caudales máximos (avenidas)	Magnitud y frecuencia	Media de los máximos caudales diarios anuales	Qc	83,39
			Caudal generador del lecho; Período de retorno	QGL; T	76,3   2
			Caudal de conectividad; Período de retorno	QCONEC; T	97,2   4
			Caudal de la avenida habitual (percentil de excedencia del 5%)	Q 5%	25,98
	Variabilidad	Coeficiente de variación de máximos caudales diarios anuales	CV(Qc)	0,36	
			Coeficiente de variación de la serie de avenidas habituales	CV(Q 5%)	0,64
	Estacionalidad	Número medio de días al mes con caudal medio diario $\geq$ Q5%	Ver Figura 6 izquierda		

COMPONENTE DEL RÉGIMEN NATURAL	ASPECTO	PARÁMETRO			
		DESCRIPCIÓN	VALOR (hm <sup>3</sup> ó m <sup>3</sup> /s)		
VALORES EXTREMOS	Caudales mínimos (sequías)	Duración	Máximo nº de días consecutivos con caudal medio diario $\geq Q_5\%$	4,55	
		Magnitud y frecuencia	Media de los mínimos caudales diarios anuales	Qs	0,28
			Caudal de la sequía habitual (percentil de excedencia del 95%)	Q <sub>95%</sub>	0,44
		Variabilidad	Coficiente de variación de mínimos caudales diarios anuales	CV(Qs)	0,87
			Coficiente de variación de la serie de sequías habituales	CV(Q 95%)	1,29
		Estacionalidad	Número medio de días al mes con caudal medio diario $\leq Q_95\%$	Ver Figura 6 derecha	
		Duración	Máximo nº de días consecutivos con caudal medio diario $\leq Q_95\%$		47,68
			Número medio de días al mes con caudal medio diario nulo	No hay	

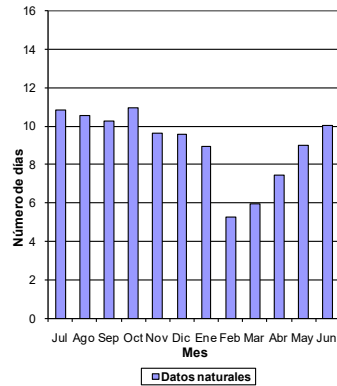
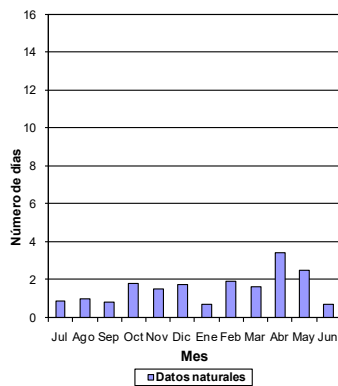


Figura 6. Número medio de días al mes con  $Q \geq Q_5\%$  (izquierda) y  $Q \leq Q_{95\%}$  (derecha)

- Valores medios de las Curvas Anuales de caudales clasificados: En la Tabla 7 se presentan los caudales clasificados según el percentil de excedencia diario.

Tabla 7. Caudales clasificados según percentiles de excedencia. Estación “Gualeguaychú RN 130”

Nº DIAS EN LOS QUE EL CAUDAL ES EXCEDIDO	PERCENTIL DE EXCEDENCIA	CAUDAL (m <sup>3</sup> /s)
		REG. NATURAL
18	5	26,20
37	10	12,71
55	15	7,62
73	20	5,03
91	25	3,73
110	30	2,95
128	35	2,47
146	40	2,21
164	45	1,94
183	50	1,75
201	55	1,60
219	60	1,43
237	65	1,24
256	70	1,01
274	75	0,85
292	80	0,74
310	85	0,64
329	90	0,51
347	95	0,44
365	100	0,29

## 5. CONCLUSIONES

- A partir del análisis preliminar de la información se concluye que es factible encontrar relaciones entre parámetros morfométricos e indicadores estadísticos de caudales mínimos o ambientales de las cuencas. Se considera posible alcanzar el objetivo final del estudio desarrollando una metodología que permita considerar la hidrología de las cuencas en estudios de calidad del agua y estimar caudales ambientales en cuencas no aforadas, a los efectos de generar un modelo de análisis replicable a otros cursos de agua de la provincia. Ello permitiría mejorar las normativas ambientales de vuelco, que actualmente no consideran la relación entre el caudal descargado y el caudal del curso de agua, y evaluar con criterios fundamentados las alteraciones del Régimen Natural de Caudales. Para ello se está trabajando actualmente en la caracterización del régimen de los ríos de las subcuencas analizadas, incorporando en la correlación la información de precipitación media anual y la evapotranspiración del suelo, y los relevamientos de las cuencas piloto.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Fernández Yuste F. y Martínez C. (2010). Régimen Ambiental de Caudales. Manual de Referencia Metodológica. CEDEX.

Magdaleno, F. (2012). Caudales Ecológicos: Conceptos, Métodos e Interpretaciones. Centro de Publicaciones, Secretaría General Técnica. Ministerio de Fomento. CEDEX.

Martínez Santa María, C. y Fernández Yuste, J. (2006). Índices de Alteración Hidrológica en Ríos. CEDEX.

Martínez Santa-María, C. y Fernández Yuste, J.A. (2010). IAHRIS 2.2 Índices de Alteración Hidrológica en Ríos. Manual de referencia metodológica.

Prieto Villarroya, J., Farías, H. (2017). Aplicabilidad de índices de alteración hidrológica en ríos regulados de argentina. XXVI CONAGUA. Córdoba. Tomo I – 1º Edición.

Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica de la Nación, Red Hidrometeorológica Nacional (2018). Web: <https://www.argentina.gob.ar/interior/secretaria-de-infraestructura-y-politica-hidrica/base-de-datos-hidrologica->.

**HUELLA HÍDRICA DE UN CULTIVO PARA ALIMENTACIÓN ANIMAL EN EL CENTRO OESTE DE LA PROVINCIA DE SANTA FE (RAFAELA)**

**Jennerich, Luciana Belén<sup>1</sup>; Panigatti, Ma. Cecilia<sup>1</sup>**

1: Grupo Estudio Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe.  
lucijennerich@gmail.com, cecipanigatti@hotmail.com

**Resumen:** *Tradicionalmente los sistemas lecheros en la zona pampeana argentina, producían alimentación animal a partir del aprovechamiento de grandes extensiones de pasturas naturales o mejoradas. Luego, el proceso de agriculturización, ganó espacio obligando a muchos tambos a reducir sus hectáreas destinadas a la actividad y tentando a productividades por vaca cada vez mayores. Muchos productores debieron adoptar prácticas más intensivas mediante suplementación con alto valor energético a las dietas (maíz, avena, sorgo o concentrados), aumentando la presión sobre los recursos naturales, entre ellos el agua. El objetivo de este trabajo es estimar la huella hídrica -HH- verde (HHve) y la azul (HHaz) del maíz empleado para alimentación animal identificando las variaciones en las procedencias de su consumo de agua según modificaciones en las condiciones agrometeorológicas, y distinguir posibles consecuencias sobre la actividad que surgen a partir del propio impacto que estas prácticas generan sobre el ciclo natural del agua. La metodología de HH de un cultivo permite conocer las procedencias de cada consumo de agua realizado por el mismo, lo cual puede transformarse en una herramienta útil para concientizar a productores sobre el manejo de sus cultivos. Se evalúan dos escenarios: 1-año con precipitaciones escasas y 2-año en condiciones edafoclimáticas óptimas. Para su determinación, se empleó el software introducido por la FAO (CROPWAT 8.0) e informes técnicos y agrometeorológicos de INTA Experimental Rafaela. Los resultados arrojan que, en el primer escenario con un rendimiento del cultivo de 3288 kg/ha, la HHve es 0,22 m<sup>3</sup>/kg y la HHaz 0,88 m<sup>3</sup>/kg. En el segundo caso el rendimiento fue de 10571 kg/ha, la HHve es 0,18 m<sup>3</sup>/kg y 0,16 m<sup>3</sup>/kg la azul. Se observa claramente cómo en el escenario óptimo, los rendimientos fueron sustantivamente mayores con un menor impacto sobre el consumo de agua presente en el suelo (HHaz). Distinto ocurre en el escenario 1, donde el nivel de agotamiento de humedad del suelo debió ser mucho mayor para que el cultivo pueda realizar su ciclo productivo.*

**Palabras clave:** Huella hídrica; Maíz; agua; Cropwat; rendimiento.

## 1. INTRODUCCION

La mayoría de los estudios coinciden que la producción agropecuaria en general y la agricultura en particular, si bien, tradicionalmente han utilizado grandes extensiones de tierras para satisfacer la demanda de alimentos, actualmente se han intensificado en su manejo, sufriendo grandes modificaciones en la disponibilidad geográfica.

El sector de producción lechera de Argentina, específicamente en la provincia de Santa Fe, se ha reducido notablemente en cuanto al número de establecimientos; al mismo tiempo aumentó la carga animal por hectárea y la productividad por animal adoptando, por ejemplo, la suplementación con alto valor energético a las dietas (maíz, avena, sorgo o concentrados). Esto, se traduce a una mayor presión del sistema sobre el ambiente y la utilización de los recursos naturales.

Los suelos aptos para la agricultura de la región centro-este de la provincia de Santa Fe presentaban en su origen una alta fertilidad química, la que se fue degradando debido a los sistemas de labranzas y a las secuencias de cultivos poco conservacionistas que se utilizaron. Asimismo, tampoco se contemplaron las tasas de extracción y de reposición de nutrientes de los cultivos implantados (Fontanetto et al, 2009).

En los últimos años, ha crecido la preocupación por el impacto de esta actividad en el recurso hídrico, instalando la necesidad de desarrollar indicadores que dieran cuenta de la magnitud e intensidad con que la humanidad, utiliza los recursos de agua dulce (Charlón et al., 2016). A nivel internacional, se han desarrollado diversos indicadores para ilustrar la sustentabilidad de las actividades de producción de alimento o consumo de bienes y servicios de las sociedades. Entre ellos, han tomado impulso los conceptos asociados a las huellas como herramienta para cuantificar el nivel de apropiación de los recursos naturales por parte de la humanidad.

El indicador de Huella Hídrica (HH), es un enfoque que ha sido desarrollado por la “Water Footprint Network (WFN)” para conceptualizar y cuantificar la presión de la producción y consumo de una sociedad sobre los recursos hídricos (Anschau et al., 2015). Esta línea de trabajo, corresponde al campo de la gestión, administración y eficiencia de los Recursos Hídricos. Uno de los principales aportes que brinda este concepto es que distingue entre tres tipos de huella que dependen del origen que cada una tiene (Hoekstra, 2003).

Tal es así, que surge la clasificación en HH verde, HH azul y HH gris, siendo el primero, el volumen de agua incorporado a un sistema o producto proveniente de las precipitaciones captadas por los cultivos, mientras el segundo se relaciona con el volumen de agua consumida correspondiente a cuerpos de origen superficial y/o subterráneo. Por último, la HH gris, es un indicador del volumen de agua necesaria para asimilar los contaminantes involucrados hasta alcanzar los niveles permitidos de concentración en agua, de modo de cumplir los estándares de calidad establecidos (Franke et al., 2013).

Tanto el agua azul como la verde, son recursos importantes para la producción de alimentos. La agricultura de secano utiliza únicamente agua verde mientras que la agricultura de regadío consume agua verde y azul. En general, estudios relacionados con la disponibilidad de agua dulce están orientados a la cuantificación del agua azul mientras que ignoran el agua verde como parte de los recursos hídricos. Desde este enfoque es como definen la problemática Alvarez et al.(2016), quienes realizaron un estudio sobre las Huellas hídricas verde y azul del

cultivo de maíz en provincias del centro y noreste argentino para tres escenarios: 1) "secano" considerando una fertilidad de suelo al 60%, 2) bajo "riego" considerando una fertilidad al 80% basado en el postulado de que, en esta condición los agricultores consideran la fertilización como una práctica complementaria, 3) "fertilidad y humedad edáfica óptima" que se simuló con el fin de tener un valor "ideal" de referencia. Si se analizan los resultados de HH (verde + azul) correspondientes a la condición bajo riego se observa que -en general- los valores son menores que en secano (580 a 620 vs 730 a 840 L/kg, respectivamente). Esto se debe a que, si bien aumenta la cantidad de agua utilizada (lluvia + riego), al mejorar las condiciones de humedad edáfica y fertilidad, se incrementa la producción del cultivo, disminuyendo la huella hídrica.

Globalmente el 60 % de los alimentos son producidos bajo condiciones de secano, siendo esta, la forma de cultivo característica y/o prácticamente la única empleada en la zona de estudio de este presente trabajo. Considerando el postulado de Alvarez (et al., 2016) donde manifiestan que la crisis del agua se presenta como un problema de mala gestión y, dejando expuesto las problemáticas mencionadas anteriormente, el objetivo del trabajo es estimar la HHve y la HHaz del cultivo maíz empleado para alimentación animal identificando las variaciones en la procedencia de sus consumos de agua según variaciones en las condiciones agrometeorológicas presentes en determinado año. Por otro lado, se plantea realizar una aproximación de las posibles consecuencias sobre la actividad que surgen a partir del propio impacto que estas prácticas generan sobre el ciclo natural del agua.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Para la determinación de la HH, se empleó la metodología propuesta por Hoekstra et al. (2011). La cuantificación de la HH fue a partir del cálculo de la verde y la azul, excluyendo la gris por su controversia respecto al método de cálculo.

Se utilizó el software CROPWAT 8.0, introducido por la FAO y aceptado internacionalmente como un método que permite realizar estimaciones de consumo de agua de recursos forrajeros y/o cultivos producidos. Esto incluye tanto la fracción de agua captada por el cultivo a través de las precipitaciones (HHve), como el agua absorbida presente en el suelo, es decir, el agua útil -superficial y subterránea- disponible que extrae para su desarrollo (HHaz).

Los datos productivos del cultivo corresponden a informes técnicos de manejo de cultivos de INTA Estación Experimental Rafaela. El área sembrada puesta en análisis, donde se realizaron los ensayos, se encuentra ubicada propiamente en la localidad donde se encuentra dicha experimental cuyas coordenadas son: Latitud: 31° 11'39'' S; Longitud: 61° 30'39'' W; con una Altitud de 99,77 m.

Las características del suelo según descripción general de clasificación de serie de suelos (INTA, 2010) se presentan en la Tabla 1:



**Tabla 1.** Características del suelo Argiudol típico, de adecuada fertilidad potencial

Parámetro	Resultado
Materia orgánica (MO) (%)	2,34
Nitrógeno Total (NT) (%)	0,136
pH	6,11
Fósforo (P) (ppm)	33,3
Drenaje	bueno/moderado
Textura del horizonte superficial	franco-limosa
Índice de Aptitud	82

La unidad de referencia para la expresión de HH fue m<sup>3</sup> de agua por kg de maíz producido. Se seleccionaron dos campañas de dicho cultivo, en las cuales se haya desarrollado en condiciones meteorológicas distintas, deseando posteriormente realizar un análisis comparativo.

De esta manera se definieron dos escenarios para fecha de siembra temprana:

1. Escenario 1: Campaña 2013, donde los registros de lluvia anuales fueron muy escasos, por lo tanto, se la seleccionó como el escenario con condiciones edafoclimáticas no muy buenas. Rendimiento del cultivo: 3288 kg/ha.
2. Escenario 2: Campaña 2017, donde las condiciones edafoclimáticas fueron considerablemente mejores que el anterior, seleccionando este año como el escenario óptimo. Rendimiento del cultivo: 10571 kg/ha.

Para la determinación de los siguientes indicadores presentes en el software se tuvieron en cuenta:

#### Requerimientos de agua de los cultivos:

Se empleó boletines meteorológicos realizados por INTA, tanto para el ingreso de los datos climáticos como de las precipitaciones.

Para el año 2017, se dispuso de un boletín anual, donde los datos son expresados por mes. En cambio, para el año 2013, los boletines son mensuales y los datos son expresados por día, para lo cual se realizó un promedio de los datos para cada mes.

En lo que corresponde a temperatura en ambos años, el valor está expresado con la Media (no por Mínimas y Máximas), por lo tanto, se configuró y modificó ese punto en el programa CROPWAT 8.0.

#### Cultivos:

Para el ingreso de datos de "Cultivo", se empleó la información disponible en los informes técnicos seleccionados de INTA correspondientes al cultivo de maíz. Sólo algunos parámetros no fueron encontrados.

Posteriormente se realizó una consulta a profesionales de INTA y la respuesta fue que no es parte de la rutina la determinación de esos valores en ninguno de los ensayos. Por lo tanto, parámetros como "Agotamiento Crítico" y "Fracción respuesta rendimiento" fueron aproximados de acuerdo a lo conversado con los profesionales o extraídos de los modelos ya cargados en la base de datos del programa.

**Suelo:**

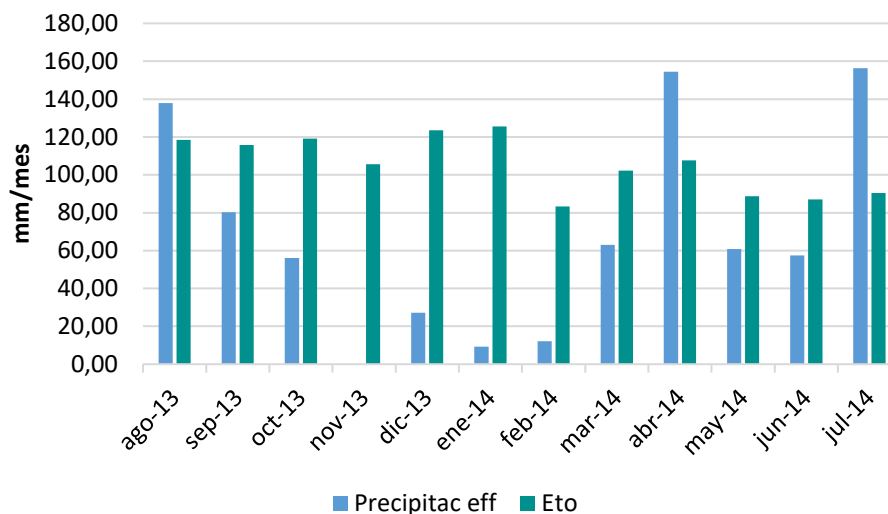
Para el ingreso de los datos de suelo, para los parámetros que no se disponía información se utilizó valores aproximados de áreas geográficas (sugeridas por profesionales de INTA) con características similares, o bien, los valores estándar determinados por el software para características del suelo similares al de la zona. Por ejemplo, el factor “profundidad radicular” y “tasa máxima de infiltración de la precipitación”.

**3. RESULTADOS Y DISCUSION**

Se obtuvo la componente de agua verde (“CWUV”) y la componente de agua azul (“CWUa”) una vez recopilada la información necesaria para estos módulos del programa. Las componentes surgen a partir de la evapotranspiración total del cultivo. De esta manera, a partir de las componentes y el rendimiento del cultivo para cada campaña, se dispuso la determinación de las huellas hídricas para los dos escenarios de evaluación del cultivo de maíz.

**Escenario 1:**

En la Figura 1, se distingue la precipitación efectiva-Preff (mm/mes) y la Evapotranspiración referencial- ETo (se la denomina a la evaporación potencial generada en un suelo con un cultivo de pasto bien regado). En la mayoría de los meses la evapotranspiración superó a la precipitación.



**Figura 1.** Precipitación efectiva vs Evapotranspiración referencial (Condición 1)

A continuación, pueden observarse los valores de HH obtenidos correspondientes a la campaña 2013 la cual se desarrolló bajo registros de lluvias escasas.

- HHve: 0,22 m<sup>3</sup>/kg
- HHaz: 0,88 m<sup>3</sup>/kg
- Rendimiento del cultivo: 3288 kg/ha.

Del análisis de los resultados se desprende que, como era de esperarse, la HHaz se encuentra notablemente por encima de la verde, ya que, se registraron altas temperaturas máximas y fuerte déficit hídrico que afectaron directamente sobre el caudal de agua proveniente de las

precipitaciones. Eso generó como resultado una mayor presión sobre los recursos hídricos superficiales y subterráneos y como ya se mencionó, resultó en rendimientos del cultivo muy desfavorables.

Como puede observarse en la Tabla 2, este es el escenario al que corresponde la evaluación del cultivo en un año seco, ya que se distingue un valor de Requerimiento de riego (289,8 mm/período total del cultivo), ampliamente más grande que la precipitación efectiva percibida por el cultivo (81,5 mm/período total del cultivo). Dado que, las lluvias registradas fueron sustancialmente bajas y al mismo tiempo, en la práctica no se emplea el riego en los suelos de esta zona, se entiende que habrá una porción significativa de necesidad de agua insatisfecha para que se desarrolle al máximo.

**Tabla 2.** Requerimiento de agua del cultivo maíz, para la campaña 2013 (fecha de siembra: 11/10/2013).

Estación ETo		Cultivo					
Rafaela		maíz inta					
Est. de lluvia		Fecha de siembra					
Rafaela		11/10					
Mes	Decada	Etapa	Kc	ETc	ETc	Prec. efec	Req.Riego
			coef	mm/día	mm/dec	mm/dec	mm/dec
Oct	2	Des	0.31	1.18	11.8	20.1	0.0
Oct	3	Des	0.40	1.50	16.5	13.5	3.0
Nov	1	Des	0.52	1.88	18.8	0.2	18.6
Nov	2	Des	0.63	2.22	22.2	0.0	22.2
Nov	3	Des	0.74	2.73	27.3	0.1	27.1
Dic	1	Des	0.85	3.27	32.7	7.5	25.2
Dic	2	Des	0.96	3.84	38.4	11.2	27.3
Dic	3	Med	1.03	4.11	45.2	8.5	36.7
Ene	1	Fin	1.00	4.09	40.9	4.4	36.5
Ene	2	Fin	0.88	3.66	36.6	2.1	34.5
Ene	3	Fin	0.75	2.82	31.0	2.8	28.3
Feb	1	Fin	0.62	2.02	20.2	2.2	18.0
Feb	2	Fin	0.49	1.42	14.2	1.8	12.4
Feb	3	Fin	0.39	1.17	8.2	7.2	0.0
					<b>364.0</b>	<b>81.5</b>	<b>289.8</b>

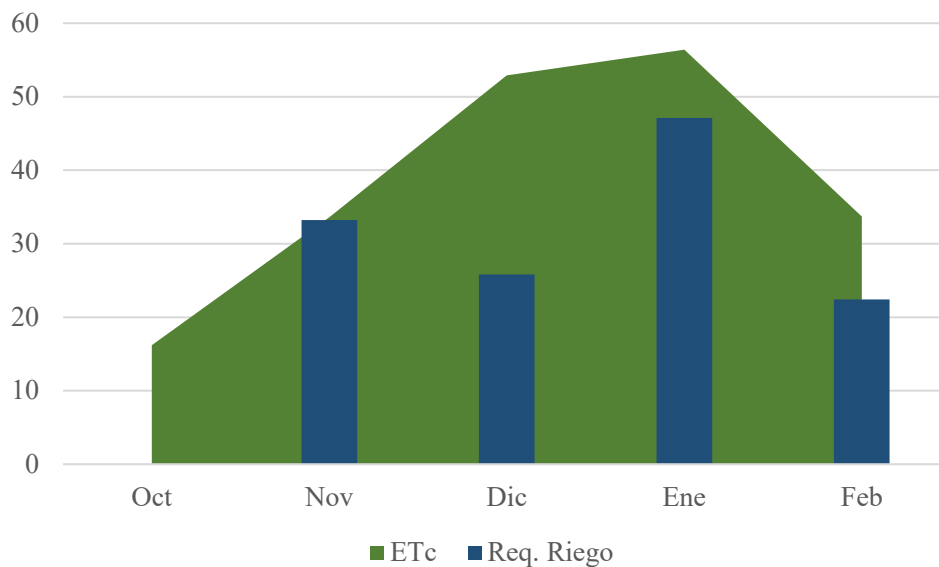
Por tal motivo, es que se hace indispensable, analizar en forma adecuada y conveniente, las prácticas a realizar en un determinado suelo. Se sabe que existe información sobre las condiciones previas de humedad del suelo que, al mismo tiempo, esas condiciones repercutirán consecuentemente sobre el rendimiento o respuesta de esa práctica.

Tal es así, que en el informe de INTA correspondiente a Villar et al. (2014) se plantea una situación inicial de humedad del suelo, no tan recomendable para efectuar la siembra. En el mismo, se informa que el contenido hídrico inicial del perfil hasta el metro y medio de profundidad era de 152,7 mm agua útil, lo que representa escasamente un 46% de la capacidad máxima de retención, inferior a lo recomendable.

En la Figura 2, se representa expresada en mm/mes, la Evapotranspiración total del cultivo y su requerimiento de agua, que variará según las precipitaciones efectivas. Analizando las barras celestes (requerimiento de riego), puede inferirse que, debido al déficit hídrico generalizado y altas temperaturas, el cultivo presentó una demanda de agua de lluvia

insatisfecha prácticamente a lo largo de todo su desarrollo, llegando en casi todos sus estadíos, a un balance cero entre la ETc y su Requerimiento de riego, porque casi todas las barras tocan la curva de la evapotranspiración total del cultivo- ETc.

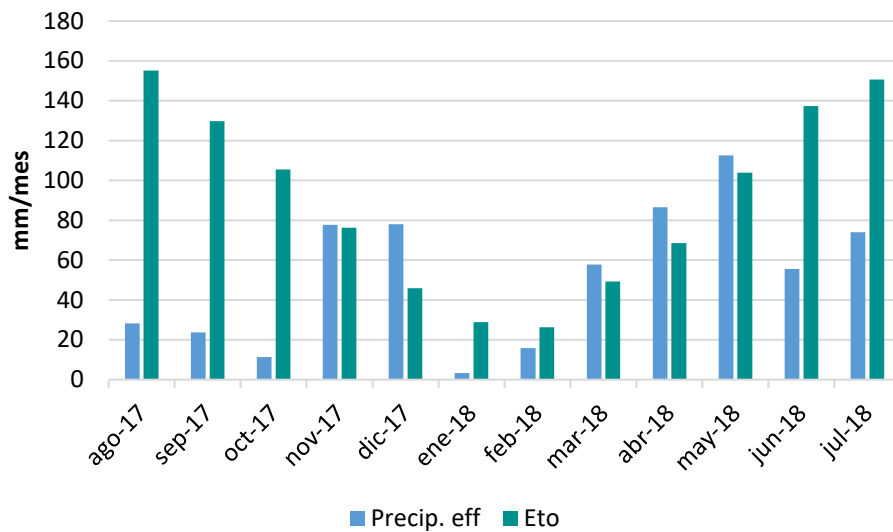
En lo que corresponde a la ETc, es de esperarse esa traza, por encima del requerimiento de riego, ya que en teoría la planta no debería requerir más agua de la que evapotranspira. Dicho de otra forma, el resultado que arroja el programa (en requerimiento de agua del cultivo) es para cubrir el volumen faltante.



**Figura 2.** Evapotranspiración del cultivo vs. Requerimiento de agua del cultivo - condición 1

### Escenario 2:

En la Figura 3, se presenta la Preff y la ETo (expresadas en mm/mes). Del análisis de los resultados se desprende que, como era de esperarse, la HHaz se encuentra por debajo de la verde, ya que, se registraron condiciones favorables respecto de las temperaturas máximas y lluvias registradas que contribuyeron positivamente en el valor de precipitación efectiva. De esta manera, el desarrollo del cultivo generó como resultado un menor impacto sobre los recursos hídricos superficiales y subterráneos (observaciones que coinciden con la información disponible del informe técnico de manejo de cultivo de verano, campaña 2017, Rosetti L.) y como resultado, muy buena respuesta de su rendimiento.



**Figura 3.** Precipitación efectiva vs Evapotranspiración referencial (Condición 2)

Al igual que en la condición 1, pueden observarse a continuación los valores obtenidos de huellas hídricas del cultivo de maíz, correspondiente a la campaña 2017 que presentó precipitaciones óptimas y temperaturas apropiadas.

- HHve es 0,18 m<sup>3</sup>/kg.
- HHaz 0,16 m<sup>3</sup>/kg
- Rendimiento del cultivo: 10571 kg/ha.

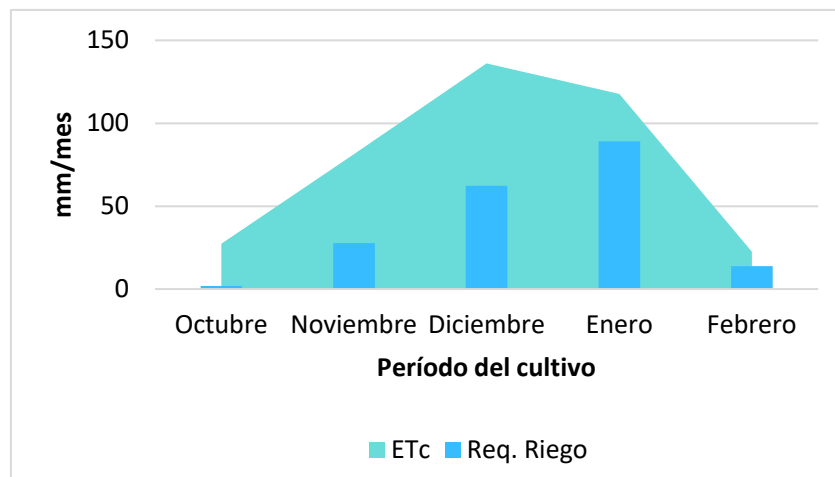
Como puede observarse en la Tabla 3, este es el escenario al que corresponde la evaluación del cultivo en un año en condiciones edafoclimáticas óptimas, ya que, se distingue un valor de Requerimiento de riego (194,7 mm/período total del cultivo), notablemente menor que la precipitación efectiva percibida por el cultivo (250,1 mm/período total del cultivo).

En la condición 1, se ha mencionado que se conocía la situación inicial de humedad del suelo, previo a la siembra y no era la recomendable, entendiéndose que el cultivo tendría una necesidad de agua insatisfecha y se serviría de las reservas de agua azul. En este caso, lógicamente ocurre lo contrario, y se comprueba con la fuente. Rosetti L. en el informe de INTA (2018) plantea que, el contenido hídrico inicial del perfil hasta el metro y medio de profundidad fue de 275,5 mm, lo que representa un 85,2% de la capacidad máxima de retención del suelo (en el escenario 1 era menor al 50%); lo cual es muy favorable para la región ya que no olvidemos que son sistemas de cultivo en secano (es decir, no se realiza riego).

**Tabla 3.** Requerimiento de agua del cultivo maíz, para la campaña 2017 (fecha de siembra: 09/10/2017).

Estación ET		Cultivo					
Rafaela		maíz (2017)					
Est. de lluvia		Fecha de siembra					
		09/10					
Mes	Decada	Etapa	Kc	ETc	ETc	Prec. efec	Req.Riego
			coef	mm/día	mm/dec	mm/dec	mm/dec
Oct	1	Inic	0.30	0.90	1.8	7.4	1.8
Oct	2	Des	0.30	1.01	10.1	41.4	0.0
Oct	3	Des	0.37	1.41	15.5	33.8	0.0
Nov	1	Des	0.49	2.06	20.6	22.5	0.0
Nov	2	Des	0.59	2.77	27.7	15.0	12.8
Nov	3	Des	0.70	3.31	33.1	18.2	14.9
Dic	1	Des	0.81	3.84	38.4	24.6	13.8
Dic	2	Des	0.91	4.43	44.3	27.7	16.6
Dic	3	Med	0.99	4.85	53.4	21.6	31.8
Ene	1	Fin	0.93	4.63	46.3	13.2	33.0
Ene	2	Fin	0.78	3.88	38.8	7.5	31.3
Ene	3	Fin	0.61	2.96	32.6	7.7	24.9
Feb	1	Fin	0.44	2.09	20.9	8.6	12.2
Feb	2	Fin	0.35	1.62	1.6	0.8	1.6
					<b>385.0</b>	<b>250.1</b>	<b>194.7</b>

Al igual que en la condición 1, en la Figura 4 se representa la ETc (mm/mes) y el requerimiento de riego (mm/mes) necesario. En este caso, se demuestra el escenario inverso al anterior. El requerimiento de riego prácticamente para todas las instancias de crecimiento del cultivo, van notoriamente por debajo de la curva de la evapotranspiración; es decir, demuestra que la falta de agua del cultivo que no asimiló a través de las precipitaciones, es mucho menor, debido precisamente a las condiciones climáticas de este escenario.



**Figura 4.** Evapotranspiración del cultivo vs. Requerimiento de agua del cultivo - condición 2.

En la Figura 5 se resumen los valores de huellas hídricas obtenidas para los casos estudiados. A partir de los resultados obtenidos, se puede distinguir que, a mayor disponibilidad de agua (proveniente de las precipitaciones), menor es la huella hídrica del cultivo, y mayores son los rendimientos.

En este sentido y si bien, el caso de estudio presente no evalúa cultivos al cual se aplica riego, surgen similitudes a partir de la comparación con los valores presentados por Alvarez A., et al. (2016). El autor observa que al aplicar riego y aumentar la fertilidad se reduce la huella hídrica del cultivo de maíz. Esto se debe al aumento de los rendimientos producido por la conjunción del agua de riego y el aumento de la fertilidad (o condición natural óptima de esta última).

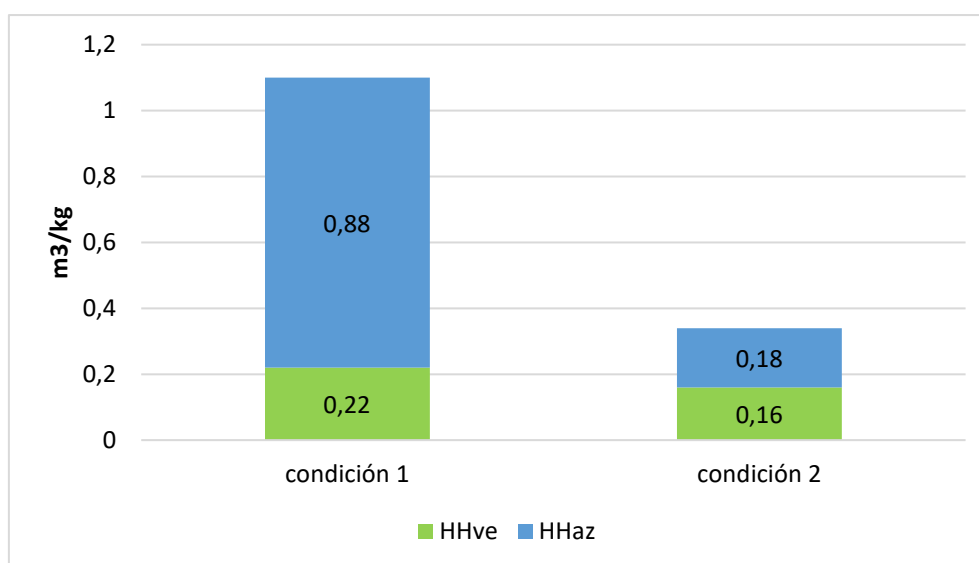


Figura 5. HHve y HHaz en m<sup>3</sup>/kg producido, para el Escenario 1 y 2.

Además, señalan que en condiciones de secano los resultados de huella hídrica (verde más azul) aumentan en la dirección nor-oeste, es decir, a medida que se reducen las precipitaciones. Por lo tanto, si bien en este estudio, no se compara el cultivo en diferentes zonas, sino en un mismo suelo, pero con disponibilidad de agua verde diferente, también ocurre la misma situación; a menor precipitación, aumenta la necesidad de riego del cultivo y, consecuentemente, la HHaz.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se lograron estimar las HHve y HHaz del cultivo maíz para alimentación animal, evidenciando que, al evaluarlo en dos condiciones agrometeorológicas diferentes, las procedencias del consumo de agua del cultivo, son notablemente distintas, resultando en un escenario, un mayor impacto sobre el recurso hídrico que en el otro.
- De la observación de los resultados de HHve y HHaz y la relación con los respectivos rendimientos de ambos cultivos, se pone de manifiesto las consecuencias que pueden generarse producto de un manejo inadecuado de la información disponible previa a la toma de decisión de realizar o no una determinada siembra

- Por lo tanto, desde el punto de vista productivo-económico, esas variaciones en el consumo de agua del cultivo como en el escenario 1, repercutirá negativamente sobre su rendimiento el cual será destinado a alimentación animal. Eso significa finalmente, una reducción en la disponibilidad de materia prima pudiendo inducir a costos adicionales por la compra del alimento faltante.
- Se comprueba y refuerza la idea de la importancia en la gestión de los cultivos teniendo en cuenta diversas cuestiones como, nivel de humedad del suelo previo a la siembra, pronósticos climáticos, cultivo antecesor, características del suelo posterior a la cosecha de dicho cultivo previo y la tasa de extracción de recursos que el presente cultivo generará.

## 5. BIBLIOGRAFIA

Alvarez A., Morábito J. A., Schilardi C. (2016). Huellas hídricas verde y azul del cultivo de maíz (*Zea mays*) en provincias del centro y noreste argentino. *Revista FCA UNCUYO*. 2016. 48(1): 161-177.

Anschau, R.A., Bongiovanni, R., Tuninetti, L. y Manazza, F. (2015) Huella hídrica de la cadena demaní en argentina. *Avances y Estado de Situación en Análisis de Ciclo de Vida y Huellas Ambientales en Argentina*, Actas IV Encuentro Argentino de Ciclo de Vida – III Encuentro Argentino de Huella Hídrica. Primera Edición.

Charlón V., Tieri M. P., Frank F., Engler P. (2016). La huella del agua en la producción primaria de leche en Argentina. INTA – Estación Experimental Agropecuaria Rafaela. Información técnica de producción animal 2016, publicación miscelánea año 4-Nº2

Fontanetto H., Keller O. y Albrecht J. (2009). Fertilización nitrogenada en soja en la región central de santa fe. INTA – Estación Experimental Agropecuaria Rafaela. Información Técnica cultivos de verano. Campaña 2009, publicación miscelánea nº 115

Franke, N.A., Boyacioglu, H. and Hoekstra, A.Y. (2013) Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines, Value of Water Research Report Series No. 65, UNESCOIHE, Delft, the Netherlands.

Hoekstra, A.Y. (2003). Virtual Water. An Introduction. Virtual Water Trade. En: Proceedings of the International Expert Meeting on Virtual Water Trade. Values of Water Research Report Series nº 12. Delft, the Netherlands: UNESCO-IHE. Disponible en: <http://www.waterfootprint.org/?page=files/Publications>.

Hoekstra, A.; Chapagain, A.; Aldaya, M.; Mekonnen, M. (2011). *The Water Footprint Assessment Manual. Setting the Global Standard*. Earthscan, London, Washington, DC

Rosetti L. (2018) Evaluación de híbridos de maíz en fechas de siembra temprana y tardía en Rafaela, Santa Fe. Campaña 2017/2018. INTA. Información técnica de Cultivos de Verano, CAMPAÑA 2018/2019. Publicación Miscelánea año VI N° 2

Villar J. L. y Benzi P. y Sillón M. (2014). Evaluación de cultivares de maíz en siembras tempranas y tardías, CAMPAÑA 2013/2014. INTA – Estación Experimental Agropecuaria Rafaela. Información técnica cultivos de verano. CAMPAÑA 2014 Publicación Miscelánea N° 128.



**Modelos hidrológicos.  
Hidrología y cambio global  
climático.**

**EVALUACIÓN MEDIANTE ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS DE ARROYOS DE “CUENCA DE LA ZONA SUR” DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES**

**Coppo, Gabriela F.; Speltini, Cristina T.; Idarraga, Juana, M.**

Departamento de Ingeniería Química  
Facultad Regional Avellaneda  
Universidad Tecnológica Nacional  
Ramón Franco 5050  
e-mail: gcoppo@fra.utn.edu.ar  
gabriela.coppo@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación de las aguas de cursos superficiales constituye una de las causas principales de amenaza de la calidad ambiental del conurbano bonaerense. La denominada Cuenca de la Zona Sur forma parte del sistema de cuencas sobre la que se asienta la Región Metropolitana de Buenos Aires. Dicha cuenca está conformada por las subunidades de los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Las Conchitas, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, El Gato, Maldonado y el Pescado. Todos ellos se encuentran posicionados espacialmente entre sí en forma paralela, en los tramos inferiores se hallan a cielo abierto en zonas de muy bajas pendientes; y desaguan directamente en el Río de la Plata. La Gestión Integrada del Recurso Hídrico (GIRH) ha sido la base de las reformas del sector hídrico en muchos países y se ha propuesto como un proceso y un enfoque para guiarlos hacia una gestión más sostenible de los recursos. La GIRH considera a la cuenca como la unidad territorial más adecuada para su implementación y recomienda el uso de indicadores para evaluar el progreso y rendimiento de las gestiones realizadas. En razón de ello, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la calidad de agua de los arroyos en estudio por medio del Índice de Calidad de Agua de la National Sanitation Foundation para estimar evolución y ampliar la base de datos generada en sucesivas etapas de investigación que tuvieron inicio en el año 2010. Los resultados obtenidos mostraron que, al igual que en estudios anteriores, los arroyos Sarandí y Santo Domingo mantuvieron sus clasificaciones (mala/muy mala) y (mala). Para el caso de los ocho arroyos incorporados a la investigación, seis obtuvieron clasificaciones de calidad “mala” en la mayoría de los casos y sólo los arroyos Pereyra y El Pescado clasificaron con calidad “media”.*

**Palabras clave:** Agua Superficial, Gestión Integrada del Recurso Hídrico, Índices de Calidad de Agua.

## 1. INTRODUCCIÓN

La disposición del agua en la superficie, los ecosistemas asociados y sus interacciones con el hombre ordenan el territorio, la Región Metropolitana de Buenos Aires (RGBA) se asienta sobre una serie de arroyos que debido al incremento de servicios generado por las demandas continuas del crecimiento poblacional produjeron una serie de transformaciones del paisaje y severos efectos nocivos en la calidad de sus aguas. La mayoría de ellos fueron sometidos a obras de infraestructura siendo encauzados y rectificadas, canalizados a cielo abierto o totalmente entubados.

La denominada Cuenca de la Zona Sur constituye una parte de este territorio de gran fragilidad ambiental estando conformada por los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Las Conchitas, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, el Gato y al sur de la ciudad de La Plata, los arroyos Maldonado y el Pescado.

En consonancia con los principios que nacieron en la Conferencia Internacional del Agua y el Medio Ambiente y aquellos Rectores de la Política Hídrica Argentina que formulan la visión de la Gestión Integrada del Recurso Hídrico (GIRH), el presente trabajo se integra a estudios previamente realizados en el Departamento de Ingeniería Química.

La GIRH se define como un proceso que promueve la gestión y el desarrollo coordinados del agua, el suelo y los otros recursos relacionados, con el fin de maximizar los resultados económicos y el bienestar social de forma equitativa sin comprometer la sostenibilidad de los ecosistemas vitales (Hassing et al., 2009).

La GIRH ha sido la base de las reformas del sector hídrico en muchos países y se ha propuesto como un proceso o un enfoque para guiarlos hacia una gestión más sostenible de los recursos. Los principios que la rigen tuvieron su génesis en la Conferencia Internacional del Agua y el Medio Ambiente, realizada en Dublín, Irlanda, en 1992, en donde se acordaron cuáles serían las normas que debían regir el accionar a favor del agua.

A nivel local los Principios Rectores de la Política Hídrica Argentina establecidos en el año 2003 en el apartado Gestión Integrada del Recurso hídrico sostienen que “La gran diversidad de factores ambientales, sociales y económicos que afectan o son afectados por el manejo del agua avala la importancia de establecer una gestión integrada del recurso hídrico (en contraposición al manejo sectorizado y descoordinado)” .....”Asimismo, la gestión hídrica debe estar fuertemente vinculada a la gestión territorial, la conservación de los suelos y la protección de los ecosistemas naturales.(Consejo Hídrico Federal [CHF], 2003)

En cuanto a la planificación y ejecución de la GIRH desde la dimensión espacial se ha adoptado, con amplio consenso, que debe realizarse a nivel de cuenca. La cuenca hidrográfica es la unidad territorial de análisis para evaluar y administrar la interacción de los distintos factores y sectores, la cuenca en sentido amplio es el drenaje hídrico en donde el agua que cae escurre hacia un mismo punto y desemboca en el mar o un cuerpo de agua interior; su dimensión vertical, se extiende desde la atmósfera hasta las estructuras geohidrológicas subterráneas y en su interior interactúan los seres humanos entre sí y con los factores bióticos de su territorio (Fasciolo et al., 2011).

El monitoreo y la evaluación de la calidad de agua son componentes determinantes de las actividades de la GIRH, ambas actividades presentan una serie de limitaciones que deben ser tenidas en cuenta, principalmente aquellos aspectos de índole de gestión y operativos

(disponibilidad de recursos económicos, infraestructura y equipamiento, recursos humanos idóneos, etc.). Es habitual que el proceso de monitoreo de una fuente conlleve a la generación de un gran número de datos que requieran tratamiento e interpretación compleja en el desarrollo de la valoración de la calidad, dando muchas veces como resultado información redundante con gastos que no justifican la información obtenida.

Para sortear estas dificultades, una de las recomendaciones de la GIRH es la utilización de indicadores integrales de seguimiento. Los indicadores apropiados son una herramienta efectiva para medir progreso y rendimiento de la GIRH como así también permiten detectar cambios, realizar comparaciones y ayudan a simplificar la información.

Un indicador ambiental es un parámetro, o valor derivado de parámetros, que proporciona información para describir el estado de un fenómeno, ambiente o área, con un significado que va más allá del directamente asociado con el valor del parámetro en sí mismo (Organization for Economic Cooperation and Development [OECD], 2003). Mediante una agregación de variables o indicadores, que pueden tener diferentes unidades de medida, se pueden obtener los índices adimensionales.

En nuestro caso, se ha decidido emplear indicadores que describan el estado físico-químico y bacteriológico de calidad de las aguas que se estén investigando.

Desde el año 2010, el grupo de investigación de Ingeniería Química de la UTN-FRA viene realizando estudios con la visión de la GIRH sobre el área comprendida por los tramos a cielo abierto de los arroyos Sarandí y Santo Domingo.

A efectos de lograr una mayor eficiencia en el proceso y eficacia en el aporte de soluciones de los conflictos ambientales los trabajos fueron realizados en diferentes etapas: la primera abarcó el período 2010-2015 y se abocó al estudio de calidad de agua del tramo a cielo abierto del arroyo Sarandí y en la segunda se incorporó al monitoreo de calidad de agua el arroyo Santo Domingo.

Debido a que son varios los gobiernos e instituciones ambientales que acuden a evaluar la calidad de cursos de agua por medio de indicadores, existen iniciativas que tienden a la armonización de Índices de Calidad de Agua (ICA), es por ello que uno de los objetivos de las fases anteriores fue trabajar con diferentes ICA como un abordaje hacia la armonización a nivel regional.

La Figura 1 muestra el esquema piramidal en donde se pueden observar los diferentes niveles en que se presentan los datos y su correspondiente usuario, encontrándose en la cima los índices que aportan la información de forma más simple y efectiva a aquellos usuarios que la requieran.



**Figura 1.** Nivel creciente de agregado información. Fuente: Fasciolo et al., 2011.

Para el caso de análisis de agua, en la actualidad, los ICA son ampliamente utilizados, estos se consideran como la expresión simple de una combinación de parámetros para estimar la calidad del agua. Los ICA son una herramienta muy útil dada su capacidad de sintetizar información variada y compleja. Sin embargo, deben ser tomados con precaución y ser analizados en forma crítica.

Si la selección y aplicación del ICA es adecuada, el valor alcanzado puede ser representativo, indicando el nivel de contaminación y permitiendo la comparación con otros sectores para enmarcar rangos y detectar tendencias.

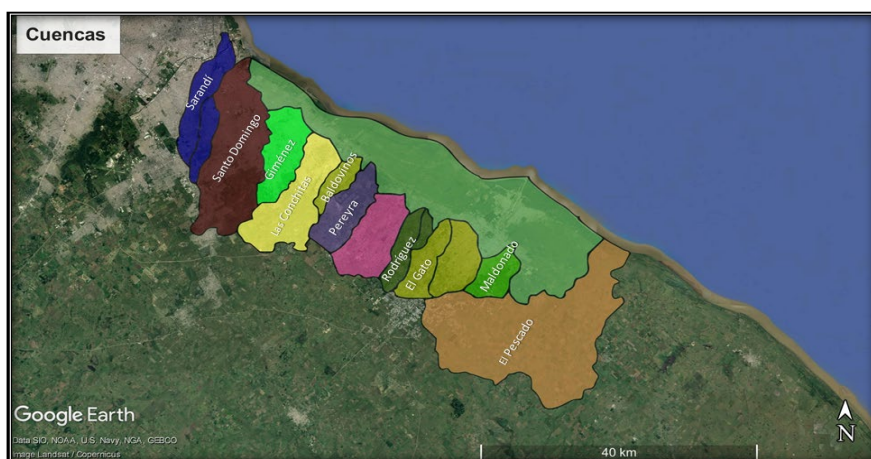
Su estructura de cálculo se basa en la normalización de los parámetros que los conforman de acuerdo con sus concentraciones, para su posterior ponderación en función de su importancia en la percepción general de la calidad agua.

En función de lo expuesto, el objetivo del presente trabajo es estimar la calidad de las aguas de cada una de las subcuencas seleccionadas en la traza de la autopista Buenos Aires La Plata mediante ICA a fin de comparar resultados y establecer una línea de base para la GIRH.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Descripción del área en estudio

La región abarca la denominada Cuenca de la Zona Sur del conurbano bonaerense en la que se hallan las subunidades de estudio, posicionadas entre sí en forma subparalela, conformadas por los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Las Conchitas, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, el Gato y al sur de la ciudad de La Plata, los arroyos Maldonado y el Pescado (Figura 2).



**Figura 2.** Cuenca de la zona sur del conurbano bonaerense y subunidades de estudio

Fuente: Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires modificada por autores.

Todos ellos se encuentran entubados en sus tramos superiores y medios mientras que en los inferiores, en la zona de la Planicie aluvial y estuárica del río de la Plata, se los puede encontrar a cielo abierto.

El conjunto de los arroyos comparte serias problemáticas ambientales, la mayor parte de sus cauces han sido canalizados y funcionan como colectores pluviales que se hallan sometidos a factores de presión de origen antrópico tales como vertidos clandestinos de procedencia cloacal y/o industrial

En sus tramos a cielo abierto presentan un alto grado de contaminación que se manifiesta en la degradación de los paisajes como en la emanación de fuertes olores.

Sus caudales son alimentados también por la descarga de agua provenientes de los acuíferos freáticos y los aportes de los diversos efluentes de la zona industrial, por donde atraviesa el cauce de los arroyos. Durante el estiaje sus aguas presentan la mayor concentración de contaminantes en suspensión y en solución.

Al internarse en la terraza baja pierden pendiente, de ello resulta un drenaje pobre que sumado a la lenta infiltración de la llanura costera (terrazza baja) favorece escenarios de anegamiento.

Los arroyos estudiados están sujetos tanto al régimen pluvial de su cuenca como a los efectos del río de la Plata que se traduce en el flujo y reflujo de las aguas de marea y también a los eventos de crecientes por efecto de los vientos del SE o "sudestada".

Como parte del paisaje de la zona se identifica la selva marginal, una formación vegetal de alta complejidad cuya vegetación, conformada por numerosas especies, se distribuye en varios estratos vegetales.

Los rasgos más relevantes de las áreas conformadas por las subunidades están dados por:

En la zona comprendida entre los arroyos Sarandí y Santo Domingo se identifica una zona de quintas de aproximadamente 400 ha, en las cuales se realiza cultivo fruti-hortícola y resulta ser el ámbito en el cuál todavía se sigue produciendo el vino de la costa. En la margen sur del arroyo Santo Domingo se encuentra asentado el Centro de Disposición Final Villa Domínico, que operó entre los años 1978 - 2004 con una superficie total de 747 ha, habiéndose rellenado 520 ha, mientras que 227 ha del humedal ribereño han sido conservadas.

La cuenca del Arroyo Pereyra, atraviesa el Parque Pereyra Iraola, declarado en el año 2007 por el Programa MabUNESCO, Reserva de la Biosfera.

Las cuencas de los arroyos Pereyra, Rodríguez, El Gato, Maldonado y El Pescado, forman parte de la vertiente que desaguan también en la Planicie Costera con formación de bañados debido a que entre los 5 m snm y la costa del Río de la Plata se tiene pendiente mínima por debajo de 0,03 % aproximadamente.

En la región se despliegan áreas de humedales, como es el caso de los Montes Ribereños ubicados en el Delta del Río Santiago (Berisso–Ensenada), con sus arroyos; la Selva Marginal Punta Lara, ubicada entre Ensenada y Berazategui; la Laguna Los Patos (Punta Lara); los bañados (Berisso-Ensenada); el Parque Ecológico Municipal de La Plata; sectores del Arroyo el Pescado (La Plata–Berisso); el frente costero Punta Lara–Berisso.

El sistema hídrico del bañado Maldonado está aislado de la costa por el albardón sobre el que se asienta el municipio de Berisso. Desde ese punto salen las aguas del bañado en épocas de crecidas de su caudal o posibilita la entrada de agua del río de La Plata cuando sube su marea. En esta zona se halla el monte costero, reconocida como zona de quintas, en donde se asientan pocos habitantes que realizan actividades de producción de madera, vid americana, caña, mimbre, miel, frutas y algunas hortalizas.

## 2.2. Metodología

El diseño y metodología de muestreo se realizaron adoptando criterios idénticos a los de las investigaciones previas: las muestras se tomaron sólo en los tramos a cielo abierto, todas las campañas de muestreo se realizaron en condiciones de bajante del río de la Plata y la toma de muestra se realizó a 0,2 m de profundidad.

Se realizaron tres campañas de muestreos de frecuencia trimestral (marzo, julio y octubre) durante el año 2018 con el objetivo de lograr una dispersión estacional.

Dado que previo a su desembocadura al río de la Plata, todos los arroyos se disponen espacialmente en forma subparalela los sitios de muestreo fueron seleccionados contemplando una traza equidistante respecto a dicha desembocadura.

**Tabla 1.** Codificación de los Sitios de Muestreo

Arroyo	Código	Posición	
Sarandí 2	S	-34,6744	-58,3332
Santo Domingo 2	SD	-34,6815	-58,3155
Giménez 2	G	-34,7316	-58,2175
Las Conchitas 2	LC	-34,7718	-58,1662
Baldovinos 2	B	-34,8024	-58,1251
Pereyra	PE	-34,8202	-58,1032
Rodriguez 1	R1	-34,8164	-57,9742
Rodriguez 2	R2	-34,866	-58,0256
El Gato 1	EG1	-34,8418	-57,9352
El Gato 2	EG2	-34,8732	-57,9764
Maldonado 1	MA1	-34,8711	-57,8258
Maldonado 2	MA2	-34,8909	-57,8717
El Pescado	EP	-34,9275	-57,7591



**Figura 3.** Ubicación de puntos de muestreo sobre imagen satelital Sentinel 2 (Earth Observing System, 2019)

En la Figura 3 se puede observar la ubicación los sitios de muestreo, aquellos a los que se le asignó el número 2 fueron aquellos en donde la Autopista Buenos Aires- La Plata intercepta a los arroyos mientras a los que se le asignó el número 1 corresponden a las desembocaduras de los arroyos en el estuario del río de La Plata.

Las determinaciones analíticas sobre las muestras de agua fueron efectuadas “in situ” y en el laboratorio de Ensayos Especiales (LEE) de la Universidad Tecnológica Nacional de la Facultad Regional Avellaneda (UTN-FRA), Departamento de Ingeniería Química, según Métodos Estandarizados (APHA et al., 2005).

El modelo seleccionado para el cálculo del ICA fue el National Sanitation Foundation-NSF modificado por Brown (Brown y McClelland, 1970).

El criterio de selección del ICA-NSF se sustenta en los trabajos previos realizados cuyos objetivos principales fueron aplicar y comparar diferentes ICA utilizados a nivel nacional e internacional con el fin de realizar una propuesta hacia la armonización de ICA a nivel regional (Coppo et al.). Para el caso que nos ocupa el modelo escogido resulta recomendable por no requerir normativa de referencia, es muy útil para realizar comparaciones, es ampliamente usado a nivel local y aporta al diagnóstico preliminar de aquellos arroyos que fueron incorporados dando lugar a la generación de una línea de base.

Consiste básicamente en la asignación de factores de ponderación a parámetros físicos, químicos y biológicos. Para su cálculo se aplica el producto ponderado:

$$ICA = \sum S_i W_i \quad (1)$$

Donde:

$S_i$  = calidad del  $i$ -ésimo parámetro de calidad de agua, es un número entre 0 y 100, obtenido de la respectiva curva media de variación de la calidad, en función de la concentración o medida.

$W_i$  = peso correspondiente al  $i$ -ésimo parámetro, un número entre 0 y 1, en función de su importancia para su conformación global de calidad.

Para la obtención del índice se llevaron a cabo tres estudios utilizando la técnica de investigación Delphi, utilizada comúnmente en paneles de expertos.

En el primero, se presentaron 35 variables a incluir en el índice; que fueron analizadas por los expertos y clasificadas en tres categorías de acuerdo a si el parámetro debía ser: “no incluido”,



“indeciso” o “incluido”. Las variables seleccionadas a incluir debían ser calificadas entre 1 y 5 de acuerdo a su impacto sobre la calidad del agua, siendo uno la calificación para aquel que tuviese mayor impacto.

En un segundo estudio, se presentó la evaluación comparativa de las respuestas dadas por todos los expertos. Como resultados se identificaron 9 parámetros para establecer la calidad de agua de un curso: Oxígeno Disuelto, DBO<sub>5</sub>, Coliformes Fecales, pH, Nitratos, Fosfatos, desviación de la Temperatura, Turbidez y Sólidos Totales.

Para cada uno de los nueve parámetros se elaboraron gráficos que representaban la variación de la calidad del agua con un rango de valores para cada parámetro escogido. Los niveles de calidad de agua tuvieron un rango de 0 a 100 siendo organizados en una gráfica en el eje de ordenadas mientras que los niveles de las variables en el de abscisas. Estas curvas son conocidas como “Relaciones Funcionales” o “Curvas de Función.

Los valores parciales obtenidos se ponderan mediante la asignación de los pesos relativos o peso de importancia del parámetro ( $W_i$ ) correspondientes a los factores de contaminación en aguas (Tabla 2).

**Tabla 2.** Factor de ponderación de los parámetros

Parámetro	Unidad	$W_i$
pH	Unidades	0,11
DBO <sub>5</sub>	mg/l	0,11
TDS	mg/l	0,07
Oxígeno Disuelto	% Saturación	0,17
Fosfatos	mg/l	0,10
Nitratos	mg/l	0,10
Turbidez	NTU	0,08
Diferencia de Temperatura	°C	0,10
Coliformes Fecales	UFC/100 ml	0,16

Mediante el valor obtenido en el cálculo del ICA, se puede clasificar la calidad del agua a partir de las categorías presentes en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Escala de valoración de la calidad del agua

ICA NSF	Calidad
91-100	Excelente
71- 90	Buena
51-70	Media
26-50	Mala
0-25	Muy Mala

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cálculo de los ICA se realizó mediante una calculadora virtual (Water Research Center, 2014), cuyo aporte principal radica en disminuir aquellos errores de observación que provienen de las curvas de función.

La Figura 4 muestra la distribución espacial y temporal de los resultados, en donde el sector base, medio y alto del gráfico de barras corresponde a la 1°, 2° y 3° campaña respectivamente. Los colores permiten visualizar la categoría de clasificación de cada sitio.

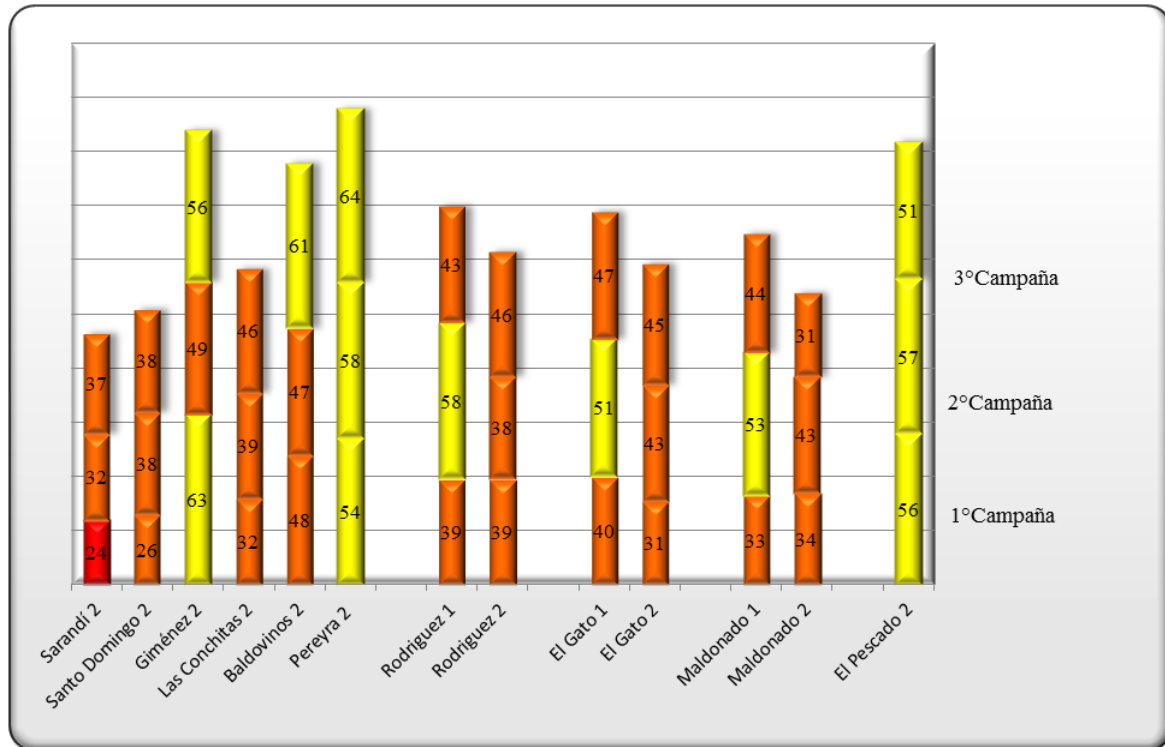


Figura 4. ICA -Distribución espacial y temporal

La Tabla 4 muestra la valoración de la calidad de las aguas de cada arroyo de manera más simple y efectiva para transmitir la información a autoridades competentes y al público en general.

Tabla 4. Valoración de la Calidad del Agua según valores de ICA

Parámetro	1° Campaña	2° Campaña	3° Campaña
Sarandí 2	Muy Mala	Mala	Mala
Santo Domingo 2	Mala	Mala	Mala
Giménez 2	Media	Mala	Media
Las Conchitas 2	Mala	Mala	Mala
Baldovinos 2	Mala	Mala	Media
Pereyra 2	Media	Media	Media
Rodríguez 1	Mala	Media	Mala
Rodríguez 2	Mala	Mala	Mala
El Gato 1	Mala	Media	Mala
El Gato 2	Mala	Mala	Mala
Maldonado 1	Mala	Media	Mala
Maldonado 2	Mala	Mala	Mala
El Pescado 2	Media	Media	Media

#### 4. CONCLUSIONES

- De modo general, la calidad de agua de los arroyos del área de estudio revela una clasificación “Mala”, siendo más críticas aquellas áreas de mayor concentración urbana.
- El análisis temporal revela que en época invernal se obtuvieron valores más altos de ICA que en época estival.
- De las comparaciones entre los ICA de los arroyos se infiere que Sarandí, Santo Domingo, Las Conchitas, Baldovinos, Rodríguez, El Gato y Maldonado se hallan en condiciones análogas de deterioro ambiental, clasificando todos ellos como “Mala”.
- Los arroyos Sarandí y Santo Domingo, alcanzaron los valores más bajos, coincidiendo su calidad con los registros de monitoreos anteriores.
- En contraposición a los dos anteriores, los arroyos Pereyra, El Pescado y en menor medida Giménez son los que arrojaron los valores más altos de calidad, la que se definió como calidad “Media” en todas las campañas de muestreo.
- Del análisis espacial de los arroyos Rodríguez, El Gato y Maldonado se hallaron coincidencia en los tres puntos (1) es decir, a la altura de la desembocadura en el río de la Plata, los valores fueron superiores que en los puntos (2). Se infiere que la calidad de sus aguas mejora en el sentido hacia aguas abajo, desde áreas de mayor densidad de población hacia aquellas que se hallan menos urbanizadas.
- Los registros de los diferentes monitoreos, así como los resultados surgidos de los Índices de Calidad de Aguas muestran la situación crítica en la que se encuentran los arroyos y determinan la necesidad implementar una Gestión Integrada del Recurso Hídrico y la preservación de entornos únicos en la zona como son los relictos de selva marginal, quintas costeras y humedales.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

APHA, AWWA, WEF. (2005). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (21th Edition). Washington, D.C: APHA.

Brown, R., McClelland, N., (1970). “A Water Quality Index: do we dare?” Water & Sewage Works 117: 339-343.

Consejo Hídrico Federal (2003). Principios Rectores de Política Hídrica de la República Argentina Fundamentos del Acuerdo Federal Del Agua

[https://www.hidraulica.gob.ar/legales/principios\\_rectores\\_de\\_politica\\_hidrica.pdf](https://www.hidraulica.gob.ar/legales/principios_rectores_de_politica_hidrica.pdf)

Coppo, G., Speltini, C., Martínez, N., Miño, R., Machalec J. (2015). Un abordaje hacia la armonización de Índices de Calidad de Agua. Enfoques Interdisciplinarios para la Sustentabilidad del Ambiente. II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, y II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. Argentina y Ambiente. pp 30-35 ISBN 978-987-46096-1-8. Buenos Aires: SACyTA

Earth Observing System (2019). <https://eos.com/landviewer>

Hassing, J., Ipsen, N., Clausen, T. L., & Jorgensen, P. (2009). Integrated Water Resources Management in Action the United Nations World Water Assessment Programme. Paris. UNESCO.

Fasciolo, G., Puebla, P., Mendoza, V., Cifuentes, O. (2011). Construcción de Indicadores de Gestión de Cuencas: marco teórico, ejemplos y casos. Documento Síntesis del Taller Indicadores de Gestión de Cuencas organizado por la Red ArgCap-Net.

<http://www.argcapnet.org.ar/uploads/institucional/materiales/5a303cb66305e.pdf>

Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires.

[http://www.mosp.gba.gov.ar/sig\\_hidraulica/ms/publico/](http://www.mosp.gba.gov.ar/sig_hidraulica/ms/publico/)

OECD - Organization for Economic Cooperation and Development (2003). Environmental Indicators-Development, Measurement and Use. <https://www.oecd.org/env/indicators-modelling-outlooks/24993546.pdf>

Water Reserch Center (2014). WQI Calculator

<https://www.water-research.net/index.php/water-treatment/water-monitoring/monitoring-the-quality-of-surfacewaters>

**SIMULACIÓN DEL FLUJO DE AGUA SUBTERRANEAS DEL ACUÍFERO PAMPEANO EN LA CIUDAD DE RAFAELA, SANTA FE (ARGENTINA)**

**Nittmann Juan J., Boidi Marco A., Thailinger Orlando**

Universidad Tecnológica Nacional  
Facultad Regional Rafaela  
Acuña 49, S2300 Rafaela

juannittmann@hotmail.com, marco.boidi@geotecniaycimientos.com.ar, ing.thailinger@hotmail.com

**Resumen.** *La Problemática hídrica en zonas urbanas es uno de los principales desafíos actuales que merece un estudio profundo para evitar desastres naturales futuros. El enfoque de análisis y solución del problema se debe abordar desde el estudio de sistemas, en donde el ciclo hidrológico y particularmente los procesos de infiltración, recarga y flujo del subsistema subterráneo adquieren mayor relevancia. En el entorno urbano el ascenso del nivel freático provoca el colapso del suelo, daños en infraestructura vial y la imposibilidad de evacuar los líquidos cloacales con la consecuente transmisión de enfermedades. El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento hidrodinámico del acuífero Pampeano y cuantificar los procesos que intervienen en el mismo para prevenir impactos ambientales negativos que afectan de manera directa e indirecta a la sociedad. El área de estudio comprende la ciudad de Rafaela la cual está ubicada geográficamente en el centro oeste de la provincia de Santa Fe. Los registros de precipitación anual muestran una tendencia de crecimiento por lo que entender la relación de la precipitación con la recarga del acuífero freático (fm. Pampeano) son de principal interés para analizar el funcionamiento hidráulico y luego establecer medidas de acción. La metodología utilizada para el desarrollo del trabajo comprende dos etapas. La primera consiste en la elaboración de un modelo conceptual hidrogeológico del funcionamiento hidráulico del acuífero Pampeano y la segunda etapa comprende la validación del modelo conceptual mediante la utilización de herramientas de simulación numérica (código MODFLOW). El modelo primero es calibrado en estado estacionario y sometido a un análisis de sensibilidad de los parámetros contrastando diferentes escenarios reales e hipotéticos logrando de esta manera el mejor ajuste del modelo numérico para su futura operación en régimen transiente. Para cada caso planteado se analiza el balance de masas detallando las entradas y salidas del modelo.*

**Palabras clave:** Simulación Numérica, Agua Subterránea, Acuífero Pampeano, Hidrogeología, MODFLOW.

## 1. INTRODUCCIÓN

La gestión del recurso hídrico en gran parte del territorio de la Republica Argentina es un problema estructural y se debe abordar de manera integral teniendo en cuenta que un condicionante de esta problemática está dado por las características de las fuentes, tanto superficiales como subterráneas (Auge, 2004). En la Provincia de Santa Fe, a excepción de las localidades que se abastecen del Río Paraná, el resto de las localidades (96 %) lo hacen por medio de aguas subterráneas lo que genera una modificación local del medio hidrogeológico que no sigue la dinámica regional (Kruse y Zimmermann, 2002; Mendez Zacarias y Zimmermann, 2013).

Gran parte del territorio de la Provincia se desarrolla en un ambiente geomorfológico típico de llanura donde existe un escaso relieve lo cual condiciona la casi inexistencia de una red de drenaje definida y organizada en donde la amplitud y frecuencia de los cambios climáticos ocurridos están manifiestas en el registro sedimentario desarrollado durante el período Cuaternario (Krohling y Brunetto, 2013). La ciudad de Rafaela se encuentra ubicada dentro de la cuenca del arroyo Cululú, la mayor de las subcuencas que componen la cuenca fluvial del Salado. Su morfología está controlada por lineamientos tectónicos y con un área plana de pendiente general muy suave hacia el este con principal desarrollo de una red de afluentes sobre la margen derecha con cañadas subparalelas que hacia el este se integran a la red fluvial (Iriondo, 2012; Krohling y Brunetto, 2013).

Geológicamente, la disposición estratigráfica, ordenada en el sentido de las edades crecientes muestra en la culminación de la columna a los sedimentos pampeanos (acuífero Pampeano), depósitos cuaternarios (Pleistoceno) de origen eólico y fluvial constituidos por loess y limo loessoides con  $\text{CaCO}_3$  concrecional que en su sección superior, de 53 m de espesor, contiene a la capa freática, mientras que la base es un estrato limo arcilloso de 7 m de potencia que se comporta como acuitardo, y es límite con la formación Puelche (acuífero Puelche), de origen fluvial, formada por arenas amarillentas cuarzosas de grano fino a mediano correspondientes al período transicional Neogeno-Cuaternario (Pleistoceno Inferior-Plioceno) (Boidi, 2003; Auge, 2004). El paquete sedimentario conformado por el acuífero Pampeano y Puelche se denomina hidrogeológicamente como sección epiparaniana y es el portador de aprovisionamiento de agua subterránea en todo el territorio provincial (Fili y Tuchneider, 1977).

El estudio del comportamiento hidrogeológico en áreas urbanas es complejo debido a las alteraciones que genera, en el ciclo hidrológico, la impermeabilización de la superficie, la explotación de acuíferos para consumo de la población o de la industria, así como las variaciones en la recarga debido a pérdida de la red de suministros, de drenaje pluvial y/o cloacal (Lerner, 2002). En la ciudad de Rafaela la variable externa es el agua importada de red proveniente de una captación del acuífero Puelche en la ciudad de Esperanza. En sectores con red de agua potable y cloacas, el agua importada que se infiltra y recarga al acuífero Pampeano es aproximadamente el 20 % de agua suministrada. La situación es más crítica en sectores sin red de cloacas en donde gran parte del agua suministrada percola a la capa freática (Boidi, 2003).

En hidrogeología urbana es necesario conocer como se comporta el flujo de agua subterránea, la recarga y el transporte de masa, teniendo en cuenta las singularidades antes

mencionadas, y analizar los impactos de distintos escenarios climáticos (ciclos húmedos y secos) que afectan de manera directa e indirecta a la población (Custodio, 2004; Lerner 2002). El ascenso del nivel freático provoca en el entorno urbano impactos negativos tales como colapso de suelo, asentamiento y daño en edificaciones, daños a infraestructura vial, imposibilidad de evacuar líquidos cloacales a pozos negros y el peligro de transmisión de enfermedades por la presencia del nivel freático elevado contaminado con líquidos cloacales (Boidi, 2003; Custodio, 2004).

Para abordar correctamente un estudio hidrogeológico en áreas urbanas y periurbanas es necesario realizar una conceptualización del medio que logre explicar el comportamiento hidráulico del sistema y luego verificar las hipótesis de funcionamiento mediante el desarrollo e implementación de un modelo matemático que permita contrastar diferentes escenarios reales e hipotéticos (Vásquez-Suñé et al., 1999).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Área de estudio

El área de desarrollo del trabajo (Figura 1) comprende todo el ejido urbano y zonas aledañas de la ciudad de Rafaela, ubicada geográficamente en el Departamento Castellanos en el centro oeste de la provincia de Santa Fe. El clima en la zona es templado pampeano con estaciones poco definidas y tiene una gran repercusión en la hidrología de la zona de estudio en donde la precipitación anual media es del orden de los 1000 mm y la temperatura media anual oscila en los 22 °C (Sapino et al., 2017).

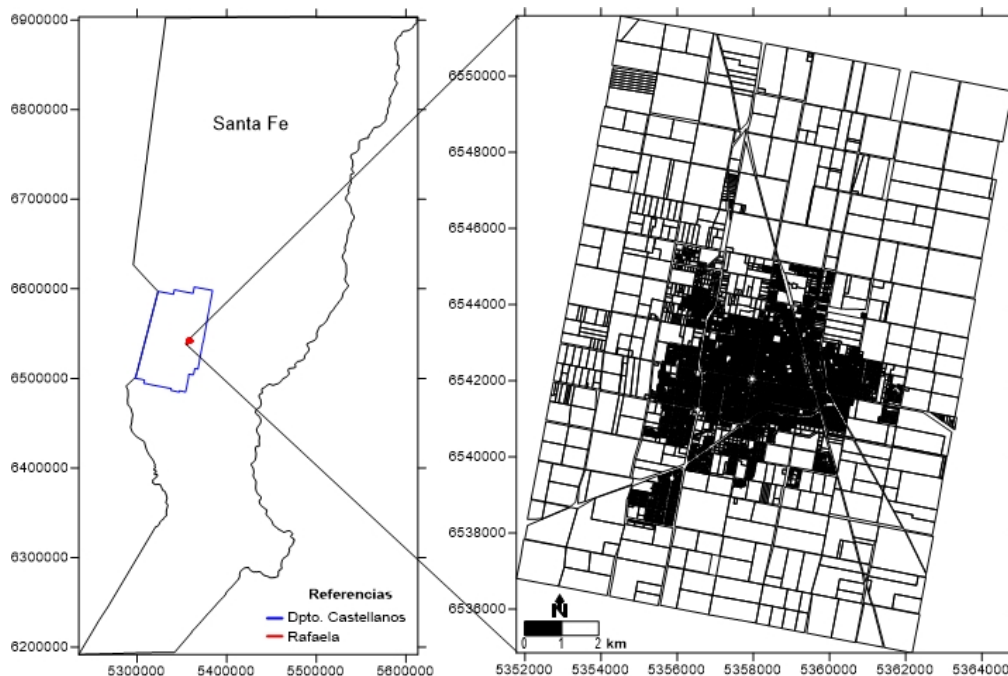


Figura 1. Ubicación geográfica del área de estudio.

De acuerdo a Iriondo (1987) la zona urbana se extiende por la región Chaco – Pampeana dentro de una zona geomorfológica denominada Fajas de Cañadas Paralelas sobre una

planicie de colmatación con materiales loessicos, lacustres y fluviales cuaternarios. Estas cañadas en periodos lluviosos se interconectan drenando parte de los excedentes hídricos, otra parte permanece en las mismas durante prolongados periodos de tiempo proporcionando una recarga local al acuífero freático (Krolhing y Brunetto, 2013). El terreno central de la ciudad es más alto que los alrededores, la pendiente del mismo disminuye hacia el norte y hacia el sur, aunque cabe destacar que el patrón hipsométrico regional tiene una tendencia de gradientes decrecientes hacia el este producto de la geología estructural (neotectónica) en la que está ubicada el área de estudio. La litología está compuesta superficialmente por loess, limos y limos arcillosos pertenecientes a la formación Pampeana hasta una profundidad que varía entre los 45 a 60 m., según el relieve de la zona. Por debajo de esta se encuentra una delgada capa de arcillas muy plásticas que confinan el espesor de las arenas amarillentas cuarzosas de grano fino a medio correspondientes a la formación Puelches. El acuífero Pampeano posee loess, que actúa como receptor, conductor y almacenador del agua meteórica, y limo loessoides, impermeable, que permite sobre él la formación de cañadas y lagunas. Se le asigna al loess una porosidad del orden del 40 % y una conductividad hidráulica variable entre 0.1 y 1.0 m/d (Boidi, 2003; Auge, 2004).

## **2.2. Metodología**

Este trabajo comprendió dos actividades principales, elaboración del modelo conceptual del funcionamiento hidráulico y simulación numérica del flujo de agua subterránea del acuífero Pampeano. A continuación se detalla la metodología seguida en cada una.

**1-Elaboración del modelo conceptual:** se siguió una metodología clásica adaptada de Bredehoft (2005) y Betancur et al. (2012), que comprende:

- a) Recopilación y análisis de información bibliográfica. Recopilación de información meteorológica, piezométrica, hidrométrica, hidroquímica y geológica.
- b) Muestreo de pozos y cuerpos de agua superficial. Se realizaron campañas de reconocimiento y muestreo de pozos del acuífero Pampeano y Puelches. En cada lugar de muestreo se midieron algunos o todos los parámetros siguientes: nivel estático, altura hidrométrica, pH, conductividad, temperatura del agua y del aire. Se extrajeron muestras de agua para la determinación de iones mayoritarios. Las salidas de campo fueron realizadas en colaboración con becarios e investigadores afectados al proyecto. Se evaluaron lugares adecuados para la instalación de freatómetros/piezómetros para establecer una red homogénea de medición de niveles.
- c) Sistematización, procesamiento y análisis de la información. Se elaboró una base de datos geoespacial vinculada con información hidrométrica, meteorológica, topográfica, geológica, piezométrica/piezométrica e hidroquímica con el objeto de generar mapas específicos, como así también la estimación de la recarga.
- e) Integración de la información. Mediante la integración de la información sistematizada se generó el modelo conceptual de funcionamiento hidráulico del acuífero Pampeano en el área de estudio formulando distintas hipótesis de funcionamiento.

**2-Simulación del flujo de agua subterránea:** a modo de referencia se siguió para la elaboración de ciertas tareas el marco metodológico general propuesto por Zheng y Bennett (1995). En primer lugar sobre la base del modelo conceptual hidrogeológico se simuló numéricamente el



flujo subterráneo mediante el código MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988). MODFLOW resuelve la ecuación de flujo subterráneo (Ecuación 1) mediante el método de Diferencias Finitas, con el soporte de la interfaz visual VISUAL MODFLOW (Waterlo Hydrogeologic Inc). Esta interfaz permite facilitar al usuario integrar todos los elementos del modelo conceptual necesarios para una buena interpretación, permitiendo la organización de la información en elementos del territorio simulado como el contraste entre diversas hipótesis de trabajo. El programa permite importar archivos en formato Shapefile para la definición y construcción de las diferentes componentes de la estructura del modelo (dominio de modelación, zonificación de la recarga, conductividad hidráulica, explotación, recursos superficiales y condiciones de borde representados en el modelo). Luego se realizará un análisis completo de los resultados de las simulaciones comparando los distintos balances de masa.

$$\begin{cases} \nabla \bullet (T \nabla h) + w = S \frac{\partial h}{\partial t} & \text{en } \Omega & t > 0 \\ (T \nabla h) \bullet n = \alpha(H - h) + Q & \text{en } \Gamma & t > 0 \\ h(x, y, z, 0) = h_0 & \text{en } \Omega & \end{cases} \quad (1)$$

Donde:

$h$  = nivel (L)

$T$  = tensor de transmisividad ( $L^2/T$ )

$S$  = coeficiente de almacenamiento (-)

$w$  = termino fuente o sumidero ( $L/T$ )

$H$  = nivel externo (L)

$Q$  = caudal prefijado ( $L^3/T$ )

$\alpha$  = coeficiente de contorno ( $\alpha = 0$  para caudal fijo (Neumann),  $\alpha = \infty$  para nivel fijo (Dirichlet),  $\alpha \neq 0$  condición mixta (Cauchy-Robin))

$\Omega$  = dominio del problema

$\Gamma$  = contorno de  $\Omega$

$n$  = vector unitario normal a  $\Gamma$

$h_0$  = nivel inicial para un tiempo  $t$  ( $t=0$ ) en el punto  $x, y, z$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Modelo conceptual hidrogeológico

El área a modelar comprende un sistema hidrológico de llanura lo cual se corresponde con geofomas que favorecen la infiltración mediante el predominio de movimientos verticales de agua (recarga /descarga) con un flujo de agua subterránea horizontal menos significativo que circula por una formación geológica del cuaternario denominada acuífero Pampeano en sentido oeste-este de un espesor variable entre los 30 m y 50 m. Los gradientes hidráulicos son menores en el sector oeste donde el sistema actúa como un área de recarga y se incrementan hacia el este donde se evidencia una zona de descarga local y posible descarga regional. De acuerdo a los resultados del balance hídrico (periodo 1973-2019) la recarga se

encuentra en el orden de los 100 mm/año. Las principales extracciones se dan por dos zonas de bombeo que rondan en el orden de los 80 m<sup>3</sup>/h y 40 m<sup>3</sup>/h. En la Figura 2 se puede observar la superficie freática medida de acuerdo a los valores obtenidos de una red freaticométrica conformada por 79 puntos de control distribuidos uniformemente en la ciudad de Rafaela.

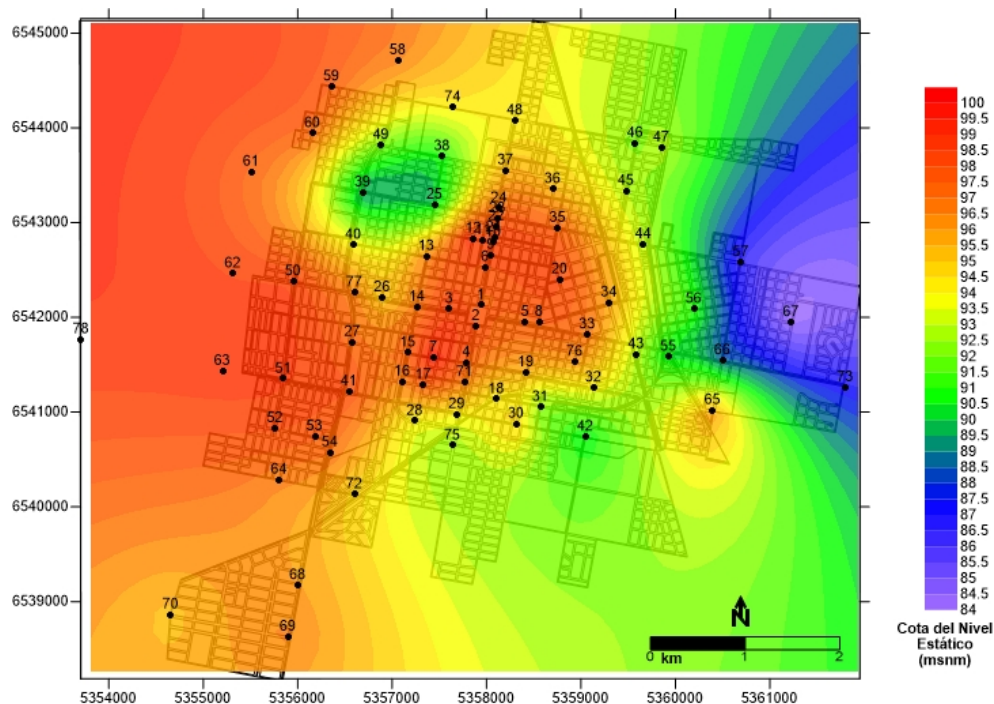


Figura 2. Superficie freaticométrica observada de la Ciudad de Rafaela.

### 3.2. Modelo numérico de flujo de agua subterránea

Para construir el modelo numérico hidrogeológico urbano se definieron los elementos que influyen en la hidrodinámica del sector utilizando una permeabilidad de homogénea de 5 m/d y una recarga de 100 mm/año. Para definir las condiciones de borde se tomaron las líneas potenciométricas del límite oeste y este estableciendo los valores 99 m y 84 m respectivamente. Los límites norte y sur quedan delimitados por las líneas de corriente quedando como condición de flujo nulo. Finalmente, el sector a modelar es una zona de 57.49 km<sup>2</sup> (8.26 km x 6.96 km). El sector se discretiza en una malla con celdas de 60 m x 80 m. En la Figura 3 se puede observar el mapa potenciométrico calculado de acuerdo a los parámetros geohidráulicos mencionados.

En cuanto a la calibración del modelo se puede mencionar que, acuerdo a la estructura del modelo dependerá de dos parámetros la recarga y la conductividad hidráulica. El ajuste del modelo se obtuvo al aumentar los valores de permeabilidad para que las equipotenciales reproduzcan con el mínimo error la realidad medida. En la Figura 4 se puede observar el mapa de residuos en donde las mediciones se encuentran por debajo de 1.924 m de error medio absoluto.

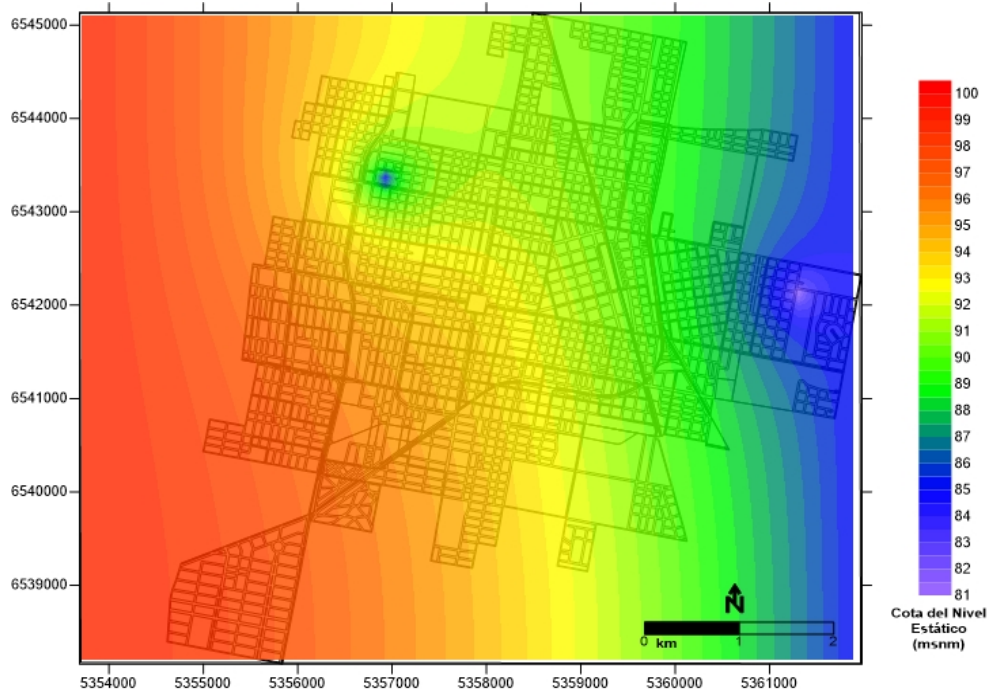


Figura 3. Superficie freática calculada de la ciudad de Rafaela

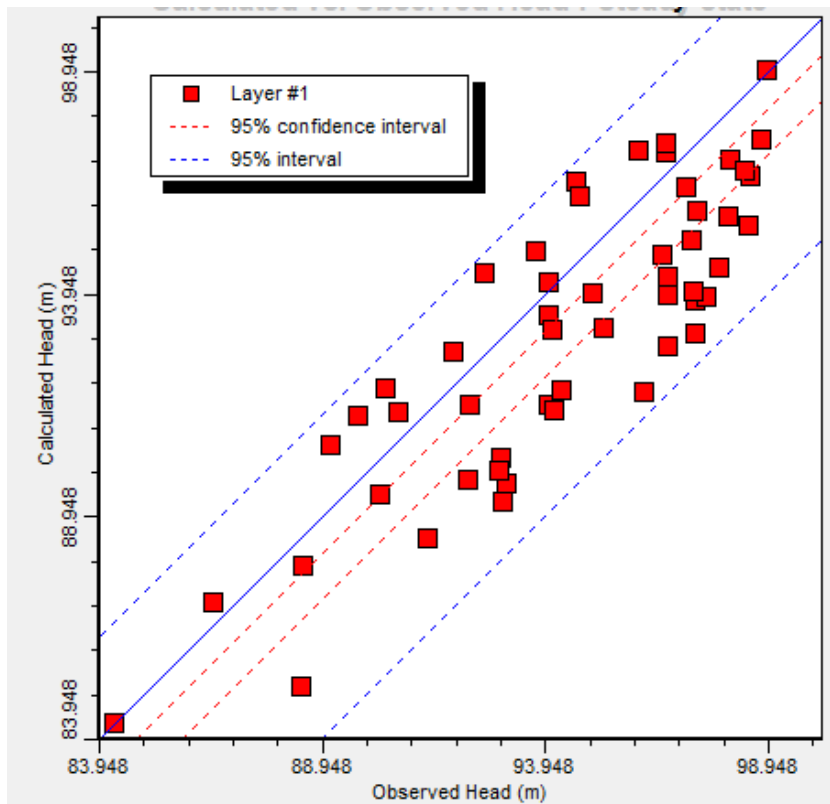


Figura 4. Mapa de residuos

#### 4. CONCLUSIONES

- Se ha definido el modelo conceptual de funcionamiento hidráulico del acuífero Pampeano en la ciudad de Rafaela y se ha validado con un modelo numérico para el estado estacionario.
- El modelo ha dado resultados eficientes con el ajuste del parámetro conductividad hidráulica.
- Teniendo en cuenta la calidad y cantidad de los datos los resultados son aceptables, pero se deberían establecer nuevas líneas de investigación a los efectos de obtener mayor detalle en zonas críticas como lo son la descarga en el sector este y la recarga en la zona central del modelo.
- Se deberían realizar ensayos de bombeo en distintos puntos de la ciudad para obtener una mejor caracterización litológica y valores de los parámetros que se ajusten más a la realidad local.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Auge, M. P. (2004). Hidrogeología ambiental. Servicio Geológico y Minero Argentino. Dirección de Geología Ambiental y Aplicada. SEGEMAR. 131 pp.

Betancur, T., Palacio, C. A., Escobar, F. J. (2012). Conceptual models in hydrogeology. Methodology and results. En: Kazemi, G. (2012). Hydrogeology a global perspective. Intech. 231 pp.

Boidi, M. A. (2003). Aspectos hidrogeológicos urbanos y sanitarios de la ciudad de Rafaela. Secretaría de Obras Públicas y Privadas. Municipalidad de Rafaela. 79 pp.

Bredehoeft, J. (2005). The conceptualization model problem – surprise. Hydrogeology Journal. 13:37-46 pp.

Custodio, E., (2004). Hidrogeología urbana: una nueva rama de la ciencia hidrogeológica. Boletín Geológico y Minero. 115:283-288 pp.

Fili M. P., Tuchneider, O. C. (1977). Características geohidrológicas regionales del subsuelo de la Provincia de Santa Fe (Argentina). Rev. Asoc. Ciencias Naturales del Litoral. 8:105-113 pp.

Iriondo, M. H. (2012). Aguas subterráneas y superficiales de la provincia de Santa Fe. Museo de Ciencias Naturales Florentino Ameghino. 290 pp.

Khroling, D., Brunetto, E. (2013). Marco geológico y geomorfología de la cuenca del arroyo Cululú. En: Bases conceptuales y metodológicas para el ordenamiento territorial en el medio rural. Libroclic Ediciones. 485- 512 pp.

Kruse, E., Zimmermann, E. (2002). Hidrogeología de las grandes llanuras. Particularidades en Llanura Pampeana Argentina. Workshop Publication on Groundwater and Human Development. 13 pp.

Lerner, D. N. (2002). Identifying and quantifying urban recharge: a review. Hydrogeology Journal. 10:143-152 pp.

McDonald, M. G., Harbaugh, A. W. (1988). MODFLOW, a modular three dimensional finite difference groundwater flow model. U. S, Geological Survey Report. 588 pp.

Mendez Zacarias, J. S., Zimmermann, E. (2013). Potencialidad hídrica de la región santafesina: el acuífero Guaraní en el territorio provincial. Curiham. 19:12-19 pp.

Sapino, V., Petrabisso, H., Franco, L. G. (2017). Boletín Agrometeorológico de Rafaela. Estación Agropecuaria Experimental Rafaela. INTA Rafaela. 60 pp.

Vásquez Suñé, E., Sanchez-Vila, X., Carrera, J. (1999). Gestión de las aguas subterráneas en zonas urbanas: conceptualización y modelación. INSUGEO. SCG N°13. 10 pp.

Zheng, C., Benett G. D. (1995). Applied contaminant transport modeling. ITP. 440 pp.

**APLICACIÓN DEL MODELO QUAL2K PARA LA PREDICCIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO SUQUÍA BAJO DIFERENTES ESCENARIOS DE GESTIÓN**

**Zannier, Marianela P.; Pepino, Roberto C. y Allende García, María C.**

Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria - X5016ZAA - Córdoba  
e-mail: mzannier@ciqa.com.ar, rpm@ciqa.com.ar, callende@ciqa.com.ar

**Resumen.** *El río Suquía es uno de los ríos más importantes de la provincia de Córdoba. Éste atraviesa la ciudad capital de oeste a este. En su recorrido recibe aportes de diferente índole, los cuales generan exceso de nutrientes y la presencia de sustancias que deterioran la calidad de su agua. El objetivo de este trabajo es modelar la calidad de agua del río Suquía y analizar el impacto de los principales aportes que recibe cuando atraviesa el ejido municipal. Se analizan las dos principales descargas al río: el arroyo La Cañada, cuyo caudal se debe principalmente a aportes antrópicos, y los efluentes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la ciudad. La herramienta utilizada para este análisis es el modelo matemático de calidad de agua QUAL2K, el cual permite analizar la variación de diferentes parámetros a lo largo del río y predecir su composición bajo escenarios hipotéticos simulados. Se tomaron datos de dos campañas de monitoreo publicados por la Municipalidad de Córdoba con los que se calibró y validó el modelo. Posteriormente se plantearon dos escenarios hipotéticos en los cuales se modificaron los parámetros de calidad de agua de los efluentes descargados y de la calidad del cuerpo receptor al ingreso a la ciudad. Los resultados evidencian la alta degradación que presenta el río en la actualidad y el gran impacto que generan las descargas que recibe en su paso por la ciudad. Se demuestra que es posible mejorar considerablemente el estado de sus aguas estableciendo valores objetivos de calidad del recurso hídrico superficial y controlando rigurosamente los efluentes volcados. Este trabajo es la base para el desarrollo de un plan de monitoreo tendiente a establecer metas de reducción de aportes de contaminantes y proveer una herramienta para la gestión de la calidad del agua de este río.*

**Palabras clave:** Calidad de agua, Modelado de calidad de agua, QUAL2K, Río Suquía, gestión de recursos hídricos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento de algunos centros urbanos, junto con la escasa planificación, inversión y control por parte de los gobiernos, derivan en un inevitable deterioro de los recursos hídricos que atraviesan estas ciudades. Descargas industriales y domésticas, efluentes pluviales y residuos sólidos son vertidos a los ríos, muchas veces sin ningún tipo de tratamiento o con tratamientos deficientes, degradando la calidad de su agua. Green et al. (2011) afirma que los procesos de uso del territorio afectan a los recursos hídricos en todo el mundo de manera aún desconocida.

En cualquier sistema hídrico es necesario estudiar el tipo y procedencia de las fuentes de contaminación para entender el estado de la calidad de su agua y los procesos que en él ocurren. Una herramienta que permite este estudio es el modelado de calidad de agua. El resultado obtenido del análisis y modelado de la calidad de agua se compara con los estándares deseados de calidad; dichos estándares dependen del uso que se le dé al recurso (por ejemplo: consumo humano, riego, recreación, etc.) y así es posible determinar si el estado actual es aceptable o es necesario implementar medidas de acción y control para lograr condiciones óptimas de calidad (Formica et al., 2015).

El río Suquía atraviesa la ciudad de Córdoba de oeste a este, siendo en este tramo el receptor de descargas tanto legales como clandestinas (Monferran et al., 2011). Los principales aportes los recibe desde el arroyo El Infernillo, el arroyo La Cañada, la descarga de la planta municipal de tratamiento de aguas residuales (Planta depuradora de Bajo Grande) y, aguas abajo, de la descarga del canal Industrial FIAT, el cual transporta efluentes industriales de la zona sureste de la ciudad.

En el año 2015, el Consejo Deliberante de la ciudad de Córdoba sancionó la Ordenanza Nº 12451 la cual crea la Comisión de Trabajo Interjurisdiccional para la determinación de los niveles y parámetros guía para la calidad del agua del río Suquía. Como resultado del trabajo de esta comisión se sanciona en el año 2017 el Decreto Municipal Nº 3260 reglamentario de la Ord. Nº 12451 y establece en su anexo II los valores límites de calidad de agua de los recursos superficiales de la ciudad de Córdoba que garantizan un uso seguro del tipo recreativo sin contacto con el recurso. Por su parte, las descargas a estos recursos hídricos superficiales están reglamentadas por el Decreto 847/16 de la provincia de Córdoba. Los valores máximos permitidos de los parámetros analizados en este trabajo se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Valores objetivo

PARÁMETRO	UNIDAD	CUERPOS SUPERFICIALES (DECRETO Nº 3260)	DESCARGAS (DECRETO 847/16)
Conductividad	µs/cm	1000	1000
Amonio	mgN/L	0,19	3
Nitrato	mgN/L	5	2,3
Fosfato	mgP/L	0,1	1,6
Alcalinidad	mg/L	180	102,5*
pH	UPH	7-8,5	6-9
* Este valor surge de la suma de los valores establecidos para carbonatos y bicarbonatos en el decreto 847/16.			

En el presente estudio se observa que en la actualidad los parámetros de calidad de agua se alejan significativamente de su valor objetivo, principalmente, al este de la ciudad. Es decir, la calidad del agua disminuye a medida que el río atraviesa la ciudad. Es por esto que se vuelve inminente la necesidad de tomar medidas de acción que garanticen el cumplimiento de estos valores.

Una herramienta poderosa para la toma de decisiones y la gestión de recursos hídricos es el modelado hidrológico. Específicamente, el modelo QUAL2K permite evaluar la composición del río a lo largo de su extensión y predecir esta composición bajo escenarios hipotéticos simulados.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Área de estudio

El dique San Roque se ubica en el departamento de Punilla, provincia de Córdoba fue construido entre 1939 y 1944. Este dique forma un reservorio del mismo nombre en cuyos márgenes se han desarrollado importantes centros urbanos. El dique fue diseñado para el control de inundaciones, suministro de agua potable a la ciudad de Córdoba, suministro de agua para riego y la generación de energía eléctrica. Como fuente de agua potable, abastece al 70% de la población de la ciudad de Córdoba a través de la planta de tratamiento de agua potable Suquía, ubicada al noroeste de la ciudad. El lago San Roque drena sus aguas a la laguna Mar Chiquita a través del río Suquía, el cual cruza la ciudad de Córdoba de oeste a este.

El río Suquía tiene un caudal medio anual de 9 m/s con períodos de caudales máximos en los meses de diciembre a marzo y caudales mínimos de mayo a septiembre (temporada de invierno) (Pasquini et al., 2006). En su paso por la ciudad de Córdoba recibe una gran cantidad de efluentes tanto legales como clandestinos. La mayor contribución de contaminantes los recibe de los arroyos El Infiernillo, el arroyo La Cañada, la descarga de la Planta Depuradora de Bajo Grande y del canal FIAT.

Por su parte, el arroyo La Cañada es receptor de descargas industriales y pluviales, como el canal proveniente de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de Matienzo, el canal Renault y el canal Anisacate. Este último transporta efluentes desde la planta de tratamiento de barrio Inaudi (Planta Depuradora Cloacal zona Sur) el cual representa aproximadamente el 50% del caudal del arroyo La Cañada, siendo de público conocimiento el alto grado de aporte de contaminantes que dicho canal realiza sobre el arroyo.





**Figura 1.** Volcamiento del canal Anisacate al arroyo La Cañada (Fuente: Diario La Voz, 12/09/2016)

Pasquini et al. (2012) afirman que La Cañada presenta mayor contaminación que el río Suquía.

## 2.2. El modelo QUAL2K

El modelo de calidad de agua QUAL2K fue desarrollado por Chapra et al. (2012), y es una versión moderna del modelo QUAL2E desarrollado por la US-EPA (1995).

El modelo QUAL2K considera un sistema con una corriente principal y sus tributarios. Supone un estado estable, un flujo constante no uniforme, unidimensional y completamente mezclado vertical y lateralmente.

El sistema se divide en tramos y en cada tramo se consideran uniformes las variables hidrológicas y geométricas.

Con el objetivo de analizar su variación a lo largo del río Suquía se modelaron 6 parámetros fisicoquímicos: conductividad, amonio, nitratos, fosfatos, alcalinidad y pH. La integración se realizó por el método de Euler y la velocidad, área de sección transversal y profundidad se computaron a partir del flujo del río por la ecuación de Manning.

## 2.3. Puntos de muestreo y datos

Se tomaron datos de muestreos realizados por el Observatorio Ambiental de la Municipalidad de Córdoba pertenecientes a los días 31 de mayo de 2016 y 13 de septiembre de 2016 publicados en el Portal de Gobierno Abierto de la Municipalidad.



LC: descarga arroyo La Cañada; BG: descarga planta de tratamiento Bajo Grande.

**Figura 2.** Área de estudio y puntos de muestreo

Los muestreos fueron realizados en 4 puntos de la ciudad de Córdoba que comprenden desde la entrada de la ciudad, hasta la salida de la misma, aguas abajo. En cada uno de estos puntos

se realizaron mediciones de parámetros hidrológicos y fisicoquímicos. Los puntos de muestreo pueden observarse en la Figura 2.

En este trecho se presentan dos descargas importantes: el arroyo La Cañada (LC) y la planta de tratamiento de efluentes de Bajo Grande (BG), con caudales de 1 m<sup>3</sup>/s y 2,78 m<sup>3</sup>/s respectivamente, lo que representa aproximadamente un 10% y 30% del caudal medio del río agravando el impacto por la poca dilución que se produce de las sustancias vertidas.

El trecho del río en estudio se dividió en tres tramos, los cuales se detallan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Tramos

TRAMO	LARGO (km)	UBICACIÓN	
		AGUAS ARRIBA (km)	AGUAS ABAJO (km)
1	0,89	19,250	18,360
2	6,16	18,360	12,200
3	12,20	12,200	0,000

Como se mencionó anteriormente, los parámetros analizados comprenden: temperatura (T), pH, conductividad (COND), alcalinidad, nitratos (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), amonio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y fosfatos (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Resultados de los muestreos

		T °C	COND. µS/cm	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µgN/L	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µgN/L	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> µgP/L	ALCALINIDAD mgCaCO <sub>3</sub> /L	pH UPH
31.05.2016	P1	14,60	343,00	381,11	2800,00	129,55	171,00	8,80
	P2	14,00	458,00	571,67	3206,45	194,81	190,00	7,58
	P3	14,00	565,00	863,33	3409,68	229,40	200,00	7,56
	P4	15,00	719,00	3913,00	3500,00	414,42	215,00	7,78
13.09.2016	P1	18,00	406,30	832,22	3161,29	154,35	210,00	7,43
	P2	17,00	581,00	1454,44	4064,52	165,12	220,00	7,78
	P3	17,00	782,00	862,56	5870,97	210,47	225,00	7,66
	P4	18,00	906,00	6875,56	5193,55	572,36	274,00	7,48

## 2.4. Calibración y validación del modelo

Los parámetros de calibración fueron ajustados con los datos del muestreo correspondiente al 31 de mayo y luego se corrió el modelo con los datos provenientes del monitoreo del día 13 de septiembre, sin alterar los parámetros ajustados, para validar la capacidad del modelo de representar el sistema.

## 2.5. Análisis de escenarios hipotéticos

A partir del modelo calibrado y validado, se realizaron dos simulaciones para determinar la variación en la calidad del agua del río Suquía para diferentes escenarios hipotéticos.

Lo que se puede observar en la Tabla 4.

1. Escenario 1 (E1): los parámetros en la descarga de la planta depuradora de Bajo

Grande (BG) se ajustan a lo establecido en el Decreto 847/16 de la provincia de Córdoba.

- Escenario 2 (E2): los parámetros en la descarga de la planta de Bajo grande se ajustan según lo establecido en el ítem anterior, y los parámetros en el arroyo La Cañada (LC) y el río Suquía (RS) a la entrada de la ciudad se ajustan a lo establecido para cuerpos de agua superficiales en el Anexo II del Decreto N° 3260 de la ciudad de Córdoba.

**Tabla 4.** Simulación de escenarios hipotéticos

		T °C	COND. μS/cm	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> μgN/L	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μgN/L	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> μgP/L	ALCALINIDAD mgCaCO <sub>3</sub> /L	pH UPH
E1	RS	18,00	406,30	832,22	3161,29	154,35	210,00	7,43
	LC	26,00	2440,00	31,11	4972,26	21,21	236,22	9,93
	BG	20,00	1000,00	3000,00	800,00	1630,00	102,50	7,52
E2	RS	18,00	406,30	190,00	3161,29	100,00	180,00	7,43
	LC	26,00	1000,00	40,00	4972,26	21,21	180,00	8,50
	BG	20,00	1000,00	3000,00	800,00	1630,00	102,50	7,52

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. Calibración y validación

Los resultados de la calibración y validación del modelo se muestran en la Figura 3 y 4, respectivamente. En estas gráficas se puede observar la variación de los parámetros a lo largo del río. Se observa una baja calidad del agua del río, incluso en el primer punto de muestreo (P1). Esta situación se agrava a medida que el río atraviesa la ciudad y recibe aportes con alta carga de contaminante. El impacto más importante se observa luego de la descarga de la planta de tratamiento de Bajo Grande. Parámetros como conductividad, amonio, nitratos y fosfatos aumentan abruptamente luego de las descargas del arroyo La Cañada y la planta de Bajo Grande. La alcalinidad aumenta levemente, al tiempo que el pH disminuye. En el caso de la conductividad, si bien esta aumenta notoriamente, no llega a superar el valor legal admisible. Por su parte, el amonio y los fosfatos superan el valor máximo establecido en todos los puntos. Parámetros como nitratos y alcalinidad se mantienen cerca del límite, superándolo en el tramo final. En cuanto al pH, este se mantiene dentro de los límites establecidos en todo el tramo de estudio.

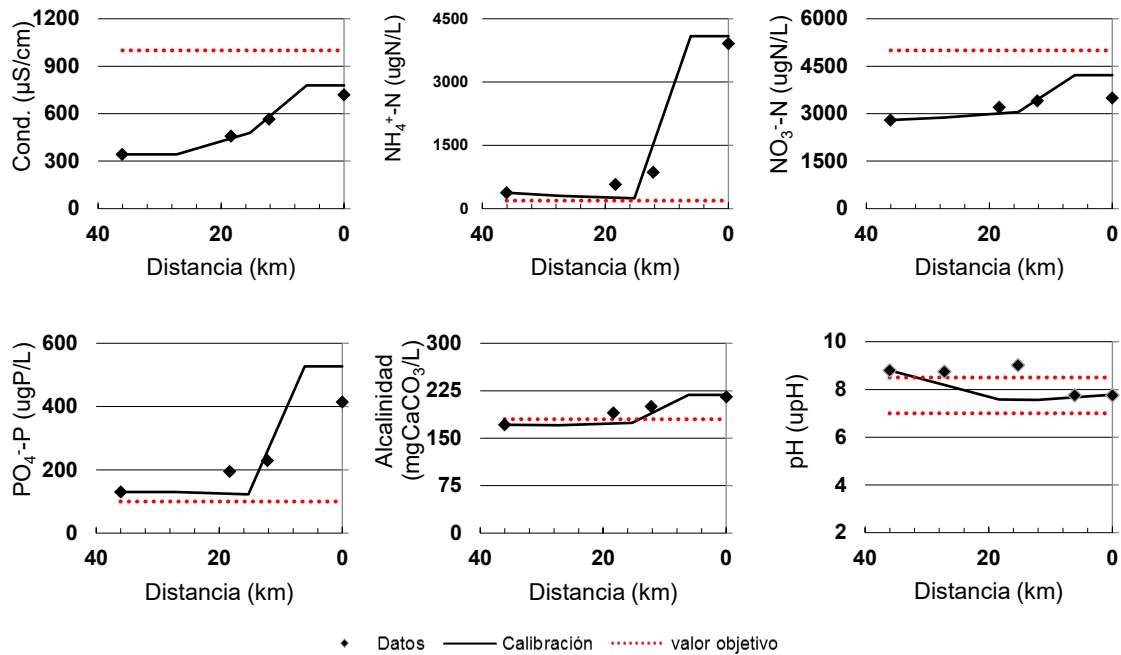


Figura 3. Resultados de la calibración del modelo

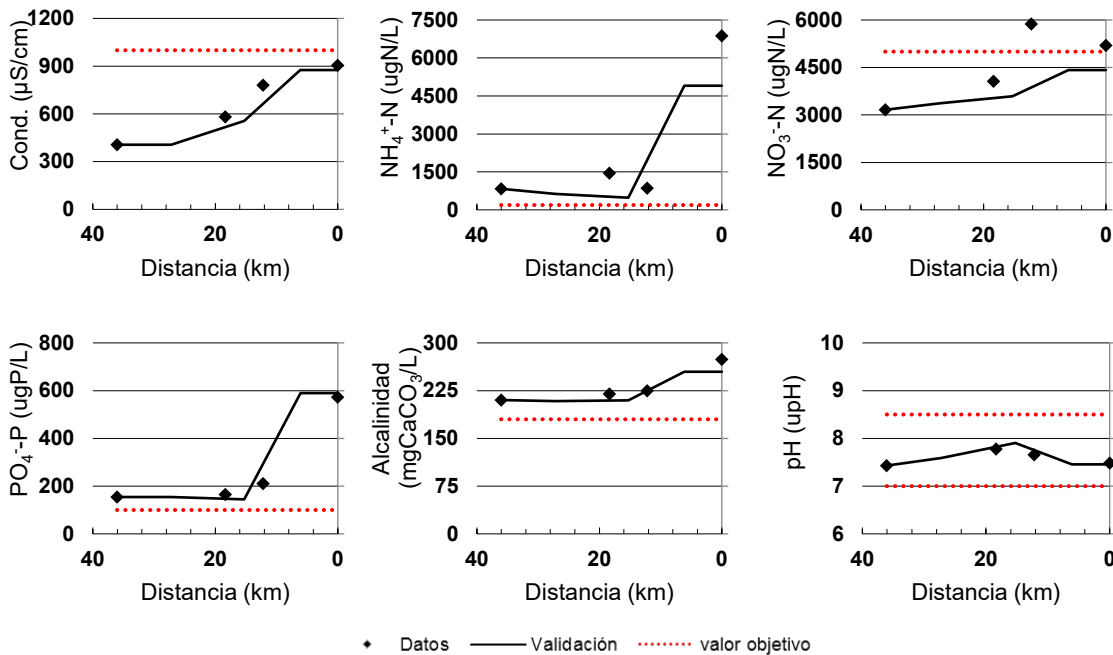


Figura 4. Resultados de la validación del modelo

### 3.2. Escenarios hipotéticos

Modificando las entradas del modelo se realizaron simulaciones suponiendo, en el primer caso (E1) que la descarga de la planta de tratamiento de Bajo Grande cumple con lo

establecido en el Decreto 847/16 de la provincia de Córdoba. En la segunda simulación (E2), además de esta descarga se ajustaron los valores de las variables en el arroyo La Cañada y el Río Suquía según los valores de inmisión establecidos en el Anexo II del Decreto N° 3260. Los resultados se muestran en la Figura 5, se puede observar que la calidad de agua mejora notablemente, sólo dos parámetros, amonio y fosfatos, superan el límite objetivo en el último trecho.

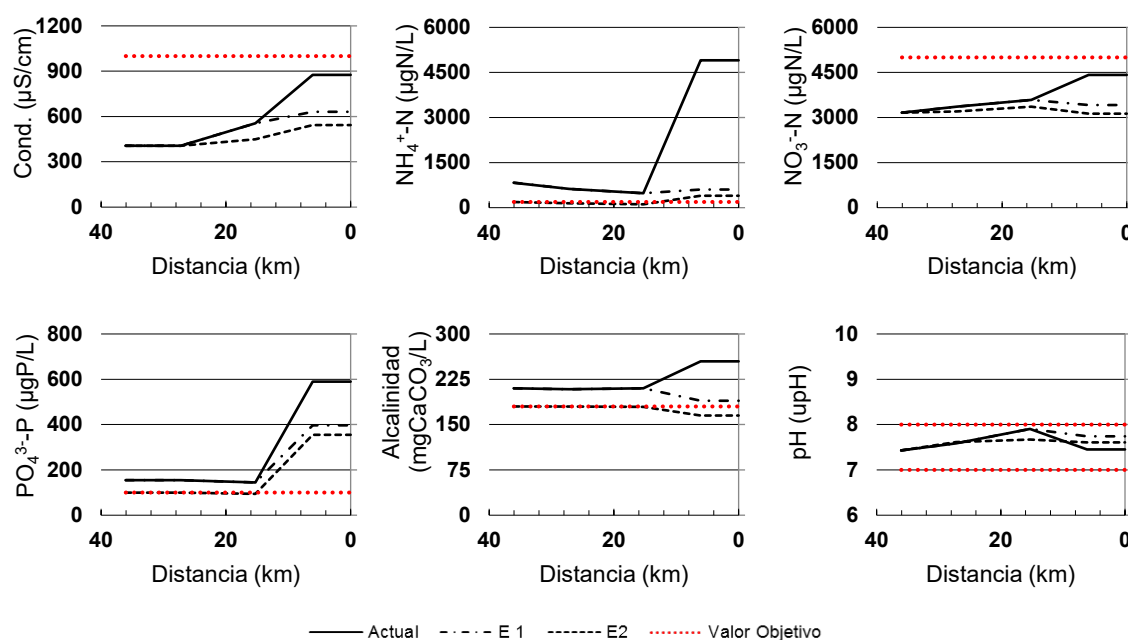


Figura 5. Comparación entre datos de monitoreo, simulación y valores de referencia

#### 4. CONCLUSIONES

- El modelo de calidad de agua QUAL2K permite analizar la variación de la concentración de diferentes componentes y contaminantes a lo largo del río Suquía.
- Los resultados evidencian una alta degradación de la calidad de agua del río Suquía en el sector estudiado, esta situación se agrava a medida que el río atraviesa la ciudad.
- Es notorio el gran impacto en la degradación de la calidad de agua que generan las descargas del arroyo La cañada y la planta de tratamiento de Bajo Grande, por lo que se puede afirmar que la contaminación antrópica es importante.
- Las simulaciones realizadas demuestran que es posible mejorar la calidad del agua estableciendo valores objetivos de calidad de agua para los recursos hídricos superficiales y aumentando los controles para su cumplimiento mediante monitoreos periódicos. Además, es necesario concientizar a la población del daño que se está generando al recurso y aumentar los controles sobre las descargas directas e indirectas que se vuelcan sobre el río.
- Este trabajo es la base para el desarrollo de un plan de monitoreo el cual busca, mediante el modelado del recurso, establecer metas de reducción de aportes de contaminantes en los diferentes tramos del río y proveer una herramienta para la gestión de la calidad del

agua de este recurso.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Chapra, S., Pelletier, G., Tao, H. (2012). "QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality," Version 2.12: Documentation and User's Manual. Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University. Medford, MA. Web: <http://www.qual2k.com>.

Diario La Voz (2016). "En el sudoeste de Córdoba, la Cañada es una cloaca a cielo abierto". Nota del diario publicada el 12 de septiembre de 2016 en la sección Ciudadanos – Medio Ambiente.

Formica, S. M., Sacchi, G. A., Campodonico V. A., Pasquini A. I., Cioccale M. A. (2015). Modelado de calidad de agua en ríos de montaña con impacto antrópico. Caso de estudio: sierra chica de Córdoba, Argentina. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 31(4), 327-341.

Green, T. R., Taniguchi, M., Kooi, H., Gurdak, J. J., Allen, D. M., Hiscock, K. M., Treidel, H., Aureli, A. (2011). Beneath the surface of global change: Impacts of climate change on groundwater. *Journal of Hydrology*, 405, 532-560.

Monferrán, M. V., Galanti, L. N., Bonansea, R. I., Amé, M. V., Wunderlin, D. A. (2011). "Integrated survey of water pollution in the Suquia River basin (Córdoba, Argentina)," *J. Environ. Monit.*, 13, 398–409.

Pasquini, A. I., Lecomte, K. L., Piovano, E. L., Depetris, P. J. (2006). Recent rainfall and runoff variability in central Argentina. *Quaternary International*, 158, 127-139.

Pasquini, A. I., Formica, S. M., Sacchi, G. A. (2012). Hydrochemistry and nutrients dynamic in the Suquia River urban catchment's, Córdoba, Argentina. *Environ Earth Sci*, 65, 453-467.

United States Environmental Protection Agency (1995). QUAL2E Windows interface user's guide. Web: <https://nepis.epa.gov>.

**Gestión del agua y la energía.**

**Abastecimiento de agua.**

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO USANDO DISTINTAS FUENTES DE INÓCULO

**Pascualone, María J.<sup>1\*</sup>; Gómez Costa, Marcos B.<sup>2,3</sup>; Dalmasso, Pablo R.<sup>1,3</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.  
\*E-mail: mariapascualone@gmail.com

2: Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.

**Resumen.** *El calentamiento global y sus impactos ambientales relacionados requieren la investigación de combustibles ecológicos alternativos. El hidrógeno es una opción prometedora debido a su alto rendimiento energético y ausencia de emisiones dañinas durante su combustión. Su producción por métodos biológicos resulta interesante por sus características de bajo consumo energético y amigable con el ambiente. En este trabajo se investigó el efecto de la temperatura en la producción de biohidrógeno usando cultivos mixtos de distintos orígenes, mediante fermentaciones batch. Se evaluaron tres fuentes de inóculo: tierra de campo, vermicompost y barro anaeróbico. Los inóculos fueron pre-tratados mediante shock térmico y se cultivaron a pH 5,5 en un medio definido rico en glucosa a 20, 35 y 45 °C. El biogás producido estuvo libre de metano, constituido por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En condiciones mesófilas, con los inóculos provenientes de tierra y vermicompost se logró mayor cantidad y calidad de gas hidrógeno. La tasa de producción más alta para cada inóculo se obtuvo a 45 °C. Sin embargo, esta temperatura afectó negativamente la duración de la fase lag. El vermicompost resultó ser la fuente de inóculo más adecuada para el bioproceso a 35 °C, dado que permitió obtener la mayor producción de hidrógeno (445 mL/L) y contenido del mismo en el biogás (34% v/v), conjuntamente con una alta eficiencia de degradación del sustrato (98%). Estos resultados propician la aplicación del proceso en concomitancia con el tratamiento de desechos para la obtención de biohidrógeno como potencial fuente de energía renovable.*

**Palabras clave:** Biohidrógeno, Fermentación, Temperatura, Inóculo, Vermicompost.



## 1. INTRODUCCIÓN

El calentamiento global y sus impactos ambientales relacionados han fomentado la investigación de combustibles ecológicos alternativos, principalmente en forma de recursos de energía renovable (Keskin et al., 2018). El hidrógeno es una opción prometedora debido a su alto rendimiento energético (122 kJ/g) y ausencia de emisiones dañinas durante su combustión (Elbeshbishy et al., 2017).

La producción de hidrógeno puede llevarse a cabo mediante diversas tecnologías las cuales se pueden clasificar en termoquímicas, electroquímicas y biológicas (Xia et al., 2016). Estas últimas son consideradas menos intensivas energéticamente (Boa et al., 2012) y permitirían acoplar la producción de hidrógeno con el tratamiento de residuos (Marone et al., 2014). Actualmente, existen distintos procesos para obtener biohidrógeno tales como bio-fotólisis directa e indirecta, foto-fermentación y fermentación oscura (Bundhoo y Mohee, 2016). La fermentación oscura es un proceso llevado a cabo por bacterias anaeróbicas que convierten sustratos ricos en carbohidratos en hidrógeno (Ghimire et al., 2015). Este método parece ser favorable entre los procesos de bioproducción debido a su simplicidad, mejor economía resultante de menores requerimientos de energía, mayores tasas de producción de hidrógeno y utilización de desechos como materias primas (Cui y Shen, 2012).

La producción fermentativa de hidrógeno se puede llevar a cabo con cultivos puros o mixtos (Wang y Yin, 2017). Debido a que el uso de cultivos puros resulta costoso y es necesario mantener condiciones asépticas y un control estricto de los parámetros de operación (Argun y Kargi, 2009), se sugiere la utilización de cultivos mixtos provenientes de materiales de fácil obtención, no estériles, naturales y donde hubiera alto grado de anaerobiosis, ya que se espera encontrar en éstos una alta proporción de bacterias productoras de hidrógeno (Wang y Yin, 2017). No obstante, en la microflora mixta coexisten bacterias productoras de hidrógeno con consumidoras de hidrógeno y con otros microorganismos que compiten por los sustratos. Por ello, es necesario un tratamiento previo a su uso a fin de eliminar los microorganismos no deseados (no formadores de esporas) y así favorecer la actividad de los productores de hidrógeno como *Clostridium* spp., los cuales tienen la capacidad de esporular cuando las condiciones ambientales se tornan hostiles (Bundhoo y Mohee, 2016). Aunque existen ciertos desacuerdos en cuanto al tratamiento óptimo, el tratamiento térmico es el más elegido en la producción de hidrógeno (Elbeshbishy et al., 2017).

La temperatura de cultivo es otro factor importante que influye en la actividad de las bacterias productoras de hidrógeno, pues afecta a su crecimiento y las vías metabólicas, incluso bacterias diferentes llegan a ser predominantes a diversas temperaturas (Elbeshbishy et al., 2017). Así, hay bacterias capaces de producir hidrógeno en condiciones mesófilas (20-40°C), termófilas (40-65°C), termófila extrema (65-80°C) o hipertermófilas (> 80°C) (Elbeshbishy et al., 2017). Aunque algunos estudios indican que la velocidad de reacción disminuye por encima de 50 °C ya que se ve afectada la catálisis por hidrogenasas (Valdez y Poggi, 2009).

Con el objetivo de determinar la viabilidad del proceso y las condiciones de operación más apropiadas para lograr la mayor cantidad y calidad del hidrógeno producido, se llevaron a cabo fermentaciones *batch* utilizando glucosa como fuente de carbono. Se evaluó i) el uso de tres materiales naturales como biomasa inoculante: tierra de campo, vermicompost y barro anaeróbico; y ii) tres temperaturas de cultivo: 20, 35 y 45 °C.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Fuentes de inóculo

Se utilizaron tres fuentes de inóculo: tierra de campo recolectada a una profundidad de 15 cm, vermicompost comercial (humus de lombriz) y barro de una planta de tratamiento de aguas residuales (Córdoba, Argentina), obtenido del concentrador anaeróbico de lodos. La concentración de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV, para determinar el contenido de biomasa) se detalla en la Tabla 1. Las muestras se almacenaron en botellas ámbar y opacas en un refrigerador a 4 °C hasta su uso, siguiendo procedimientos estandarizados (APHA et al., 2012).

**Tabla 1.** Características de las fuentes de inóculo utilizadas.

Tierra de campo	Vermicompost	Barro anaeróbico
87,32 % ST	45,52 % ST	3,25 % ST
5,35 % SV	33,63 % SV	69,23 % SV

### 2.2. Sistema de cultivo

Los experimentos de producción de hidrógeno se llevaron a cabo mediante cultivos *batch*, en botellas serológicas de 120 mL, con 80 mL de caldo de fermentación. Las botellas fueron selladas herméticamente con tapones de caucho y agrafes metálicos. Inicialmente se gasearon con nitrógeno durante 60 s para lograr condiciones anaeróbicas. Se ensayaron 3 conjuntos experimentales con diferentes fuentes de inóculo y temperaturas de incubación. Los inóculos diluidos con agua destilada hasta concentración de 1 g SV/L, fueron pre-tratados mediante *shock* térmico en baño de agua a 100 °C por 15 min y se incubaron a 35 °C durante 24 h. Luego, a cada inóculo pre-tratado (40 mL) se le añadió un medio de cultivo definido (40 mL) ajustado a pH 5,5 y se cultivó a 20, 35 y 45 °C.

El medio de cultivo se preparó utilizando glucosa (10 g/L) y sales inorgánicas (mg/L): NH<sub>4</sub>Cl, 3545,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 125; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 100; MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 9,8; FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 25; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 5; CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 135 y NaHCO<sub>3</sub>, 6720 (Chen et al., 2002). El pH inicial se ajustó con solución 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.3. Métodos analíticos

El gas producido se midió mediante el método de desplazamiento del émbolo (Owen et al., 1979) utilizando jeringas de 60 mL equipadas con agujas de calibre 20. La composición del biogás (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) se determinó en un cromatógrafo de gases HP 5890 series II plus, equipado con un detector de conductividad térmica. Se utilizó una columna capilar HP-PLOT/Q de 30 m x 0,53 mm y He como gas portador. La concentración de glucosa se midió a través de la cuantificación de azúcares reductores por la técnica colorimétrica del DNS (Miller, 1959). Se siguieron procedimientos estandarizados para determinar pH, ST y SV (APHA et al., 2012; WEF, 2002).

## 2.4. Modelado cinético

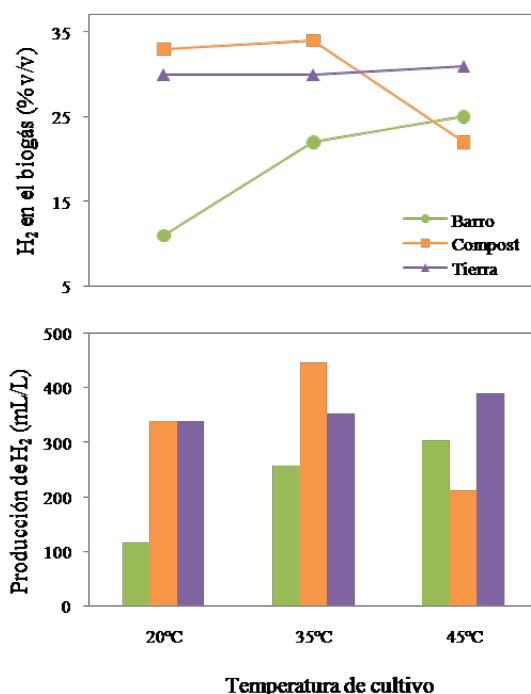
La ecuación modificada de Gompertz (1) ha sido utilizada para describir el progreso de la producción acumulada de hidrógeno obtenida en un experimento *batch* (Wang y Yin, 2017):

$$H = H_{\text{máx}} \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{\text{máx}} \cdot e}{H_{\text{máx}}} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

donde H corresponde a la cantidad de hidrógeno producido en mL en el tiempo de incubación t en h,  $H_{\text{máx}}$  es la cantidad máxima de hidrógeno producido en mL,  $R_{\text{máx}}$  en mL/h es la tasa máxima de producción de hidrógeno, e es 2,718 y  $\lambda$  en h representa el tiempo de la fase lag. Los valores de  $H_{\text{máx}}$ ,  $R_{\text{máx}}$  y  $\lambda$  para cada lote se determinaron ajustando los datos de producción de hidrógeno mediante la ecuación (1) con una regresión de mínimos cuadrados no lineal y minimizando con el método de Levenberg-Marquardt. La producción volumétrica de hidrógeno en mL/L se calculó en base a  $H_{\text{máx}}$  por volumen de trabajo (80 mL).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La producción de hidrógeno se evidenció para los tres tipos de inóculo estudiados, pero con diferencias en las cantidades dependiendo de la fuente de inóculo y de la temperatura de cultivo. No se detectó producción de metano en ninguno de los experimentos *batch*, por lo que el biogás estuvo constituido por hidrógeno y dióxido de carbono. La Figura 1 ilustra la variación en la producción de hidrógeno y la concentración del mismo en el biogás en función de las distintas fuentes de inóculo y temperaturas de cultivo.



**Figura 1.** Producción y concentración de hidrógeno en el biogás en función de la temperatura de cultivo para cada tipo de inóculo.

La Tabla 2 muestra los parámetros cinéticos estimados para los bioprocesos, con la ecuación (1). El alto grado de correlación obtenido ( $R^2 > 0,98$ ) entre los datos y el modelo, sugiere que la ecuación modificada de Gompertz describe adecuadamente la producción de hidrógeno.

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos para la producción de biohidrógeno.

Fuente de inóculo	Temperatura de cultivo (°C)	$H_{m\acute{a}x}$ (mL)	$R_{m\acute{a}x}$ (mL/h)	$\lambda$ (h)
Barro anaeróbico	20	9,2	0,9	42
	35	20,5	0,9	35
	45	24,3	1,3	106
Vermicompost	20	27,1	0,8	98
	35	35,6	0,7	99
	45	16,9	0,8	212
Tierra de campo	20	27,0	0,6	130
	35	28,2	0,6	81
	45	31,1	1,3	167

$H_{m\acute{a}x}$  = cantidad máxima de hidrógeno producido.

$R_{m\acute{a}x}$  = velocidad máxima de producción de hidrógeno.

$\lambda$  = tiempo de la fase lag.

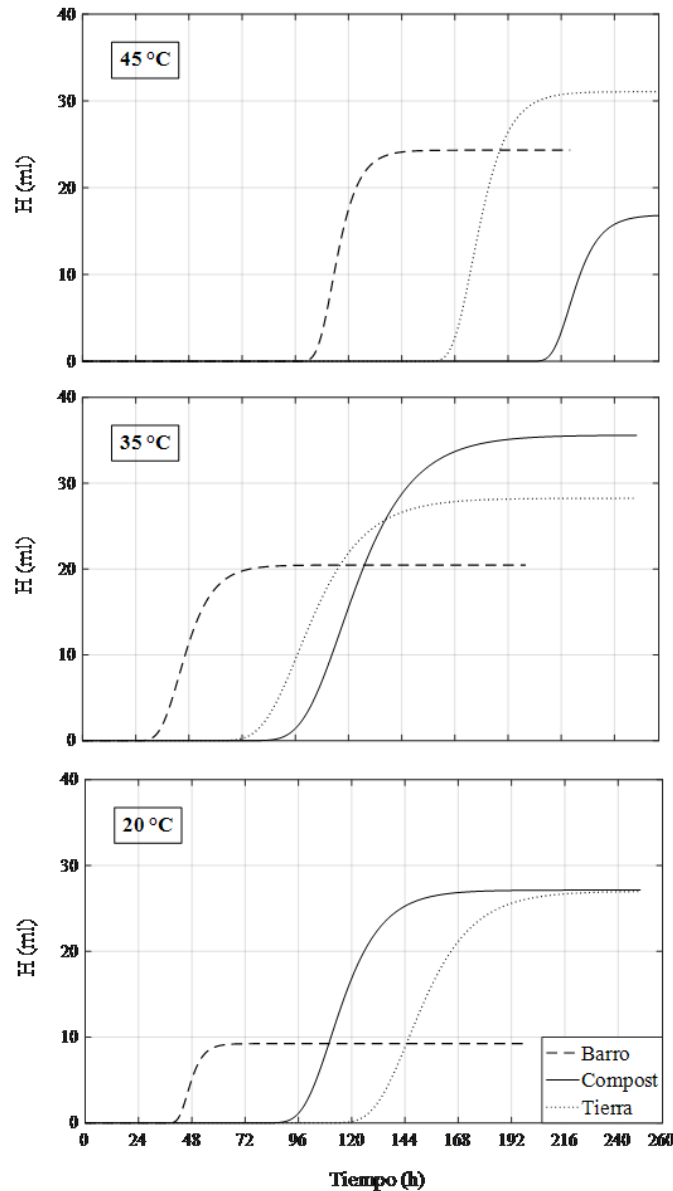
Como puede observarse, cuando se utilizó barro anaeróbico como fuente de inóculo, el valor de  $H_{m\acute{a}x}$  incrementó a medida que aumentó la temperatura de cultivo hasta 45 °C (24,3 mL), exhibiendo el mayor incremento (más de 2 veces) con la variación de la temperatura de 20 a 35 °C. La misma tendencia se obtuvo con la concentración de hidrógeno en el biogás. Por su parte, el valor de  $R_{m\acute{a}x}$  fue mayor (1,5 veces) cuando se cultivó a temperatura termófila de 45 °C, lo cual puede atribuirse a que la solubilidad de muchas sales aumenta con la temperatura de manera que la materia orgánica es más accesible para los microorganismos, aumentando así la velocidad del proceso. También se observaron diferencias en la duración de la fase lag del inóculo proveniente de barro anaeróbico. Los cultivos a 20 y 35 °C exhibieron un comportamiento similar, comenzando a producir hidrógeno antes de las 48 h de incubación; sin embargo, a 45 °C el tiempo de adaptación fue más largo (106 h).

En los sistemas inoculados con vermicompost,  $H_{m\acute{a}x}$  aumentó un 30% su valor cuando la temperatura de cultivo se incrementó de 20 a 35 °C y disminuyó fuertemente con un nuevo aumento de la temperatura de 35 a 45 °C. La mayor cantidad de hidrógeno producido fue 35,6 mL (445 mL/L) cuando se cultivó a 35 °C, con una concentración de hidrógeno en el biogás de 34% v/v. En cuanto a  $R_{m\acute{a}x}$  la variación de la temperatura de cultivo no generó cambios sustanciales. La duración de la fase lag indicó que en cultivos mesófilos, la producción de hidrógeno comenzó luego de 4 días (96 h) de fermentación, mientras que en condiciones termófilas el inóculo necesitó mayor tiempo de adaptación (9 días).

En los ensayos que se utilizó tierra de campo como biomasa inoculante, no se observaron diferencias significativas entre los valores obtenidos de  $H_{m\acute{a}x}$  en cultivos a 20, 35 y 45 °C, y la concentración de hidrógeno en el biogás fue alrededor de 30% v/v para todos los casos. El

valor de  $R_{m\acute{a}x}$  se mantuvo sin variaciones dentro del rango mesófilo estudiado y aumentó con el incremento de la temperatura de incubación hacia el rango termófilo. En tanto que, el menor tiempo de adaptación requerido (81 h) fue a 35 °C.

La Figura 2 muestra las curvas de evolución de hidrógeno producido según las distintas temperaturas de incubación para los inóculos ensayados.

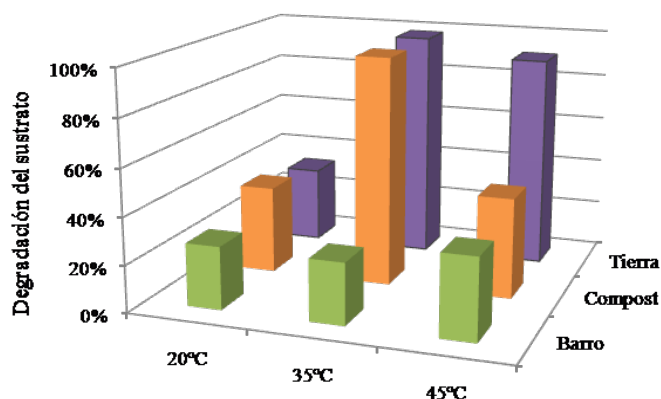


**Figura 2.** Variación de la acumulación de gas hidrógeno con el tiempo según los diferentes inóculos y temperaturas de cultivo.

En condiciones mesófilas, los cultivos inoculados con vermicompost y tierra de campo lograron los mayores valores de  $H_{m\acute{a}x}$  y concentración de hidrógeno en el biogás comparados con los cultivos inoculados con barro anaeróbico. Si bien, los valores más altos de  $R_{m\acute{a}x}$  para los tres inóculos se obtuvieron a 45 °C, esta temperatura afectó negativamente la duración de la fase lag. El inóculo proveniente del barro anaeróbico mostró la mayor capacidad de

adaptación al medio en el rango de temperaturas ensayado. Esto se debe probablemente a que dicho consorcio de microorganismos está naturalmente sujeto a un proceso de degradación anaeróbica en su medio y no tiene que adaptarse, como en el caso de los consorcios de vermicompost y tierra que parten de un ambiente más aerobio. También se puede indicar que, la temperatura y el tipo de cultivo microbiano son parámetros importantes que afectan a la duración de la fase lag.

En cuanto a la eficiencia sobre la degradación del sustrato, el efecto de las distintas fuentes de inóculo y condiciones de cultivo se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Eficiencia de degradación del sustrato según las distintas fuentes de inóculo y temperaturas de cultivo.

La eficiencia de degradación del sustrato para el inóculo proveniente de barro anaeróbico fue en promedio 26% en condiciones mesófilas y aumentó a 35% cuando se trabajó a temperatura termófila de 45 °C. Por su parte, el inóculo proveniente de vermicompost mostró que tenía mejor capacidad para degradar la glucosa comparado con el inóculo de barro y alcanzó su eficiencia óptima (98%) cuando se cultivó a 35 °C. En los cultivos inoculados con tierra de campo, la degradación del sustrato aumentó 3 veces cuando la temperatura de incubación se incrementó de 20 a 35 °C; sin embargo, su cambio fue despreciable con un aumento a 45 °C. En general, los inóculos provenientes de vermicompost y tierra de campo lograron la mayor eficiencia de degradación del sustrato cuando se cultivaron a 35 °C, temperatura a la que se obtuvieron los valores más prometedores para los parámetros cinéticos de la producción biológica de hidrógeno.

#### 4. CONCLUSIONES

- El uso de cultivos mixtos naturales resultó viable para la obtención de biohidrógeno.
- El pre-tratamiento de *shock* térmico al inóculo fue eficaz en la inhibición de microorganismos metanogénicos, ya que no se detectó metano en el biogás.
- El cultivo a 35 °C del inóculo proveniente de vermicompost alcanzó la mayor producción de hidrógeno (445 mL/L; 34% v/v) y degradación del sustrato (98%).
- Estos resultados alientan a la aplicación del proceso de generación de energía en concomitancia con el tratamiento de desechos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- APHA, AWWA, WEF. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22nd edn. Washington: American Public Health Association.
- Argun, H., Kargi, F. (2009). Effects of sludge pre-treatment method on bio-hydrogen production by dark fermentation of waste ground wheat. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8543-8548.
- Bo, W., Yongye, L., Yahua, Q., Yang, Y., Qiang, S., Wei, W., Jianlong, W. (2012). Technology research on bio-hydrogen production. *Procedia Engineering*, 43, 53-58.
- Bundhoo, M., Mohee, R. (2016). Inhibition of dark fermentative bio-hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 6713-6733.
- Chen, C. C., Lin, C. Y., Lin, M. C. (2002). Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process. *Applied Microbiology Biotechnology*, 58, 224-228.
- Cui, M., Shen, J. (2012). Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1120-1124.
- Elbeshbishy, E., Dhar, B. R., Nakhla, G., Lee, H-S. (2017). A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 656-668.
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L., Esposito, G. (2015). A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Applied Energy*, 144, 73-95.
- Keskin, T., Arslan, K., Abubackar, H. N., Vural, C., Eroglu, D., Karaalp, D., Yanik, J., Ozdemir, G., Azbar, N. (2018). Determining the effect of trace elements on biohydrogen production from fruit and vegetable wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 10666-10677.
- Marone, A., Izzo, G., Mentuccia, L., Massini, G., Paganin, P., Rosa, S., Varrone, C., Signorini, A. (2014). Vegetable waste as substrate and source of suitable microflora for bio-hydrogen production. *Renewable Energy*, 68, 6-13.
- Miller, G. L. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 31, 426-428.
- Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy Jr., J. B., Young, L. Y., McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13, 485-492.
- Valdez-Vazquez, I., Poggi-Varaldo, H. (2009). Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1000-1013.
- Wang, J., Yin, Y. (2017). *Biohydrogen production from organic wastes*. Green Energy and Technology. Singapore: Springer Nature.
- WEF. (2002). Basic laboratory procedures for wastewater examination. 4th edn. Alexandria: Water Environment Federation.
- Xia, A., Jacob, A., Herrmann, C., Murphy, J. D. (2016). Fermentative bio-hydrogen production from galactose. *Energy*, 96, 346-354.

**EQUIPOS PARA ABATIMIENTO DE ARSÉNICO EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO POR COMBINACIÓN DE TECNOLOGÍAS: FILTROS DE ARENA, PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y ELECTROCOAGULACIÓN.**

**Muscia, L A. Dominighini, C. Cataldi, Z. Kim, M R. Belmonte, M. Álvarez, G. Benítez, G. Espinosa, C.**

Facultad Regional Buenos Aires.  
Universidad Tecnológica Nacional  
Medrano 951 (C1179AAQ) C.A.B.A

e-mail: [lmuscia@frba.utn.edu.ar](mailto:lmuscia@frba.utn.edu.ar); [cdominighini@frba.utn.edu.ar](mailto:cdominighini@frba.utn.edu.ar); [textil@cedi.frba.utn.edu.ar](mailto:textil@cedi.frba.utn.edu.ar)

**Resumen.** *El agua potable es un recurso escaso, vital para el ser humano y esencial para el desarrollo social y económico. Muchos habitantes alejados de las grandes ciudades y centros urbanos, no tienen un suministro de agua potable. Inclusive algunos municipios y barrios cerca de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires no cuentan con redes de agua potable, ni redes cloacales, con lo cual, deben realizar pozos sin poder garantizar la calidad óptima para el consumo. En algunas regiones del país, la provisión de agua para consumo humano se ve seriamente afectada por la existencia elevados contenidos de arsénico y flúor, lo que la vuelve tóxica. La presencia de arsénico en aguas para consumo ha ocasionado en todo el planeta la diseminación de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Por lo antedicho, los objetivos son: diseñar y construir un equipo para tratamiento de aguas con altos contenidos de arsénico, a fin de poder potabilizar agua, a un bajo costo, orientado a las necesidades de las comunidades más vulnerables. Para ello, se combinarán las tecnologías de abatimiento de arsénico empleadas a niveles industriales tales como: filtros de arena, procesos de oxidación avanzada y electrocoagulación, entre otras, con el fin de poder construir un equipo, que permita llevar los niveles de contaminación de arsénico a niveles admisibles para el consumo humano. El desafío que se presenta a la hora de la selección y combinación de tecnologías, radica en el costo y la vida útil de los componentes. Hasta el momento, se ha experimentado con electrocoagulación, procesos de oxidación avanzada por UV a fin de optimizar los recursos y componentes. Los estudios realizados indican que es posible bajar los límites de este metal pesado hasta valores admisibles, a su vez reduciendo otros contaminantes. Los costos se pueden bajar hasta un 30% usando materiales alternativos.*

**Palabras clave:** Equipos, potabilización, agua, consumo, humano.



## 1. INTRODUCCIÓN

El agua potable es un recurso escaso y vital para el desarrollo del ser humano y esencial para el desarrollo social y económico.

La contaminación de agua subterránea provocada por Arsénico (As) es un problema de salud pública y de importancia a nivel mundial debido a su carácter carcinógeno y neurotóxico. El Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), es una enfermedad producida por el consumo sistemático de agua (como bebida y en la preparación de alimentos) con concentraciones mayores de 0,01 ppm (partes por millón) de As en aguas de bebida. Se caracteriza por la presencia de lesiones en piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas. La fuente más importante de Arsénico que origina la contaminación en el agua subterránea, es la erosión de minerales que lo contienen, especialmente los vidrios volcánicos. De hecho, frecuentemente se lo encuentra asociado a oro, cobre y plomo. Su distribución varía con la profundidad y en sentido horizontal. El agua extraída de perforaciones en suelos con alta concentración de As no necesariamente contiene altas concentraciones del mismo. El contenido depende de la forma química del As presente en el suelo y la composición del agua en cuestión, en particular su alcalinidad y los contenidos en sales de Calcio y Magnesio. En general las aguas blandas (pobres en Calcio y Magnesio) y alcalinas (por su riqueza en bicarbonato de sodio) son las que poseen más As. El mecanismo que controla la disolución del As es una combinación de factores de velocidad de flujo (hidráulicos) y reacciones físico-químicas con la superficie del mineral.

En Argentina, esta problemática afecta a muchas personas a lo largo de todo el país, generalmente a aquellas más vulnerables que habitan en lugares extremos y sin ningún servicio público.

Los métodos tradicionalmente empleados en el abatimiento de arsénico incluyen procesos básicos como la coagulación, floculación, sedimentación, filtración, la ósmosis inversa y otros. Sin embargo, todos estos procesos enfrentan algunas dificultades al tratar de aplicarlas en áreas rurales o de baja densidad poblacional, tales como los altos costos de implementación, la alta capacitación que debe poseer el personal a cargo de su operación y manutención, dificultades generadas al tratar aguas con determinadas características fisicoquímicas (alta dureza, sólidos disueltos, gran cantidad de material particulado/ sedimentables, altos niveles de arsénico, etc.) y con realidades geográficas diferentes como, por ejemplo, altura sobre el nivel del mar, presión atmosférica, luminosidad, gran amplitud térmica entre el día y la noche, etc.

De acuerdo a la problemática descrita se planteará en esta investigación el diseño de un equipo de eliminación con tecnologías clásicas y emergentes.

Las Tecnologías que se analizarán para el abatimiento de arsénico para agua de consumo humano serán: 1) Filtros de arena o tipo Kanchan, 2) Procesos de Oxidación Avanzada con UVC y 3) Electrocoagulación, ya que éstas son de fácil funcionamiento y se caracterizan por no tener el agregado de ningún producto químico en todo el proceso, lo cual las hace sumamente prácticas al momento de la operación.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Filtros de Arena + Filtro Kanchan

Los filtros simples de arena pueden ser una opción conveniente para la remoción de As a partir de agua subterránea a concentraciones por sobre 10 ppm. Se han ensayado también materiales de arena y cuarzo cubiertos con óxidos metálicos como arena recubierta con óxido de hierro (IOCS) (Thirunavukkarasu et al., 2004). Este material es barato, puede ser regenerado y reusado, y se ha encontrado útil para pequeñas plantas, ya que, para uso doméstico, los procesos de regeneración son técnicas con cierta complejidad que no pueden ser efectuadas por personal no especializado. También existen rellenos de arena recubierta con dióxido de manganeso (Zeng, 2003).

Otro relleno que se está ensayando consiste en partículas de caliza recubiertas con óxido de hierro. Los experimentos realizados en escala piloto revelaron que este tipo de material puede absorber especies de As (III) y As (V), además de otros iones como metales pesados y fosfato. Se aplica típicamente en cartuchos para tratamiento doméstico. Después del agotamiento, el material puede ser reciclado fácilmente en forma de concreto (Shevade, et al, 1994).

Durante los últimos 20 años, fueron investigados, parcialmente en ensayos de campo, otros materiales originados a partir de óxidos de hierro/manganeso (Pirnie, 2000),

Dentro de las tecnologías de filtración para abatimiento de arsénico, también se estudiará como etapa inicial la incorporación de filtros tipo Kanchan, los cuales fueron empleados como solución tratamiento de agua para la remoción de arsénico, agentes patógenos, hierro, turbidez, malos olores, y algunos otros contaminantes en el agua potable.

Estos fueron desarrollados por el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), la Organización de Medio Ambiente y Salud Pública (ENPHO) de Nepal y el Programa de Apoyo de Saneamiento de Nepal. El filtro Kanchan (KAF) utiliza la adsorción por hidróxidos de hierro, haciendo pasar el agua contaminada con arsénico a través de un lecho de hierro que con el tiempo se oxidan y crean óxido de hierro (INTI, 2015).

Este método, mitiga en gran parte la concentración de arsénico, pero en muchos casos la concentración no logra estar dentro del rango permisible según el Código Alimentario Argentino (CAA, 2019), por esto, en el diseño del equipo se usará, como un pretratamiento ya que brindará las ventajas de: disminuir una gran parte de arsénico en el ingreso del agua, disminuir la turbidez del agua que interfiere en gran medida sobre los demás procesos de purificación que le seguirán, y disminuirá la carga de patógenos que podría contener el agua desde su toma inicial.

Se construyó un equipo de filtración de unos 60 cm de alto. Este se separó en 2 mitades, en la mitad inferior, se agregó arena fina tamizada para eliminar las impurezas y a la misma se le adicionó virutas de hierro dispersas en el interior del lecho. Para la segunda mitad se empleó arena de mayor granulometría, la cual también contenía en menor medida una pequeña cantidad de virutas de hierro (ver Figura 1). Este filtro fue alimentado con muestras de agua sintéticas de alto contenido de arsénico (de 5 a 15 ppm), y luego se procedió a medir la concentración de arsénico obteniendo porcentajes de remoción del 98-99 %.



Figura 1. Filtro de Arena + Filtro Kanchan

## 2.2. Proceso de Oxidación Avanzada UVC

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por las plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes o por tratamientos químicos convencionales (utilización de oxidantes como el cloro, cloramina, permanganato de potasio). Estos procedimientos pueden resultar inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso futuro del efluente tratado. En estos casos se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs). La mayoría de ellos pueden aplicarse a la remediación de aguas, generalmente a mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los mismos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía.

En general, los PAOs son más adecuados para tratar caudales o volúmenes pequeños y medianos y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistente a los tratamientos convencionales. La elección de la técnica debe hacerse en base a su efectividad y su costo. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso (Domènech et al., 2004). Los PAOs pueden clasificarse como procesos no fotoquímicos  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (foto fenton), oxidación electroquímica, WAO (oxidación en aire húmedo), entre otros y procesos fotoquímicos ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  (fotocatálisis heterogénea),  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (foto fenton), VUV (fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío), entre otros. Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de los PAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Existen trabajos de revisión muy completos, como el de Litter y Quici (2010), donde se presentan todas las técnicas aplicables al

tratamiento de agua, tanto PAOs, combinación de ellos o combinación de ellos con procesos convencionales.

En el agua subterránea, las especies de arsénico inorgánico arseniato (As V) y arsenito (As III) son las más abundantes. Esta última tiene mayor movilidad y, por lo tanto, es más difícil de remover utilizando los procesos de coagulación, adsorción y ósmosis inversa, entre otros. Es por esta razón, que es de gran importancia una etapa de oxidación previa para obtener buenos rendimientos en la remoción del contaminante. Sigrist y Beldoménico (2004), detallan que más del 36 % del arsénico total encontrado en el agua subterránea de la región oeste de la provincia de Santa Fe se encuentra en su forma trivalente.

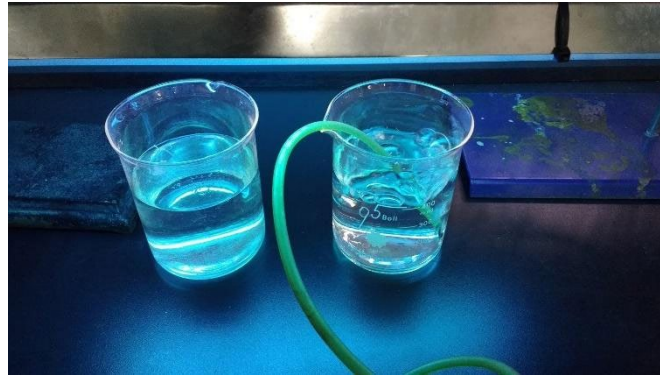
El arsénico puede ser oxidado tanto por procesos convencionales como por Procesos Avanzados de Oxidación. Dentro de los procesos convencionales, en bibliografía se encuentran algunos oxidantes que son los más utilizados:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeO}^{2-}$  (Lee et al., 2011).

Los trabajos anteriormente citados en los cuales se aplican PAOs muestran una mayor eficiencia además de ser más convenientes que los métodos convencionales para oxidar el arsénico (III) en agua ya que no generan subproductos indeseables o tóxicos.

Zaw y Emmett (2002), investigaron acerca de los procesos UV/hierro y UV/sulfito obteniendo buenas eficiencias de oxidación con posibilidad de aplicar luego técnicas fisicoquímicas de remoción. Emmett y Khoe (2001), demostraron que la velocidad de oxidación de As (III) a As (V) se ve incrementada por el oxígeno en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto, irradiando el agua con radiación UV cercano. Hug y Leupin (2003), estudiaron la oxidación de soluciones de As (III) mediante oxígeno disuelto y peróxido de hidrógeno, en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , obteniendo resultados satisfactorios y estudiando fundamentalmente la cinética de la oxidación. También es muy estudiado el proceso foto fenton que utiliza  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de radiación UV. Sorlini et al. (2010), describieron la efectividad del proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para tratar muestras de agua partiendo de una concentración inicial de 0,1 mg/L As (III) y 5 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por otra parte, Bissen et al., (2001) observaron que en pocos minutos ocurre el proceso de oxidación utilizando fotocatalisis heterogénea (suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  usando un simulador solar el cual emite radiación en el rango del UV y Visible). Lee y Choi (2002), estudiaron también el proceso fotocatalítico en suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  demostrando su alta eficiencia, analizando las principales variables que afectan el proceso y estudiando también la cinética del proceso. Además, se encontraron trabajos donde se compara la eficiencia de los distintos tipos de procesos: Yang et al., (1999) estudiaron las reacciones fotocatalíticas para la oxidación de As (III) a As (V) utilizando una lámpara de mercurio de presión media de 400 W con una concentración de As (III) de 40 mg/L, comentando que este proceso no es tan sencillo y eficiente como si lo es el proceso homogéneo (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ); Bissen y Frimmel (2003) revisaron los procesos de oxidación utilizados hasta el momento (químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos).

En nuestro estudio este proceso tiene como principal objetivo la conversión de la concentración de arsénico trivalente a pentavalente, ya que este último es más fácil de remover. Se empleó una lámpara de 36 w de UVC con una longitud de onda acotada de 254 nm con una tolerancia de 3 nm según el fabricante. Se sometieron muestras de agua con arsénico trivalente y se las expuso a la radiación UVC, una muestra control y otra muestra con

el agregado de burbujeo de aire (Figura 2). Luego, estas muestras se sometieron análisis para la cuantificación del grado de avance de las reacciones de oxidación dando resultados erróneos por mala implementación de metodología de análisis de cuantificación de los analitos.



**Figura 2.** Oxidación UVC de Muestras Sintéticas de Agua con Contenido de As (III)

### 2.3. Electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es una tecnología limpia emergente que se conoce desde principios del siglo XX y ha sido aplicada en el tratamiento de diversas aguas residuales. Pese a ello, esta tecnología no se ha desarrollado ampliamente y aún falta mucho por investigar sobre sus procesos y mecanismos.

Hoy en día existen una serie de tecnologías emergentes que están basadas en la electroquímica y que actualmente se presentan como alternativas que ofrecen ventajas competitivas frente a las tecnologías tradicionales. Se puede mencionar en este grupo la electrocoagulación, la electroflotación y la electrodecantación (Rajeshwar, et al 1997). La electrocoagulación ha sido una tecnología emergente desde 1906, con la primera patente concedida en Estados Unidos. Por problemas económicos generaron inconvenientes para que la industria adoptara esta técnica, pero se conocen desarrollos anteriores. Desde el siglo XIX, exactamente en 1888, se efectuó el primer ensayo reportado en Londres. Su proceso utilizaba ánodos de hierro soluble, con una caída de potencial de 1.8 voltios entre los electrodos, distantes una pulgada, y una corriente anódica de  $0.6 \text{ Amp}/\text{pie}^2$  (Orozco 1985).

Durante las dos últimas décadas se han reportado artículos en donde se utiliza.

El proceso para remover partículas dispersas de aceite, grasa y petróleo en el tratamiento de aguas residuales provenientes de procesos de electro plateado, textiles y en procesos de potabilización del agua misma (Holt, et al., 1999).

La electrocoagulación es una técnica utilizada para el tratamiento de las aguas residuales. Contaminantes muy diversos son removidos aplicando el principio de coagulación, pero en este caso no se hace uso de un coagulante químico. Se puede entonces definir la electrocoagulación como un proceso en el cual son desestabilizadas las partículas de contaminantes que se encuentran suspendidas, emulsionadas o disueltas en un medio acuoso, induciendo corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales, siendo el hierro y el aluminio los más utilizados. (Rajeshwar et al., 1997).

La corriente eléctrica proporciona la fuerza electromotriz que provoca una serie de reacciones químicas, cuyo resultado final es la estabilidad de las moléculas contaminantes. Por lo general este estado estable produce partículas sólidas menos coloidales y menos emulsionadas o solubles. Cuando esto ocurre, los contaminantes forman componentes hidrofóbicos que se precipitan o flotan, facilitando su remoción por algún método de separación secundario. Los iones metálicos se liberan y dispersan en el medio líquido y tienden a formar óxidos metálicos que atraen eléctricamente a los contaminantes que han sido desestabilizados. (Stephenson et al., 2006). Los iones liberados durante la electrocoagulación forman largas cadenas de polihidróxidos, los cuales son diferentes a los formados en la coagulación convencional cuando se añaden sales químicas, debido a que tienen diferente estructura hidratada. Esta situación permite retirar, retener y desecar con mayor facilidad los lodos residuales. Los flocs formados de esta forma son menos hidratados, conteniendo menos agua ligada y por lo tanto se compactan más fácilmente.

Durante la formación de los hidróxidos metálicos, la generación de los iones está acompañada de la concentración electroforética de partículas alrededor del electrodo, las cuales neutralizan su carga coagulando. La corriente aplicada obliga a los iones  $\text{OH}^-$  a migrar hacia el ánodo, por lo que el pH en la capa límite es más alto que en el resto de la solución, lo que favorece la formación de hidróxidos del metal del electrodo, (Martín, et al. 2008).

El hidróxido formado remueve los contaminantes presentes en el agua por complejación o atracción electrostática. Adicionalmente, en la proximidad de los electrodos el aumento de la concentración de los hidróxidos con carga positiva atrae aniones como los bicarbonatos y los sulfates que propician la precipitación del calcio y el magnesio, originando así un ablandamiento parcial del agua. Los mecanismos de remoción en electrocoagulación incluyen oxidación, reducción, coagulación, absorción, adsorción, precipitación y flotación (Parga, et al. 2005).

Los iones  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{2+}$  son coagulantes muy eficientes para la floculación de partículas, por lo que en EC son frecuentemente utilizados electrodos de hierro o de aluminio. Los iones de aluminio hidrolizado pueden formar largas cadenas de  $\text{Al-O-Al-OH}$  las cuales pueden adsorber químicamente una gran cantidad de contaminantes. El aluminio es normalmente usado para el tratamiento de agua potable y el hierro para el tratamiento de aguas residuales. En el caso del hierro, el  $\text{Fe(OH)}_3$  forma un coloide café rojizo y dependiendo del pH y de la disponibilidad de iones ferrosos, puede reaccionar con el oxígeno disuelto para dar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Yousuf, et al., 2001)

Esta tecnología, está siendo aplicada al abatimiento de arsénico y de otros metales pesados en aguas para consumo, con grandes porcentajes de remoción (Gema, et al., 2013).

Según el trabajo realizado por Gomes, mediante el empleo de esta técnica para el abatimiento de arsénico, se obtuvo un porcentaje de remoción mayor igual que el 99,6 %. (Gomes, et al. 2006). La electrocoagulación es en la actualidad una tecnología emergente que se presenta como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, ofreciendo un potencial muy grande en la remoción de muy diversos contaminantes contenidos en las aguas residuales de diferentes fuentes.

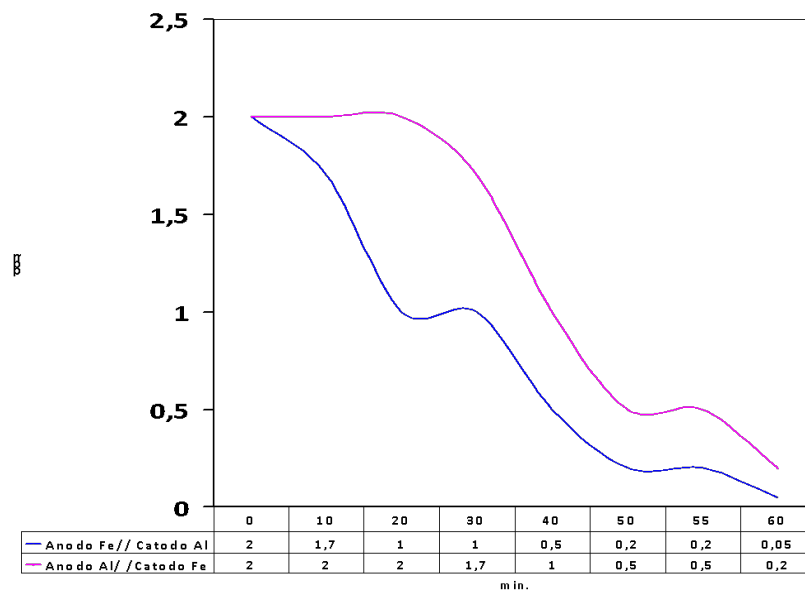
Aunque ésta técnica es conocida hace ya algunas décadas y aplicada en muchos casos es aún tema de investigación y experimentación, pues se ha comenzado a recobrar el interés en ella

debido a sus potencialidades en la aplicación, facilidad de manejo y operación, versatilidad y adaptabilidad a diferentes procesos y a sus ventajas ambientales y económicas. Es así como el diseño de reactores para la electrocoagulación, la selección de los materiales de los electrodos y las condiciones de operación son aspectos que se deben perfeccionar mediante la investigación, para optimizar los procesos y hacerlos económicamente competitivos.

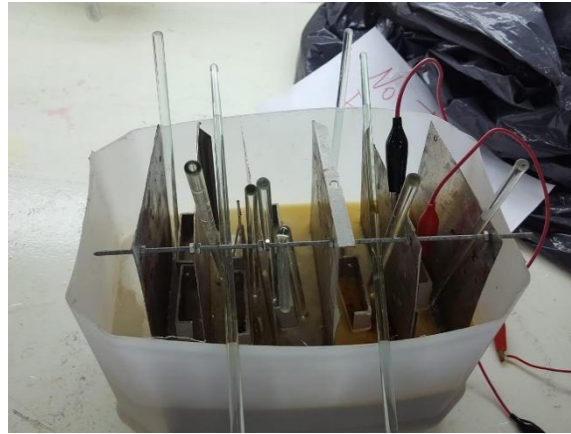
La versatilidad de esta tecnología, ha demostrado que sirve para numerosos contaminantes que traen las aguas superficiales y subterráneas, sumando a las ventajas de que no tiene ningún agregado de sustancias químicas consumibles en los procesos, ya que estas sustancias que permiten que se lleve a cabo el proceso provienen de sus electrodos los cuales, a lo largo de su vida útil, se irán consumiendo poco a poco, a medida que la operación lo requiera.

Se construyó un equipo de electrocoagulación empleando electrodos de diferentes metales para poder probar el funcionamiento y rendimiento del mismo. Las configuraciones del equipo para las pruebas fueron combinaciones de electrodos de aluminio y hierro cambiando las configuraciones de los ánodos y cátodos entre las pruebas.

Para las pruebas se fijaron variables tales como ser el voltaje de la fuente continua de 12 v y 15 A, la cantidad de agua a tratar de 5 L, la concentración del arsénico en el agua de 2 ppm y el tiempo de toma de muestras. Los resultados de las muestras se muestran en el gráfico comparativo de las dos configuraciones elegidas. (Figura 3).



**Figura 3.** Comparación de los Distintos Arreglos de Al/Fe como Ánodo y Cátodo



**Figura 4.** Configuración de Ánodo Fe//Cátodo Al, foto tomada luego de 60 min.



**Figura 5.** Configuración de Ánodo Al//Cátodo Fe, foto tomada luego de 60 min.

### 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Como se pudo observar en los resultados obtenidos, la velocidad de remoción de la configuración ánodo de Fe//cátodo de Al, es mayor a la otra configuración ánodo de Al//cátodo de Fe, esto es una ventaja operativa para la optimización de tiempos de la operación unitaria, pero también (Figura 4 y 5), esta configuración produce un ensuciamiento mucho mayor en todo el equipo que la configuración que tiene la velocidad de reacción más lenta. Esta condición afectará mucho a las condiciones de diseño ya que el ensuciamiento genera interferencias en el equipo, y se va a requerir una etapa de filtración mucho más robusta para la limpieza de agua para ser bebible.

El Filtro de Arena + Filtro Kanchan, arrojó muy buenos resultados obteniendo remociones entre el 98-99 %, Se filtraron muestras de aguas sintéticas de concentraciones de arsénico de 10 ppm y se obtuvieron concentraciones a la salida del filtro de 0,2 ppm, este proceso es muy lento pero muy efectivo. Se tratará de aumentar la velocidad de filtrado del equipo.

Los resultados del Proceso de Oxidación avanzada por UVC de muestras de agua con contenido de arsénico trivalente, tuvieron inconvenientes con la metodología de análisis de las muestras para poder observar el grado de conversión de arsénico trivalente a



pentavalente, actualmente estamos desarrollando la técnica de medición para determinar el grado de conversión de la reacción de oxidación. Se realizarán las próximas mediciones mediante la técnica de arsenomolibdeno, con previa de oxidación del As (III) en presencia de permanganato de mercurio para poder efectuar los análisis comparativos antes de después de efectuada la oxidación por UVC.

La electrocoagulación es una tecnología eficiente para el abatimiento de arsénico en soluciones con concentraciones moderadas, las próximas experiencias, serán en modificar algunas variables como ser el voltaje de los electrodos, la distancia de separación entre las placas, disminuir la concentración del agua a tratar. También, para próximas mediciones, se pensaría en la medición de las concentraciones de los iones de Fe y Al que podrían estar presentes en el agua tratada ya que puede estar en el agua tratada más del límite permitido.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, M.F. (2001) An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. Workshop on technologies for arsenic removal from drinking water, Dhaka, 5-7 May, págs. 251-269.

Bissen, M., Vieillard-Baron, M., Schindelin, A., Frimmel, F., (2001) TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples, *Chemosphere*. 44, 751-757.

Curto, S., Mendiburo, N., Plastina, R y Bofia, R. (2017). "Arsénico en acuíferos. Influencia en la salud." Disponible en: [http://www.produccion-animal.com.ar/agua\\_bebida/03-arsenico\\_en\\_acuiferos.pdf](http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/03-arsenico_en_acuiferos.pdf), Última visita Marzo 2017.

CAA, Disponible en: [http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo\\_12.php](http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_12.php) última visita ENERO 2019.

Domènech, X., Jardim W., Litter, M., (2004) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en *Remoción de contaminantes metálicos en: eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Editores M.A. Blesa y B. Sánchez, Editorial CIEMAT., ISBN 84-7834-489-6, capítulo 1, págs 7-34.

Emett, M., Khoe, G., Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions, *Wat. Res.* 2001, págs 649-656.

Fernández Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García Vallés, M., Saavedra, J. (2005): Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Congr. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, págs.1-22.

Ghurye, G., Clifford, D., Trip, A., (2004) Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater, *J. Am. Waters Works Assoc.* págs 84-89.

Greenpeace, (2017) disponible en:

<http://www.greenpeace.org/argentina/es/campanas/contaminacion/agua/>, Última consulta abril 2017.

IBEROARSEN, (2010) Litter, M. Sancha, A. Ingallinella A. eds. Vol. 3, págs 23-27.

INTI (2017) disponible en: [www.inti.gob.ar/disenio/agua\\_segura\\_block.pdf](http://www.inti.gob.ar/disenio/agua_segura_block.pdf) última visita marzo 2017.

- Kartinen, E.O. Jr., Martin, and C.J.: (1995) An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103, págs. 79-88.
- Kim, M., Nriagu, J. (2001), Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen, *The Science of the total Environment*. 247, 71-79
- Litter, M., Quici, N. (2010), Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *Recent Patents on Engineering*. 4(3), 217-241.
- Lee, G., Song, K., Bae, J. (2011), Permanganate oxidation of As (III). Reaction stoichiometry and the characterization of the solid product, *Geochim. Cosmochim.* pp 4713–4727.
- Ministerio de Salud de la Nación (2017) disponible en: <http://www.msal.gov.ar/images/stories/ministerio/intoxicaciones/hacre/libro-hidroarsenicismo.pdf>, Última visita: abril 2017.
- Mollah, M. Yousuf A., et al. (2001) Electrocoagulation (EC)--Science and applications. In: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 84, No. 1, págs. 29–41.
- Orozco J. (1985), La densidad de carga del electrolito como parámetro de control del proceso de electrocoagulación. En: *Revista Ainsa*. Vol. 5, No. 2, págs. 3-30.
- Organización Mundial de la Salud, disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>, Última Visita mayo 2017
- Pettine, M., Campanella, L., Millero, F., (1999) Arsenite oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim.* Vol 63, págs 2727-2735.
- Rajeshwar, Krishnan and Ibanez, J. (1997) *Environmental electrochemistry: Fundamentals and Applications in pollution abatement*. San Diego, California: Academic Press limited, págs 776- 789.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., (2009) *Arsenic Pollution: a global synthesis*. Wiley-Blackwell, Oxford, Reino Unido.
- Learned and Gaps arisen in Chilean Water Utilities. En: W.R. Chappell, C.O. Abernathy,
- Sandoval, L. (2000) *Estabilización y disposición de residuos que contienen arsénico*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Sigrist, M., Beldoménico, H., (2004) Determination of inorganic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations, *Spectrochim. Acta Part B*. No 59, págs 1041-1045.
- Sorlini, S., Gialdini, F., Stefan, M. (2010), Arsenic oxidation by UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Technol.* 2010, No 61, págs 339–341.
- Stoehenson, Rob and Tennant, B. (2003). *New electrocoagulation process treats emulsified oily wastewater at Vancouver Shipyards*. [on line]. Vancouver: Environmental Science & Engineering, Disponible en: <http://www.esemag.com/0103/electro.html>
- Shevade, S., Ford, R.G.: Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water, *Water Res.* No 38, págs. 3197-3204

# **Calidad del agua y actividades contaminantes.**

**CONCENTRACIONES DE FLUORUROS Y DE ARSÉNICO EN LOCALIDADES DE LA PROVINCIA DE LA RIOJA**

**Díaz, Esteban O.<sup>1-2-3</sup>; Quintero, Claudia N.<sup>1-2-3</sup> y Personal de la DAPyS<sup>3</sup>.**

1: Docentes Ingeniería Sanitaria - Carrera Ingeniería Civil – FRLR.UTN y UNLAR.  
e-mail: esteban28963@yahoo.com.ar; ingclaudiaquintero@yahoo.com.ar

2: Grupo GAIA

Facultad Regional La Rioja - Universidad Tecnológica Nacional  
San Nicolás de Bari (E) 1100 La Rioja (5300)

3: DAPyS.

Dirección de Agua Potable y Saneamiento del Ente Único de Control  
San Martín 117 2º P. La Rioja (5300)  
e-mail: eucop\_dapys@yahoo.com.ar

**Resumen.** *En este estudio de diagnóstico se retoma y se usa como antecedente el trabajo “Evaluación de las Concentraciones de Fluoruros y de Arsénico en la Provincia de La Rioja”, con la información histórica disponible sobre análisis fisicoquímicos en las fuentes de aguas superficiales y subterráneas de la provincia y representado las áreas geográficas de riesgo potencial, y específicamente en cuanto a las concentraciones de fluoruros y de arsénico. Se cotejaron los datos históricos correspondientes a análisis fisicoquímicos que corresponden al periodo año 2010 – 2018, y se agregó una muestra parcial de cinco localidades, que serían a priori las más potencialmente afectadas por la calidad de agua, y en ellas se realizaron análisis fisicoquímicos actualizados, para sumarlos a la muestra general. Para profundizar sobre el tema los parámetros analizados no solo son de concentraciones de Flúor y Arsénico sino también de otros como pH, Conductividad, Sólidos Disueltos Totales, Dureza, Alcalin./Bicarb., Sodio, Cloruros, Sulfatos y Nitratos; para cotejar la evolución de la calidad en aguas de las fuentes de provisión para el consumo humano. Se pretende con este estudio ser parte y contribuir a la consecución de un diagnóstico de situación preliminar de la provincia; y obtener mapas de concentraciones que sirvan de sustrato a futuros estudios epidemiológicos que se realicen sobre la incidencia de los parámetros de calidad de agua en la salud pública con énfasis en flúor y arsénico. Y también sea utilizado como base para darle viabilidad al planteo de propuestas sobre las posibles tecnologías de tratamiento de las aguas para consumo y la disposición de efluentes, que resultaría indispensable prever según el caso.*

**Palabras clave:** agua, calidad, flúor, arsénico, La Rioja.

## 1. INTRODUCCIÓN

La provincia de La Rioja presenta una heterogeneidad, en cuanto a la disponibilidad y a la demanda de sus recursos hídricos, que sumado a las características que posee tanto de las aguas superficiales como subterráneas, a la creciente demanda hídrica, al crecimiento poblacional, podemos identificar desafíos desde el punto de vista de la gestión y de la disponibilidad espacial, temporal y en calidad adecuada. El resultado se manifiesta en crecientes diferencias entre las necesidades a satisfacer y los recursos hídricos aptos para atenderlas.

En el ámbito de la Salud Pública, existen fuentes de provisión de agua en localidades en las cuales los niveles de Fluoruro, Arsénico y otros compuestos exceden los niveles guías propuestos por la Organización Mundial de la Salud (*OSM, 2006*); el Código Alimentario Argentino (*CAA, 2012*), y a los valores establecidos por la normativa de la Provincia de La Rioja (*Ley Provincial N° 6.281, 1996*), pero no se registran notificaciones al respecto, razón por la cual se desconoce su prevalencia. Por lo tanto, se sigue careciendo de información epidemiológica específica derivada de la presencia de estos compuestos en el agua de consumo.

En este estudio de diagnóstico se retoma y se usa como antecedente el trabajo “Evaluación de las Concentraciones de Fluoruros y de Arsénico en la Provincia de La Rioja” (*Diaz et al., 2015*) publicado en “Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina - Tomo III” (*Puliafito et al., 2015*) y tendremos en cuenta no solo lo referente a las concentraciones de Flúor y Arsénico sino también otros parámetros como pH, Conductividad, Sólidos Totales, Dureza, Alcalin./Bicarb., Sodio, Alcalin./Bicarb., Cloruros, Sulfatos y Nitratos. Siempre en las fuentes de agua, y no en la distribución dentro de lo que es el sistema agua potable.

Su objetivo es ser parte y contribuir a la consecución de un diagnóstico de situación preliminar de la provincia; y obtener mapas de concentraciones que sirvan de sustrato a futuros estudios epidemiológicos que se realicen sobre la incidencia de los parámetros de calidad de agua en la salud pública con énfasis en flúor y arsénico. Y también sea utilizado como base para darle viabilidad al planteo de propuestas sobre las posibles tecnologías de tratamiento de las aguas para consumo y la disposición de efluentes, que resultaría indispensable prever según el caso.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Con el mapeo de análisis históricos del periodo 1993-2013, del trabajo anterior como base se toma la muestra general de 36 localidades que poseen como mínimo 500 habitantes, según el último Censo Nacional (*INDEC, 2010*), y que en conjunto abarcan alrededor del 94% de la población total de la provincia. En la Figura 1 con el mapa de localidades en estudio se presentan valores de coordenadas de localización, altitud y porcentaje de Población.

En esta oportunidad se cotejaron los datos históricos correspondientes a análisis fisicoquímicos de fuentes de agua, utilizadas en la provisión de la población de esas localidades, procedentes del Instituto Provincial de Agua (IPALAR), de Aguas Riojanas SAPEM (ARSAPEM) y de la Dirección de Agua Potable (DAPyS). Las muestras analizadas en esa primera etapa corresponden al periodo año 2010 – 2018; descartándose aquellos protocolos que no eran de muestras de fuentes de agua sin tratar.

Los parámetros analizados no solo eran de concentraciones de Flúor y Arsénico sino también de otros como pH, Conductividad, Solidos Disueltos Totales, Dureza, Sodio, Cloruros, Sulfatos y Nitratos.

Luego de desechar algunos protocolos de análisis por incongruencias (valores fuera de lógica, dudas o falta de identificación de la fuente y/o localización, etc.); se trabajó finalmente con una muestra general de 428 protocolos de análisis fisicoquímicos.

En base a lo anterior (mapeo preliminar de análisis históricos) sobre la muestra de 36 localidades, para el presente estudio se seleccionó una muestra parcial de cinco localidades, que serían a priori las más potencialmente afectadas por la calidad de agua, y en ellas se realizaron una primera etapa de análisis fisicoquímicos actualizados. Para ser agregados a la muestra general y así poder tener la oportunidad de realizar algunas conclusiones.

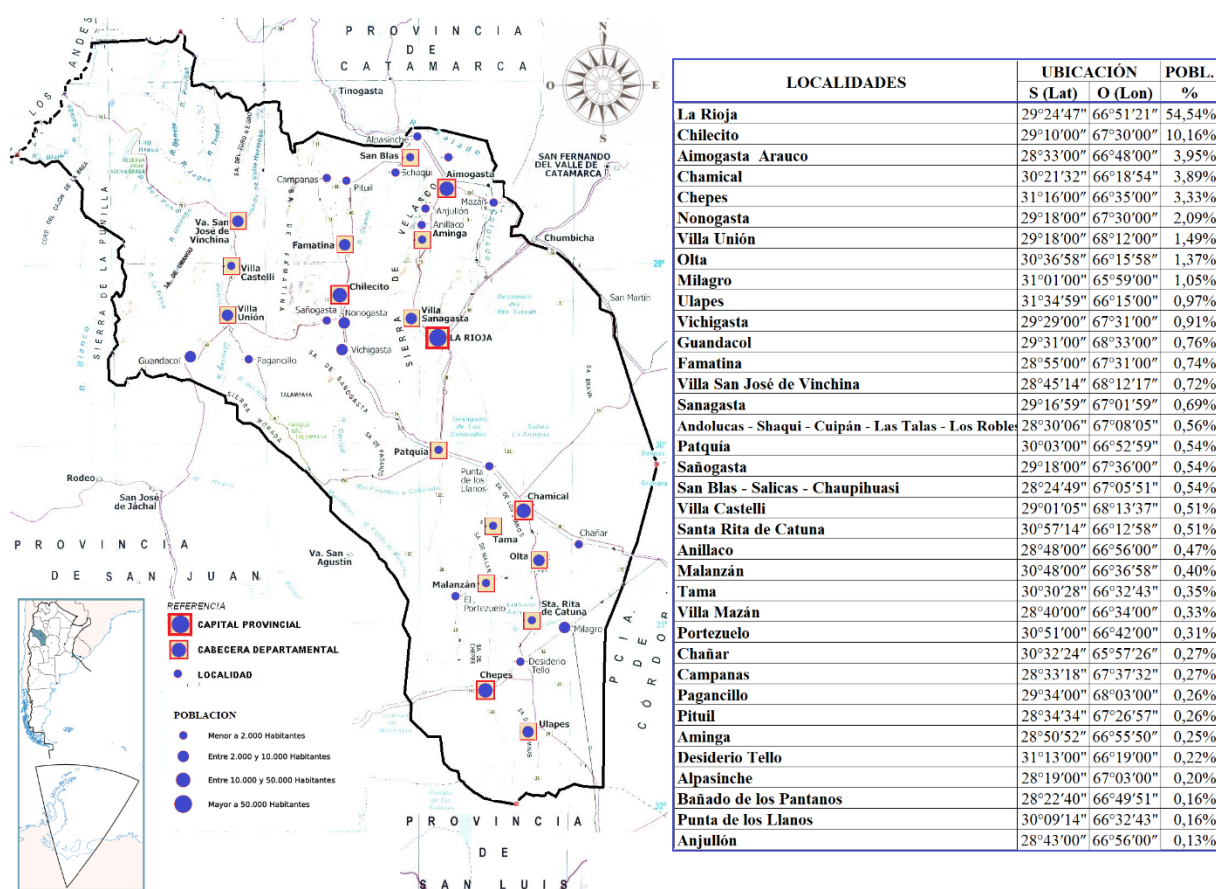


Figura 1. Mapa de Localidades en estudio, Coordenadas, Altitud y Porcentaje de Población. Elaboración en base a Censos Nacionales INDEC.

Como parte de lo anterior se recolectó información de campo sobre localización, mediciones in situ y el levantamiento de las muestras de agua; además de una inspección visual sobre el estado sanitario y de funcionamiento de las plantas visitadas.

De la muestra general obtenida se determinaron para cada localidad los valores mínimos, medios y máximos de los datos analizados (Tablas 2 y 3). A los efectos de establecer

comparaciones relativas se realizaron en función de los valores vigentes según la normativa provincial y con respecto a valores sugeridos por el CAA y la OSM.

De los límites normativos establecidos dentro del Marco Regulador del Servicio de Agua Potable y Desagües Cloacales en la Provincia de La Rioja (Ley Nº 6.281) y del CAA se adoptaron para F y As las dos alternativas; en los otros compuestos comparados se decidió directamente tomar los valores de la Ley (Tabla 1).

**Tabla 1.** Límites normativos adoptados.

PARÁMETRO	Alternativa s/Ley Nº 6.281	Alternativa s/CAA
Flúor (mg/l)	2	1,3
Arsénico (mg/l)	0,050	0,010
pH	6,5 – 8,5	
Sólidos Disueltos Totales (mg/l)	2000	
Dureza (mg/l)	400	
Sodio (mg/l)	200	
Alcalin./Bicarb.	800	
Cloruros (mg/l)	400	
Sulfatos (mg/l)	400	
Nitratos (mg/l)	50	

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se transcriben a continuación las Tablas con los resultados obtenidos.

**Tabla 2.** Comportamiento Flúor, Arsénico y Dureza: Valores Máximos, Medios y Mínimos.

LOC	FLUORURO			ARSENICO			DUREZA (CO <sub>3</sub> Ca)		
	Máx	Prom	Min	Máx	Prom	Min	Máx	Prom	Min
1	3,0	1,5	0,4	0,042	0,009	0,001	1.126	272	26
2	1,8	0,9	0,4	0,005	0,003	0,001	598	283	147
3	3,0	1,8	0,6	0,010	0,009	0,003	877	391	5
4	2,6	1,0	0,3	0,100	0,023	0,005	1.419	520	90
5	1,9	1,5	0,6	0,025	0,011	0,003	61	61	61
6	0,7	0,6	0,5	0,010	0,003	0,001	81	81	81
7	2,8	1,2	0,3	0,025	0,007	0,001	39	21	5
8	1,3	0,7	0,3	0,010	0,010	0,010	-	-	-
9	3,4	1,6	0,2	0,050	0,013	0,001	636	121	2
10	2,1	2,0	1,9	0,010	0,009	0,003	722	432	7
11	2,0	1,6	0,9	0,010	0,009	0,005	611	229	10
12	1,2	0,5	0,5	0,010	0,010	0,010	-	-	-
13	1,4	0,6	0,2	0,010	0,008	0,001	1.548	469	24
14	2,0	0,6	0,2	0,010	0,009	0,005	-	-	-
15	1,6	0,8	0,2	0,010	0,006	0,001	146	47	10
16	1,0	0,5	0,2	0,050	0,012	0,003	430	275	69
17	1,9	1,1	0,6	0,120	0,039	0,010	153	69	10
18	1,0	0,6	0,4	0,010	0,008	0,003	139	87	5
19	0,9	0,7	0,3	0,010	0,010	0,010	447	318	189
20	1,9	0,7	0,3	0,010	0,009	0,005	73	30	7
21	2,1	1,5	0,5	0,010	0,010	0,010	-	-	-
22	3,3	1,6	1,0	0,010	0,009	0,005	249	136	3
23	2,0	1,8	1,6	0,050	0,030	0,010	34	34	34
24	1,8	1,5	0,6	0,030	0,011	0,001	89	86	83
25	6,7	3,4	1,9	0,030	0,014	0,010	241	141	27
26	1,9	1,4	0,9	0,120	0,036	0,005	180	114	48
27	1,3	0,9	0,5	0,010	0,010	0,010	-	-	-

28	1,0	0,8	0,6	0,010	0,010	0,010	464	464	464
29	2,2	1,6	0,4	0,100	0,035	0,010	-	-	-
30	0,8	0,4	0,2	0,010	0,010	0,010	894	826	757
31	1,3	0,7	0,3	0,010	0,008	0,001	249	127	5
32	4,4	2,8	1,9	0,030	0,030	0,030	73	73	16
33	1,2	0,8	0,6	0,010	0,010	0,010	722	415	77
34	1,4	1,4	1,4	0,010	0,010	0,010	216	216	216
35	1,8	1,4	1,0	0,050	0,018	0,010	499	185	5
36	0,9	0,6	0,3	0,010	0,010	0,010	112	112	112

**Tabla 3.** Comportamiento Sodio, Cloruros, Sulfatos y Nitratos: Valores Máximos, Medios y Mínimos.

LOC	SODIO			CLORUROS			SULFATOS			NITRATOS		
	Máx	Prom	Min	Máx	Prom	Min	Máx	Prom	Min	Máx	Prom	Min
1	409	169	3	868	178	5	2.814	255	10	77	23	2
2	112	62	23	87	43	9	366	118	7	18	6	1
3	184	82	23	164	66	28	194	90	30	32	19	1
4	874	312	18	722	198	4	1.580	581	5	154	28	1
5	1.035	61	253	1.368	455	210	1.286	543	210	80	18	4
6	299	90	23	902	191	24	397	194	88	53	32	5
7	598	192	69	663	280	69	791	258	36	22	12	4
8	46	33	12	34	24	14	66	42	24	15	10	5
9	2.139	588	69	1.822	495	93	2.320	746	28	52	15	3
10	941	432	161	855	323	73	890	336	148	45	36	22
11	46	35	23	46	33	17	128	101	46	32	23	13
12	207	175	161	109	100	88	392	280	202	20	13	9
13	138	115	92	104	90	74	580	304	182	35	15	5
14	782	453	92	1.169	634	56	302	234	103	17	11	5
15	46	29	11	52	31	7	64	44	11	42	13	5
16	115	40	1	189	30	7	713	75	9	38	11	3
17	575	400	184	569	336	146	732	456	216	40	18	8
18	23	23	23	43	32	17	112	79	54	26	14	5
19	115	79	46	53	34	10	142	82	36	21	12	7
20	621	236	23	1.447	388	25	992	256	28	17	10	5
21	460	396	253	368	316	198	498	395	289	30	20	12
22	23	18	12	17	10	3	60	27	12	8	5	3
23	46	46	46	30	28	25	99	74	48	8	8	7
24	322	122	11	238	76	9	398	148	24	45	11	3
25	211	162	115	143	106	73	221	143	110	16	8	2
26	828	428	138	741	272	88	786	388	198	12	6	3
27	46	36	23	35	26	18	54	44	28	15	8	5
28	115	57	11	44	18	8	238	136	84	14	7	2
29	184	144	69	149	111	76	248	168	106	32	13	4
30	138	92	46	84	67	55	226	187	120	12	7	3
31	23	16	12	17	12	3	60	26	14	17	9	3
32	568	624	368	466	312	284	577	523	488	20	25	3
33	161	120	46	148	87	19	168	133	75	20	14	10
34	411	411	411	341	341	341	394	394	394	4	4	4
35	253	115	23	323	121	23	298	160	60	53	24	4
36	12	12	12	15	9	3	29	17	9	12	7	5

En consecuencia, de los resultados conseguidos del total de la muestra final en estudio, podemos puntualizar las siguientes consideraciones:

En cuanto a los valores de pH y de Alcalin. /Bicarb., los valores máximos y medios no superan en ninguna localidad a los de referencia, y los de Conductividad y Sólidos Totales Disueltos



como están relacionados con varios de los otros parámetros no se graficaron expresamente en este estudio.

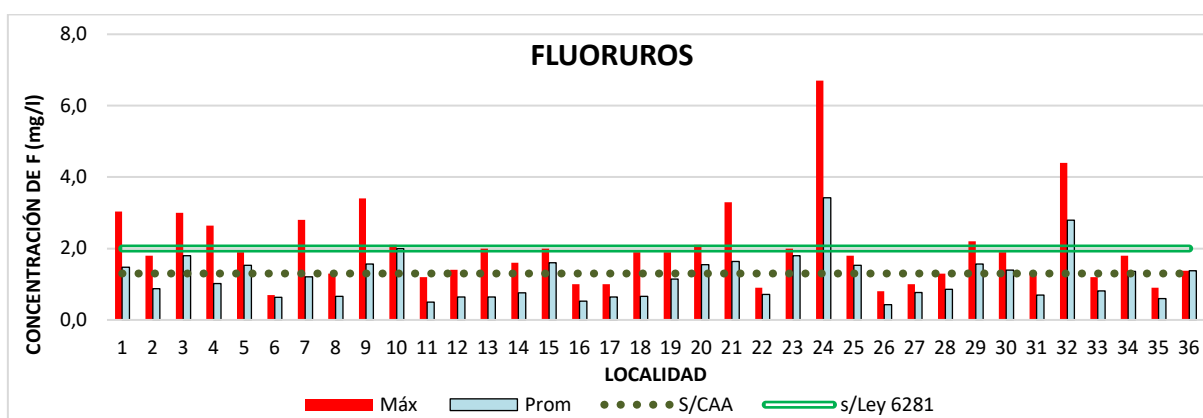
De la Tabla 2 y Tabla 3 obtenemos el rango en que se dan los parámetros determinados, según los valores máximos y medios de concentraciones; y esto se representa en la Tabla 4.

Si ahora queremos distinguir en las localidades estudiadas con los límites normativos adoptados, el comportamiento de los parámetros respecto a los valores máximos y medios de las distintas concentraciones obtenidas, esto se grafica en las Figuras 2 al 8.

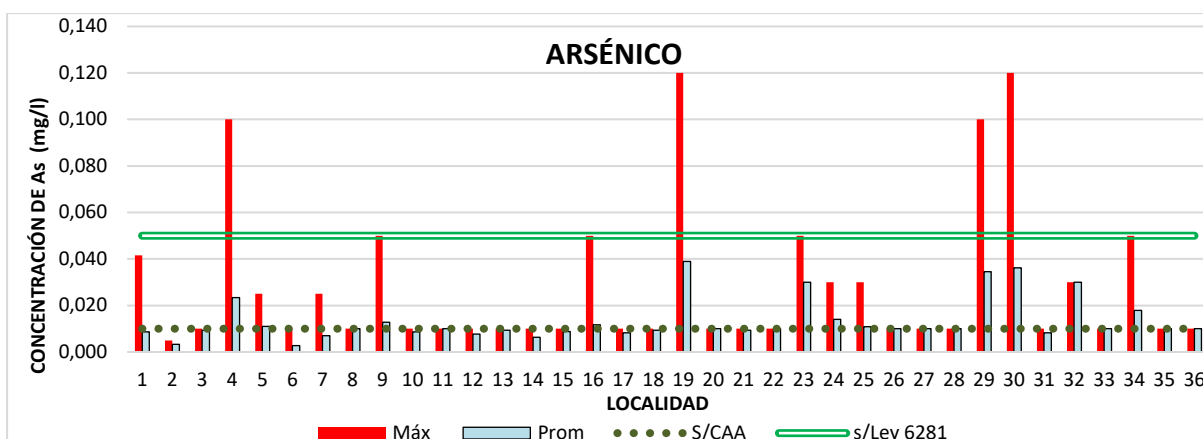
Tomando valores máximos y medios en término de número de localidades que están por encima del valor de la norma vigente, y según las dos alternativas en flúor y en arsénico, se representa en la Tabla 5.

**Tabla 4.** Rango de Valores Máximos y Medios.

PARÁMETRO	Valores Máximos	Valores Medios
Flúor (mg/l)	0,7 - 6,7	0,4 - 3,4
Arsénico (mg/l)	0,005 - 0,120	0,003 - 0,039
Dureza (mg/l)	34 - 1548	21 - 826
Sodio (mg/l)	12 - 2139	12 - 624
Cloruros (mg/l)	15 - 1822	9 - 634
Sulfatos (mg/l)	29 - 2814	17 - 746
Nitratos (mg/l)	4 - 154	4 - 36



**Figura 2.** Comportamiento del Flúor: Valores Máximos y Medios.



**Figura 3.** Comportamiento del Arsénico: Valores Máximos y Medios.

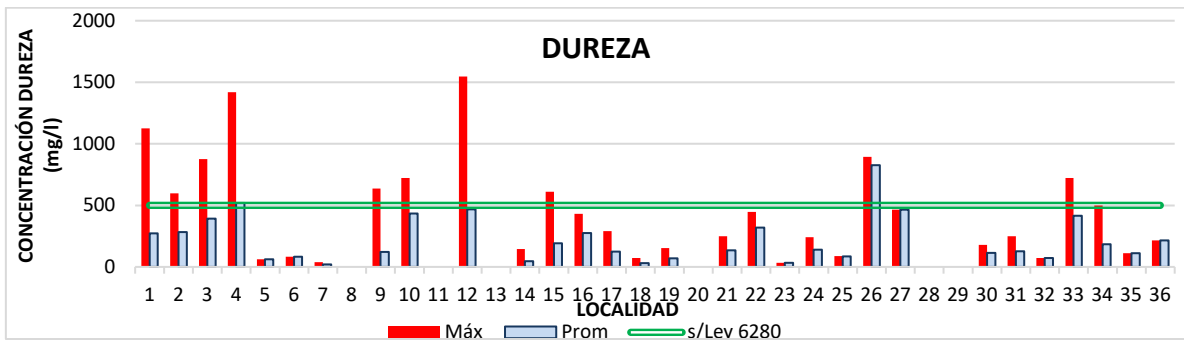


Figura 4. Comportamiento de Dureza: Valores Máximos y Medios.

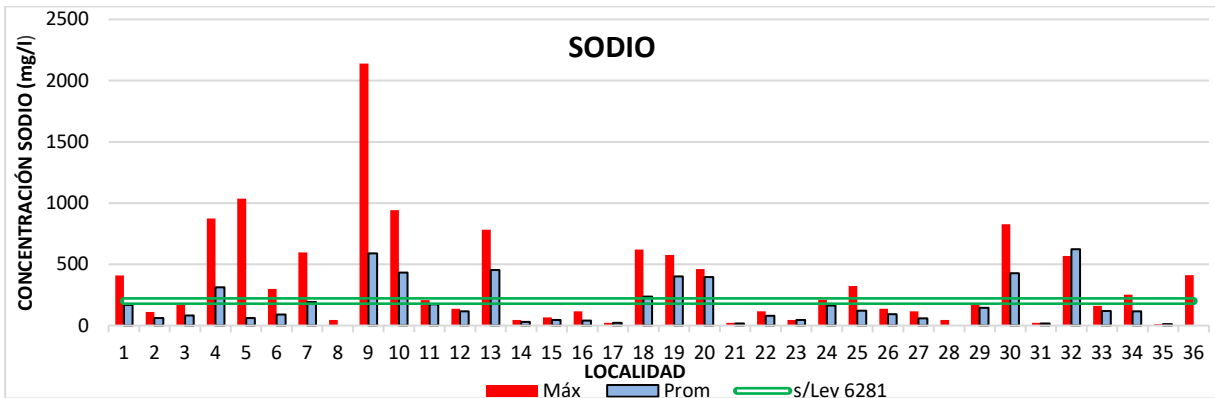


Figura 5. Comportamiento de Sodio: Valores Máximos y Medios.

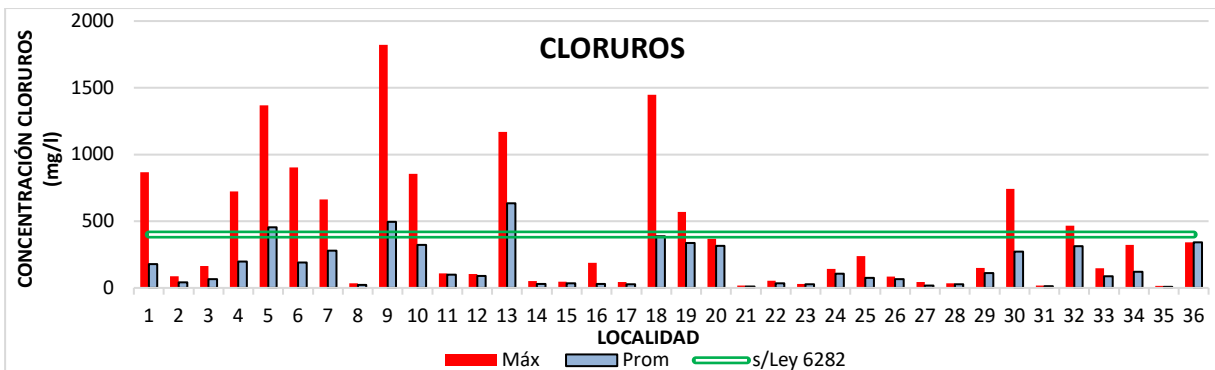


Figura 6. Comportamiento de Cloruros: Valores Máximos y Medios.

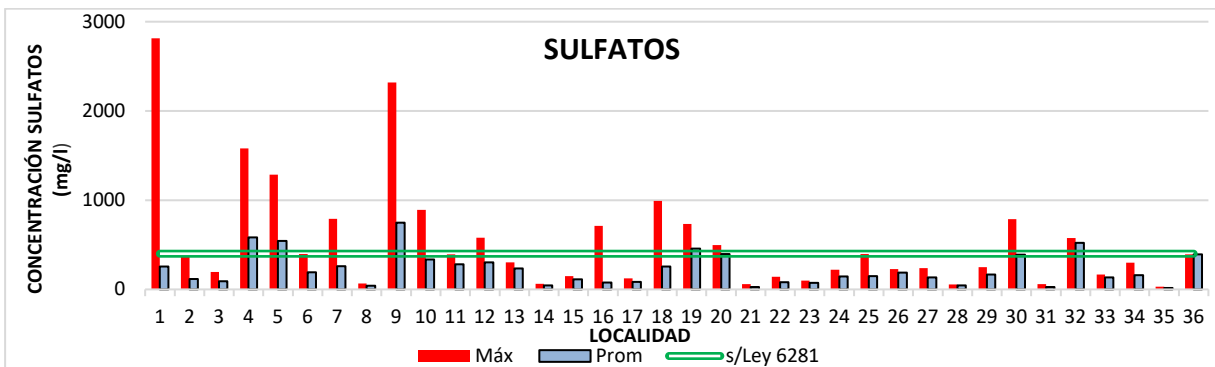


Figura 7. Comportamiento de Sulfatos: Valores Máximos y Medios.

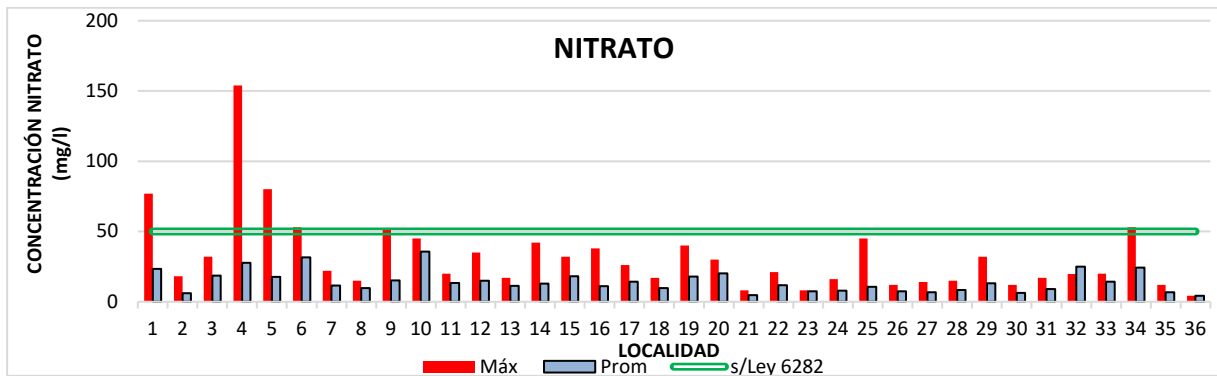


Figura 8. Comportamiento de Nitrato: Valores Máximos y Medios.

Tabla 4. Número de localidades que exceden Valores Máximos y Medios.

PARÁMETRO	Valores Máximos		Valores Medios	
	Alternativa s/Ley Nº 6.281	Alternativa s/CAA	Alternativa s/Ley Nº 6.281	Alternativa s/CAA
Flúor (mg/l)	11	24	2	16
Arsénico (mg/l)	4	14	0	11
Sodio (mg/l)	16		9	
Cloruros (mg/l)	12		3	
Sulfatos (mg/l)	13		5	
Dureza (mg/l)	10		2	
Nitratos (mg/l)	5		0	

Por último, a modo ilustrativo se representan mapas temáticos de concentraciones según el parámetro elegido, con los puntos respectivos de muestreo identificados de las muestras, destacándose las curvas de isoconcentraciones según valores medios. Como ejemplo se grafican los mapas de Flúor, Arsénico, Sodio, Cloruros y Sulfatos para la Provincia de La Rioja (Figuras 9 a 13).

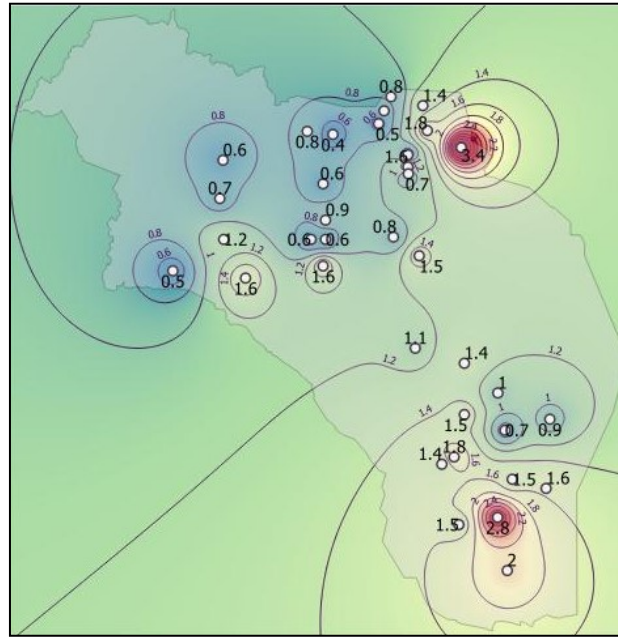


Figura 9. Mapa concentraciones de Flúor.

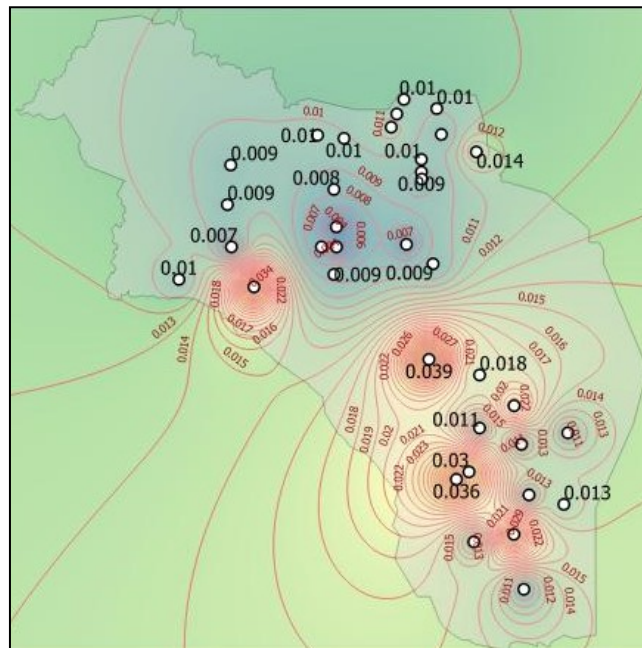


Figura 10. Mapa concentraciones de Arsénico.

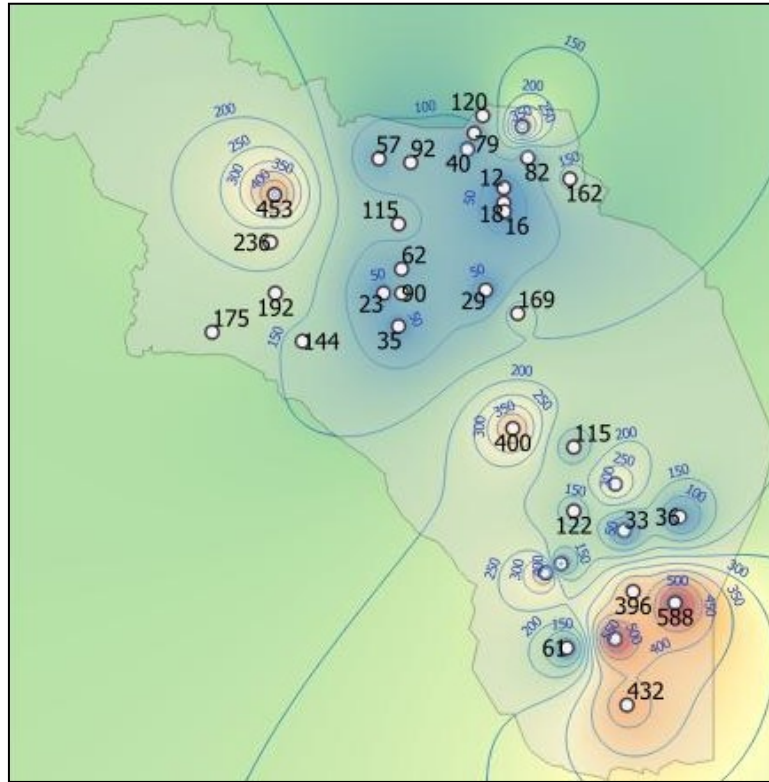


Figura 11. Mapa concentraciones de Sodio.

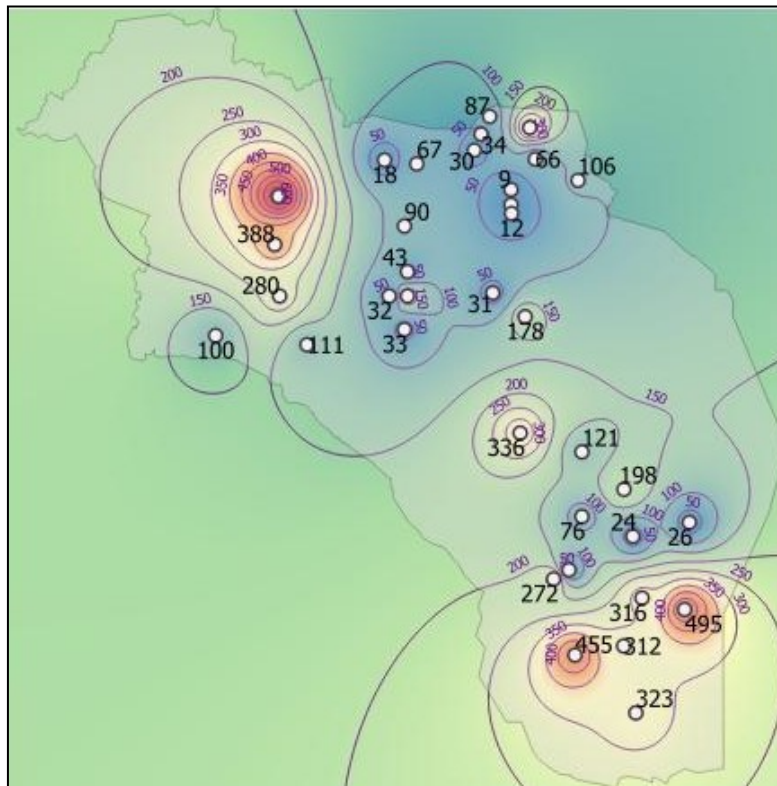


Figura 12. Mapa concentraciones de Cloruros.

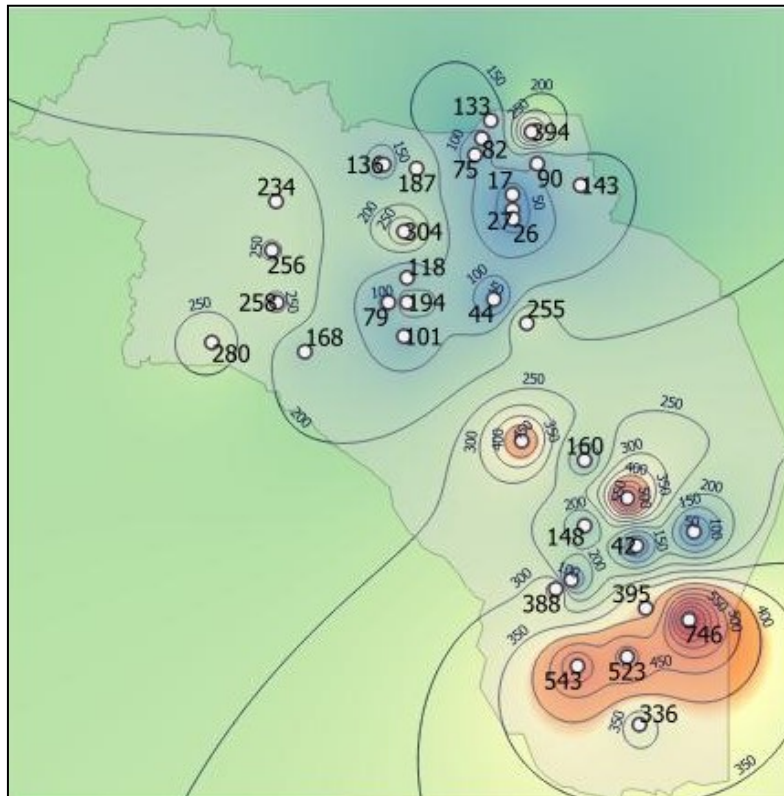


Figura 13. Mapa concentraciones de Sulfatos.

#### 4. CONCLUSIONES

- Con la información disponible y comparada, a pesar de que existen áreas con fuentes que presentan aguas con concentraciones superiores a los límites normativos, los valores son bajos en comparación con otros lugares del país, tanto del Flúor como del Arsénico y no presentan particularidades sobresalientes los otros parámetros cotejados.
- Si confrontamos con respecto al estudio anterior en F y As las estadísticas han mejorado, pero seguimos teniendo en la provincia una mayor cantidad de fuentes de agua con valores por encima de la normativa en las concentraciones de F en comparación a las concentraciones de As presentadas.
- En los otros parámetros con algunos valores que exceden la norma, aunque de ellos no se propone ningún valor de referencia basado en efectos sobre la salud hay que tenerlos en cuenta. El Sodio, aunque no haya conclusiones definitivas con respecto a la posible asociación entre la presencia de sodio en el agua de consumo y la hipertensión, el agua podría tener un gusto inaceptable. La presencia de Sulfato y de Sulfatos en el agua de consumo puede producir un sabor apreciable. El grado de Dureza del agua puede afectar a su aceptabilidad por parte del consumidor en lo que se refiere al sabor y a la formación de incrustaciones. No obstante, es aconsejable reiterar la necesidad de profundizar en la evaluación de la distribución geográfica, en todos los parámetros.
- En otro aspecto una recomendación es evaluar las condiciones sanitarias, ambientales y de infraestructura en la operación y mantenimiento de las diferentes plantas de

- potabilización que en algunos casos se puede catalogar como deficientes.
- Se pretende crear conciencia y aspiramos con este estudio ser parte y contribuir a la consecución de un diagnóstico de situación preliminar de la provincia; y obtener mapas de concentraciones que sirvan de sustrato a futuros estudios epidemiológicos que se realicen sobre la incidencia de los parámetros de calidad de agua en la salud pública con énfasis en flúor y arsénico.
  - Por otro lado, y complementariamente que sea utilizado como base para darle viabilidad y prioridades al planteo de propuestas sobre las posibles tecnologías de tratamiento de las aguas para consumo, la disposición de efluentes y el grado de inversión requerido, que resultaría indispensable prever según el caso.
  - Por último, y ya expuesto en el trabajo anterior, avalar la necesidad de proseguir las investigaciones en lo referente a la calidad del agua y apoyar la uniformidad en una base de datos general para obtener resultados confiables y comparables.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

CAA (Código Alimentario Argentino) Actualizado (2012). Artículo 982, Agua Potable. Capítulo XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.

Corey Germán, Tomasini Rubén y Pagura José. (2008). Estudio Epidemiológico de la Exposición al Arsénico a través del Consumo de Agua. Gobierno de Santa Fé - ENRESS (Ente Regulador de Servicios Sanitarios). 2da. Edición.

Díaz, Esteban O.; Quintero M. (2015). "Evaluación de las Concentraciones de Fluoruros y de Arsénico en la Provincia de La Rioja". Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina - Tomo III. 1ra. Edic. Artículo Completo. p 483 – 494.

INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos). (Censo Año 2010)

Ley Provincial Nº 6.281/96. (1996). Marco Regulador del Servicio de Agua Potable y Desagües Cloacales en la Provincia de La Rioja y sus modificatorias Leyes Nº 6.308/97; Nº 6.349/97 y Nº 7.173/01.

Ministerio de Salud de la Nación, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Asociación Toxicológica Argentina. (2006). Epidemiología del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en la República Argentina - Estudio Colaborativo Multicéntrico.

OMS (Organización Mundial de la Salud). (2006). Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición.

Pérez Carrera, A. y Fernández Cirelli, A. (2004). Niveles de Arsénico y Flúor en Agua de Bebida Animal en Establecimientos de Producción Lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina). InVet 6 CETA. Fac. de Cs. Vet. UBA.

Puliafito, Enrique.; Panigatti, M Cecilia. (2015). Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina - Tomo III: Contribuciones del V Congreso PROIMCA y III Congreso PRODECA – 1ra. Edic. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Mendoza.

Rondano, Karina; Mellano, Fernanda; Rosas, Domingo; Garcia, Pia; López Pasquali, Clara. (2008). Arsénico y Flúor en Agua para Consumo en Robles, Santiago del Estero, Argentina. Rev. Ciencia, Vol. 3, Nº 3. p 69 -78.

Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002). A Review Of The Source, Behaviour And Distribution Of Arsenic In Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.

Vilches Fátima E., Palomeque Luis I., Córdoba Graciela del V., Fuentes Susana E. y Navarro García Luis F. (2005). El Arsénico en la Provincia de Catamarca, Argentina. IIº Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IVº Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina.



**MODELO REGRESIVO LINEAL A TRAMOS BASADA EN LA DETECCIÓN AUTOMÁTICA DE PUNTOS DE CAMBIO EN SERIES DE TIEMPO DE CALIDAD DE AGUA**

**Coppo, Ricardo J.<sup>1</sup>; Baldini, Patricia N.<sup>1</sup>; Bambill, Héctor R.<sup>1</sup>; y Jakomín, Luz M.<sup>2</sup>**

1: Departamento de Ingeniería Electrónica  
Facultad Regional Bahía Blanca  
Universidad Tecnológica Nacional  
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina  
e-mail: rcoppo@frbb.utn.edu.ar

2: Dirección de Cuencas  
Dirección Nacional de Política Hídrica y Coordinación Federal  
Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica  
Ministerio del Interior  
Esmeralda 255 piso 11, C1035ABE, Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**Resumen.** *La regresión lineal es frecuentemente utilizada para aproximar las características temporales de series de muestras de parámetros de análisis químicos de calidad de agua. Esta práctica conduce a modelos que no contemplan variaciones estacionales y tienden a simplificar en demasía la aproximación del parámetro a predecir. En series prolongadas que además presentan períodos de muestreo no uniformes y con grandes interrupciones entre las sucesivas campañas, dividir los intervalos de muestreo en segmentos de características lineales semejantes obtiene una aproximación por tramos que reduce significativamente el error de aproximación total. El problema es determinar la cantidad de segmentos y ubicación de los puntos de quiebre necesarios para obtener un error de aproximación mínimo. En este trabajo se investiga la aplicación de algoritmos estadísticos automatizados de detección de puntos de cambio en series temporales con ruido, basados en la detección de cambios estructurales abruptos en los parámetros del modelo de regresión. Una vez determinados los extremos de cada segmento se construye la recta aproximante para cada tramo. La efectividad del algoritmo se comprueba sobre un conjunto de datos simulados y con series de calidad de agua proveniente de la base de datos del estudio de efluentes líquidos industriales y urbanos en el área portuaria de Bahía Blanca.*

**Palabras clave:** Regresión lineal a tramos. Detección de puntos de cambio. Calidad de agua.

## 1. INTRODUCCIÓN

La protección, planificación de uso, eventuales remediaciones, y toma de decisión sobre el manejo de las fuentes de agua requieren del desarrollo de modelos de comportamiento de sus características de cuantía, calidad y desplazamiento. Estos modelos se construyen a partir de parámetros observados en forma manual, automática o mediante determinaciones de laboratorio realizadas a través del tiempo. La regresión polinómica, y en especial la lineal, es una de las herramientas matemáticas más utilizadas para desarrollar estos modelos y el análisis de sus tendencias. Chang (2008), Donahue et al. (2001) y Naddafi et al. (2007) utilizan modelos lineales en sus estudios de comportamiento y calidad de agua en ríos y embalses.

Un aspecto importante del análisis de las series observadas es la identificación de aquellos puntos donde la serie sufre un cambio de tendencia y los instantes de tiempo específicos en los que se producen. Estos puntos (breakpoints) marcan los instantes donde se considera que hubo cambios estructurales en la serie, es decir, variación abrupta de los parámetros del modelo de regresión aplicada. Normalmente son difíciles de determinar en forma automática ya que se enmascaran en medio de observaciones ruidosas, distribuciones estadísticas no normales, por presencia de outliers de medición y comportamientos no lineales de los parámetros (Huang, 2017).

Aplicar una regresión polinómica a toda la serie que presenta cambios estructurales sin identificar los puntos de quiebre detallados anteriormente conduce a errores importantes de interpolación y predicción del modelo.

La regresión lineal por tramos ofrece una solución para este problema sin incorporar una complejidad excesiva. La serie observada se divide en segmentos y se calcula un modelo regresivo independiente en cada uno. La dificultad del método radica en la determinación de los puntos de cambio o de quiebre que definen los extremos de cada segmento. Por lo general, al graficar la serie un observador humano localiza estos valores visualmente con poco esfuerzo, pero este procedimiento es costoso en y no admite la automatización del procesamiento de los datos.

En este trabajo se explora el empleo de algoritmos de detección de puntos de cambio para la determinación automática de los valores temporales donde se producen los cambios estructurales. Una vez localizados los puntos de quiebre es posible desarrollar un software adecuado para la segmentación de la serie y el cálculo del modelo en cada tramo. Esto permite el análisis computacional de un gran número de series en forma eficiente sin la intervención humana. Abre también las puertas para que el método sea utilizado en la detección temprana de cambios de tendencia en un sistema de monitoreo.

En la siguiente sección se describe formalmente el problema a resolver y su metodología de resolución. A continuación, se describen las series de datos a las cuales se le han aplicado el algoritmo planteado, una de ellas simulada con punto de quiebre conocido y las otras obtenidas de la base de datos del estudio de efluentes líquidos industriales y urbanos en el área portuaria de Bahía Blanca (Cifuentes et al, 2014). En las siguientes secciones se presentan resultados obtenidos y la bibliografía correspondiente.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Métodos

El análisis de tendencia de un parámetro de calidad de agua determina si hay una variación (positiva o negativa) sostenida a través del tiempo. Un modelo polinómico simple para un parámetro “Y” se plantea en la ecuación 1 (Naddafi et al., 2007).

$$Y_i = \alpha t_i + \beta + \varepsilon_i \quad (1)$$

en la que  $t_i$  es el valor temporal (muestra número  $i$ ),  $\alpha$  es el coeficiente que indica la pendiente de la recta de aproximación,  $\beta$  la ordenada en el origen de la misma y  $\varepsilon_i$  es el término de error de predicción o residual para cada muestra. Si el modelo determinado es correcto se espera que  $\varepsilon_i$  presente una distribución estadística normal  $\mathcal{N}(0, \sigma)$ , es decir de media 0, y cuyo desvío estándar varía en función de la variabilidad o ruido observado en la serie.

Si la serie posee puntos de quiebre estructurales en los cuales hay una variación abrupta de los parámetros del modelo ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) se los emplea para crear un modelo lineal a tramos representado por la ecuación 2.

$$\begin{cases} Y_{i1} = \alpha_1 t_i + \beta_1 + \varepsilon_{i1} & CP_0 \leq t_i < CP_1 \\ Y_{i2} = \alpha_2 t_i + \beta_2 + \varepsilon_{i2} & CP_1 \leq t_i < CP_2 \\ Y_{i3} = \alpha_3 t_i + \beta_3 + \varepsilon_{i3} & CP_1 \leq t_i < CP_2 \\ \vdots & \vdots \\ Y_{im} = \alpha_m t_i + \beta_m + \varepsilon_{im} & CP_m \leq t_i < CP_{m+1} \end{cases} \quad (2)$$

Ecuaciones en las que  $t_i$  representa el número de la muestra,  $m$  el número del segmento entre los puntos de quiebre  $CP_m$  y  $CP_{m+1}$ ,  $\alpha_m$ ,  $\beta_m$  los coeficientes de regresión correspondiente a cada segmento y  $\varepsilon_{im}$  el residual correspondiente.

La determinación de los puntos de cambio estructurales ( $CP_m$ ) han sido estudiados en economía a partir de los trabajos de Chow (1960) y Brown (1975). Recientemente han sido actualizados en los trabajos de Zeileis (2005, 2006). En estos trabajos se establecen parámetros estadísticos y pruebas de hipótesis para la determinación de la inestabilidad en los parámetros estructurales de un modelo de regresión polinómica. Zeileis (2019) implementa, en el entorno R, el paquete ‘strucchange’ que determina los puntos de quiebre de una serie temporal.

Para la aplicación de la metodología adoptada en este trabajo se utilizó el entorno R para la generación de series temporales con puntos de quiebre conocidas y el preprocesamiento de los datos provenientes del estudio de la ría de Bahía Blanca. Para la determinación de los puntos de cambio estructural se utilizó el paquete strucchange. Por último se realiza el cálculo de las rectas de regresión en cada tramo y su correspondiente graficación en el mismo entorno.

### 2.2 Serie temporal simulada

A fin de ensayar el algoritmo propuesto se generó una serie de datos simulada de dos tramos.

El primero se inicia en el valor 120 y prosigue con una tendencia de descenso lineal (con pendiente = -1) hasta llegar al punto de quiebre artificial en la muestra número  $x_i=50$ . El segundo tramo se caracteriza por mantener un valor constante (pendiente=0) hasta el final de la serie en la muestra 100. A ambos tramos se les adicionó un ruido gaussiano  $\varepsilon_i = \mathcal{N}(0, \sigma=3)$ , de acuerdo a lo indicado en la ecuación 3.

$$\begin{cases} y = -x_i + 120 + \varepsilon_i & 1 \leq x < 50 \\ y = -x_{50} + 120 + \varepsilon_i & 50 \leq x < 100 \end{cases} \quad (3)$$

La programación admite otros valores para el punto de quiebre, la pendiente del primer tramo, el valor inicial y el valor de  $\sigma$  para la distribución normal.

### 2.3 Series temporales observadas

Se utilizaron series de datos provenientes del Programa Integral de Monitoreo para el Polo Petroquímico y Area Portuaria de Bahía Blanca, obtenidos entre el 2001 y el 2012 (Cifuentes et al, 2014) para caudal, mercurio y demanda química de oxígeno.

El Programa establecía un sistema de vigilancia destinado a la protección de la calidad ambiental del estuario. Las muestras de aguas residuales fueron tomadas en la descarga de una planta de producción de Policloruro de Vinilo (PVC) y soda cáustica perteneciente al Polo Petroquímico.

El proceso, a partir de energía eléctrica y cloruro de sodio como materias primas, produce cloro y soda cáustica por electrólisis. Luego el cloro por reacción con acetileno forma el monómero Cloruro de Vinilo el cual, a través de un proceso de polimerización, se convierte en PVC. Este material es utilizado en una amplia variedad de productos hechos de plástico incluyendo tuberías, recubrimientos de cables, materiales de empaquetado, etc.

Las descargas residuales podrían presentar elevados niveles de carga orgánica y mercurio, este último debido al uso de Cloruro de mercurio (II) como catalizador en la generación del Cloruro de Vinilo, entre otros contaminantes. El mercurio inorgánico libre en el ambiente puede sufrir metilación ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) resultando muy tóxico y pudiendo bioacumularse en la biota acuática incorporándose luego a la cadena alimenticia (APHA et al, 2017). La carga orgánica es estimada mediante el análisis de Demanda Química de Oxígeno utilizando un oxidante químico fuerte para degradarla (APHA et al, 2017).

Las observaciones de campo fueron realizadas en forma heterogénea, alternándose períodos de alta y baja frecuencia de muestreo. Esta característica es habitual en series de análisis químicos de calidad de agua y es causal de errores de predicción en los modelos de regresión simple. En estos casos se tiende a favorecer los períodos en que se realizó el muestreo con mayor frecuencia, donde hay una abundancia de datos, sobre aquellos en que las observaciones se encuentran más espaciadas en el tiempo.

Para este estudio se utilizaron series de 120 determinaciones de caudal, 159 de Demanda Química de Oxígeno y 152 mediciones de mercurio, con frecuencia de monitoreo variable en el período de estudio. Un análisis exploratorio visual inicial sugiere a priori la existencia de uno o más puntos de quiebre en las series originales.

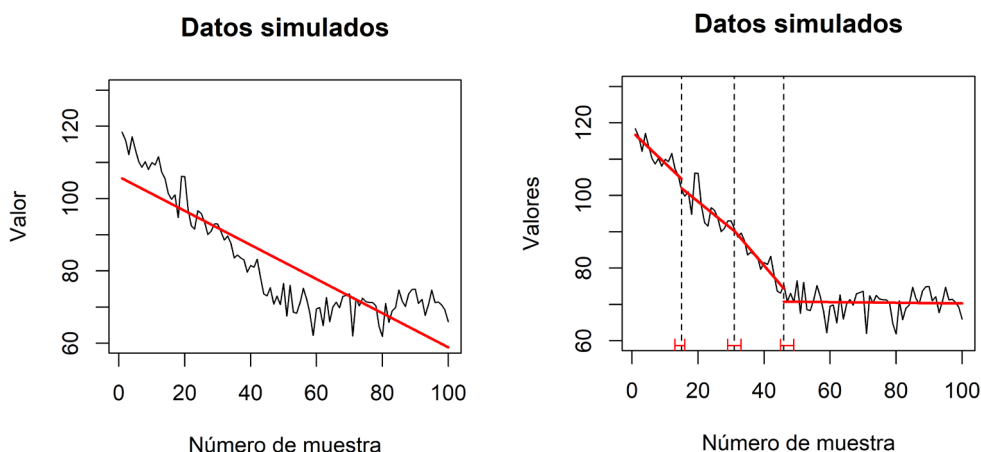


Figura 1. Datos Simulados – a) Regresión lineal simple; b) Regresión lineal a tramos

### 3. RESULTADOS

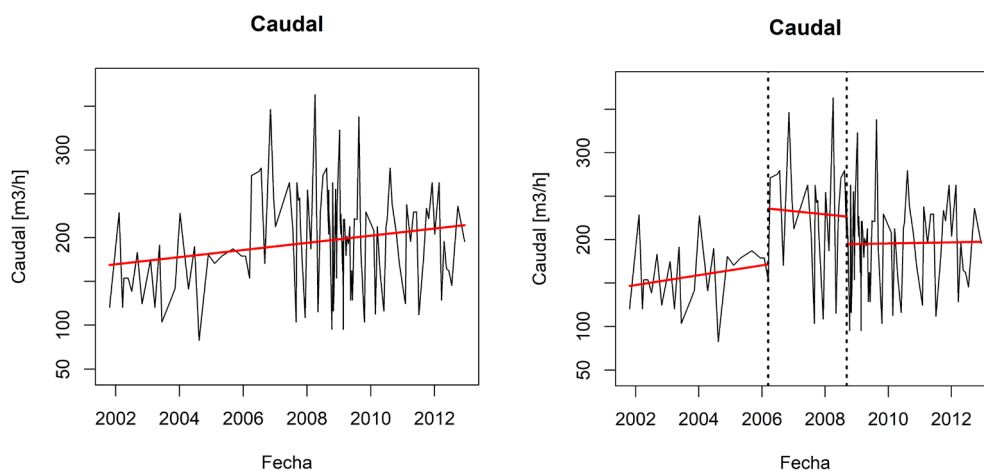
#### 3.1 Serie temporal simulada

Los resultados de la simulación se presentan en la Figura 1. En el gráfico de la izquierda (a) se presenta la serie original y una línea de tendencia o modelo de regresión lineal obtenido por optimización de una función objetivo basado en el error cuadrático medio (error cuadrático del residual). Esta es una de las formas más utilizadas en la industria. Se observa que el modelo así planteado induce al error de que la serie continúa su pendiente descendente y no asume un nivel constante como lo hace en la serie simulada. Predicciones en el largo plazo con el modelo simple cada vez serían más erróneas. Además, se necesitarían una gran cantidad de observaciones adicionales después del punto de quiebre para observar la tendencia constante.

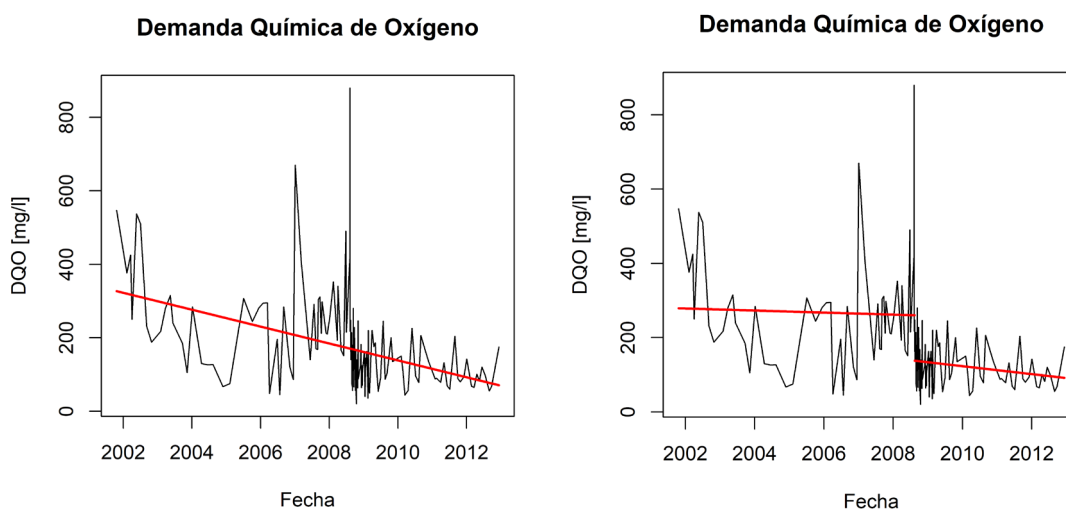
En cambio, al utilizar la metodología propuesta, cuyos resultados se observan en la Figura 1b se obtienen cuatro tramos, a los que se les aplica en forma individual la regresión lineal. La cantidad de puntos de quiebre (3) es algo mayor que la única esperada, pero una observación visual indica que los tres primeros son muy similares entre sí. Esto es debido al nivel de ruido introducido en la generación de la serie. Analizado el error cuadrático medio de los cuatro tramos se observa una mejora significativa en el modelado de la serie en su totalidad. Además, en el cuarto tramo, iniciado en el punto de quiebre (50) la recta aproximante es mucho mejor predictor que la del modelo total.

#### 3.2 Series temporales observadas

Se repite la aplicación de la metodología propuesta a las series seleccionadas en el punto 2.2 y se presentan los resultados obtenidos en las Figuras 2, 3 y 4. En todos los casos se observan modelos a tramos más aproximados que la obtenida de aplicar la regresión a la serie original.



**Figura 2.** Caudal – a) Regresión lineal simple; b) Regresión lineal a tramos

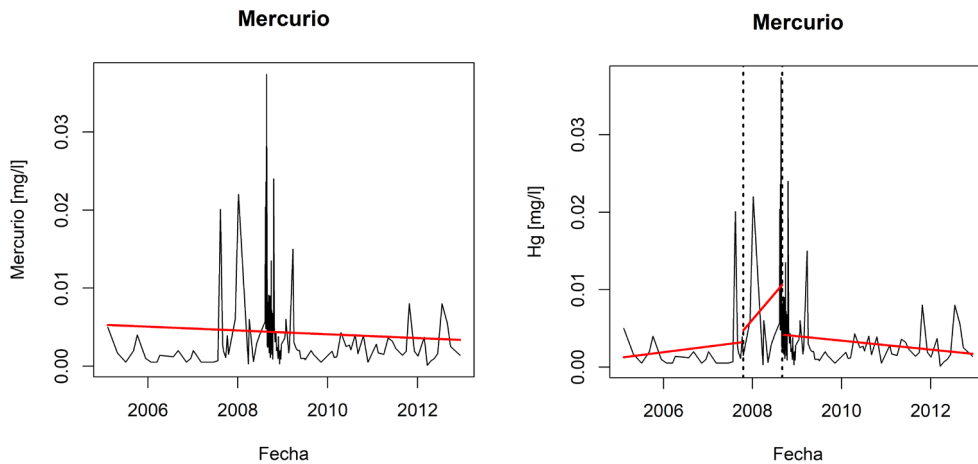


**Figura 3.** Demanda Química de Oxígeno – a) Regresión lineal simple; b) Regresión lineal a tramos

Los puntos de cambio estructural que se determinaron en el análisis fueron coincidentes en tiempo con el período 2008 en el cual las concentraciones superaban la normativa aplicada a aguas residuales. Esto motivó el aumento de la frecuencia de observaciones.

#### 4. DISCUSIÓN

La regresión lineal a tramos es un modelo que mejora la capacidad de análisis de comportamiento y predicción de una serie de tiempo con frecuencia de muestreo heterogéneo. La determinación de los puntos de quiebre puede realizarse en forma visual, pero hacerlo de esta manera resulta laboriosa y demanda mucho esfuerzo por parte del operador. Además, puede no detectar cambios sutiles en el comportamiento de las series que alteran el modelo.



**Figura 4.** Mercurio – a) Regresión lineal simple; b) Regresión lineal a tramos

La aplicación de un algoritmo de detección de puntos de quiebre, permite la localización automática de los extremos de cada tramo al que luego se le calcula los parámetros del modelo de regresión correspondiente.

## 5. CONCLUSIONES

- La metodología presentada permite el desarrollo de aplicaciones de software que pueden analizar series temporales para la obtención de modelos regresivos a tramos en forma automática.
- Si bien el algoritmo presentado ha demostrado ser de utilidad práctica, existen varios limitantes que requieren ser investigados con mayor detalle. Por un lado, los cambios estructurales se detectan sobre series de tiempo ya observadas. Se requiere mayor investigación para su uso en sistemas de monitoreo y de alerta temprana que operan en tiempo real. En particular es necesario analizar cuántas muestras adicionales se requieren después de un punto de quiebre para poder indicar con un grado de confianza si ha habido un cambio estructural. La determinación del tiempo de retardo en la detección es necesaria para planificar la frecuencia de muestreo mínima del sensor y el tiempo de reacción total del sistema sin producir falsas alarmas.
- La presencia de ruido, con diferentes distribuciones y varianza, no se ha analizado en profundidad. Es probable que cada caso particular requiera adaptar el algoritmo de cambios estructurales a la problemática individual o que sea necesario la incorporación de un filtro digital adecuado como etapa de preprocesamiento del algoritmo.
- Algunos modelos exigen la condición adicional de continuidad en los puntos de quiebre (no presentar saltos de discontinuidad) condición que esta metodología no garantiza.
- Las expectativas de procesar grandes bases de datos con muchas estaciones de muestreo y gran cantidad de parámetros determinados a frecuencias de muestreo elevadas (problema conocido como Big Data de las series temporales) impulsan la investigación de este tipo de algoritmos. Además, es relativamente fácil extender el algoritmo al

procesamiento de varias series en forma simultánea para un análisis multiparamétrico del sistema o con otros modelos de regresión no lineales.

## 6. BIBLIOGRAFIA

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd Ed.

Brown, R., Durbin, J., Evans, J. (1975). Techniques for testing the constancy of regression relationships over time. *Journal of the Royal Statistical Society*, 37, 149-163

Chang, H. (2008). Spatial analysis of water quality trends in the Han River basin, South Korea. *Water Res*, 42 (13), 285-304.

Chow, G. (1960). Tests of equality between sets of coefficients in two linear regressions. *Econometrica*, The Econometric Society. 28, 591-605.

Cifuentes, O., Escudero, D., Medus, S. (2014). *Estudio de la dinámica espacial y temporal de los efluentes líquidos industriales y urbanos en la zona del Polo Petroquímico y Area Portuaria de Bahía Blanca*. 1ra Ed. Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Donahue, R., Davidson, W., Peters, N. (2001). Trends in total phosphorous and total nitrogen concentrations of tributaries to the Swan-Canning Estuary, 1987 to 1998. *Hydrology Process*, 15(15), 2411-2434.

Huang, H., Wang, Z., Xia, F., Shang, X., Liu, Y., Zhang, M., Dahlgren, R., Mei, K. (2017). Water quality trend and change-point analyses using integration of locally weighted polynomial regression and segmented regression. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (18), 15827-15837. doi: 10.1007/s11356-017-9188-x.

Naddafi, K., Hnari, H., Ahmadi, M. (2007). Water quality trend analysis for the Karoon River in Iran. *Environ Monit Assess*, 134, 305-342.

Zeileis, A. A unified approach to structural change tests based on ML scores, F statistics and OLS residuals. (2005). *Econometric Reviews*, 24 (4), 445-466. doi: 10.1080/07474930500406053.

Zeileis, A. Implementing a class of structural change tests: An econometric computing approach. (2006). *Computational Statistics & Data Analysis*, 50, 2987-3008. doi: 10.1016/j.csda.2005.07.001.

Zeileis, A., Leisch, F., Hornik, K., Kleiber, C. (2009) *Strucchange: An R Package for Testing for Structural Change in Linear Regression Models*. Web: <https://cran.r-project.org/web/packages/strucchange/vignettes/strucchange-intro.pdf>



**CONTROL DE TURBIDEZ EN ESTUARIOS MEDIANTE LAGUNAS DE ABSORCIÓN DINÁMICA**

**Stoklas, Cecilia I.<sup>1</sup>; Cortínez, Víctor H.<sup>1,2,3</sup> y Dominguez, Patricia N.<sup>1,2</sup>**

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada (CIMTA)  
Facultad Regional Bahía Blanca  
Universidad Tecnológica Nacional  
11 de abril 461 – Bahía Blanca – Argentina  
e-mail: stoklas@frbb.utn.edu.ar; vcortine@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería  
Universidad Nacional del Sur  
Av. Alem 1253 – Bahía Blanca – Argentina  
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

3: CONICET

**Resumen.** *Las zonas costeras semicerradas, son ambientes naturales conectados con el mar. En su interior coexisten corrientes de marea, que ingresan y egresan de forma periódica, y drenajes de agua dulce procedentes del continente. Por sus cualidades morfológicas y dinámicas, son espacios ideales para la instalación de puertos e industrias. Cuando la construcción de estos emplazamientos altera significativamente la morfología e hidrodinámica del estuario se puede generar un efecto negativo conocido como resonancia. Este fenómeno ocurre en general cuando las frecuencias naturales propias del sistema coinciden con las frecuencias de las ondas externas de las olas que lo excitan. Cuando esto ocurre, se producen oscilaciones sobre-amplificadas de marea y aumento en la turbidez del agua. Por otra parte, los efectos mareales también causan alteraciones en las corrientes periódicas, y con ello en el transporte de sedimentos. Esto puede ocasionar niveles de turbidez superiores a los ambientalmente aceptables, afectando a la ecología del sistema. Un concepto nuevo que ha surgido, tendiente a controlar tales condiciones adversas, consiste en la construcción de reservorios vinculados al estuario, ubicados en determinadas zonas del continente, conocidos como lagunas de absorción. En tal sentido, se propone una metodología de diseño óptimo, basada en una solución mediante el método de elementos finitos del modelo de transporte del sistema estuario-laguna combinado con una técnica de optimización, con el objeto de reducir las amplitudes mareales producidas por resonancia y controlar, de forma simultánea, los niveles de turbidez.*

**Palabras clave:** Modelo de Transporte de Sedimentos, Lagunas de Absorción, Método de Elementos Finitos, Simulated Annealing.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las ondas de marea que se propagan hacia la costa (o aguas arriba de un estuario), se las conoce como corrientes de flujo, y corresponden al período donde la marea comienza a subir. Después se invierten alejándose de la costa y fluyen durante casi el mismo tiempo en dirección contraria. Estas últimas se conocen como corrientes de reflujó, y corresponden al período bajante de marea.

En este proceso dinámico son de especial importancia las corrientes residuales ya que producen, propiamente dicho, el transporte de cualquier sustancia. Si la onda de marea fuese perfectamente sinusoidal, el promedio de las corrientes sería igual a cero. Esto supone, en términos generales, que cuando los flujos residuales hacia el interior del estuario son mayores que las corrientes de reflujó, ingresan más sedimentos de los que se exportan.

Por otra parte, la construcción de recintos portuarios y las actividades de dragado, para profundizar los canales de navegación de ingreso a éstos, también influyen sobre la dinámica mareal. En ocasiones, cuando la alteración en la morfología es significativa, la longitud característica del estuario puede llegar a coincidir aproximadamente con la longitud de las ondas que se propagan hacia la costa, generándose oscilaciones sobre-amplificadas de marea en su interior. Esto puede llegar a producir, por ejemplo, inundaciones en regiones del continente aguas arriba o inconvenientes para la realización de forma segura de distintas tareas portuarias. Este efecto, conocido como resonancia, ocurre en general cuando las frecuencias naturales propias del sistema coinciden con las frecuencias de las ondas externas de las olas que lo excitan. Por otra parte, también pueden alterarse las velocidades hidrodinámicas y con ello el transporte neto de sedimentos. Esto puede provocar niveles de turbidez que impidan el ingreso de la luz solar al agua, evitando la oxigenación del medio a través del proceso de fotosíntesis que realizan las plantas acuáticas.

Un enfoque nuevo de solución a estas problemáticas corresponde a la utilización de absorbedores dinámicos (o lagunas de absorción) conectados al canal principal, cuya finalidad es la de atenuar la energía de las oscilaciones mareales que ingresan en estuarios con condiciones cuasi resonantes (Alvarez et al., 2001). En particular, este tipo de soluciones ha sido estudiada para resolver tales problemáticas en el estuario de Ems, ubicado en la frontera entre Holanda y Alemania (Lugt, 2012).

Como aspectos fundamentales en el diseño de tales dispositivos pueden mencionarse las dimensiones geométricas de las lagunas, así como su ubicación en el estuario, ya que tales parámetros afectan la dinámica mareal.

En este trabajo se plantea una formulación similar a la propuesta por Roos y Schuttelaars (2015), aunque planteando el problema desde una perspectiva de diseño óptimo. Para ello se resuelve numéricamente, mediante el método de elementos finitos, el modelo de transporte del sistema estuario-laguna combinado con la técnica de optimización Simulated Annealing (SA), con el objeto de obtener un diseño de lagunas que minimice los efectos producidos por resonancia y los niveles de turbidez.

Tal enfoque se presenta de una manera introductoria adoptando un modelo linealizado unidimensional para la formulación de la dinámica mareal.

## 2. MODELO TEÓRICO DEL SISTEMA ESTUARIO-LAGUNAS DE ABSORCIÓN

Se desarrolla a continuación el modelo matemático que permite conocer los niveles máximos de elevación de la superficie libre en la cabeza del estuario y el transporte neto de sedimentación en la boca.

### 2.1. Modelo hidrodinámico

Es posible formular la dinámica mareal de un estuario de gran longitud, utilizando las siguientes ecuaciones unidimensionales de Saint Venant:

$$B \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = q, \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Q^2}{A} \right) + gA \frac{\partial \eta}{\partial x} + fQ = 0,$$

$$C.B.: \eta(0,t) = \bar{\eta}_2 \cos(\omega_2 t) + \bar{\eta}_4 \cos(\omega_4 t + \phi), \quad Q(L_0, t) = 0. \quad (2)$$

donde  $B_0$  es el ancho superficial del estuario,  $\eta(x, t)$  es la elevación de la superficie libre con respecto al nivel medio del mar,  $Q(x, t)$  es el caudal longitudinal,  $q(x, t)$  es el caudal lateral por unidad de longitud (considerado positivo cuando se dirige hacia el estuario),  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $A$  es el área de la sección transversal y  $f = |Q|/C^2AR$  es el factor de fricción de fondo, siendo  $C$  el coeficiente de Chézy y  $R$  el radio hidráulico. La condición de borde en  $x=0$  corresponde al forzante mareal, que en este caso se adopta para una marea del tipo M2M4, donde  $\bar{\eta}_2$ ,  $\bar{\eta}_4$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_4$  son las amplitudes y frecuencias de las mareas M2 y M4, respectivamente y  $\phi$  es la diferencia de fase entre ambas mareas. La condición de borde en  $x=L_0$  corresponde a un caudal muy bajo o nulo. El interés aquí está puesto en obtener la solución periódica estacionaria.

En este trabajo preliminar se utiliza una versión linealizada de las ecuaciones anteriores (1), la cual consiste en adoptar el ancho superficial y el área calculados en el nivel medio del mar, desprestigiar el término convectivo y tomar un valor constante de la fricción de fondo ( $f_0$ ) de acuerdo a la aproximación de Lorentz. Asimismo, resulta conveniente reexpresar las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas transformando la ecuación de continuidad en una ecuación de onda cuya incógnita viene dada por la elevación superficial (Cortínez, et al., 2014). De esta manera se obtiene el siguiente sistema:

$$B \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + Bf_0 \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( gA \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) = \sum_{j=1}^N -b_j h_j \frac{\partial v_j}{\partial t} \delta_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + gA \frac{\partial \eta}{\partial x} + f_0 Q = 0,$$

En la primera de las ecuaciones (3) se ha expresado el caudal distribuido lateral en términos de la velocidad  $v_j$  (considerada positiva hacia la laguna), el ancho  $b_j$  y la profundidad  $h_j$  del canal de salida hacia cada laguna de absorción.  $\delta(.)$  corresponde a la función delta de Dirac. La hidrodinámica correspondiente a cada laguna de absorción puede expresarse utilizando las ecuaciones de momentum y de continuidad simplificadas que se muestran a continuación:

$$\frac{dv_j}{dt} + \frac{r_j}{h_j} v_j = -g \left( \frac{\xi_j - \eta_j}{l_j} \right), \quad (4)$$

$$A_j \frac{d\xi_j}{dt} = b_j h_j v_j,$$

donde  $A_j$  es el área en planta de la laguna  $j$ -ésima,  $r_j$  y  $l_j$  el coeficiente de fricción linealizado y la longitud, respectivamente, del canal  $j$ -ésimo,  $\xi_j$  la elevación de la superficie libre de la laguna  $j$ -ésima y  $\eta_j = \eta(x_j, t)$ . Eliminado  $v_j$  de estas últimas ecuaciones el sistema gobernante puede ser expresado de la siguiente manera:

$$B_0 \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + B_0 f_0 \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( gA \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) = \sum_{j=1}^N -A_j \frac{d^2 \xi_j}{dt^2} \delta_j, \quad (5)$$

$$A_j \frac{d^2 \xi_j}{dt^2} + \frac{r_j}{h_j} A_j \frac{d\xi_j}{dt} + \frac{g b_j h_j}{l_j} \xi_j = \frac{g b_j h_j}{l_j} \eta_j, \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

$$C.B.: \eta(0) = \bar{\eta}_2 \cos(\omega_2 t) + \bar{\eta}_4 \cos(\omega_4 t + \phi), \quad gA \frac{\partial \eta}{\partial x}(L_0) = 0. \quad (6)$$

La segunda condición de borde se ha expresado así en virtud de la segunda ecuación (3). La solución estacionaria del sistema (5) puede obtenerse expresando las incógnitas del problema en forma armónica (Platzman, 1982), donde para la marea del tipo M2M4 es la siguiente:

$$\eta = \eta_{2c}(x) \cos(\omega_2 t) + \eta_{2s}(x) \sin(\omega_2 t) + \eta_{4c}(x) \cos(\omega_4 t + \phi) + \eta_{4s}(x) \sin(\omega_4 t + \phi), \quad (7)$$

$$\xi = \xi_{2c}(x) \cos(\omega_2 t) + \xi_{2s}(x) \sin(\omega_2 t) + \xi_{4c}(x) \cos(\omega_4 t + \phi) + \xi_{4s}(x) \sin(\omega_4 t + \phi).$$

Reemplazando (7) en (5) se obtiene un sistema acoplado diferencial algebraico independiente del tiempo del cual pueden determinarse  $\eta_{2c}$ ,  $\eta_{2s}$ ,  $\eta_{4c}$ ,  $\eta_{4s}$ ,  $\xi_{2c}$ ,  $\xi_{2s}$ ,  $\xi_{4c}$  y  $\xi_{4s}$ .

## 2.2. Transporte de sedimento

El movimiento del sedimento depende de la asimetría de las corrientes hidrodinámicas. En tal sentido si la condición de flujo es mayor que la de reflujo, el transporte de sedimento se da aguas adentro del estuario. Caso contrario, si las corrientes de reflujo tienen mayor magnitud que las de ingreso, el sedimento es exportado hacia afuera del estuario. Existen en la literatura diversas expresiones que representan esta relación (Soulsby, 1997). En este trabajo se emplea la siguiente fórmula propuesta por Engelund y Hansen (1972):

$$S = B_0 C U^5, \quad (8)$$

donde,  $U$  es la velocidad en dirección longitudinal promediada en la profundidad, y  $C$  es una constante que relaciona de la siguiente forma las características del sedimento con el medio en el que se encuentra:

$$C = \frac{0.04 C_D^{3/2}}{[g(\rho_r - 1)]^2 d_{50}}, \quad (9)$$

siendo  $C_D$  el coeficiente de arrastre, del orden de 0.0026,  $\rho_r$  la relación entre la densidad

del sedimento y la del medio acuático, y  $d_{50}$  el tamaño del grano del sedimento. Luego, el promedio temporal del transporte de sedimentos durante un período se puede calcular de la siguiente forma:

$$TNS = \frac{\int_{t_0}^{t_0+T_p} S dt}{T_p}, \quad (10)$$

donde  $t_0$  es un tiempo cualquiera y  $T_p$  corresponde al período de la marea principal.

### 3. FORMULACION DEL PROBLEMA DE DISEÑO ÓPTIMO

Se considera, a manera de ejemplo, una situación en la cual el régimen hidrodinámico del estuario es gobernado por una marea semi-diurna M2, y una sobremarea M4 cuya frecuencia es exactamente el doble de la forzante principal. La combinación de ambas constituyentes mareales, que se originan en el mar abierto, produce asimetrías en las ondas de marea que se propagan hacia el interior del estuario. Esto genera que las corrientes de marea que ingresan (flujo) y egresan (reflujo) de forma periódica no sean de igual magnitud, alterando el transporte neto de sedimentos.

El estuario presenta las siguientes dimensiones: largo  $L_0 = 160$  km, profundidad  $H_0 = 10$  m, ancho  $B_0 = B_b e^{-\gamma x/L_0}$  ( $B_b = 1$  km,  $\gamma = 1.386$ ), coeficientes de fricción de fondo de estuario y de canales laterales  $f_0 = 1.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $r_j = 2.18 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ , respectivamente, amplitud de marea M2 en la boca de  $2$  m y  $0.5$  m para la sobremarea M4, frecuencia principal  $\omega_2 = 2\pi/44712 \text{ rad/s}$  y fase relativa entre ambas mareas  $\varphi = 45^\circ$ , lo que indica un régimen hidrodinámico dominado por el flujo. Se asume un tamaño de grano de sedimento  $d_{50} = 2 \times 10^{-4}$  m.

Considerando estos parámetros en las expresiones (5), (6) y (10), la elevación de superficie libre  $\eta$  en la cabeza del estuario y de la velocidad  $U$  y transporte volumétrico de sedimentación  $S$  en la boca del estuario, respectivamente, son calculados con el modelo computacional de elementos finitos FlexPDE (2010).

En la cabeza ( $x = 133 \text{ km}$ ) el valor máximo de  $\eta$  es de  $3.96$  m, y en la boca ( $x = 27 \text{ km}$ ) las velocidades hidrodinámicas máximas de ingreso y egreso corresponden a  $2.80$  y  $-1.50 \text{ m/s}$  respectivamente, lo que indica que las corrientes están dominadas por la condición de flujo, siendo el promedio temporal del transporte de sedimentación ( $TNS$ ) durante un período de  $1.45 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Se pretende minimizar los valores de amplitud en el fondo del estuario y del transporte neto de sedimentación en la boca. Para ello se prevé la construcción de dos lagunas cuya finalidad es la de absorber la energía de las oscilaciones mareales (M2M4) que ingresan al sistema. En tal sentido, se buscará la mejor ubicación de éstas ( $x_j$ ) sobre el margen de la costa, como así también la forma y tamaño de cada una. Tales dimensiones dependerán del área de las lagunas ( $A_j$ ) y del largo ( $l_j$ ), ancho ( $b_j$ ) y profundidad ( $h_j$ ) de los canales laterales que las conectan con el estuario.

Se asume que existen ciertas restricciones geométricas que deben verificarse. En particular aquí se toman las siguientes:  $10 < x_j < 140$  km,  $1 < A_j < 12 \text{ km}^2$ ,  $100 < l_j < 6000$  m,  $10 < b_j < 100$  m y  $5 < h_j < 9$  m. En la Figura 1 se muestra, de forma idealizada, un esquema del diseño propuesto.

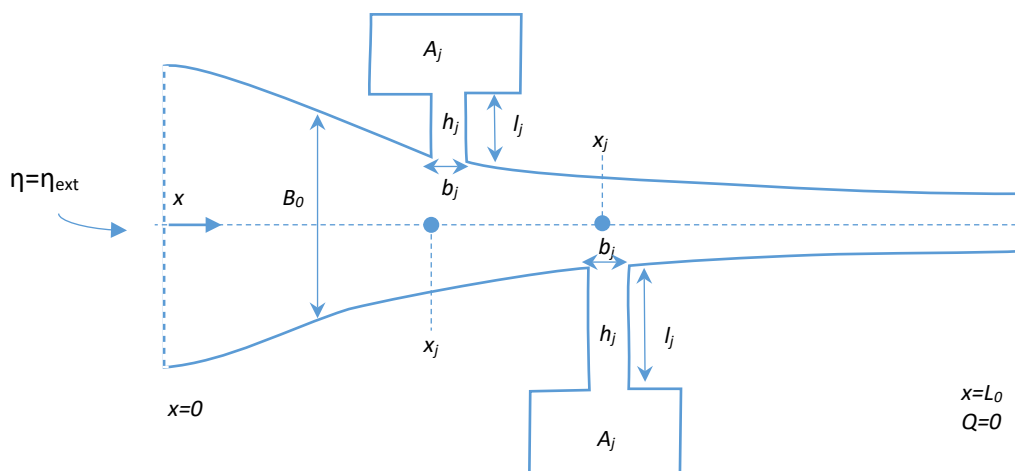


Figura 1. Esquema idealizado de estuario-lagunas de absorción

A los efectos de cumplir con el objetivo propuesto, es posible formular matemáticamente distintas alternativas de diseño óptimo. En cada enfoque se deberá cumplir con las restricciones de ubicación y dimensiones de las lagunas, verificando para cada combinación factible de diseño los valores límites de la amplitud y/o de transporte neto de sedimentación. A continuación, se formulan tres enfoques de diseño:

### 3.1. Problema de diseño 1: Minimización de la máxima amplitud de superficie libre.

El objetivo en este diseño es obtener el valor de las variables que minimicen el valor máximo de elevación  $\eta_{m\acute{a}x}$  en el fondo del estuario ( $x=133km$ ), manteniendo el transporte neto de sedimentación  $TNS$  en la boca del estuario ( $x=27km$ ) por debajo de un límite ( $TNS_{l\acute{i}mite}$ ) de  $1.1 m^3/s$ . En tal sentido, el problema se plantea de la siguiente forma:

$$(X_j^*, A_j^*, L_j^*, B_j^*, H_j^*) = \arg \min \eta_{m\acute{a}x}, \quad (11)$$

$$s.a. \begin{cases} X_{min} \leq X_j \leq X_{m\acute{a}x}, \\ A_{min} \leq A_j \leq A_{m\acute{a}x}, \\ L_{min} \leq L_j \leq L_{m\acute{a}x}, \\ B_{min} \leq B_j \leq B_{m\acute{a}x}, \\ H_{min} \leq H_j \leq H_{m\acute{a}x}, \\ TNS \leq TNS_{l\acute{i}mite}. \end{cases} \quad (12)$$

### 3.2. Problema de diseño 2: Minimización del transporte neto de sedimentación

En este caso el objetivo es minimizar el promedio temporal del transporte de sedimentación  $TNS$  en la boca del estuario ( $x=27km$ ), sin que se supere en el fondo del estuario ( $x=133km$ ) un valor límite de amplitud  $\eta_{l\acute{i}mite}$  de  $3 m$ . De esta forma, el problema se puede formular de la siguiente manera:

$$(X_j^*, A_j^*, L_j^*, B_j^*, H_j^*) = \arg \min TNS, \quad (13)$$

$$s.a. \begin{cases} X_{min} \leq X_j \leq X_{max}, \\ A_{min} \leq A_j \leq A_{max}, \\ L_{min} \leq L_j \leq L_{max}, \\ B_{min} \leq B_j \leq B_{max}, \\ H_{min} \leq H_j \leq H_{max}, \\ \eta_{max} \leq \eta_{limite}. \end{cases} \quad (14)$$

### 3.3. Problema de diseño 3: Minimización de la máxima amplitud de superficie libre y del transporte neto de sedimentación.

Finalmente se plantea un diseño donde el objetivo es minimizar simultáneamente  $\eta_{max}$  en el extremo del estuario y  $TNS$  en la boca, de forma de no superar los valores límites de  $\eta_{limite}$  y  $TNS_{limite}$  establecidos 3 m y 1.1 m<sup>3</sup>/s respectivamente. Por lo tanto, el problema de diseño puede expresarse como:

$$(X_j^*, A_j^*, L_j^*, B_j^*, H_j^*) = \arg \min \left( \frac{\eta_{max}}{\tilde{\eta}} + \frac{TNS}{\overline{TNS}} \right), \quad (15)$$

$$s.a. \begin{cases} X_{min} \leq X_j \leq X_{max}, \\ A_{min} \leq A_j \leq A_{max}, \\ L_{min} \leq L_j \leq L_{max}, \\ B_{min} \leq B_j \leq B_{max}, \\ H_{min} \leq H_j \leq H_{max}, \\ \eta_{max} \leq \eta_{limite}, \\ TNS \leq TNS_{limite}, \end{cases} \quad (16)$$

El argumento de la función objetivo (15) ha sido normalizado con valores característicos de elevación de superficie libre  $\tilde{\eta}$  y de transporte neto de sedimentación  $\overline{TNS}$ .

## 4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Una vez realizado el procedimiento de optimización mediante la técnica de SA (Stoklas, 2018), las variables óptimas se obtienen luego de evaluar un poco más de 8000 escenarios factibles en un tiempo de cálculo computacional de aproximadamente 90 minutos.

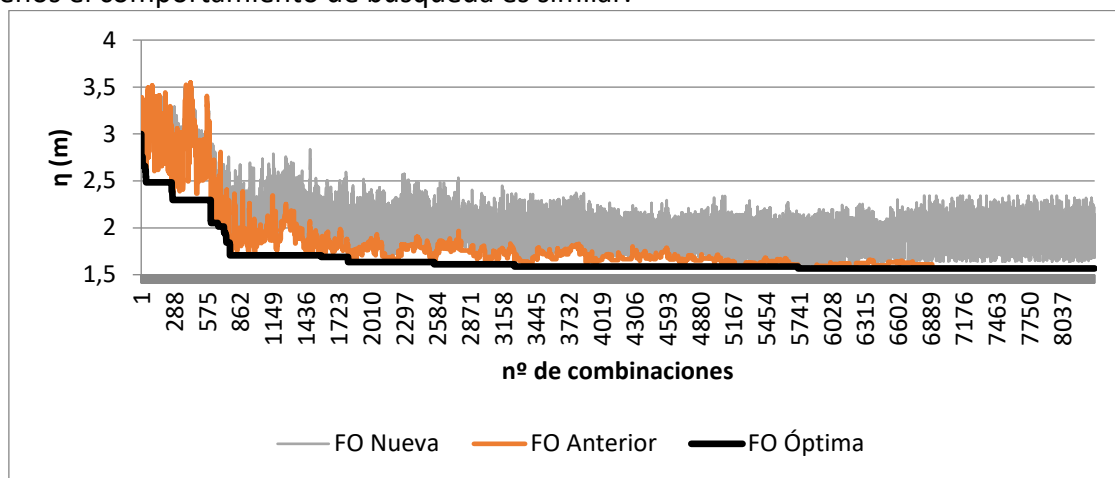
Los valores de las variables óptimas que minimizan las funciones objetivo (11), (13) y (15) se indican en la Tabla 1. Las mismas son comparadas con una solución no factible de diseño, a los efectos de mostrar que una elección incorrecta de los valores en las variables de diseño puede llegar a empeorar la situación inicial, incrementando significativamente los valores de amplitud de marea y de transporte neto de sedimentación.

Se muestra que las soluciones de los enfoques de diseño implican reducciones del orden del 60% y del 87% para  $\eta_{\text{máx}}$  y para TNS, respectivamente, con respecto a la situación inicial.

**Tabla 1.** Resultados de los problemas de diseño.

VARIABLES DE DISEÑO	SOLUCIÓN ÓPTIMA DISEÑO 1	SOLUCIÓN ÓPTIMA DISEÑO 2	SOLUCIÓN ÓPTIMA DISEÑO 3	SOLUCIÓN NO FACTIBLE
X1 (km)	140	140	140	20
X2 (km)	130	130	130	30
A1 (m <sup>2</sup> )	1.2 x10 <sup>7</sup>	1.2x10 <sup>7</sup>	1.2x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>
A2 (m <sup>2</sup> )	1.2 x10 <sup>7</sup>	1.2x10 <sup>7</sup>	1.2x10 <sup>7</sup>	9x10 <sup>6</sup>
L1 (m)	2200	5600	5000	500
L2 (m)	1800	5800	5000	500
B1 (m)	40	60	60	100
B2 (m)	20	60	60	100
H1 (m)	8	9	9	5
H2 (m)	9	8	9	5
$\eta_{\text{máx}}$ (m)	1.57	1.64 (< 3)	1.57 (< 3)	4.6
TNS (m <sup>3</sup> /s)	0.183 (<1.1)	0.18	0.18 (<1.1)	3.53

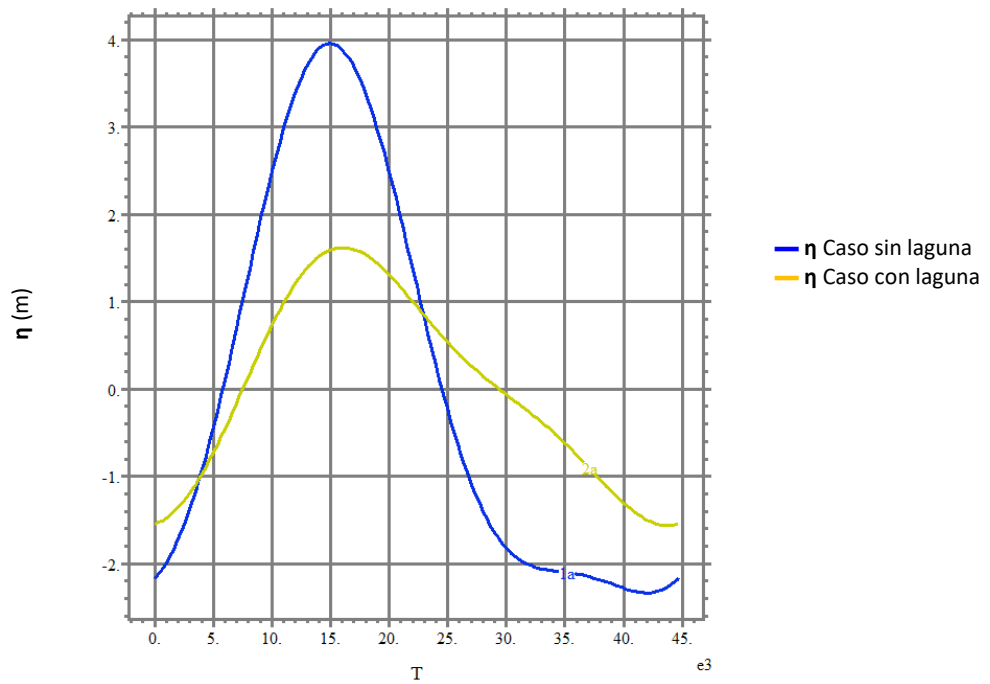
El procedimiento de búsqueda que realiza el método SA hasta encontrar la función objetivo mínima ( $FO_{\text{Óptima}}$ ) para el primer problema de diseño (11), cuyas variables de diseño indicadas en la Tabla 1 verifican las restricciones (12), se muestra en las Figura 2. Para el resto de los diseños el comportamiento de búsqueda es similar.



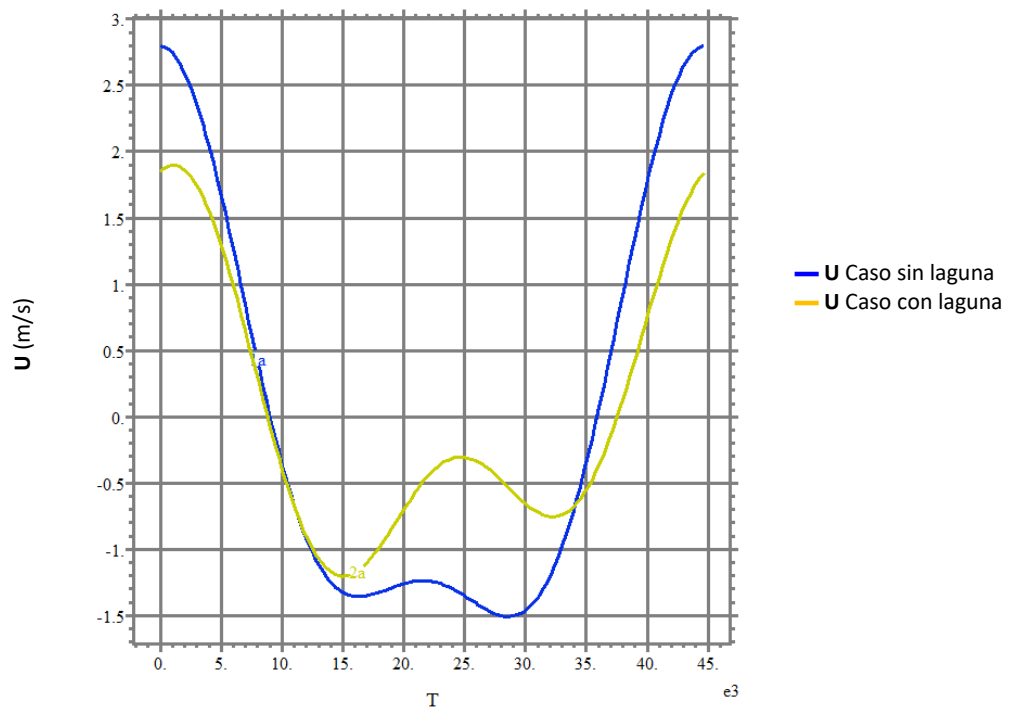
**Figura 2.** Evolución de la Función Objetivo en el proceso de optimización del problema de diseño 1.

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran las comparaciones de amplitud en la cabeza del estuario, de velocidad y de transporte de sedimento en la boca entre el caso inicial (sin laguna) y el caso optimizado con laguna. Esta última calculada con los valores de las variables de diseño del enfoque de diseño 2. Para el resto del enfoque el comportamiento es similar.





**Figura 3.** Comportamiento de la amplitud del nivel medio del mar en  $x=133\text{km}$  (con y sin laguna de absorción).



**Figura 4.** Comportamiento de la velocidad en  $x=27\text{km}$  (con y sin laguna de absorción).

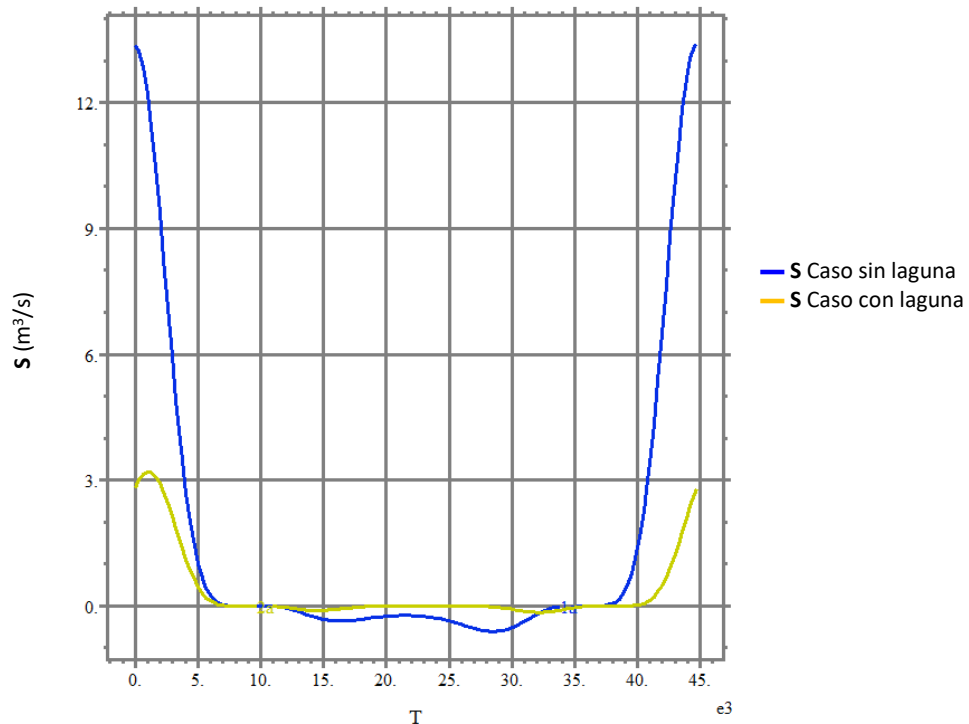


Figura 5. Comportamiento del transporte de sedimentación en  $x=27\text{km}$  (con y sin laguna de absorción).

## 5. CONCLUSIONES

- Se ha presentado de manera introductoria un enfoque de optimización para el diseño de lagunas de absorción para minimizar las amplitudes mareales en estuarios y los niveles de turbidez. En este enfoque, la hidrodinámica del sistema acoplado estuario-lagunas de absorción se plantea mediante un modelo unidimensional para el estuario y 0-dimensional para cada laguna. Para la resolución del problema de diseño se ha utilizado el método de Elementos Finitos, a los efectos de obtener la solución estacionaria del modelo linealizado, conjuntamente con el método de Recocido Simulado para determinar las variables óptimas de diseño.
- Los ejemplos numéricos presentados, han ilustrado la utilidad del uso de las lagunas de absorción para la minimización de la amplitud mareal y para la reducción de los niveles de turbidez.
- Los resultados mostraron que las ubicaciones y las dimensiones de tales recintos son de gran importancia para la atenuación de la energía de las oscilaciones mareales que ingresan en estuarios con condiciones cuasi resonantes. También indicaron que las funciones objetivo de los enfoques de diseño propuestos no son antagónicas, es decir la minimización de uno disminuye el otro. En tal sentido es posible elegir cualquiera de ellos. En particular, se podría adoptar el primer diseño, ya que involucra un menor volumen de canal.
- Uno de objetivos en este trabajo, ha sido controlar los valores del transporte neto de sedimentación en la boca del estuario. Resulta de interés analizar otros comportamientos, tales como efectos de erosión/sedimentación en otras regiones

internas. En un trabajo futuro, se presentarán tales resultados, bajo el enfoque Simulación-Optimización, así como la formulación completa del problema, considerando además aspectos no lineales hidrodinámicos asociados al estuario y a las lagunas de absorción. Asimismo, se presentarán criterios para orientar la preselección de las variables de diseño.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Alvarez, O. Tejedor B. y Vidal J. (2001). La dinámica de marea en el estuario del Guadalquivir: un caso peculiar de resonancia antrópica, *Física de la Tierra*, ISSN 0214-4557, 11-24.

Cortínez, V.H. Stoklas C. I. y Dominguez, P.N. (2014). Diseño óptimo de estructuras portuarias para atenuar efectos resonantes por ondas largas, *Mecánica Computacional* 33, 307-322.

FlexPDE. V.6, PDE Solutions Inc. (2010). [www.pdesolutions.com](http://www.pdesolutions.com).

Lugt D. (2012). The influence of retention basins on tidal dynamics in estuaries, Master Tesis, Faculty of Engineering Technology, Holanda.

Platzman G.W. (1982). Ocean tides and related waves, *Mathematical methods in the geophysical sciences*, Amer. Math. Soc. 239-292.

Roos P. C. y Schuttelaars H. M. (2015). Resonance properties of tidal channels with multiple retention basins: role of adjacent sea. *Ocean Dynamics* 65, 311-324.

Soulsby R. (1997). *Dynamics of marine sands*, Thomas Telford Publications, London, 174-175.

Stoklas C. I. (2018). Estrategias de optimización para el control de la calidad de agua en estuarios y otros problemas asociados, Tesis doctoral, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca.

**DESINFECCIÓN DE AGUA CON UV-C: ESTUDIO DEL DAÑO AL ADN DE DOS INDICADORES DE CALIDAD DE AGUA MEDIANTE ERIC-PCR**

**Cristiani Mariana<sup>1</sup>, Brandi Rodolfo<sup>1,2</sup>, Tedeschi Fabián<sup>3</sup>, Zalazar Fabián<sup>3</sup> y Labas Marisol<sup>1,2</sup>**

1: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET.  
Dirección postal: Güemes 3450, (S3000) Santa Fe  
e-mail: mcristiani@intec.unl.edu.ar

2: Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas  
Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria, Paraje el Pozo, (S3000) Santa Fe  
e-mail: mlabas@santafeconicet.gob.ar, rbrandi@santafeconicet.gob.ar

3: Cátedra de Práctica Profesional de Bioquímica  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.  
Dirección postal: Avenida Freyre 2150 (S3000) Santa Fe.  
e-mail:tedeschi@fbc.unl.edu.com, fzalazar@fbc.unl.edu.ar

**Resumen.** *Es muy importante proveer a la población agua segura para el consumo y así disminuir la trasmisión de enfermedades a través de la misma. Para ello se utilizan biocidas para la desinfección. Un método bien desarrollado y estudiado es la aplicación de luz UV. La radiación UV afecta directamente el material genético de las células. Su principal efecto es la formación de dímeros de timina. Un método muy utilizado para el estudio del ADN es la amplificación en cadena de la polimerasa (PCR). En este trabajo utilizamos una técnica denominada ERIC-PCR para establecer su utilidad en la detección del daño producido por la radiación UV-C hacia dos indicadores bacterianos de calidad de agua: Escherichia coli y Pseudomonas aeruginosa. Para ello se hicieron corridas experimentales en un reactor batch anular de 2 L, con una lámpara UV-C (Philips, 15w) en el centro. Se realizaron diferentes experiencias con dos intensidades diferentes de radiación. Los experimentos consistieron en irradiar con UVC la suspensión de trabajo cuya concentración fue de 107 UFC/cm<sup>3</sup> de microorganismos. Se tomaron muestras a distintos tiempos. Posteriormente las muestras fueron sembradas en medios de cultivo sólido para determinar la concentración de microorganismos viables. A continuación, se procedió con las extracciones de ADN para su estudio. Para ambos microorganismos los procesos de desinfección mediante UV fueron muy efectivos alcanzándose un 99,99% de inactivación en el rango de los 12 a 30 segundos para todas las condiciones estudiadas. Por otra parte, a partir de los resultados de los geles de ERIC-PCR, evidenciamos que el daño se presentó como la desaparición de las bandas de mayor tamaño molecular para ambas cepas estudiadas. Nuestros resultados indican que la técnica de ERIC-PCR es útil para detectar el daño global al ADN proporcionando información sobre el mecanismo de acción intrínseco de la desinfección por UV-C.*

**Palabras clave:** Desinfección, ADN, ERIC-PCR, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli.

## 1. INTRODUCCIÓN

La desinfección del agua es vital para la prevención de la propagación de enfermedades causadas por patógenos presentes en la misma. La desinfección de aguas de abastecimiento es un proceso integrante de una estación de tratamiento de potabilización del agua. El objetivo de este tratamiento es la inactivación de microorganismos para minimizar la probabilidad de transmisión hídrica de enfermedades (Regli et. Al, 1991). El agente desinfectante normalmente utilizado en América Latina y en la mayoría de los países en desarrollo es el cloro. Este elemento cumple una función primordial en la reducción y el control de enfermedades que hoy día siguen siendo una preocupación en muchos países (Rios 2006). El uso del cloro como desinfectante del agua de consumo genera, bajo determinadas condiciones y en presencia de la materia orgánica naturalmente presente en el agua, la aparición de múltiples sustancias halogenadas conocidas como subproductos de desinfección (DBP). Estos productos secundarios de desinfección pueden ser considerados como riesgos químicos. Los DBPs están constituidos principalmente por trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAAs) y los haloacetonitrilos. El Cloroformo, los bromodiclorometanos, los dibromoclorometanos y el bromoformo, son todos componentes de los trihalometanos totales (TTHMs), que presente en el agua, puede causar problemas de salud: siendo mutagenicos, carcinogénicos y toxicos (Cantor, 1994).

En los procesos de desinfección de agua, la utilización de la radiación UV-C es una tecnología muy atractiva por carecer de los efectos secundarios que produce la cloración convencional. La desinfección de microorganismos por medio de luz ultravioleta (UV) afecta directamente el material genético ADN y ARN (Chan et. Al, 2006). Algunas moléculas presentes en el ADN, como las purinas y pirimidinas, absorben la radiación ultravioleta (con un máximo en 254 nm) y sufren cambios químicos, como formación de dímeros e hidratos. La dimerización de la timina ha sido considerada como la causa principal del efecto mutagénico de la radiación UV. Si una de dos timinas adyacentes absorbe un fotón UV, se forma el dímero y se romperá la estructura del ADN. En consecuencia, se bloquea la elongación de las cadenas hijas durante la replicación del ADN y se inhibe la capacidad de reproducción del microorganismo (Bolton y Colton, 2011).

Múltiples metodologías basadas en biología molecular, y más precisamente en la utilización de la reacción en cadena de la polimerasa (PCR) han sido utilizadas por diversos autores para comprobar el daño producido por la radiación UV hacia el ADN: Polimorfismo de la longitud del fragmento amplificado (AFLP), análisis de restricción del ADN ribosomal amplificado (ARDRA), Amplificación aleatoria de ADN poliformico (RAPD) entre otras (Pfeifer et al, 1991; Atienzar et al, 2002; Süß et al, 2009; El-Yazbi, A. F. y Loppnow, G. R., 2014). Una variante dentro de la técnica de PCR es la conocida como ERIC- PCR. Las siglas ERIC presentan las regiones intergénicas conservadas de enterobacterias. Los elementos ERIC son secuencias de DNA extragénicas, cortas, repetidas y esparcidas en el genoma de las enterobacterias; constan de 126 pares de bases (pb) con un repetido invertido central conservado (Versalovic et al 2014). Estas secuencias repetitivas bacterianas difieren de las demás debido a que se encuentran distribuidas en una amplia gama de especies. Además, tienen una capacidad moderadamente alta para resolver diferentes cepas bacterianas estrechamente relacionadas, lo que remite a

la utilización más frecuente que poseen estas secuencias (Wilson, L. A. y Sharp P. M., 2006). De la información recopilada hasta el momento, este es el primer trabajo que utiliza la técnica ERIC PCR como herramienta de detección y estimación del daño en el ADN. Esta nueva propuesta de aplicación permite una detección sensible y robusta del número de lesiones a las bases nitrogenadas componentes del ADN a partir del análisis densitométrico de los geles de agarosa.

Algunas metodologías de biología molecular como la técnica de Endonucleasa de Sitio Sensible (ESS) o q-PCR (quantitative) son claras, con alta precisión y discriminatorias, pero requieren reactivos y equipos más costosos. ERIC-PCR es una técnica rápida, fácil de usar, solo requiere un paso de amplificación y permite procesar un gran número de muestras con el menor costo de reactivos (Oguma et al, 2001; Rudi et al, 2010).

Por lo expresado anteriormente, es que se planteó para este trabajo aplicar radiación UV-C sobre *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* presentes en muestras de agua como tecnología de desinfección alternativa al cloro. Además, se procedió a la determinación de la factibilidad de uso de la técnica de ERIC-PCR para la detección y cuantificación del daño al ADN de las células microbianas producido durante la aplicación de este agente desinfectante.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Reactivos

Durante los ensayos experimentales se utilizaron los siguientes reactivos que se detallan a continuación: Caldo nutritivo (triptona 10 gL<sup>-1</sup>; extracto de carne 5 gL<sup>-1</sup>, cloruro de sodio 5 gL<sup>-1</sup>) (Biokardiagnostics); EMB (eosina azul de metileno) (Peptona 10 gL<sup>-1</sup>, sacarosa 5 gL<sup>-1</sup>, lactosa 5 gL<sup>-1</sup>, fosfato dipotásico 2 gL<sup>-1</sup>, eosina 0.4 gL<sup>-1</sup>, azul de metileno 0,065 gL<sup>-1</sup>, agar 13,5 gL<sup>-1</sup>) (Biokardiagnostics); Cetrimide (peptona de gelatina 20g<sup>-1</sup>, cetrimide 0,3 gL<sup>-1</sup>, cloruro de magnesio 1,4 gL<sup>-1</sup>, sulfato de potasio 10 gL<sup>-1</sup>, agar bacteriológico 13.6 gL<sup>-1</sup>) (Biokardiagnostics); Agua de peptona (Peptona de carne 10 gL<sup>-1</sup>, cloruro de sodio 5 gL<sup>-1</sup>, fosfato básico de sodio 3.57 gL<sup>-1</sup>, hidrogeno fosfato de potasio 1,5 gL<sup>-1</sup>) (Biokardiagnostics); Cloruro de Sodio (Cicarelli), para el cultivo y recuento bacteriano.

Para los ensayos de ERIC-PCR se utilizaron: GoTaq Green Master Mix (Promega), TAE 40 x (Promega), Agarosa (Biodynamics), Bromuro de Etidio (Promega) y primers específicos ERIC (1R: 5'-ATGTAAGCTCCTGGGGATTAC-3'); 2: (5'-AAGTAAGTGACTGGGGTGAGCG-3'), marcadores de tamaño molecular para ADN 1 kilo base (kb) Quick-Load® Purple (New EnglandBioLabs Inc.) y 100 Marker (Biodynamics S.R.L.).

### 2.2. Microorganismos

Para llevar a cabo los ensayos de inactivación se utilizaron las cepas de *Escherichia coli* American Type Culture Collection (ATCC) 8739 y *Pseudomonas aeruginosa* American Type Culture Collection (ATCC) 15442. Para la reactivación de las mismas fue colocado el liofilizado en Caldo Nutritivo y se cultivó durante 20 h a 37°C. Tras el tiempo de incubación se hicieron placas con medio sólido y se realizaron siembras en estrías por agotamiento para comprobar su pureza. Tras un tiempo de incubación de 24 h a 37°C, estas placas se conservaron a 4°C para ser utilizadas en las corridas experimentales.

### 2.3. Dispositivo Experimental

En la Figura 1 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado que constó de un reactor batch, anular, mezcla perfecta. El reactor está compuesto por un tanque reservorio de acrílico de 2000 cm<sup>3</sup> de volumen con camisa refrigerante. Con un radio interno de 2,2 cm y un radio externo de 7 cm. La temperatura se mantuvo constante a 20°C utilizando un baño termostático (HAAKE). El reactor posee un sistema de agitación orbital mecánico. Las conexiones entre los elementos del sistema están hechas con mangueras de silicona. Durante las corridas experimentales el dispositivo fue irradiado con una lámpara tubular Philips TUV (15 W), baja presión de vapor de mercurio (emisión a 253,7nm). La misma se encuentra en el espacio anular del reactor, separada del líquido por un tubo concéntrico de cuarzo.

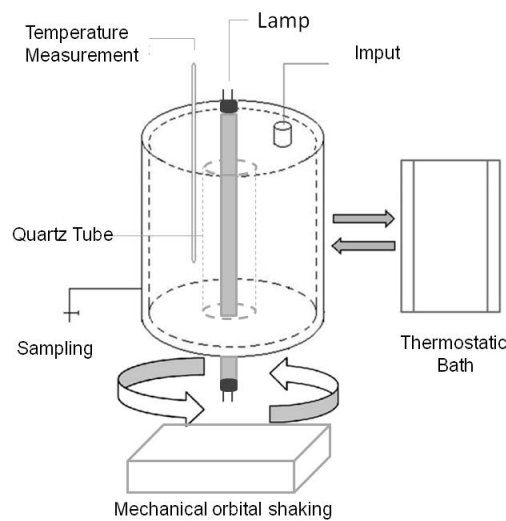


Figura 1. Esquema del reactor empleado.

### 2.3. Corridas Experimentales

#### 2.3.1. Preparación del inóculo inicial

Los ensayos de inactivación consistieron en colocar un cultivo de *E. coli* ATCC 8739 o *P. aeruginosa* ATCC 15442, según correspondiera, dentro del reactor con una concentración aproximada de 10<sup>7</sup> unidades formadoras de colonias (UFC) por cm<sup>3</sup>. Esta concentración de microorganismos se logró centrifugando dos cultivos, de la cepa utilizada, desarrollados durante 20 h a 37 °C en 150 ml de Caldo Nutritivo. Luego del período de incubación se procedió a la concentración del inóculo mediante dos centrifugaciones de 15 minutos cada una a 3500 rpm, descartando el sobrenadante entre cada centrifugación. Al finalizar, se resuspendió el pellet en 3 ml de solución fisiológica estéril (agua destilada estéril con 0,9% de cloruro de sodio), 1 ml se utilizó para verificar el número de viables haciendo diluciones seriadas en agua de peptona bufferada y luego sembrando en placas de medio agarizado EMB o Cetrimide. Los 2 ml restantes se introdujeron al reactor para realizar los ensayos de inactivación.

#### 2.3.2. Ensayos con UV

Para llevar a cabo los ensayos, se utilizaron dos niveles de radiación incidente sobre la pared interna del reactor, obtenidos mediante la utilización de mallas de acero inoxidable dispuestas

sobre la lámpara auspicando como filtros de densidad neutra. Se trabajó con la lámpara sin filtro (100% de radiación) que equivale a 10,5 mW/cm<sup>2</sup> y con un filtro con una transmitancia del 40% que equivale a 4,2 mW/cm<sup>2</sup>. Los valores de radiación incidente fueron obtenidos mediante mediciones actinométricas (Murov et al, 1993). La solución de trabajo fue solución fisiológica estéril (agua destilada estéril con 0,9% de cloruro de sodio).

#### **2.4. Recuento de microorganismos viables**

Con las muestras de agua tomadas a distintos tiempos se realizó el recuento de colonias viables en agar EMB y Cetrimide. Para ello se tomó un mililitro de cada muestra, se realizaron diluciones seriadas en agua peptonada bufferada y se procedió a la siembra de 100 µL en la superficie de las placas. Las mismas fueron incubadas invertidas durante 24 hs a 37°C para luego proceder al conteo de las colonias desarrolladas.

#### **2.5. Análisis molecular**

##### **2.5.1. Reacción de ERIC-PCR**

Para realizar el análisis molecular se seleccionaron las muestras tomadas a distintos tiempos. Para obtener la cantidad necesaria de ADN para las amplificaciones, las muestras fueron concentradas en microtubos de 1,5 ml mediante una serie de centrifugaciones de 10 minutos a 15000 rpm en una microcentrífuga DragonLab® D2010 plus. Tras la última centrifugación de la serie, el sobrenadante es descartado y se agrega a cada microtubo 100 µl de agua destilada estéril con el objetivo de resuspender el pellet celular obtenido. Las muestras son incubadas luego en un baño de agua a 100°C durante 10 minutos. Cumplido este tiempo de incubación, se realiza una última centrifugación (15000 rpm por 10 minutos) y el sobrenadante conteniendo el ADN total (extraído) es transferido a un microtubo estéril para medir su concentración espectrofotométricamente a 260/280 nm en equipo NanoDrop modelo Lite (ThermoScientific).

Una vez determinada la masa de ADN presente en las muestras se procedió a realizar la ERIC-PCR. Se tomaron microtubos de 200 µl y se les colocó: 9 µl de agua libre de nucleasas (MiliQPromegaBiodynamics); 12,5 µl de GoTaq Green MMix (PromegaBiodynamics), concentración final 1X; 1 µl MixPrimers (Forward/ Reverse), concentración final 0,4 µM y 2,5 µl de la muestra de ADN, completando un volumen final de reacción de 25 µl, de acuerdo Versalovic et al, 1991.

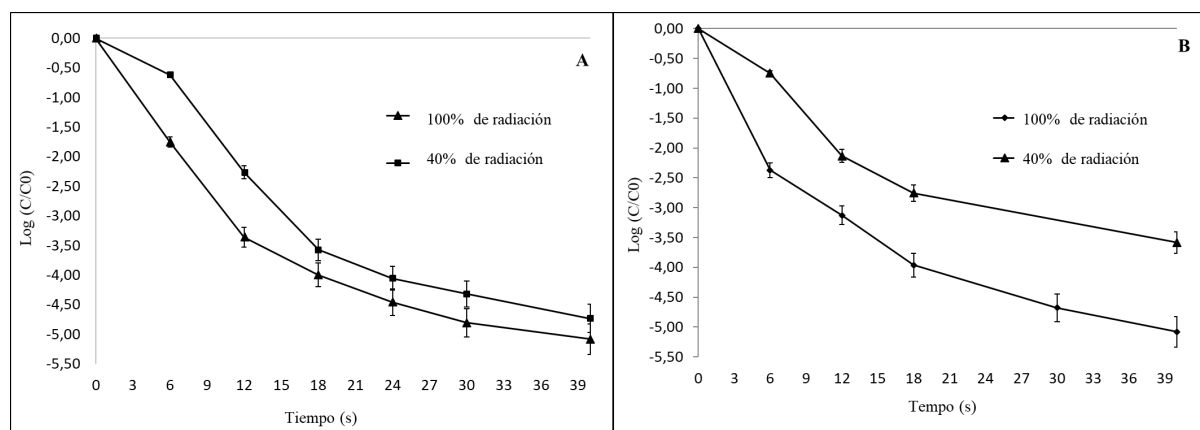
Las amplificaciones se realizaron en un termociclador (Eppendorf AG, Hamburg, Germany), con un ciclo inicial de 5 minutos a 95 °C; seguido de 29 ciclos con las siguientes variaciones de temperatura: 30 segundos a 90 °C, 1 minuto a 40°C, 8 minutos a 65°C. Por último, un ciclo de elongación de 16 minutos a 65°C. Al finalizar los ciclos de amplificación se realizaron las correspondientes electroforesis en geles de agarosa al 1,5 % con bromuro de etidio (1 µl/ml) que fueron registrados bajo iluminación con luz UV y analizados con el software libre ImageJ/FIJI (NHI, USA).



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Inactivación

La Figura 2 muestra el cambio en la concentración bacteriana de *E. coli* y *P. aeruginosa* ( $\log(C/C_0)$ ) en función del tiempo (s) utilizando radiación UV a distintas intensidades (40% y 100%). Las curvas de inactivación utilizando el 100% de radiación UV exhiben un comportamiento lineal en sus inicios (hasta los 18 segundos) y luego se observa la tendencia a la formación de una “cola”. Para las curvas de 40 % de radiación se observa un hombro y de igual forma que para los ensayos sin filtro, a partir de los 18 segundos la tendencia a la formación de una “cola”. La formación de una “cola” se puede explicar considerando que las células que fueron afectadas en los primeros segundos de reacción (células no cultivables) quedan suspendidas en el medio, comportándose como material en suspensión que sigue absorbiendo fotones. El resultado de esto es, por lo tanto, un enmascaramiento de las pocas células que aún permanecen cultivables dificultando así la llegada de fotones a las mismas, reduciéndose la eficiencia de la desinfección y provocando el cambio en la pendiente de la curva. MiLee et al. (2015) comprobaron que la eficiencia de la desinfección con radiación UV disminuyó con el aumento de material suspendido en efluentes a medida que trascurrieron los cambios de estación. Por otra parte, Gehr et al. (2003) obtuvieron curvas muy similares en cuanto a comportamiento respecto a las obtenidas en este trabajo, debido al alto índice de material suspendido en los efluentes que trataron. Estudios previos demuestran una disminución logarítmica similar a la obtenida para tratamientos de desinfección con UV-C (Labas et al, 2009 y Pang et al, 2016).



**Figura 2.** Inactivación de: A) *E. coli* y B) *P. aeruginosa* con las dos intensidades de radiación UV-C utilizada.

Si analizamos lo que ocurre a los 18 segundos de inactivación cuando se utilizó el 100% de radiación, podemos notar que para ambas especies se obtuvo una disminución de 4 unidades logarítmicas a este tiempo. En cambio, al mismo tiempo, pero cuando se utilizó el 40% de radiación se vio que para *E. coli* la disminución fue de 3,5 unidades logarítmicas, mientras que para la cepa de *Pseudomonas* se lograron disminuir en 2,75 unidades logarítmicas el número de células viables. Estos resultados indican una mayor sensibilidad por parte de *E. coli* al tratamiento de desinfección con UV-C. Este resultado sería contrario a lo demostrado por Zhang et al (2015) que obtuvo tras sus ensayos una mayor eficiencia en la desinfección para

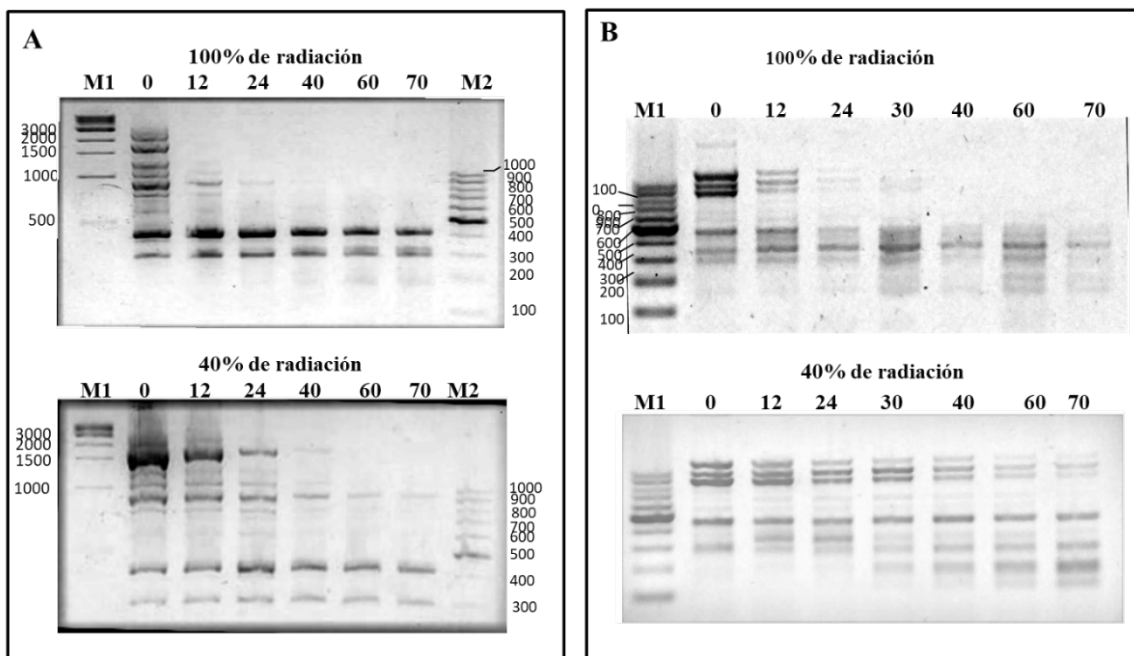
*Pseudomonas aeruginosa* que para *Escherichia coli* en un rango de dosis UV de 50 a 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

### 3.2. Análisis del daño al ADN

En las Figura 3 se muestran resultados representativos de las electroforesis en gel de agarosa. Allí se pueden observar los perfiles de bandas de las muestras analizadas tras la utilización de una lámpara UV germicida con dos niveles de radiación.

Cualitativamente, para todas las intensidades de fotones usadas (Figura 3) se observó una modificación del patrón de bandas de la ERIC-PCR, en función del tiempo de exposición.

La desaparición de las bandas de mayor tamaño molecular cuando la radiación fue del 100% se manifestó ya al menor tiempo estudiado (12 s) para *E. coli* (Figura 3A) y a los 30 segundos para *P. aeruginosa* (Figura 3B). Cuando se utilizó el 40 % de radiación, se necesitó el doble de tiempo de exposición (24s) para que las cepas de *E. coli* perdieran las bandas de mayor tamaño molecular. Para la misma condición de trabajo (40% de radiación) observamos que para *P. aeruginosa* se siguen amplificando las bandas de mayor peso molecular hasta el último tiempo analizado (70s). Con estos resultados podemos decir que al menos bajo nuestras condiciones de estudio el ADN de *P. aeruginosa* es menos sensible al tratamiento con luz UV. Además, se puede observar que para esta cepa ocurre otro fenómeno que no se visualiza en los geles correspondientes a *E. coli*, que es la aparición de bandas de tamaño molecular menor a 400 pb a medida que incrementa el tiempo de exposición a la radiación. Este fenómeno es mucho más notorio cuando es aplicado el 40% de radiación y sucede al mismo tiempo que las bandas de mayor tamaño pierden intensidad a medida que avanza el ensayo.



**Figura 3.** Imágenes de las electroforesis en geles de agarosa al 1,5% para los perfiles de ERIC-PCR de la cepa de *E. coli*(A) y *P. aeruginosa* (B), luego de ser expuestas a las tres intensidades de radiación UV-C. M1 y M2 son los marcadores de tamaño molecular. Los números sobre las calles indican los tiempos, en segundos, a los cuales fueron tomadas las muestras.

En los estudios que realizaron Kumar et al (2004) y Selbmann et al (2011) demostraron que la técnica de RADP-PCR fue de gran utilidad para evaluar la integridad del ADN de hongos antárticos y cianobacterias, respectivamente, después de ser expuestos a radiación UV-B, al igual que Trombert et al (2007) que aplicó la técnica de REP-PCR para evaluar el daño producido hacia el ADN por radiación UV-C en *E. coli*. Todos estos autores manifestaron en sus trabajos que el daño ocasionado a la molécula estudiada se observó mediante la desaparición de las bandas en los geles de agarosa debido a la falta de actividad de la enzima Taq polimerasa durante la amplificación.

#### 4. CONCLUSIONES

- Por los resultados obtenidos podemos concluir que el método de desinfección con radiación UV-C es altamente eficiente para las cepas estudiadas en agua.
- La velocidad de inactivación va disminuyendo a medida que disminuye el nivel de radiación.
- Podemos concluir respecto al análisis del ADN con ERIC-PCR que se confirmó la posibilidad de una aplicación novedosa de la misma como herramienta de detección del daño producido hacia el ADN durante la desinfección con radiación UV. Este daño se manifestó como una desaparición de las bandas de mayor tamaño molecular.
- Se demostró la factibilidad del uso de la técnica de ERIC-PCR para la detección del daño al ADN en ambas cepas estudiadas: *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*.
- Estos resultados preliminares nos permitirán estudiar, como próximo objetivo, generando información cuantitativa mediante el análisis de imágenes, la correlación entre el daño al ADN y la inactivación microbiana.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Atienzar, F. A., Venier, P., Jha, A. N., y Depledge, M. H., (2002). Evaluation of the random amplified polymorphic DNA (RAPD) assay for the detection of DNA damage and mutations. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 521(1-2), 151-163.
- Bolton, J. R., y Cotton, C. A. (2011). *The ultraviolet disinfection handbook*. American Water Works Association.
- Cantor, K. P. (1994). Water chlorination, mutagenicity, and cancer epidemiology. *American journal of public health*, 84(8), 1211-1213.
- Chan, H. L., Gaffney, P. R., Waterfield, M. D., Anderle, H., Peter Matthiessen, H., Schwarz, H. P. y Timms, J. F. (2006). Proteomic analysis of UVC irradiation-induced damage of plasma proteins: Serum amyloid P component as a major target of photolysis. *FEBS letters*, 580(13), 3229-3236.
- El-Yazbi, A. F., y Lopnow, G. R. (2014). Detecting UV-induced nucleic-acid damage. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 83-91
- Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P. y Payment, P. (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water research*, 37(19), 4573-4586.

- Kumar, A., Tyagi, M. B. y Jha, P. N. (2004). Evidences showing ultraviolet-B radiation-induced damage of DNA in cyanobacteria and its detection by PCR assay. *Biochemical and biophysical research communications*, 318(4), 1025-1030.
- Labas, M. D., Brandi, R. J., Zalazar, C. S. y Cassano, A. E. (2009). Water disinfection with UVC radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A comparative study. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8(5), 670-676.
- Lee, O. M., Kim, H. Y., Park, W., Kim, T. H. y Yu, S. (2015). A comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process. *Journal of hazardous materials*, 295, 201-208.
- Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L., *Handbook of Photochemistry*, 1993. doi:10.1021/ar050151c.
- Oguma, K., Katayama, H., Mitani, H., Morita, S., Hirata, T. y Ohgaki, S. (2001). Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67(10), 4630-4637.
- Pang, Y., Huang, J., Xi, J., Hu, H. y Zhu, Y. (2016). Effect of ultraviolet irradiation and chlorination on ampicillin-resistant *Escherichia coli* and its ampicillin resistance gene. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(3), 522-530.
- Pfeifer, G.P., Drouin, R., Riggs, A. D. y Holmquist, G. P. (1991). In vivo mapping of a DNA adduct at nucleotide resolution: detection of pyrimidine (6-4) pyrimidone photoproducts by ligation-mediated polymerase chain reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 88(4), 1374-1378.
- Regli, S., Rose, J.B., Haas, C.N. y Gerba, C.P., (1991). Modeling the risk from *Giardia* and viruses in drinking water. *J. / Am. WaterWork. Assoc.* 83 76–84. doi:10.1002/awwa.1082.
- Rios, D., *Riesgos biológicos y subproductos de la desinfección en el agua de bebida*, Montevideo OSE. (2006). doi:10.1051/0004-6361.
- Rudi, K., Hagen, I., Johnsrud, B. C., Skjefstad, G. y Tryland, I. (2010). Different length (DL) qPCR for quantification of cell killing by UV-induced DNA damage. *International journal of environmental research and public health*, 7(9), 3376-3381.
- Selbmann, L., Isola, D., Zucconi, L. y Onofri, S. (2011). Resistance to UV-B induced DNA damage in extreme-tolerant cryptoendolithic Antarctic fungi: detection by PCR assays. *Fungal biology*, 115(10), 937-944.
- Süß, J., Volz, S., Obst, U. y Schwartz, T. (2009). Application of a molecular biology concept for the detection of DNA damage and repair during UV disinfection. *Water research*, 43(15), 3705-3716.
- Trombert, A., Irazoqui, H., Martín, C. y Zalazar, F. (2007). Evaluation of UV-C induced changes in *Escherichia coli* DNA using repetitive extragenic palindromic–polymerase chain reaction (REP–PCR). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 89(1), 44-49.
- Versalovic, J., Koeuth, T., y Lupski, R. (1991). Distribution of repetitive DNA sequences in eubacteria and application to fingerprinting of bacterial genomes. *Nucleic acids research*, 19(24), 6823-6831.
- Wilson, L. A., y Sharp, P. M. (2006). Enterobacterial repetitive intergenic consensus (ERIC) sequences in *Escherichia coli*: Evolution and implications for ERIC-PCR. *Molecular biology and evolution*, 23(6), 1156-1168.
- Zhang, S., Ye, C., Lin, H., Lv, L., & Yu, X. (2015). UV disinfection induces a VBNC state in *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental science & technology*, 49(3), 1721-1728

VARIACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN DOS BALNEARIOS PÚBLICOS

**Maero, Ivana S.**

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de San Luis  
Campus Universitario, Ruta Prov. Nº 55 Extremo norte, (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina  
e-mail: ismaero@unsl.edu.ar

**Resumen.** *El deterioro de las aguas de uso recreativo incide directamente en el nivel de riesgo sanitario presente y en el tipo de tratamiento que se necesita para mitigar los efectos. En el presente trabajo se trata de caracterizar de forma general la calidad del agua para fines recreativos, realizando un análisis comparativo de indicadores de calidad del agua entre el Embalse de Villa Mercedes que está ubicado en la zona adyacente al tramo del Río Quinto de coordenadas geográficas 33°41'53.0"S 65°28'26.8"W y el balneario público que se ubica en las inmediaciones del Puente Monseñor Miranda, aproximadamente a 2 kilómetros aguas arriba del embalse con coordenadas geográficas 33°41'02.6" S 65°29'19.2"W. Se emplea el índice de calidad del agua, WQINSF, que propone la National Sanitation Foundation (NSF), evaluados con resultados de análisis realizados in situ y en laboratorios físico-químico y microbiológico, siguiendo la metodología de cálculo que proponen la Universidad de Pamplona (2016) y Patricia Torres et al. (2009). Los valores obtenidos para el primer balneario son: WQINSF (diciembre 2016) = 50.47, WQINSF (enero 2017) = 57.14, WQINSF (febrero 2017) = 52.29 y para el segundo: WQINSF (diciembre 2016) = 56.2, WQINSF (enero 2017) = 54.5, WQINSF (febrero 2017) = 55.5. De acuerdo con ellos se pueden clasificar a los dos balnearios de mediana calidad para los tres meses que están habilitados, no se aconsejan las actividades que implican inmersión en ninguno de los dos balnearios.*

**Palabras clave.** Agua de Uso Recreativo, Indicadores de Calidad, Río Quinto.

## 1. INTRODUCCIÓN

El río Quinto es también conocido como río Popopis, tiene su nacimiento en dos puntos diferentes, según el criterio que se utilice: con el de la vertiente más caudalosa, nace de los manantiales ubicados en los faldeos meridionales del cerro Retama, montaña de 2214 metros de altura sobre el nivel del mar, ubicado en la Sierras de San Luis, en la provincia homónima. En cambio si se considera como su curso alto a aquel que discurre por la principal línea de falla, su nacimiento es en el faldeo meridional del Cerro Tomolasta, de 2020 metros sobre el nivel del mar, en la provincia de San Luis. El ancho de su cauce al atravesar la ciudad de Villa Mercedes es de 45 metros, pasa a orillas de Villa Reynolds y Justo Daract y a unos 10 km de esta última, ingresa en el sur de la provincia de Córdoba y prosigue hasta alcanzar los Bañados de la Amarga. En períodos de escasa pluviosidad, este río se subsume, desapareciendo superficialmente; no obstante, durante los períodos húmedos sobrepasa ampliamente los Bañados de la Amarga y a través de un cauce poco preciso toma dos direcciones, una hacia el Noreste que aporta sus aguas al Bañado del Destino en los límites de las provincias de Córdoba y Santa Fe. La otra dirección, más importante es el brazo que toma la dirección Sur hasta confluir con el río Salado bonaerense, que es un afluente de la Cuenca del Río de la Plata, por carácter transitivo el río Quinto también lo es.

Este río ofrece muchos beneficios, como la disponibilidad de agua para consumo humano, para riego y para bebida del ganado, permite la realización de actividades turísticas y recreativas y también es el cauce receptor de efluentes industriales, cloacales y desagües pluviales. Los problemas de la contaminación natural y de origen antrópico limitan su uso, no solo para consumo humano sino también para las actividades de recreación y turismo.

El área de estudio está comprendida entre el Embalse de Villa Mercedes que se ubica en la zona adyacente al tramo del Río Quinto de coordenadas geográficas 33°41'53.0" S 65°28'26.8" W y el balneario público que se extiende en las inmediaciones del Puente Monseñor Miranda, aproximadamente a 2 kilómetros aguas arriba del embalse con coordenadas geográficas 33°41'02.6" S 65°29'19.2" W.

En este trabajo se comparan los valores de los índices de calidad del agua ( $WQI_{NSF}$ ) que se obtuvieron para cada uno de los balnearios, en los meses de diciembre de 2016, enero de 2017 y febrero de 2017 siendo éstos, los meses que representan la época estival de mayor afluencia de visitantes.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplea el índice de Calidad de Agua "Water Quality Index" (WQI) que se desarrolló en 1970 por la National Sanitation Foundation (NSF) de Estados Unidos, siguiendo la metodología de cálculo que proponen la Universidad de Pamplona (2016) y Patricia Torres et. al. (2009).

Se presentan los resultados de los análisis físico-químicos y microbiológicos completos, correspondientes a los meses de diciembre de 2016, enero de 2017 y febrero de 2017.

Los parámetros determinados in situ con equipo de laboratorio portátil son oxígeno disuelto (OD), potencial de hidrógeno (pH), temperatura (T) y turbidez. Los análisis de demanda química de oxígeno (DQO), nitratos, fosfatos, sólidos disueltos totales y coliformes fecales ó termotolerantes, se realizan en los laboratorios físico-químico y microbiológico de un

Organismo estatal. Se utiliza una correlación empírica para establecer el valor actual de DBO, a partir de los datos obtenidos en muestreos anteriores en 7 puntos diferentes del río Quinto donde se analizaron los valores de DBO y DQO en cada uno de ellos.

Para la toma de muestras, para los análisis físico-químicos se utilizaron envases de tereftalato de polietileno (PET) de tamaños diferentes; unos de 2 litros de capacidad para enviar al laboratorio a analizar y otros de 500 centímetros cúbicos para las mediciones in situ; para las muestras destinadas a los análisis microbiológicos se emplearon envases de polietileno de alta densidad (PAD) estériles de 120 ml. Se siguió el protocolo para toma de muestra, rotulación y conservación de las mismas.

Los equipos portátiles usados son Xplorer GLX Pasco scientific PS-2002, Pasport PS-2169 waterquality sensor Pasco Scientific, Turbidimeter PS-2122 Pasco Scientific, Conductivity DD9-699-06621 Pasco Scientific 10X, Sensor de temperatura Pasco Scientific, Medidor de pH, Pasco Scientific electrode FF9-699-195, Dissolved Oxygen Pasco Scientific FF9-213, 699-06320, Flowrate Pasco Scientific PS-2130, GPS marca Garmin modelo e Trex 10 y medidor de temperatura ambiente.

La metodología empleada para la determinación de coliformes fecales o termotolerantes siguió la norma ISO 9308-2, Calidad del agua. Recuento de Escherichia coli y bacterias coliformes. Parte 2: Método del número más probable.

Para la determinación de DQO el método usado es Oxidación a reflujos con dicromato; para los Sólidos Totales se emplea el método Gravimétrico mientras que para la valoración de Nitratos el método es SM 4500 NO<sub>3</sub>- - B. Ultravioleta selectivo, Edición 20<sup>a</sup>. El método AOAC 22042:1980, límite de cuantificación 0.02 mg/l se emplea para la cuantificación de los Fosfatos.

### 3. RESULTADOS

Para calcular el índice de calidad del agua se usa un promedio aritmético ponderado, según la ecuación (1):

$$WQI = \sum_{i=1}^n SI_i W_i \quad (1)$$

Siendo:

$WQI$ : Índice de calidad del agua.

$W_i$ : Factor de ponderación para el subíndice  $i$ .

$SI_i$ : Subíndice del parámetro  $i$ .

Los valores correspondientes a los meses de diciembre de 2016, enero de 2017 y febrero de 2017 para el balneario en las inmediaciones del Puente Monseñor Miranda, se muestran en las Tablas siguientes:

**Tabla 1.** Valores de diciembre 2016.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Subtotal
Oxígeno disuelto (mg/l)	4.0	46	0.17	7.82
Cambio de Temperatura (°C)	6.4	68	0.10	6.8
pH	8.86	48	0.11	5.28
Sólidos Totales (mg/l)	620	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	2.1	94	0.08	7.52
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	70.92	2	0.11	0.22
Coliformes fecales (NMP/100ml)	9.3 x 10 <sup>1</sup>	46	0.16	7.36
Nitratos (mg/l)	1.8	97	0.10	9.8
Fosfatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 56.2$$

**Tabla 2.** Valores de enero 2017.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Sub total
Oxígeno disuelto (mg/l)	4.2	47	0.17	7.99
Cambio de Temperatura (°C)	8.8	47	0.10	4.7
pH	9.21	41	0.11	4.51
Sólidos Totales (mg/l)	608	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	0.6	84	0.08	6.72
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	27.3	5	0.11	0.55
Coliformes fecales (NMP/100ml)	4.3 x 10 <sup>1</sup>	55	0.16	8.8
Nitratos (mg/l)	1.8	98	0.10	9.8
Fosfatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 54.5$$

**Tabla 3.** Valores de febrero 2017.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Subtotal
Oxígeno disuelto (mg/l)	4.1	47	0.17	7.99
Cambio de Temperatura (°C)	4.9	74	0.10	7.4
pH	9.32	40	0.11	4.4
Sólidos Totales (mg/l)	629	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	7.7	82	0.08	6.56
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	123	2	0.11	0.22
Coliformes fecales (NMP/100ml)	7.5 x 10 <sup>1</sup>	48	0.16	7.68
Nitratos (mg/l)	1.8	98	0.10	9.8
Fosfatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 55.5$$



Los valores correspondientes al Embalse de Villa Mercedes, se muestran seguidamente:

**Tabla 4.** Valores de diciembre 2016.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Subtotal
Oxígeno disuelto (mg/l)	3.7	40	0.17	6.8
Cambio de Temperatura (°C)	27.8	62	0.10	6.2
pH	9.88	23	0.11	2.53
Sólidos Totales (mg/l)	625	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	1.3	95	0.08	7.6
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	74.16	2	0.11	0.22
Coliformes fecales (NMP/100ml)	2.1 x 10 <sup>2</sup>	37	0.16	5.92
Nitratos (mg/l)	1.4	98	0.10	9.8
Fosfatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 50.47$$

**Tabla 5.** Valores de enero 2017.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Subtotal
Oxígeno disuelto (mg/l)	4.2	48	0.17	8.16
Cambio de Temperatura (°C)	26	73	0.10	7.3
pH	9.5	32	0.11	3.52
Sólidos Totales (mg/l)	636	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	9.8	78	0.08	6.24
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	35.5	2	0.11	0.22
Coliformes fecales (NMP/100ml)	1.5 x 10 <sup>1</sup>	65	0.16	10.4
Nitratos (mg/l)	1.5	99	0.10	9.9
Fofatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 57.14$$

**Tabla 6.** Valores de febrero 2017.

Parámetro medido	Resultado	Q-valor ( $SI_i$ )	Factor de ponderación ( $W_i$ )	Subtotal
Oxígeno disuelto (mg/l)	3.7	40	0.17	6.8
Cambio de Temperatura (°C)	27.8	62	0.10	6.2
pH	9.88	23	0.11	2.53
Sólidos Totales (mg/l)	625	20	0.07	1.4
Turbidez (NTU)	1.3	95	0.08	7.6
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	74.16	2	0.11	0.22
Coliformes fecales (NMP/100ml)	2.1 x 10 <sup>2</sup>	37	0.16	5.92
Nitratos (mg/l)	1.4	98	0.10	9.8
Fosfatos (mg/l)	<0.02	100	0.10	10

$$WQI = 52.29$$

#### 4. CONCLUSIONES

- Los valores de los índices de calidad del agua obtenidos superan el valor de 50; lo que se interpreta como una calidad media del recurso y siendo no aconsejable las actividades recreativas que implican inmersión en el agua.
- Los valores promedios obtenidos para el Embalse de Villa Mercedes son en promedio levemente mejores que los obtenidos para el balneario en las inmediaciones del Puente Monseñor Miranda.
- Para completar la información de la calidad del recurso se pueden identificar y cuantificar los contaminantes que la afectan, mediante la estimación de los índices de contaminación como una herramienta posible.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

ClimateData.Org. (2017). Tabla climática/ Datos históricos del tiempo en Villa Mercedes./<https://es.climate-data.org> › América del Sur › Argentina › San Luis › Villa Mercedes.

Hidalgo, M., Meoni G., Barrionuevo M., Navarro G., Paz R. (2003). Variabilidad de la relación DBO/DQO en ríos de Tucumán Argentina. 13° Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente pp 1-11.

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). (2017). Protocolo de Muestreo, Transporte y Conservación de Muestras de Agua con Fines Múltiples (consumo humano, abrevado animal y riego).

Río Quinto (2019). [https://es.wikipedia.org/wiki/Río\\_Quinto](https://es.wikipedia.org/wiki/Río_Quinto).

Torres, P., Cruz, C., y Patiño, P. (2009). Índices de Calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Revista Ingenierías - Universidad de Medellín. Una revisión crítica, vol. 8, No. 15 especial, pp. 79-94 - ISSN 1692-3324 - 150 p. Medellín, Colombia.

Universidad de Pamplona. (2016). Capítulo III. Índices de Calidad y de Contaminación para el agua de importancia mundial.[www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home.../icatest\\_capitulo3.pdf](http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home.../icatest_capitulo3.pdf).

INDICADORES DE LA CALIDAD DEL AGUA MEDIANTE LOS INDICES DE CONTAMINACIÓN

**Ivana Silvia Maero**

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de San Luis  
Campus Universitario, Ruta Prov. Nº 55 Extremo norte, (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina  
e-mail: ismaero@unsl.edu.ar

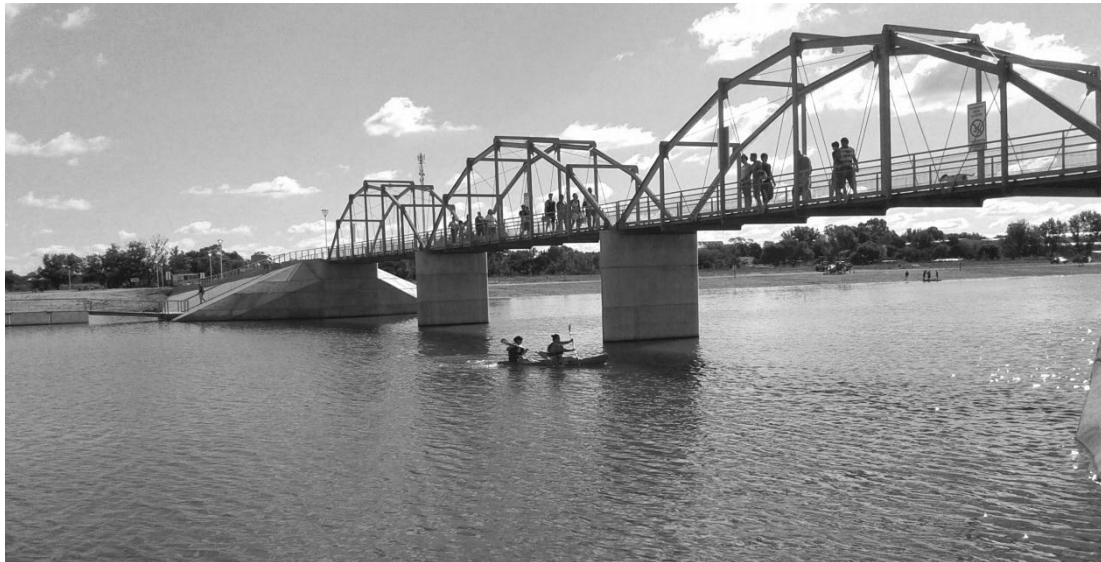
**Resumen.** *Un número importante de componentes se encuentran en el agua de río, ya sean de origen natural como antrópico, que lo limitan para las diferentes utilidades que ofrece. El embalse Villa Mercedes, inaugurado en diciembre de 2016, es una represa con fines turísticos y recreativos con características únicas, su espejo de agua se encuentra frente al Parque Provincial Costanera Río Quinto y se ubica prácticamente dentro de la ciudad e integrado paisajísticamente al parque. El área de estudio se sitúa entre 33°41'52.5"S 65°28'25.5"W y 33°42'08.4"S 65°27'54.1"W. El aprovechamiento de sus aguas para fines recreativos incluye el baño y diferentes actividades deportivas, la natación es una actividad permitida que involucra la posibilidad de ingestión de agua y también la inmersión como parte de los juegos infantiles. El objetivo de este trabajo es evaluar los índices de contaminación por minerales (ICOMI), contaminación por materia orgánica (ICOMO), contaminación trófica (ICOTRO) y contaminación por pH (ICOpH), en los meses de verano donde se concentra la mayor concurrencia de visitantes y está habilitado para uso recreativo. La metodología consiste en evaluar y cuantificar la contaminación existente basándose en una serie de fórmulas que relacionan parámetros físico-químicos y biológicos, que se obtienen de análisis realizados in situ y en laboratorios. Los resultados obtenidos indican contaminación media-alta por minerales, contaminación media por materia orgánica, el índice de contaminación trófica indica oligotrófico y se observa contaminación baja por pH. El uso de estos indicadores permite realizar una evaluación integral del agua y conocer el nivel de riesgo sanitario que presenta para tratarlo.*

**Palabras claves.** Embalse - índices de contaminación - Río Quinto.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Embalse Villa Mercedes, está ubicado en la zona adyacente al tramo del Río V, comprendido entre el puente de la avenida 25 de mayo y calle Suipacha, en el departamento General Pedernera, provincia de San Luis, se inauguró en el mes de diciembre del año 2016. El dique representa un área recreativa que se encuentra muy cerca de la ciudad y posee una capacidad de embalse de 0.42 hm<sup>3</sup>, tiene como propósito principal la recreación a través de balnearios, accesos para navegación y zona de parque.

Consta de tres azudes, dos aguas arriba, provocando por un lado la circulación acuífera por el embalse y por otro la continuación del escurrimiento y las crecidas por el cauce natural del río. El tercer azud, aguas abajo del embalse, funciona como nivelador del lago, vertiendo nuevamente el recurso hacia el río. Se muestra una vista en la Figura 1.



**Figura 1.** Vista del embalse Villa Mercedes

Es una represa con fines turísticos y recreativos; el aprovechamiento de sus aguas incluye el baño y diferentes actividades deportivas como kayak, vela, remo y kitesurf en zonas señalizadas mediante los carteles correspondientes; la natación es una actividad permitida que involucra la inmersión con posibilidades de ingestión de agua. Se desarrolla una extensa zona de camping diurno que se inicia en las márgenes del río; en esta zona arena de playa-agua, los niños principalmente, están en contacto directo con sus manos y cuerpo con la arena en diferentes juegos infantiles como la construcción de castillos de arena.

A metros de la costa hay diferentes construcciones tipo palapas que contribuyen a aumentar el valor paisajístico; en los alrededores del embalse se realizó una forestación que incluyó 300 ejemplares de la especie *Salix humboldtiana* (sauce llorón).

La afluencia de visitantes es continua en los meses de verano, siendo la actividad que predomina la inmersión en el agua ya sea para juegos infantiles o para la práctica de la natación. El área de estudio se sitúa entre 33°41'52.5"S 65°28'25.5"W y 33°42'08.4"S 65°27'54.1"W. Se desarrolla la pesca aguas abajo del tercer azud y fuera del área de estudio.

El objetivo de este trabajo es estimar los índices de contaminación para los meses de diciembre de 2016, que fue el primer mes de funcionamiento como balneario público, enero de 2017 y febrero de 2017. Los índices de contaminación propuestos son ICOMO o de materia orgánica, ICOMI o de mineralización, ICOTRO o trofia del sistema e ICOPH o de pH, que involucran pocas variables para el cálculo y permiten individualizar problemas puntuales.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras en tres puntos diferentes que corresponden a la zona debajo del puente de la avenida 25 de mayo ( $33^{\circ}41'52.5''S$   $65^{\circ}28'25.5''W$ ), en el punto donde se inicia el nuevo balneario que se sitúa a 400 metros aguas abajo, que se muestra en la Figura 2 y en un sector de mayor profundidad que se ubica a unos 800 metros aguas abajo del anterior. El muestreo se realizó en el primer punto mensualmente desde abril de 2016 hasta marzo de 2017 y en los dos restantes desde diciembre 2016 hasta marzo 2017.



**Figura 2.** Vista de un punto de toma de muestra

La metodología que se sigue es la de Ramirez et al. (1997) y Ramirez et al. (1999) y consiste en evaluar y cuantificar la contaminación existente basándose en una serie de fórmulas que relacionan parámetros físico-químicos y microbiológicos.

Los parámetros determinados in situ con equipo de laboratorio portátil son oxígeno disuelto (OD), potencial de hidrógeno (pH) y temperatura del agua (T) y temperatura ambiente y conductividad. Los análisis de demanda química de oxígeno (DQO), fósforo, sólidos totales, alcalinidad, dureza y coliformes totales se realizan en los laboratorios físico-químico y microbiológico pertenecientes a un Organismo estatal. Se utiliza una correlación empírica para establecer el valor actual de DBO, a partir de los datos obtenidos en muestreos anteriores en 7 puntos diferentes del río Quinto donde se analizaron los valores de DBO y DQO en cada uno de ellos.

Para la toma de muestras se utilizaron envases de tereftalato de polietileno (PET) de diferentes tamaños, de 2 litros de capacidad y de 500 centímetros cúbicos; para las muestras

destinadas a los análisis microbiológicos se utilizaron envases estériles de vidrio de 500 ml. Se siguió el protocolo para toma de muestra, rotulación y conservación de las mismas.

Los equipos portátiles usados son Xplorer GLX Pasco scientific PS-2002, Pasport PS-2169 waterquality sensor Pasco Scientific, Conductivity DD9-699-06621 Pasco Scientific 10X, Sensor de temperatura Pasco Scientific, Medidor de pH, Pasco Scientific electrode FF9-699-195, Dissolved Oxygen Pasco Scientific FF9-213, 699-06320; GPS marca Garmin modelo e Trex 10 y medidor de temperatura ambiente.

La metodología empleada para la determinación de coliformes totales y *Escherichia coli* es ISO 9308-2 First edition 1990-10-01 Water Quality Detection and enumeration of coliform organism, thermotolerant coliform organism and presumptive *Escherichia Coli* and Part 2 Multiple tube (most probable number) method.

Para la determinación de DQO el método usado es Oxidación a reflujo con dicromato. El método AOAC 22042:1980, límite de cuantificación 0.02 mg/l se emplea para la cuantificación de los Fosfatos.

Para la determinación de dureza el método es SM 2340 C y para alcalinidad es una titulación potenciométrica. La determinación de sólidos totales se realiza con secado en estufa a 105 °C hasta peso constante.

### 3. RESULTADOS

Los resultados promedio obtenidos de los parámetros analizados de las muestras de agua para estimar los diferentes Índices de contaminación se muestran en la Tabla 1:

**Tabla 1.** Resultados de los análisis de las muestras de agua.

Embalse Villa Mercedes	Diciembre 2016	Enero 2017	Febrero 2017
Conductividad uS/cm	96,1	100	100
Alcalinidad, mg CO <sub>3</sub> Ca/l	184	184	184
Dureza, mg CO <sub>3</sub> Ca/l	148	148	148
Coliformes Totales, NMP/100 ml	210	43	93
OD, mg/l	3,7	4,6	4,0
DBO <sub>5</sub> mg/l	74,16	35,5	112
Fósforo, mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01
pH	8,88	8,65	8,5

Los rangos establecidos para estimar el grado de contaminación, entre cero (0) y uno (1) se muestran en la Tabla 2:

**Tabla 2.** Significado de los Índices de Contaminación (ICOs)

ICO	Grado de Contaminación
0 - 0.2	Ninguna
> 0.2 - 0.4	Baja
> 0.4 - 0.6	Media
> 0.6 - 0.8	Alta
> 0.8 - 1	Muy Alta

Para estimar los Índices de contaminación se utilizaron las ecuaciones que se detallan seguidamente:

a.- Índice de contaminación por mineralización (ICOMI):

$$\text{ICOMI} = \frac{1}{3} (I_{\text{conductividad}} + I_{\text{dureza}} + I_{\text{alcalinidad}}) \quad (1)$$

b.- Índice de contaminación por materia orgánica (ICOMO):

$$\text{ICOMO} = \frac{1}{3} (I_{\text{DBO}} + I_{\text{coliformes totales}} + I_{\text{Oxígeno \%}}) \quad (2)$$

c.- Índice de contaminación por pH (ICOpH):

$$\text{ICOpH} = \frac{e^{-31.08+3.45 \text{ pH}}}{1+e^{-31.08+3.45 \text{ pH}}} \quad (3)$$

d.- Índice de contaminación trófico (ICOTRO):

Este índice se fundamenta en la concentración del fósforo total. A diferencia de los índices anteriores, en los cuales se determina un valor particular entre 0 y 1, la concentración del fósforo total define por sí misma una categoría discreta a saber:

Oligotrófico < 0,01 (g.m<sup>-3</sup>), Mesotrófico 0,01 – 0,02 (g.m<sup>-3</sup>), Eutrófico 0,02 – 1 (g.m<sup>-3</sup>) y Hipereutrófico >1 (g.m<sup>-3</sup>)

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3:

**Tabla 3.** Resultados finales para los índices de contaminación (ICOs)

ÍNDICE DE CONTAMINACIÓN	SIGLA	Diciembre 2016	Enero 2017	Febrero 2017
Índice de contaminación por materia orgánica	ICOMO	0.52	0.47	0.51
Índice de contaminación por mineralización	ICOMI	0.64	0.64	0.64
Índice de contaminación por trofia	ICOTRO	oligotrófico	oligotrófico	oligotrófico
Índice de contaminación por pH	ICOpH	0.39	0.22	0.15

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos de los diferentes Índices de Contaminación indican que los principales inconvenientes están relacionados con un grado de contaminación alta por mineralización y que la contaminación por materia orgánica es media. La contaminación por pH es baja y presenta características oligotróficas. Para estas características no se recomiendan las actividades que implican inmersión como la natación.
- No se considera en el presente trabajo, el binomio arena- agua de uso recreativo ya que en esta interfase se producen numerosos procesos hidrológicos, físicos y químicos, los cuales condicionan y mantienen una comunidad de organismos vivos con una interacción e interdependencia que debería evaluarse para estimar la **CALIDAD DEL RECURSO**.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Fernandez Parada N., Solano Ortega F. (2005). Índices de calidad y de contaminación de agua. ISBN 958-33-7810-0. Capítulo III. Certificado de Registro de Soporte Lógico No. 13-15-138. Universidad de Pamplona. [www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home\\_10/.../icatest\\_capitulo3](http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home_10/.../icatest_capitulo3).

Ramirez A., Restrepo R. y Vina G. (1997). Cuatro índices de contaminación para caracterización de aguas continentales, formulaciones y aplicación. Ciencia, tecnología y futuro. 1 (3): 135-153 bucaramanga.

Ramírez A., Restrepo R., Cardeñosa M. (1999). Índices de contaminación para caracterización de aguas continentales y vertimientos. Formulación. Ciencia, tecnología y futuro. 1: 89-99.

Agencia de Noticias San Luis. (2019). Turismo y Parques. Comienzan a desarrollar turísticamente el Embalse de Villa Mercedes.

[agenciasanluis.com/.../embellecen-y-comienzan-a-desarrollar-turisticamente-el-embals...](http://agenciasanluis.com/.../embellecen-y-comienzan-a-desarrollar-turisticamente-el-embals...)



Cañas Arias J. Determinación y evaluación de índices de contaminación (icos) en cuerpos de agua. Makro Construcciones Ltda., Bogotá, Colombia.

[repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/10901/1/articulo%20final.pdf](http://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/10901/1/articulo%20final.pdf)

Kiely G. (2003). Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Editorial Mc Graw Hill.

**EVALUACIÓN DE RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN AGUA SUBTERRÁNEA DE COLONIA CAROYA, CÓRDOBA.**

**Reyna<sup>1</sup>, María V.; Marchetti<sup>1</sup>, M.; Angulo<sup>2</sup>, Eduardo; Bracamonte<sup>2</sup>, Enzo R.**

1: Carrera Esp. en Criminalística y Actividades Periciales.  
FAMAF  
Universidad Nacional de Córdoba.  
Ciudad Universitaria. Córdoba. CP 5010  
e-mail: vickyreyna79@gmail.com; maria.marchetti@me.cba.gov.ar.

2: Ecotoxicología  
Facultad de Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de Córdoba  
Av. Valparaíso S/N, Ciudad Universitaria. CP 5010.  
e-mail: eduardoangulo@agro.unc.edu.ar; ebracamo@agro.unc.edu.ar

**Resumen.** *El agua subterránea es un recurso importante como fuente de agua potable y para actividades productivas. En las últimas décadas la intensificación de los ecosistemas agropecuarios, la deforestación y el incremento poblacional han incrementado el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por nitrógeno. El nitrato en agua permite evidenciar este problema debido a que su presencia es producto de la descomposición de residuos orgánicos que ingresan a cursos de agua por escorrentía o se infiltran hacia los acuíferos. El objetivo del presente trabajo fue evaluar los niveles de nitrato de aguas subterráneas de la localidad de Colonia Caroya, Córdoba, que consume la población y es utilizada en actividades industriales y producción agrícola. Para tal fin se recopilieron datos, en el periodo 2013 a 2018 de 6 perforaciones entre 120 y 180 m de profundidad. Los resultados mostraron que los niveles de nitrato aumentaron en todas las perforaciones, observándose valores que superan el límite establecido por el Codex Alimentario Argentino y la Legislación de Córdoba, de 45 mg/L y por la EPA que indica como límite 10 mg/L. Se observó un patrón espacial disminuyendo de oeste a este, conforme la dirección del flujo del agua subterránea e indicando contaminación del acuífero debido a la explotación agropecuaria, la deforestación y los incendios en la cuenca del Río Carnero. También se observó que el aumento de las concentraciones de dos perforaciones de uso industrial en el área urbana podría ser el resultado de presión invertida producto de sobreexplotación del acuífero debido a la proximidad de ambas perforaciones y promoverían la infiltración vertical del nitrato desde la capa freática. Los resultados obtenidos generan la necesidad de implementar medidas de manejo y control sobre la zona evaluada para evitar riesgos toxicológicos sobre la población y animales como metamoglobinemia, cáncer gástrico, mutagénesis, alteraciones congénitas, cáncer de próstata, ovarios y otros.*

**Palabras Clave:** Contaminación por nitratos, toxicología, contaminación hídrica, evaluación toxicológica, evaluación ambiental.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua subterránea es el agua potable para más del 50% de la población, el 40% del agua utilizada para la irrigación y proporciona más del 25% de las necesidades de la industria. En algunas áreas, sin embargo, el uso abusivo se ha traducido en escasez de agua, agotamiento de las aguas de escorrentía, subsidencia del terreno, contaminación salina, aumento del coste de bombeo y contaminación del agua subterránea (Tarbuck, Lutgens, and Tasa 2005; Auge 2006). Esta contaminación es mayormente de origen antrópico que se produce en zonas de recarga de los acuíferos, manifestándose en todo su trayecto subterráneo (Martín and García 2009; Sanchez San Ramón 2017).

El nitrato es uno de los contaminantes inorgánicos presente en aguas subterráneas cuyas fuentes de contaminación son el uso de fertilizantes nitrogenados, efluentes cloacales urbanos e industriales (Majumbar and Gupta 2000). Este compuesto es altamente soluble en agua y posee baja retención en el suelo por lo cual su determinación en aguas subterráneas es indicio de contaminación. Los niveles de nitrato en agua subterránea conllevan a un deterioro del acuífero por lo que es necesario indicar el grado de vulnerabilidad del acuífero a un determinado tipo de carga contaminante. Un método utilizado es el POSH donde se intenta identificar las fuentes que potencialmente contribuyen a la contaminación de agua a pesar de existir una contaminación difusa del mismo (Madrigal-Solís et al. 2014). Otro método que permite evaluar al nitrato en aguas subterráneas es establecer un rango de fondo natural (RFN) donde se estima el valor mínimo y máximo de nitrato del acuífero en condiciones naturales bajo escasa participación antrópica sobre el mismo. De esa manera, es posible establecer la línea base para comprender la contaminación del acuífero bajo estudio e imponer límites regulatorios (Giulano Albo and Blarasin 2014).

El presente trabajo tiene como objetivo analizar los niveles de nitrato en las diversas perforaciones de agua subterránea profunda de uso humano e industrial de Colonia Caroya. Para tal fin, se recopilan análisis físico- químicos de las distintas fuentes de captación de agua.

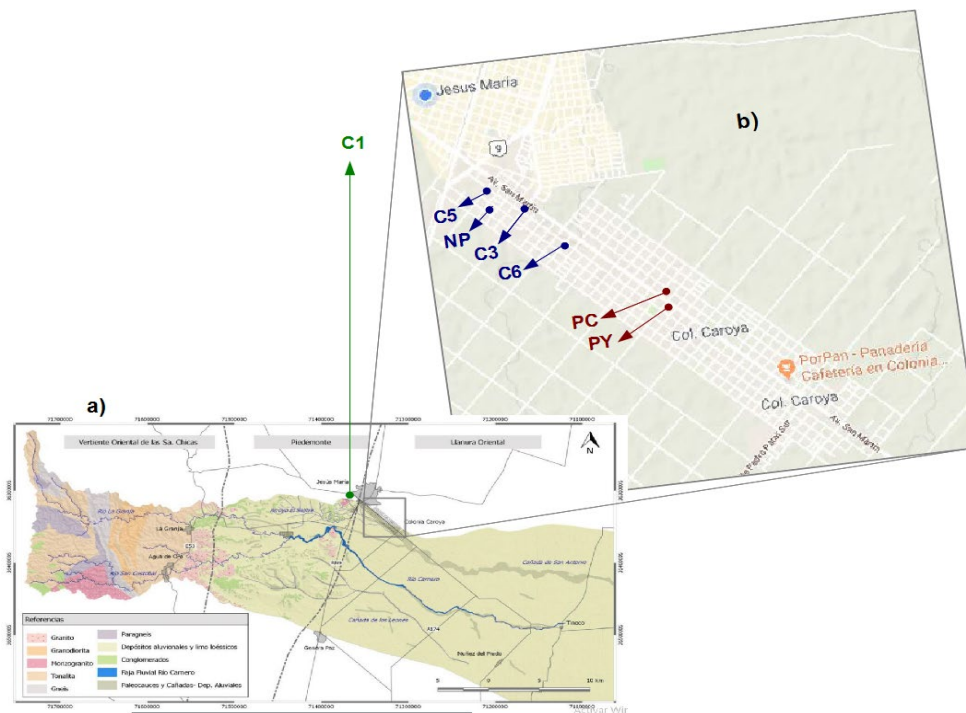
## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de Estudio

La ciudad de Colonia Caroya se encuentra ubicada al norte de la ciudad capital Córdoba de la provincia homónima. La Cooperativa de servicios públicos de Colonia Caroya y Jesús María, provee agua potable con una cobertura 90% aproximadamente. A tal fin, se abastece de una toma del Canal Huergo, de tres perforaciones sobre la calle Don Bosco y una última perforación sobre la calle 48 (Figura 1). La totalidad del agua potable procede en un 70% de las perforaciones y un 30% del canal Huergo (Cooperativa de Servicios Públicos 2017, 2018). Las perforaciones de la Cooperativa datan del año 1991 (perforación **C3**), 2005 (**C5** y **C6**) y 2016 (**NP**), y poseen una profundidad de extracción entre los 120 m a los 180 m de profundidad correspondientes al acuífero semiconfinado de la cuenca del Río Carnero.

A parte la ciudad cuenta con perforaciones de uso industrial- comercial, algunas declaradas y otras en desuso con varios años de abandono. Dentro de las comerciales podemos nombrar la perforación de la Bodega La Caroyense (**PC**) y La Yoly (envasadora y distribuidora de agua

de mesa; **PY**) más al este que las otras perforaciones, pero con una profundidad similar de 120 m aproximadamente (Figura 1).



**Figura 1.** Área de Estudio. a) Cuenca del Río Carnero extraído de Catalini et al (2018) y b) Mapa de la localidad de Colonia Caroya. En color verde se identifica el área de captación del canal filtrante Huergo (C1), en azul las perforaciones administradas por la Cooperativa de servicios públicos de Colonia Caroya y Jesús María (C5, NP, C3 y C6), y en rojo las perforaciones de uso industrial- comercial (PC y PY).

### Recopilación de datos y análisis

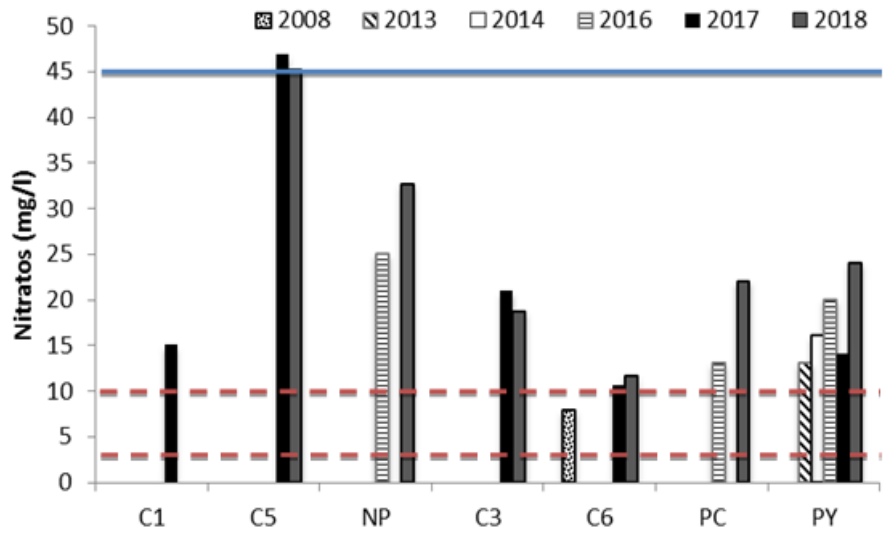
Se recopiló información de los análisis físico- químicos de las diferentes perforaciones de Colonia Caroya de los últimos 6 años y un dato de más de 10 años correspondiente a la perforación C6. En total se obtuvieron datos de 5 perforaciones del ejido municipal y del Canal Huergo (C1). Para cada perforación se recopiló un análisis por año. Todos los análisis corresponden a agua cruda, previos a su tratamiento tales como ozonificación, cloración y osmosis inversa. Debido a la falta de réplicas de los análisis por año dentro de cada sitio de muestreo, sólo se procedió a elaborar un gráfico de barras exploratorio.

### 3. RESULTADOS

Los resultados muestran que, en general, las perforaciones tanto de uso para consumo humano (C5, NP, C3 y C6) como industrial (PC y PY) presentan niveles de nitratos igual o mayores, a excepción de C6, a los del Canal Huergo (C1) (Figura 2).

En el interior de cada una de las perforaciones, se registran aumentos en los niveles de nitratos a través del tiempo (Figura 2). Particularmente, la perforación C6 se ha incrementado un 50% aproximadamente los niveles de Nitrato en los últimos 11 años. Lo mismo se observa en PC, PY y NP donde este compuesto tiende a incrementarse en los últimos 3 años. Con respecto a PN, esta perforación se ubica a menos de 500 m de distancia de C5 y muestra niveles elevados

de nitratos a pesar de encontrarse a mayor profundidad que las otras; i.e. a 180 m de profundidad.



**Figura 2.** Valores de Nitratos de las diversas fuentes de captación de agua para consumo humano e industrial de Colonia Caroya desde el 2013 hasta el presente. Referencias: C1: Agua Filtrante proveniente del Canal Huergo. La línea color azul indican el límite para el consumo humano establecido por el Código Alimentario Argentino de 45 mg/L mientras que las líneas rojas punteadas corresponden al valor mínimo y máximo del rango de fondo natural del nitrato para aguas subterráneas del sur de Córdoba (Giulano Albo and Blarasin 2014).

Al observar los datos correspondientes al año 2017 y 2018, se aprecia que los mismos van disminuyendo paulatinamente desde la perforación C5 hasta la C6 y luego vuelve a incrementarse (Figura 2), mostrando un claro patrón espacial.

Un resultado interesante son los valores de nitrato de la perforación C5 dado que los mismos superan o están en el límite de aptitud para el consumo humano establecido por el Código Alimentario Argentino de 45 mg/L y sobrepasan ampliamente los valores de fondo establecidos para el nitrato en el sur de la Provincia de Córdoba (Figura 2).

#### 4. DISCUSIÓN

El nitrógeno es uno de los nutrientes primarios importantes para la síntesis de biomoléculas y, por lo tanto, su biodisponibilidad depende de una serie de transformaciones tales como fijación, nitrificación, desnitrificación y anamox (Bernhard 2010). Las actividades del hombre han alterado su ciclo, afectando la composición de especies, productividad, dinámica y diversidad de los ecosistemas terrestres y acuáticos (Vitousek et al. 2002). Particularmente, la actividad agropecuaria intensiva provoca un desequilibrio en el ciclo ya que el nitrógeno es incorporado a estos ecosistemas en forma inorgánica de Anomio/Anomiaco ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) que posteriormente se convierte en Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) por nitrificación mediado por bacterias procariontas presentes en el suelo (Galloway et al. 2008; Ortiz and Martines 2009; Sanchez San Ramón 2017). El nitrato es reducido, un 20% aproximadamente, en suelo agrícola a las formas  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por bacterias anaeróbicas (Bernhard 2010; Spiro and Stigliani 2009). El 80%

restante es incorporado por escorrentía a cursos de agua y ríos, y por lixiviación a aguas subterráneas, gracias a sus características físico- químicas como alta movilidad, solubilidad y escasa retención al suelo. Particularidades que lo vuelven un excelente indicador de contaminación de aguas superficiales y subterráneas, aunque es muy difícil establecer una fuente puntual de contaminación (Auge 2006; Blarasin and Cabrera 2005; Sanchez San Ramón 2017). El acuífero semiconfinado que abastece Colonia Caroya no es ajeno a esta situación, presentando niveles de nitrato que se incrementan espacial y temporalmente.

El patrón de variación espacio- temporal de los niveles de nitrato en Colonia Caroya, desde las perforaciones ubicadas al oeste con respecto a las del este (C5 - PN, C3 y C6), podría ser el producto de la incorporación de altos niveles de nitrógeno en las zonas de recarga del acuífero gracias a las intensas actividades agrícolas-ganaderas, a la deforestación y los incendios sufridos en los últimos años en la zona de influencia (Catalini et al. 2018). Además, este patrón sería corroborado por el hecho que el movimiento del agua subterránea es de muy baja velocidad, de unos pocos cm al día, y su dirección va siempre desde piedemonte (zona de recarga) hacia el este o zona de descarga (Giulano Albo and Blarasin 2014; Tarbuck, Lutgens, and Tasa 2005). Sin embargo, el incremento de los valores obtenidos en las perforaciones más al oeste, de uso industrial y comercial, estarían asociado a la proximidad de las mismas (entre 50 a 80 m) y su sobre explotación. El incremento de extracción del acuífero semiconfinado genera una disminución hidráulica en la base del acuitardo (i.e. límite entre la capa freática y las aguas subterráneas), produciendo una filtración vertical descendente (Auge 2006; Martín and García 2009). Otro factor que podría explicar los resultados excepcionales es la pérdida de sellado de la perforación, la existencia de algunas en desuso y la inexistencia de red cloacal, lo que favorecería este fenómeno. Situación que indiscutiblemente invita a la necesidad de identificar y caracterizar las actividades potencialmente contaminantes tanto a escala regional (i.e. Cuenca del Río Carnero) como local (i.e. Ejido municipal). A tal fin, se recomienda aplicar el método de vulnerabilidad de POSH que permite clasificar y evaluar las diferentes actividades humanas que generan cargas contaminantes hacia el acuífero (Madrigal-Solís et al. 2014). Otro análisis importante es estimar el valor característico de fondo (VCF) y el rango de fondo natural (RFN) del nitrato, y de esa manera, relacionar las características hidrogeológicas de la cuenca con el uso del territorio. Al analizar bajo esta postura nuestros resultados, y considerando los valores establecidos para el Agroecosistema de la cuenca de Barranquita, Sierra de Comechingones, Provincia de Córdoba (Giulano Albo and Blarasin 2014), observamos que todos los valores actuales de nitrato sobrepasan el valor máximo de RFN, indicando una clara contaminación del acuífero bajo estudio.

Un resultado preocupante es el nivel de nitrato determinado en una de las perforaciones estudiadas (C5) cuyos valores superan el límite para consumo humano establecido por el CAA y la Legislación de Córdoba, de 45 mg/L (Córdoba). Si bien este resultado no afecta la calidad del agua que se distribuye en la red dado que la misma se mezcla con la captada en el canal filtrante del Huergo, su dilución no enmascara la paulatina degradación del acuífero explotado. Los efectos toxicológicos del nitrato pueden observarse tanto en animales como la salud humana. En cursos de agua superficial, su presencia provoca una disminución de la tasa de fecundidad y supervivencia de peces y anfibios, especialmente en zona ribereña de áreas

agrícolas (Camargo and Alonso 2006). En la salud humana, a corto plazo, produce metamoglobinemia por la reducción de nitrato a nitrito en el tracto digestivo, lo cual conlleva a bloquear la capacidad de la hemoglobina de capturar oxígeno, dando como resultado metamoglobina. Esta condición es crítica en menores de 4 meses de edad y en mujeres embarazadas (Ambiental 2006; Majumbar and Gupta 2000; Pacheco Ávila, Pat Canul, and Cabrera Sansores 2002). El consumo a largo plazo de nitrato en valores mayores a 10 mg/L provoca el desarrollo de cáncer gástrico dado que contribuye a la síntesis de nitrosaminas, agente cancerígeno en mamíferos, linfoma non-Hodgkin y cáncer de próstata y ovarios (Camargo and Alonso 2006; Majumbar and Gupta 2000). Hecho relevante que ha modificado los niveles máximos de contaminación de nitrato en agua en Estados Unidos (i.e. actualmente la EPA posee como límite de 10 mg/L) (EPA 2012).

## 5. CONCLUSIONES

La presencia de nitrato en aguas subterráneas de Colonia Caroya muestra un claro patrón espacial y una tendencia a aumentar años tras años, dando cuenta de:

- Una degradación paulatina del acuífero semiconfinado explotado. Esta degradación sería el resultado de la deforestación, los incendios, la explotación agrícola e instalación asentamientos del tipo Feedlots en la zona de recarga.
- La filtración descendente del nivel freático hacia el acuífero producto de la sobreexplotación, del desuso de otras y la ausencia de red cloacal en las perforaciones ubicadas dentro de la ciudad de Colonia Caroya.

Por otro lado, es importante indicar que:

- La población no se encuentra expuesta a altos niveles de nitrato en el agua que consume, gracias a que la misma es mezclada por la captada del canal filtrante.
- Se recomienda comenzar a elaborar planes de control e identificación de las diferentes fuentes contaminantes que aporten al aumento de nitrato en aguas subterráneas de Colonia Caroya.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Cooperativa de Servicios Públicos de Colonia Caroya y Jesús María, la Bodega La Caroyense y La Yoli- Agua y Soda por su tiempo, disponibilidad y la información suministrada para la realizar esta investigación.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Ambiental, Rama de Investigaciones de Salud. 2006. "Posibles Efectos en la Salud Relacionados con Nitratos y Nitritos en Agua de Pozos Privados." In. Departamento de Servicios de Salud de California.
- Auge, M. 2006. "Agua Subterránea Deterioro de calidad y Reserva." In.: Cátedra de Hidrogeología.
- Bernhard, A. 2010. "The Nitrgen Cycle: Processes, Players, and Human Impact." In *Nature Education Knowledge*, 12.
- Blarasin, M., and A. Cabrera. 2005. "Agua Subterránea y Ambiente." In, edited by Agencia Córdoba Ciencia, 32. Agencia Córdoba Ciencia.

- Camargo, J. A., and A. Alonso. 2006. 'Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assesment', *Environment International*, 32: 831-49.
- Catalini, C., O. Barbeito, S. Ambrosino, A.L. Rydzewski, M. Lanfanco, D. Moya, and S. Pana. 2018. "Situaciones de amenaza hidrogeomorfológicas en el emplazamiento del loteo Aires de Campo, Colonia Caroya." In.: Área Geomorfológica INA- CIRSA, Córdoba.
- Cooperativa de Servicios Públicos, de Colonia Caroya y Jesús María. 2017. "Contacto Cooperativo." In, edited by Cooperativa de Servicios Públicos de Colonia Caroya y Jesús María. 2018. "Memorias y Balances 2017- 2018. Ejercicio n° 71." In.
- Córdoba, Gobierno Provincia de. "Legislación Provincial de Córdoba: Ley 5589." In.: Gobierno Provincia de Córdoba.
- EPA. 2012. "2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories." In. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency.
- Galloway, J.N., A.R. Townsend, J.W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J.R. Freney, L.A. Martinelli, S.P. Seitzinger, and M.A. Sutton. 2008. 'Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions', *Science*, 320: 889-92.
- Giulano Albo, M.J., and M.T. Blarasin. 2014. 'Hidrogeoquímica y estimación del fondo natural de nitratos del agua subterránea en un agroecosistema del pedemonte de la Sierra de Comechingones', *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 71: 378-92.
- Madrigal-Solís, H., A. Fonseca- Sánchez, C. Núñez- Solís, and A. Gómez- Cruz. 2014. 'Amenaza de contaminación del agua subterránea en el sector norte del acuífero Barva Heredia, Costa Rica', *Tecnología y Ciencias del Agua*, 5: 103-18.
- Majumbar, D., and N. Gupta. 2000. 'Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders', *Indian Journal of Environmental Health*, 42: 28-39.
- Martín, A.V., and M. C. García. 2009. 'Contaminación química de aguas para consumo en la periferia urbana de la localidad de Miramar, Provincia de Buenos Aires, Argentina', *Revista Electrónica de Geografía Austral*, 1: 12-30.
- Ortiz, M. L., and G. C. Martines. 2009. "Contaminantes Químicos y Bacteriológicos que Afectan la Calidad de las Fuentes de Agua de Riego en la Zona Hortícola de San Cosme, Corrientes." In.
- Pacheco Ávila, J., R. Pat Canul, and A. Cabrera Sansores. 2002. 'Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos', *Ingeniería*, 6: 73-81.
- Sanchez San Ramón, F. J. 2017. "Contaminación de las Aguas Subterráneas." In. <http://hidrologia.usal.es/temas/contaminacion.pdf>.
- Spiro, Thomas G., and William M. Stigliani. 2009. 'Oxígeno y Vida.' in, *Química Medioambiental* (Pearson Prentice Hall).
- Tarback, E.J., F.K. Lutgens, and D. Tasa. 2005. 'Aguas Subterráneas.' in E.J. Tarback, F.K. Lutgens and D. Tasa (eds.), *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la geología física* (Prentice Hall: Madrid).
- Vitousek, P.M., S. Hättenschwiler, L. Olander, and S. Allison. 2002. 'Nitrogen and Nature', *Ambio*, 31: 97-101.



**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL USO DEL AGUA Y EL RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR AGROQUÍMICOS EN PRODUCCIONES HORTICOLAS PERIURBANAS DEL NORTE DE CÓRDOBA.**

**Bracamonte<sup>1</sup>, Enzo R.; Angulo<sup>2</sup>, Eduardo; Reyna<sup>2</sup>, M. y Marchetti<sup>2</sup>, M.**

1: Ecotoxicología

Facultad de Ciencias Agropecuarias

Universidad Nacional de Córdoba

Av. Valparaíso S/N, Ciudad Universitaria. CP 5010.

e-mail: ebracamo@agro.unc.edu.ar; eduardoangulo@agro.unc.edu.ar

2: Carrera Esp. En Criminalística y Actividades Periciales. FAMA

Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. Córdoba. 5010

e-mail: vickyreyna79@gmail.com; maria.marchetti@me.cba.gov.ar.

**Resumen.** *El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia en el uso del agua mediante indicadores ambientales y el riego de contaminación por agroquímicos utilizados en sistemas con y sin cobertura en producciones agrícolas periurbanas del cinturón norte de Córdoba. Para evaluar la eficiencia de riego en las producciones de vid, hortalizas de hoja, duraznero y papa se realizó utilizando el Marco de Evaluación MESMIS en el periodo 2017/18. Para evaluar el riesgo de contaminación por agroquímicos se utilizó los indicadores propuestos por el software AgroEcoIndex, considerándose los Sistema productivo 1 (S1): Riego por goteo, bajo cubierta y con utilización de plaguicidas (imidacloprid, carbendazim, zineb, lambdacialotrina y S-metolaclo); Sistema productivo 2 (S2): Riego por surco a campo, con utilización de plaguicidas y Sistema productivo 3 (S3): Riego por surco, cultivos a campo y sin utilización de plaguicidas. Los resultados obtenidos mediante el enfoque MESMIS mostraron que los cultivos vid, duraznero y hortalizas de hoja son ineficientes en el uso del agua de riego y alejado de un valor óptimo regional. Los cultivos duraznero y vid poseen valores mas bajos de sustentabilidad hídrica, mientras que el cultivo de papa, considerando el consumo de agua y las precipitaciones en el período evaluado, es muy ineficiente en el uso del agua disponible. Los cultivos hortícolas bajo cubierta, a campo con y sin uso de plaguicidas no poseen riesgos de contaminación por nitrógeno y fosforo. Los cultivos hortícolas de hoja bajo cubierta con riego selectivo poseen menor riesgo de contaminación por plaguicidas, mayor consumo de energía total y menor ingreso por unidad de energía utilizada en relación a las producciones a campo. La metodología basada en el uso de indicadores permitió obtener información confiable para valorar las prácticas de manejo del agua en producciones periurbanas de Córdoba.*

**Palabras clave:** MESMIS, AgroEcoIndex Periurbano, Eficiencia hídrica agrícola, contaminación por agroquímicos.

## 1. INTRODUCCION

La agricultura periurbana cumple una función esencial en el desarrollo de la economía local y regional por ser un medio de vida, por constituir un mercado de proximidad y por la posibilidad de integrar ambos ambientes (Mitidieri y Corbino, 2012; Sayago et al, 2009). El cinturón verde norte de la ciudad y de sistemas frutihortícolas del norte de la ciudad de Córdoba muestran en los últimos años alta diversidad e intensidad productiva, incrementado los riesgos ambientales asociado a los manejos productivos utilizados.

El agua es considerada como el factor que más incide en la producción de alimentos en el mundo, y aunque estadísticas a nivel mundial muestran la importancia de la agricultura de regadío, también está demostrado que es necesario mejorar la eficiencia en el uso del agua (Howell, 2001). El uso eficiente del agua agrícola es uno de los factores fundamentales para poder garantizar la sustentabilidad ambiental, la producción primaria y el trabajo de las familias en los cultivos hortícolas periurbanos (Álvarez, 2011; Mathus Escorihuela, 2013).

Actualmente varias regiones del mundo han alcanzado el límite de aprovechamiento del agua, lo que las ha llevado a sobreexplotar los recursos hidráulicos superficiales y subterráneos, creando un impacto negativo en el ambiente.

La eficiencia en el uso del agua (EUA) o productividad del agua (PA) es la relación existente entre la biomasa presente en un cultivo por unidad de agua utilizada por éste en un determinado momento. Cuando se pretende enfocar el empleo del agua por un componente meramente productivo y económico, se recurre a sustituir la biomasa por el rendimiento (kg) de producto por metro cubico de agua utilizada (Fernández y Camacho, 2005).

La problemática ambiental en los cinturones periurbanos hortícolas de Argentina es debido, entre otros, al uso intensivo de fertilizantes como nitrógeno y fosforo, de plaguicidas, y puede sintetizarse en disturbios y fuentes puntuales y difusas de contaminación y degradación del suelo y aguas superficiales y subterráneas. El riesgo ecotoxicológico derivado del uso y residuo de una plaguicida resulta de la combinación de la exposición y de la toxicidad intrínseca del mismo (Hughes, 1996; Nuñez et al, 2007). Por ello, en su análisis debe considerarse el impacto en la dimensión ambiental y social además del económico, con el objetivo de poder desarrollar criterios para la gestión de uso de plaguicidas en un marco de ordenamiento territorial (Flores y Sarandón, 2004; Jaime et al, 2013).

Diversos abordajes, se han propuesto en distintos países que permiten la cuantificación del manejo eficiente del uso del agua agrícola y del problema ambiental de residuos de agroquímicos. Entre ellos, el uso de indicadores ambientales en el marco de la "Metodología para la Evaluación de Sistemas de Manejo Incorporando Indicadores de Sustentabilidad" (MESMIS), constituye una valiosa herramienta de evaluación en virtud de su simplicidad e integralidad (Maserá et al., 1999). El MESMIS propone una evaluación sistémica en pasos sucesivos que conducen a la integración ordenada de todos los elementos del sistema: determinación del objeto de estudio en un tiempo, determinación de fortalezas y debilidades de los sistemas, determinación del/s puntos críticos, selección de indicadores estratégicos, medición y monitoreo de los indicadores, presentación e integración de los resultados, conclusiones y propuesta de mejoras.

Otras de las metodologías de evaluación ambiental de las actividades agrícolas ampliamente utilizada en Argentina es el programa AgroEcoIndex Periurbano del INTA (D'Angelcola et al.,

2017), basado en la propuesta de evaluación de Viglizzo et al (2002, 2006). Este modelo propone el uso de una serie de indicadores cuantitativos, entre ellos la eficiencia de uso del agua, la eficiencia de uso de la energía fósil, riesgo de contaminación por nitrógeno y fósforo, riegos de contaminación por plaguicidas y otros.

Por lo citado precedentemente, el Objetivo General del trabajo de investigación fue: Evaluar mediante un enfoque sistémico, la sustentabilidad hídrica y toxicológica por el uso de plaguicidas en las producciones agrícolas periurbanas del cinturón norte de Córdoba.

Los Objetivos Específicos propuestos fueron:

1- Proponer, desarrollar y valorar mediante indicadores ambientales la eficiencia hídrica de las producciones agrícolas periurbanas del cinturón norte de Córdoba utilizando el marco metodológico MESMIS acordes a la realidad productiva local y el programa de evaluación ambiental AgroEcoIndex Periurbano.

2- Evaluar la influencia del tipo de riego sobre la contaminación por el uso de fertilizantes de nitrógeno, fosforo y de plaguicidas utilizados en sistemas con y sin cobertura (invernadero y campo) utilizando indicadores propuestos en el modelo AgroEcoIndex Periurbano en producciones agrícolas periurbanas del cinturón norte de Córdoba.

3- Proponer estrategias y recomendaciones para mejorar y fortalecer la sustentabilidad hídrica y de contaminación por agroquímicos en las producciones agrícolas periurbanas de Córdoba para un proceso de evaluación continua.

## 2. MATERIALES Y METODOS

El trabajo de investigación se desarrolló en el periodo 2017/18, en la región periurbana norte de la ciudad de Córdoba. Para evaluar el atributo Eficiencia Hídrica de los sistemas productivos vid y duraznero se utilizó el Marco de Evaluación MESMIS, donde se consideraron los siguientes criterios (Tabla 1).

**Tabla 1.** Criterios para evaluar el atributo eficiencia hídrica en cultivos hortícolas del periurbano norte de Córdoba.

DIMENSION	ATRIBUTO	PUNTO CRITICO	CRITERIO DIAGNOSTICO	INDICADOR
AMBIENTAL	Eficiencia Hídrica	Ineficiencia el uso del agua de riego	Aplicación de la lámina de riego	Método de riego utilizado

Para la valoración del tipo de riego en los cultivos seleccionados se consideraron la adopción de riego por gravedad y bajo presión (Tabla 2).

**Tabla 2.** Valoración del indicador tipo de método de riego en cultivos hortícolas del periurbano norte de Córdoba.

<b>Eficiencia Hídrica</b>	
<b>Método de Riego</b>	<b>Valor ponderado</b>
Riego por goteo	5
Riego Mixto (goteo y gravedad)	4
Riego por surco	3
Riego por manto sectorizado	2
Riego por manto general	1

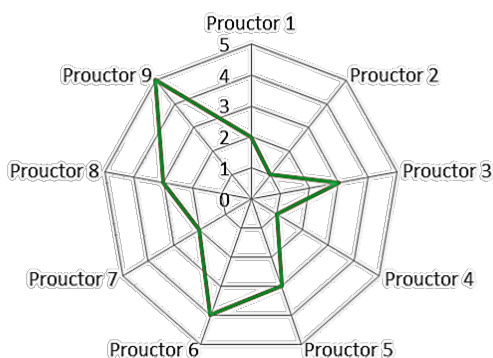
Con los datos obtenidos mediante los indicadores de sustentabilidad hídrica se confeccionarán Tablas y representaciones gráficas (AMEBA) para la visualización y la interpretación de los resultados. Esta representación permitirá visualizar en forma integrada y comparada el nivel de cobertura para cada indicador exponiendo a la vez las bondades y limitaciones del sistema evaluado.

Para el cálculo de la eficiencia en el uso del agua en cultivos de papa se utilizó el programa del INTA AgroEcoIndex Periurbano (AEIP). Para el cálculo de este indicador el AEIP considera el cociente entre el consumo de agua y las precipitaciones en el período evaluado, y se expresa como porcentaje (%). Este indicador puede tomar valores muy bajos (10-20 %), valores cercanos a 100 % (máxima eficiencia).

Para evaluar los riesgos de contaminación por plaguicidas, nitrógeno y fosforo se evaluaron mediante el uso del software AgroEcodindex Periurbano sistemas de producción intensivas a campo de cultivos hortícolas de hoja y de reproducción agámica (bulbos, tubérculos y rizomas). Los tratamientos evaluados fueron: Sistema productivo 1 (S1): bajo cubierta (invernadero), riego por goteo y con utilización de agroquímicos (imidacloprid, carbendazim, zineb, lambdacialotrina, S-metolaclor); Sistema productivo 2 (S2): a campo, riego por surco y con utilización de agroquímicos y Sistema productivo 3 (S3): en seco, riego por surco y sin utilización de agroquímicos, con cuatro repeticiones por sistema.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

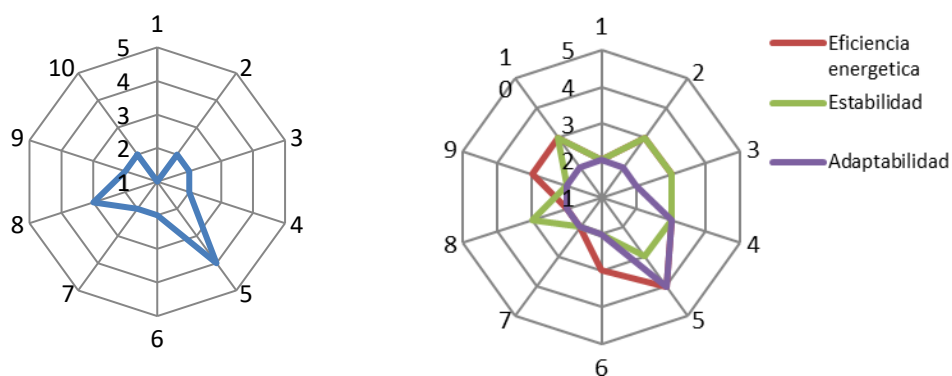
Los resultados obtenidos mostraron que el indicador eficiencia hídrica en cultivos de vid alcanzó un valor promedio de **2,7**. Este valor, alejado del valor óptimo, evidencia baja eficiencia y sustentabilidad del uso y manejo del agua de riego (Figura 1).



**Figura 1.** Evaluación ambiental Eficiencia Hidrica mediante indicador Tipo de Riego en cultivos de vid en C. Caroya, 2017.

Aunque el cultivo de vid presenta baja eficiencia en el uso del agua, es el único sistema productivo que posee valores de sustentabilidad adecuado, alcanzando un valor de índice global de 3.4, considerando los indicadores eficiencia de uso de energía, conservación de suelo, diversidad biológica, riesgo de uso de plaguicida y adaptabilidad al uso de tecnologías sustentables.

El indicador eficiencia de uso de agua de riego en cultivos hortícolas de hoja mostro un valor bajo de 2.2 (Figura 2) coincidiendo los obtenidos con otros indicadores ambientales como Eficiencia energética (2.8), Adaptabilidad (2.3) y Estabilidad (2.6) varía según el método de aplicación de la lámina de agua utilizada, observándose una diferencia significativa entre los productores que aplican riego por gravedad y el productor que utiliza un riego presurizado (goteo), aportando este sistema mayor sustentabilidad desde el punto de vista ambiental y productivo. También es importante destacar que es un punto crítico no solo para el logro de rendimientos adecuados, sino también para incrementar la superficie productiva (Figura 2).



**Figura 2.** Valoración del indicador Tipo de Riego en relación a otros indicadores ambientales en producción de hortalizas del norte de Córdoba.

Los resultados obtenidos en los sistemas productivos de duraznero también permiten observar que el indicador eficiencia de uso de agua mostro un valor bajo de 2.6 (Figura 3) coincidiendo los obtenidos con otros indicadores ambientales como Eficiencia Energética (2.6), Adaptabilidad (2.2) y Estabilidad (3.1). El indicador refleja la diferencia en la adopción de tecnologías en relación al manejo del agua de riego, con valores mínimos de 2 y máximos

de 4. Esta diferencia también se expresa con valores altos en aquellos que utilizan riegos presurizados por goteo y un valor de 2 y 3 en productores que incorporan la lamina de agua por gravedad, siendo la diferencia ultima por el grado de sistematización de suelos, es decir si se conduce por surcos o se libera por mantos en la superficie.

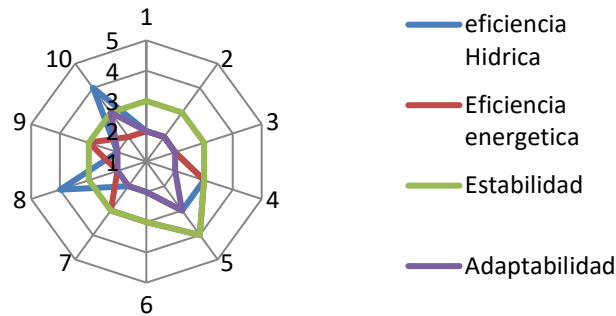


Figura 3. Valoración del indicador Tipo de Riego en relación a otros indicadores ambientales en producciones de duraznero del norte de Córdoba.

El cultivo de papa es el sistema productivo que presenta los valores más bajos de eficiencia en el uso de agua (Figura 4). El cultivo de papa es la producción agrícola que más demanda de agua precisa (400-600 l/ha) para producir un kg de materia seca final. Por ello la eficiencia en el uso del agua (EUA) es baja en condiciones de riego comunes y no supera los 2.3 kg/m<sup>3</sup>. Del total de agua aplicada, la planta utiliza sólo el 5% en sus funciones fisiológicas y el 95% restante es transpirada. El riego por gravedad o por surcos es el más utilizado en la región, el de menor costo, pero con mayor desperdicio y menor Eficiencia de Riego.

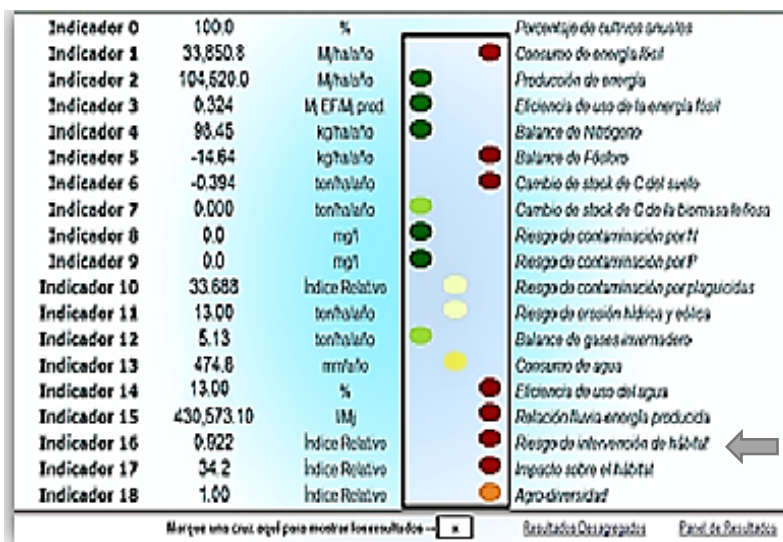


Figura 4. Indicador ambiental Eficiencia de Uso de Agua en cultivos de papa en la región norte de Córdoba.

Los resultados obtenidos en los indicadores de riesgo por contaminación por agroquímicos (Figura 5, Figura 6 y Figura 7) mostraron que ningún sistema evaluado presento riesgo de contaminación por nitrógeno y fósforo. El indicador riesgo de contaminación por plaguicida mostro al sistema S1 con menor valor en relación al S2, mostrando al sistema S3 sin riesgo

observable. Esto es debido al mayor aporte de fertilizantes y mejor ajuste de dosis de plaguicidas en sistemas bajo cubierta.

Es posible observar el menor consumo de agua en invernadero, debido principalmente a una dosificación de agua más eficiente por sistema de goteo o de aspersión con difusores, permitiendo aportar el suministro solo a necesidades específicas en los diferentes estadios fenológicos.

Considerando las producciones a campo con riego tradicional y en invernadero con riego selectivo se puede observar aunque los indicadores ambientales relacionados con el manejo general y con el uso de agroquímicos en particular como consumo de energía fósil, consumo de energía humana, consumo de energía total, ingresos estandarizados, eficiencia de uso de la energía fósil mostraron un aumento de 14, 10, 18, 2 y 18 veces de estos indicadores en producciones en invernadero en relación a producciones a campo, se observó también un mayor ingreso por unidad de energía total empleados en los sistemas a campo en relación a los bajo cubierta.

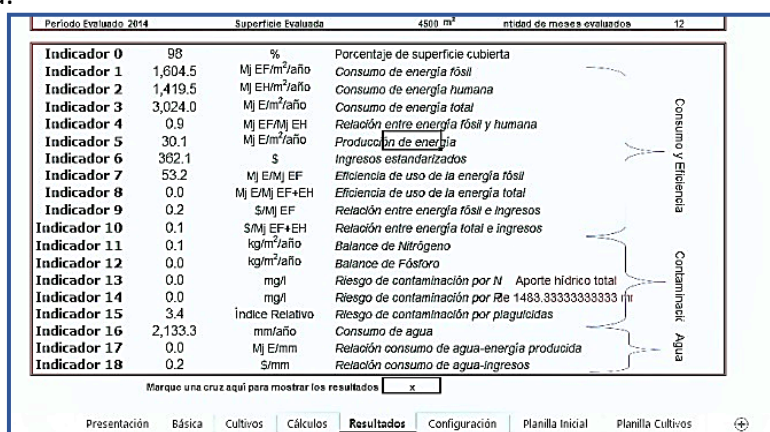


Figura 5. Indicadores ambientales en cultivos hortícolas en invernadero en la región periurbana norte de Córdoba.

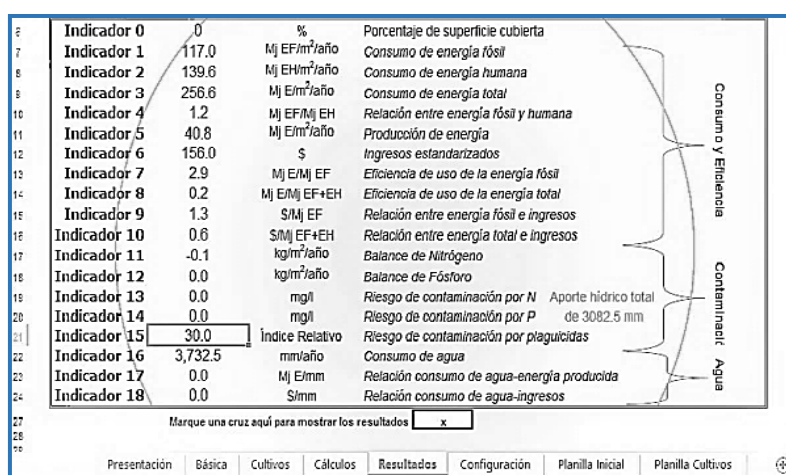


Figura 6. Indicadores ambientales en cultivos hortícolas en la región centro norte de Córdoba.



Indicador 0	0	%	Porcentaje de superficie cubierta	
Indicador 1	30.8	Mj EF/m <sup>2</sup> /año	Consumo de energía fósil	Consumo y Eficiencia
Indicador 2	24.4	Mj EH/m <sup>2</sup> /año	Consumo de energía humana	
Indicador 3	55.2	Mj E/m <sup>2</sup> /año	Consumo de energía total	
Indicador 4	0.8	Mj EF/Mj EH	Relación entre energía fósil y humana	
Indicador 5	# VALOR!	Mj E/m <sup>2</sup> /año	Producción de energía	
Indicador 6	# VALOR!	\$	Ingresos estandarizados	
Indicador 7	# VALOR!	Mj E/Mj EF	Eficiencia de uso de la energía fósil	
Indicador 8	# VALOR!	Mj E/Mj EF+EH	Eficiencia de uso de la energía total	
Indicador 9	# VALOR!	\$/Mj EF	Relación entre energía fósil e ingresos	
Indicador 10	# VALOR!	\$/Mj EF+EH	Relación entre energía total e ingresos	
Indicador 11	# VALOR!	kg/m <sup>2</sup> /año	Balance de Nitrógeno	Contaminación
Indicador 12	# VALOR!	kg/m <sup>2</sup> /año	Balance de Fósforo	
Indicador 13	0.0	mg/l	Riesgo de contaminación por N	
Indicador 14	0.0	mg/l	Riesgo de contaminación por Be	Agua
Indicador 15	0.0	Índice Relativo	Riesgo de contaminación por plaguicidas	
Indicador 16	105.8	mm/año	Consumo de agua	
Indicador 17	# VALOR!	Mj E/mm	Relación consumo de agua-energía producida	
Indicador 18	# VALOR!	\$/mm	Relación consumo de agua-ingresos	

Marque una cruz aquí para mostrar los resultados:

Presentación Básica Cultivos Cálculos **Resultados** Configuración Planilla Inicial Planilla Cultivos

Figura 7. Indicadores ambientales en cultivos hortícolas sin uso de agroquímicos en la región centro norte de Córdoba.

#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, a la región y a las características de los años agrícolas evaluados, es posible concluir que:

- Con un enfoque sistémico, los sistemas productivos de vid, duraznero y hortalizas de hoja evaluados son ineficientes en el uso del agua de riego y alejados de un valor óptimo de eficiencia.
- Los cultivos de duraznero y vid son los cultivos que presentan valores más bajos de sustentabilidad ambiental considerando la eficiencia en el uso del agua.
- El cultivo de papa, considerando el consumo de agua y las precipitaciones en el período evaluado, es muy ineficiente en el uso del agua disponible.
- Los cultivos hortícolas de hoja bajo cubierta, a campo con riego y sin riego no poseen riesgos de contaminación por nitrógeno y fósforo.
- Los cultivos hortícolas de hoja bajo cubierta con riego selectivo poseen menor riesgo de contaminación por plaguicidas, mayor consumo de energía total y menor ingreso por unidad de energía utilizada en relación a las producciones a campo.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

Álvarez, R. (2011). Conagua da Impulso al Desarrollo del Campo. Planeta Azul. Web: <http://www.planetaazul.com.mx/site/>.

D'Angelcola, M.E., Frank, F., Delprino, M.R., Matoff, E., Constantino, A., Ricard, F., Mitidieri, M. (2017). Agroecoindex periurbano: una herramienta para evaluar la gestión ambiental en establecimientos hortícolas. 1<sup>º</sup> Encuentro Nacional sobre periurbanos e interfases críticas, 2<sup>a</sup> Reunión Científica del PNNAT y 3<sup>ra</sup> Reunión de la Red Periurbana. Córdoba, septiembre 2017.



- Fernández, R. E, Camacho, F. (2005). Eficiencia en el uso del agua. Revista Viveros. Universidad de Almería, España, pp. 86-89.
- Flores, C., Sarandon, S. (2004). Limitations of neoclassical economics for evaluating sustainability of agricultural systems: Comparing organic and conventional systems. *Journal of Sustainable Agriculture* 24(2): pp. 77-91.
- Howell, T. A. (2001). Enhancing water use efficiency in irrigated agriculture. *Agronomy Journal*. 93: 281-289.
- Hughes, W. (1996). *Essentials of Environmental Toxicology*. Ed Taylor & Francis. Filadelfia.189 pp.
- Masera, O., Astier, M., López-Ridaura, S. (1999). *Sustentabilidad y Manejo de Recursos Naturales. El marco de Evaluación MESMIS*. Mundi Prensa– GIRA –UNAM, México.109 p.
- Mathus Escorihuela, M. (2013). Uso eficiente y sustentable del agua. Implicancia y condicionantes Derecho y Ciencias Sociales. En: *La problemática del agua en el mundo actual*, N°9, pp.24-31. ISSN 1852- 2971. Instituto de Cultura Jurídica y Maestría en Sociología Jurídica. FCJ y S. UNLP
- Mitidieri M, Corbino, G. (2012). *Manual de horticultura periurbana*. INTA Ed. Córdoba, 160 p.
- Nuñez, S., Maeso, D., Conde, P., Duarte, F., Nuñez, P., Mieres, I., Bruno, A. (2007). Evaluación del impacto ambiental de los plaguicidas en la producción hortifrutícola (Parte 1 / Producción Frutícola) Hortifruticultura. *Revista INIA - N° 12*.
- Sayago, S., Bocco, M., Díaz, C., Ávila, G. (2009). Evaluación de variables económicas y productivas para el sector hortícola en el Cinturón Verde de Córdoba en años pre y post devaluación de 2002. *Horticultura Argentina* 28(67):43-48.
- Viglizzo, E. F., Frank, F., Cab, o S. (2006). *Agro-Eco-Index. Versión 1.1*. INTA.
- Viglizzo, E., Pordomingo, A., Castro, M., Lértora, M. (2002). *La sustentabilidad ambiental del agro pampeano*. Programa Nacional de Gestión ambiental Agropecuaria. ISBN 987-521-052-8. Ed. INTA.

**Remediación de aguas. Humedales.**

## TRATAMIENTO TERCIARIO DE EFLUENTES DE UNA EMPRESA LÁCTEA UTILIZANDO WETLANDS CONSTRUIDOS

Schierano, María C.<sup>1,2</sup>; Maine, María A.<sup>1</sup>; Panigatti, María C.<sup>2</sup>; Griffa, Carina A.<sup>2</sup>; Melidoro, Javier<sup>2</sup>; Gaggiotti, Mónica<sup>3</sup> y Gutierrez, Gonzalo<sup>2</sup>

1: Grupo e Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe  
e-mail: celeste\_schierano@hotmail.com

2: Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL)  
Química Analítica, Facultad de Ingeniería Química.  
Universidad Nacional del Litoral.  
Santiago del Estero 2829. Santa Fe, Santa Fe.

3: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).  
Estación Experimental Rafaela.  
Rafaela, Santa Fe.

**Resumen.** *Tanto en Rafaela como en localidades cercanas se encuentran emplazadas importantes empresas lácteas que generan un considerable volumen de efluentes. Estos efluentes, si bien son tratados por diversos métodos, en muchas ocasiones exceden los límites de vertido impuestos por la legislación. Es necesario incorporar entonces un tratamiento de afino para mejorar la calidad del líquido previo a su vertido. Los wetlands construidos son sistemas en donde se aprovecha la capacidad de retención de contaminantes por parte de sustratos y plantas acuáticas para la depuración de aguas residuales, por lo que podrían ser una alternativa para el tratamiento terciario de efluentes de estas instalaciones. Se ha diseñado y construido un wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH) a escala piloto con el objeto de verificar su eficiencia para el tratamiento terciario de los efluentes de una empresa láctea. El WFSSH es de fibra de vidrio y sus dimensiones son 0,95 m de ancho, 2,5 m de largo, 0,70 m de profundidad. El sustrato utilizado fue canto rodado y la especie vegetal escogida fue *Typha domingensis*. Se realizó el monitoreo de diversos parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos en un período de cuatro meses. Con una frecuencia semanal, se tomaron muestras a la entrada y a la salida del sistema y se calcularon eficiencias de remoción para los diferentes contaminantes. Se aplicó la prueba de T pareada a fin de evaluar si existían diferencias significativas entre las medias de las concentraciones iniciales y finales de los contaminantes analizados. Se obtuvieron altas eficiencias de remoción para los parámetros DQO, DBO, Nitritos y Sólidos Suspendidos. Los porcentajes de eliminación de NTK si bien fueron inferiores, resultaron satisfactorios, aunque el nitrógeno amoniacal no ha podido eliminarse del sistema. El fósforo total y los contaminantes microbiológicos tuvieron un comportamiento variable, presentando eficiencias de remoción aceptables en algunos casos.*

**Palabras clave:** wetland, láctea, tratamiento terciario, *Typha domingensis*.

## 1. INTRODUCCIÓN

El manejo de efluentes es actualmente una de las prácticas con más alto impacto en la industria alimentaria. Las principales normativas y legislaciones que debe cumplir el sector industrial están ligadas a evitar la contaminación del ambiente y la preservación de los recursos naturales, siendo uno de los más importantes el agua.

La industria láctea es una de las principales actividades que se desarrollan tanto en la ciudad de Rafaela como en localidades cercanas, y genera una gran cantidad de agua residual. Actualmente se estima que la generación de efluentes en estas industrias oscila entre 1,5 y 2,5 litros por litro de leche procesada (Sevilla, 2008). Las aguas residuales se generan por fugas y derrames de materias primas, en las limpiezas de los equipos de proceso (tanques, pasteurizadores, tinas de cuajo, etc.), en el lavado de superficies (suelos y paredes) y en el vertido de las salmueras agotadas. En general, estos efluentes presentan una contaminación principalmente de carácter orgánico (DQO y DBO elevadas), con una elevada concentración de grasas y también de nitrógeno y fósforo.

Se trabajó en conjunto con una empresa láctea cercana a la ciudad de Rafaela, que cuenta con un sistema de tratamiento biológico consistente en una secuencia de 12 lagunas aeróbicas dispuestas en serie. Si bien con este tratamiento se logra mejorar la calidad del efluente, al analizarse algunos de los parámetros controlados por la legislación provincial, se observa que los mismos no cumplen con los límites de vertido. Se propone entonces la aplicación de un tratamiento terciario o de afino, que permita mejorar los parámetros analizados en el efluente final y que sea factible su disposición final a un curso de agua superficial.

Los humedales o wetlands construidos (WCs) son sistemas ingenieriles que se diseñan y construyen para aprovechar los procesos que ocurren en los humedales naturales, pero en condiciones controladas para optimizar su funcionamiento (Vymazal y Březinová, 2016).

Un tipo particular de WC es el wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH). En estos sistemas, se utiliza un lecho de grava u otro material, sembrado con plantas acuáticas enraizadas. El agua, que se mantiene por debajo de la superficie del lecho, fluye horizontalmente desde la entrada hasta la salida, interactuando con el sistema rizosférico (Figura 1).

Los componentes principales de estos sistemas son la vegetación, el sustrato, los microorganismos y el agua residual a tratar, pudiendo remover diversos contaminantes (como por ejemplo materia orgánica y nutrientes) por medio de mecanismos físicos, químicos y biológicos (degradación biológica, captación por parte de las plantas, adsorción, sedimentación, filtración, precipitación y volatilización) (Saeed and Sun, 2012; Wu et al., 2015).

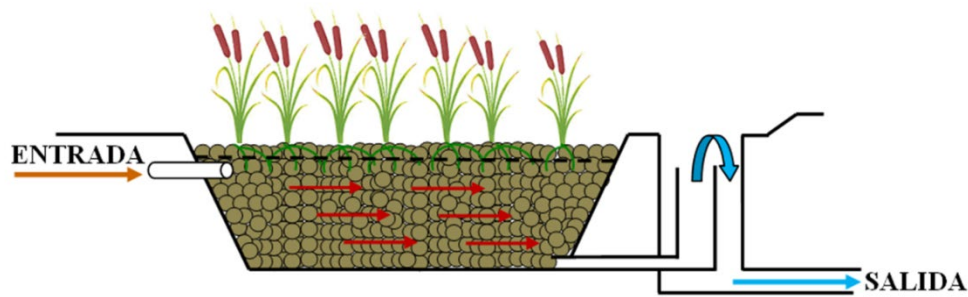


Figura 1. Esquema de un wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH).

Esta tecnología es aplicada a nivel mundial como tratamiento de afino de diversos efluentes industriales y agrícolas debido a su bajo costo de instalación, simplicidad de operación y buenas eficiencias de remoción de contaminantes (Greenway, 2005; Jasper et al., 2014). Por lo tanto, se prevé que con la aplicación de un sistema wetland como tratamiento terciario, la calidad del efluente podría mejorarse y de esta manera volcarse a un curso de agua superficial cumpliendo con la legislación provincial.

El objetivo de este trabajo es evaluar la factibilidad de aplicación de un wetland de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto para el tratamiento terciario de efluentes de una empresa láctea.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Diseño y Construcción del WFSSH

En un espacio de terreno adyacente a la última laguna aeróbica de la empresa se construyó una losa de hormigón sobre la cual se dispuso un recipiente de fibra de vidrio. Las dimensiones de este dispositivo son 0,95 m de ancho, 2,5 m de largo y 0,77 m de profundidad.

Luego de la disposición del recipiente sobre la losa, se instaló el sistema de distribución y recogida del efluente (impulsado por una bomba dosificadora, de bajo caudal) y se llenó el recipiente utilizando canto rodado como sustrato hasta una altura de 0,60 m. La bomba dosifica al wetland un caudal diario de 61 litros, garantizando un tiempo de residencia hidráulico de 7 días. En la Figura 2 se puede observar un esquema con las dimensiones del sistema y la instalación de las cañerías. El caño de distribución tiene perforaciones de 1 cm de diámetro en todo su largo, para garantizar la distribución uniforme del efluente en todo el ancho del wetland. El sistema de recogida del efluente tratado se encuentra ubicado sobre el fondo del recipiente y la cañería de salida también posee las mismas perforaciones que la de distribución.

Posteriormente se plantaron 12 especies de la macrófita conocida como tiora (*Typha domingensis*), la cual es una especie de amplia distribución en humedales naturales de la zona. Estas plantas fueron recolectadas en un canal cercano a la empresa y una vez en el humedal, se podaron a una altura uniforme de 40 cm. En la Figura 3 se observa una fotografía del estado inicial del wetland, es decir, del día en que se plantaron los vegetales.





**Figura 3.** Estado inicial del wetland (plantación de las macrófitas).

### **2.3. Análisis Estadístico**

Para cada parámetro fisicoquímico se aplicó la prueba de T pareada a fin de evaluar si existían diferencias significativas entre las medias de las concentraciones iniciales y finales de los contaminantes analizados, considerando cada par de muestras dependiente de la fecha o momento de muestreo. Se trabajó con un nivel de significancia del 95% y se utilizó el software Statgraphics Plus 5.0. para todos los cálculos matemáticos.

### **3. RESULTADOS y DISCUSIÓN**

En cuanto a las especies vegetales, se pudo verificar que presentaron una óptima adaptación y tolerancia al efluente, ya que crecieron de manera satisfactoria tanto en altura como en desarrollo de biomasa. En enero de 2019 se constató la cobertura total del humedal y las plantas en ese momento, superaban el metro de altura (Figura 4).

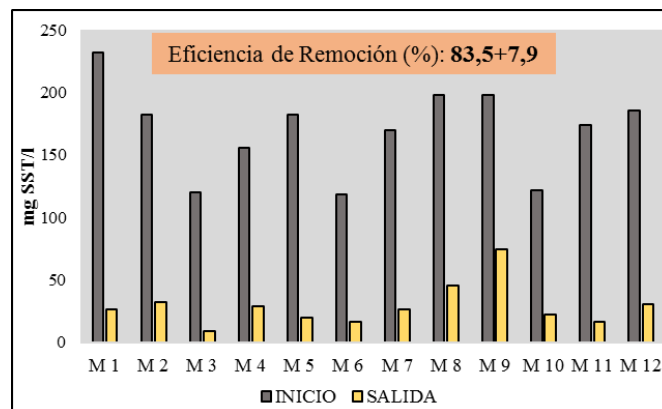
En el caso concreto de las mediciones de pH los valores de entrada se ubicaron en el rango de 8,55-9,25 y resultaron superiores a los de salida (7,95-8,75). Para el parámetro Conductividad, en cambio, el comportamiento fue inverso: los valores de entrada (5,07-6,88 mS/cm<sup>2</sup>) fueron significativamente superiores a los de salida (4,54-6,75 mS/cm<sup>2</sup>). Este comportamiento probablemente se deba a que las plantas toman iones que utilizan para su crecimiento, haciendo que la concentración de los mismos en el efluente disminuya.

Se obtuvieron eficiencias de remoción satisfactorias para todos los parámetros evaluados, obteniéndose diferencias significativas entre las medias de los valores de entrada y salida al wetland.



**Figura 4.** Cobertura total del humedal en enero de 2019.

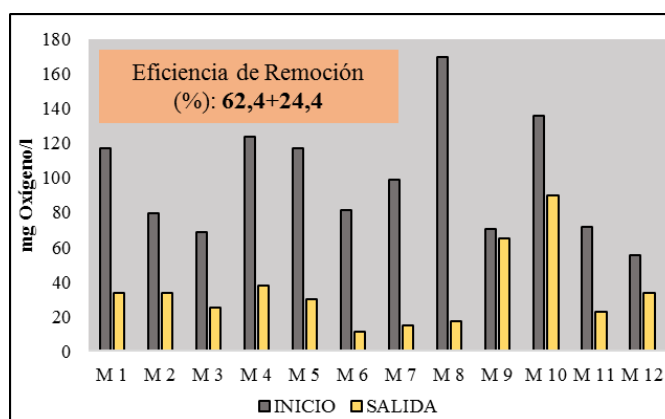
El valor de sólidos suspendidos, como ya se dijo, presentó diferencias significativas entre la entrada y la salida, con una eficiencia de remoción promedio de 83,5%, tal como puede observarse en la Figura 5. Esta disminución también se pudo corroborar al comparar visualmente las muestras de ingreso con las de salida: las primeras presentaban elevado color y turbidez respecto a las segundas. Las eficiencias de remoción reportadas para este parámetro en diferentes WCs del mundo son en general altas y, según Vymazal (2002), este es uno de los parámetros con los porcentajes de eliminación más altos en WC de flujo subsuperficial horizontal. Generalmente, las vías de eliminación son principalmente físicas, asociadas a procesos de filtración y sedimentación que ocurren en el lecho.



**Figura 5.** Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para sólidos suspendidos.



En las Figuras 6 y 7 se pueden observar los valores iniciales y finales para DBO y DQO. Para ambos parámetros, nuevamente se hallaron diferencias significativas entre las medias de los valores de entrada y salida, con eficiencias de remoción promedio de 62,4 % para DBO y 70,1% para DQO. Resulta razonable que, si la eficiencia de remoción de DQO es alta, la de DBO también lo sea. Tanto en los valores de entrada como en los de salida se mantuvo una relación DBO/DQO promedio de 0,4. Un cociente DBO/DQO inferior a 0,2 nos informa de un vertido de tipo inorgánico (probablemente, aguas residuales industriales), mientras que si es superior a 0,6 el vertido es orgánico (probablemente, aguas residuales urbanas, restos de ganado o industria alimenticia) (Metcalf y Eddy, 1995).



**Figura 6.** Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para DBO.

La relación de 0,4 obtenida en el presente estudio da cuenta de que el agua residual que ingresa al wetland no tiene una predominancia orgánica o inorgánica definida. En cuanto al efluente de salida esta relación se mantiene, debido a que los porcentajes de eliminación de DBO y DQO son similares.

Estos resultados concuerdan con la literatura: en general, los wetlands de flujo subsuperficial presentan eficiencias de remoción de DQO elevadas, y superiores a las de los wetlands de flujo superficial (Vymazal et al., 2006). La filtración y sedimentación sobre el sustrato de los componentes orgánicos como así también la degradación microbológica que es llevada a cabo en el entramado de raíces, son los mecanismos principales de eliminación de materia orgánica en WCs. Esto se debe a que la materia orgánica es necesaria para el crecimiento y metabolismo de muchos microorganismos que se encuentran adheridos al sustrato o a las raíces de los vegetales (Zhang et al., 2019).

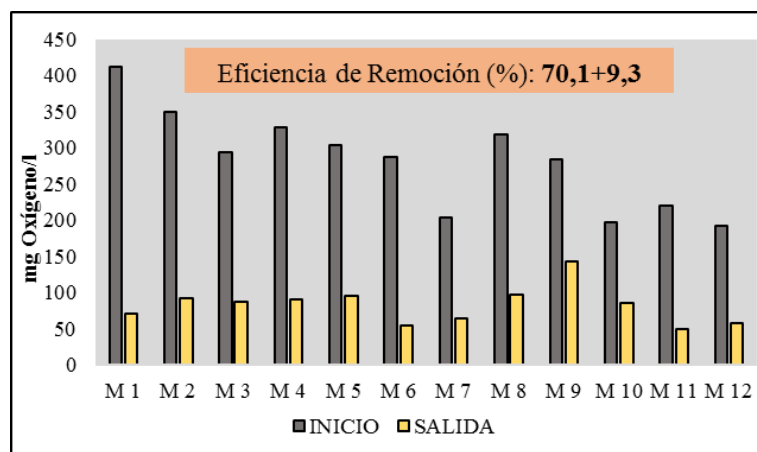


Figura 7. Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para DQO.

Aplicando la prueba T pareada para el parámetro Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK) también se hallaron diferencias significativas entre los valores de ingreso y salida (Figura 8), aunque los porcentajes de eliminación de este contaminante fueron inferiores a los otros parámetros ( $27,2\% \pm 12$ ).

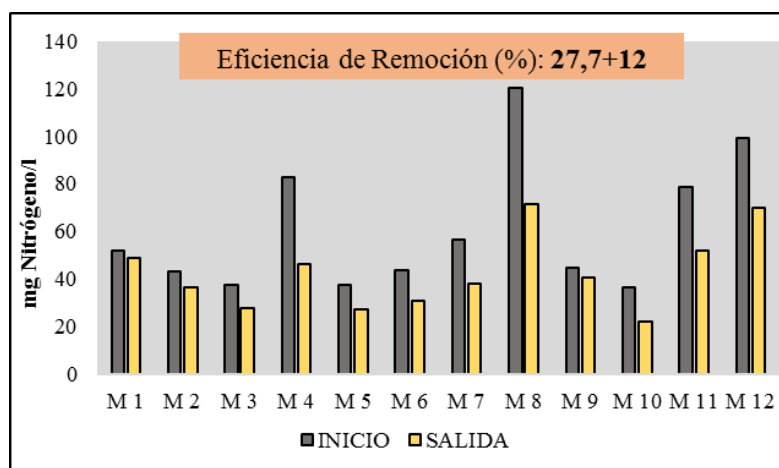


Figura 8. Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para NTK.

Los mecanismos por los cuales el nitrógeno es eliminado en estos sistemas de tratamientos son diversos: volatilización del amonio, nitrificación-desnitrificación, captación por parte de las plantas y la flora microbiana, mineralización, reducción del nitrato a amonio, oxidación anaeróbica de amonio (ANAMMOX) y adsorción (Vymazal, 2007). Sin embargo, la principal vía por la que este compuesto es eliminado es la nitrificación-desnitrificación (Ayaz et al., 2012). Particularmente en los WFSSH, la reducción de NTK suele ser baja, debido a que usualmente no se halla el nivel de oxígeno necesario para que se lleve a cabo el proceso de nitrificación del amonio. Esta es una deficiencia típica de estos sistemas y autores como Mantovi et al., (2003); Wang et al., (2012) y Gorra et al., (2014) reportaron porcentajes de eliminación en un

rango del 27-42% para NTK aplicando WFSSH, los cuales concuerdan con los hallados en esta evaluación.

También se realizaron, en ambas corrientes, análisis de nitratos y nitritos, obteniéndose los valores observados en las Figuras 9 y 10, respectivamente. Las eficiencias de remoción halladas fueron del 52,4% para nitratos y del 99,6% para nitritos, con diferencias significativas entre los valores de entrada y de salida. Concretamente para nitrito, en el efluente de entrada se detectaron valores promedio de 70 mg/l, no hallándose este parámetro luego del tratamiento, con lo cual el contaminante es eliminado en su totalidad. En el caso de nitrato, puede observarse una clara tendencia creciente a lo largo del tiempo de este parámetro en el efluente inicial y, aunque los valores de salida en muchos casos son mayores a los de los primeros muestreos, las eficiencias de remoción se mantuvieron en el orden del 50%. De esto puede afirmarse que el humedal puede remover eficientemente este anión a diferentes concentraciones.

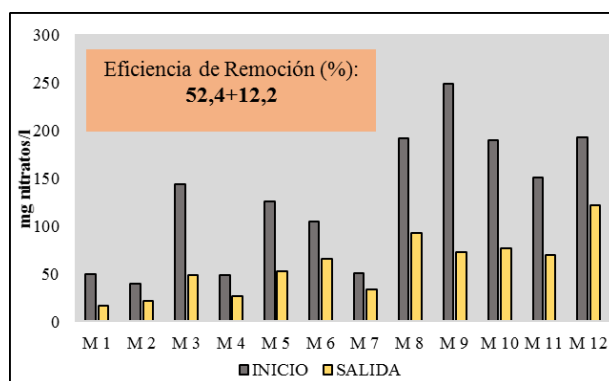


Figura 9. Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para nitratos.

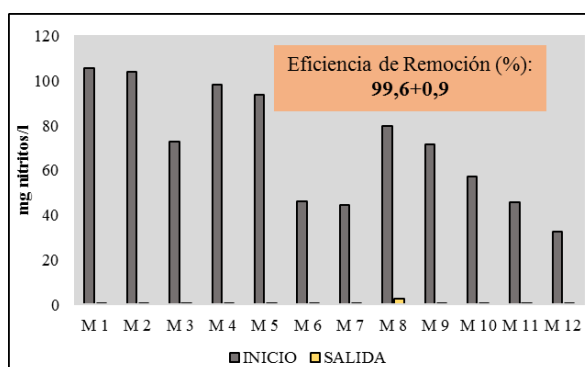
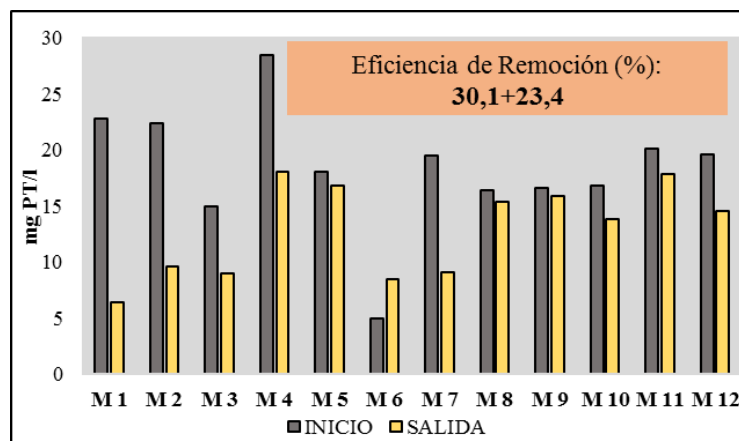


Figura 10. Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para nitritos.

En cuanto a fósforo total, los resultados de las mediciones efectuados pueden observarse en la Figura 11. El porcentaje de eliminación obtenido fue bajo (30,1%) y esto se debe en gran medida a la baja capacidad del sustrato utilizado para la adsorción de este contaminante. En WFSSHs, el sustrato es uno de los principales mecanismos para la eliminación de fósforo (Maine et al., 2009) y sustratos como canto rodado presentan bajos desempeños ya que contienen bajas proporciones de calcio, hierro y aluminio. Ese sustrato fue elegido teniendo

en cuenta lo propuesto por Dordio y Carvalho (2013), quienes citan que un criterio práctico de selección entre varios sustratos eficientes sería la evaluación del costo y la disponibilidad local de cada material, los cuales son los dos factores fundamentales a tener en cuenta. En este sentido, el material seleccionado era el que cumplía con ambos requerimientos. La remoción de fósforo obtenida, se podría relacionar entonces con la captación de este nutriente por parte de las macrófitas, ya que *Typha* es una especie que posee potencial para tomar y almacenar este nutriente (Di Luca et al., 2015). La capacidad de las macrófitas emergentes para tomar nutrientes difiere de acuerdo al tipo de configuración del wetland, el tiempo de retención hidráulico, la carga orgánica, el tipo de efluente y las condiciones climáticas (Saeed y Sun, 2012). Sin embargo, la contribución de las plantas en términos de remoción de fósforo es considerada alta, entre el 24-80% (Greenway y Wolley, 2001). En concordancia con las eficiencias obtenidas con el wetland en estudio, Gorra et al. (2014) reportaron eficiencias de remoción del 40% para fósforo total en un WC para el tratamiento de efluente de una industria láctea, partiendo de concentraciones iniciales de 10 mg/l, mientras que en el presente estudio las concentraciones iniciales promedio fueron superiores a 20 mg/l.



**Figura 11.** Valores de entrada y salida y eficiencias de remoción para fósforo total.

Respecto de la aptitud del efluente final, en la Tabla 1 se presenta un resumen de los valores de salida del efluente luego del tratamiento a través de WFSH y se los compara, por un lado, con el valor de dichos parámetros en el ingreso al sistema (es decir, previo al tratamiento) y por el otro, con los límites de volcado establecidos por la legislación provincial. Las celdas coloreadas en verde, indican las concentraciones finales por debajo de los límites de volcado. A la salida del tratamiento en estudio, se ha logrado disminuir las concentraciones de todos los parámetros, quedando los valores de pH, sólidos suspendidos, DQO y DBO por debajo del valor establecido por la legislación.

**Tabla 1.** Comparación de resultados obtenidos en el experimento con límites de volcamiento de efluentes. (Las celdas coloreadas en verde, indican las concentraciones finales por debajo de los límites de volcamiento).

Parámetro	Ingreso al tratamiento (Salida sistema de lagunas)	Eficiencia (%)	Límite de Volcado	Salida WFSSH
pH	8,85	--	5,5 – 10,0 <sup>(1)</sup>	8,35
Sólidos suspendidos (mg/l)	169,8	83,5	30 <sup>(1)</sup>	28,8
D.Q.O.(mg O <sub>2</sub> /l)	241	70,1	75 <sup>(1)</sup>	72,3
D.B.O.(mg O <sub>2</sub> /l)	99,2	62,4	50 <sup>(1)</sup>	34,5
Nitrógeno total (mg N/l)	61,1	27,7	15 <sup>(2)</sup>	42,7
Fósforo total (mg P/L)	18,4	30,1	2 <sup>(2)</sup>	12,9

El límite de volcamiento corresponde a:

<sup>(1)</sup> Resolución 1089/82. Título C del Reglamento para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales, teniendo en cuenta una dilución menor de 360. Provincia de Santa Fe.

<sup>(2)</sup> Ley 11220. Anexo 1.2.2. Normas de calidad de agua potable y efluentes cloacales. Provincia de Santa Fe.

Los valores de fósforo y nitrógeno total, en cambio, no cumplen con los límites fijados por la legislación, debido a que las eficiencias de remoción de estos parámetros no fueron elevadas. Ya se mencionaron los motivos por los cuales estos rendimientos no fueron altos y se están evaluando alternativas para mejorarlos, a través de la aplicación de wetlands híbridos. Estos son sistemas donde se combinan diferentes tipos de WCs en serie, logrando que las ventajas de cada uno se complementen entre sí para lograr una mayor eficiencia (Vymazal y Kröpfelová, 2015; Zhai et al., 2016). El objetivo principal del uso de estos sistemas es explotar las ventajas de un tipo para contrarrestar las desventajas del otro. Se espera que con el uso de wetlands híbridos se optimicen las eficiencias obtenidas, especialmente para aquellos parámetros que se encuentran fuera de los límites establecidos por la legislación provincial.

#### 4. CONCLUSIONES

- Con la aplicación de un WFSSH se ha logrado mejorar la calidad del efluente final de una industria láctea previo a su descarga a un curso de agua superficial, por lo que resultaría una alternativa viable como tratamiento terciario de las aguas residuales evaluadas.
- La macrófita *Typha domingensis* resultó una especie adecuada para utilizar en esta alternativa de tratamiento, ya que presentó una buena tolerancia al efluente y altas tasas de crecimiento a lo largo del período de evaluación.
- Las eficiencias de remoción logradas fueron altas para el caso de sólidos suspendidos, DBO, DQO, nitratos y nitritos y resultaron satisfactorias para el caso de fósforo y nitrógeno. Para estos dos parámetros los rendimientos obtenidos no permitieron alcanzar valores por debajo de la legislación provincial.
- Se continuará con el monitoreo del wetland a escala piloto y se evaluará el uso de wetlands híbridos, con el objetivo de mejorar la remoción de nitrógeno y fósforo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (2017) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Amer. Publ. Health Assoc. New York.
- Ayaz, S. C., Aktaş, Ö., Findik, N., Akça, L., & Kinaci, C. (2012). Effect of recirculation on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system. *Ecological Engineering*, 40, 1-5.
- Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R., Bonetto, C.A. (2015). Influence of *Typha domingensis* in the removal on high P concentrations from water. *Chemosphere* 138, 405–411.
- Dordio, A. V., & Carvalho, A. J. P. (2013). Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous materials*, 252, 272-292.
- Gorra, R., Freppaz, M., Zanini, E., Scalenghe, R. (2014). Mountain dairy wastewater treatment with the use of a 'irregularly shaped' constructed wetland (Aosta Valley, Italy). *Ecological Engineering* 73, 176–183.
- Greenway, M., & Woolley, A. (2001). Changes in plant biomass and nutrient removal over 3 years in a constructed wetland in Cairns, Australia. *Water Science and Technology* 44(11-12), 303-310.
- Greenway, M. (2005). The role of constructed wetlands in secondary effluent treatment and water reuse in subtropical and arid Australia. *Ecological Engineering*, 25(5), 501-509.
- Jasper, J. T., Jones, Z. L., Sharp, J. O., & Sedlak, D. L. (2014). Biotransformation of trace organic contaminants in open-water unit process treatment wetlands. *Environmental science & technology*, 48(9), 5136-5144.
- Maine, M. A., Suñé, N., Hadad, H. R., Sánchez, G. C., Bonetto, C. (2009) Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in a constructed wetland. *J Environ Manag.* 90, 355-363.
- Mantovi, P., Marmiroli, M., Maestri, E., Tagliavini, S., Piccinini, S., Marmiroli, N., (2003). Application of a horizontal subsurface flow constructed wetland on treatment of dairy parlor wastewater. *BioresourceTechnology*88, 85-94.
- Metcalf, Y. E., & Eddy, H. (1995). Ingeniería de Aguas Residuales–Volúmenes I y II.
- Saeed, T., & Sun, G. (2012). A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *Journal of environmental management*, 112, 429-448.
- Schierano, M. C., Panigatti, M. C., & Maine, M. A. (2018). Horizontal subsurface flow constructed wetlands for tertiary treatment of dairy wastewater. *International journal of phytoremediation*, 20(9), 895-900.
- Sevilla (2008). Escuela Organización Industrial, Máster Profesional en Ingeniería y Gestión Medio Ambiental. Contaminación de las aguas. Sector Lácteo. Los vertidos del sector lácteo. Madrid, España, pp.1, 8, 10.
- Vymazal, J. (2002). The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience. *Ecological Engineering*, 18(5), 633-646.
- Vymazal, J., Greenway, M., Tonderski, K., Brix, H., & Mander, Ü. (2006). Constructed wetlands for wastewater treatment. En: *Wetlands and natural resource management* (pp. 69-96). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Tot. Environ.* 380: 48-65.
- Vymazal, J., Kröpfelová, L. (2015). Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen. *Ecological Engineering*, 84, 202-208.
- Vymazal, J., & Březinová, T. (2016). Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, 290, 232-242.
- Wang, F., Liu, Y., Ma, Y., Wu, X., Yang, H. (2012). Characterization of nitrification and microbial community in a shallow moss constructed wetland at cold temperatures. *Ecological Engineering* 42, 124–129.
- Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S. & Liu, H. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation. *Bioresource technology*, 175, 594-601.
- Zhai, J., Rahaman, M. H., Chen, X., Xiao, H., Liao, K., Li, X. & Vymazal, J. (2016). New nitrogen removal pathways in a full-scale hybrid constructed wetland proposed from high-throughput sequencing and isotopic tracing results. *Ecological Engineering*, 97, 434-443.
- Zhang, Y., Liu, X., Fu, C., Li, X., Yan, B., & Shi, T. (2019). Effect of Fe<sup>2+</sup> addition on chemical oxygen demand and nitrogen removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Chemosphere*, 220, 259-265.

EFICIENCIAS DE REMOCIÓN Y DINÁMICA DE CONTAMINANTES EN WETLANDS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE UNA INDUSTRIA LÁCTEA

**Panigatti, María C.<sup>1</sup>; Schierano, María C.<sup>1,2</sup>; Maine, María A.<sup>2</sup>;  
Boglione, Rosana<sup>1</sup>; Melidoro, Javier<sup>1</sup>; Gutierrez, Gonzalo<sup>1</sup> y Asforno, Melina<sup>1</sup>.**

1: Grupo e Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe  
e-mail: celeste\_schierano@hotmail.com

2: Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL)  
Química Analítica, Facultad de Ingeniería Química.  
Universidad Nacional del Litoral.  
Santiago del Estero 2829. Santa Fe, Santa Fe.

**Resumen.** *Se trabajó con una empresa láctea que trata sus efluentes a través de un sistema biológico. Si bien con este tratamiento se logra mejorar la calidad del efluente, al analizarse ciertos parámetros controlados por la legislación, se observa que los mismos no cumplen con los límites de vertido. Los wetlands construidos son sistemas diseñados y construidos por el hombre para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua en condiciones controladas para optimizarlos. Con la aplicación de un wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH) como tratamiento terciario, la calidad del efluente podría mejorarse y de esta manera podría ser volcado a un curso de agua. Los objetivos del trabajo son: (a) evaluar la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes en el tratamiento terciario de efluentes de una empresa láctea, utilizando WFSSH; (b) determinar el rol de la macrófita en la eliminación de fósforo, nitrógeno y materia orgánica en el efluente, evaluando su retención en los tejidos vegetales. Se realizaron experimentos a escala laboratorio, empleando WFSSH con canto rodado como sustrato y la macrófita *Typha domingensis*. También se dispusieron WFSSH sin plantas. A la salida de los tratamientos con plantas, se obtuvieron mejoras significativas en la calidad química y bacteriológica del efluente. El efluente de salida en los reactores que sólo contenían sustrato presentó también una mejora respecto de las características de la muestra de entrada, pero significativamente inferiores a los rendimientos de los reactores con macrófitas. Se ha verificado el rol de las macrófitas en los WFSSH ya que las mismas son capaces de tomar, trasladar y almacenar fósforo y nitrógeno, por lo tanto, tienen incidencia directa sobre las eficiencias de remoción de estos nutrientes. El efluente final presenta valores por debajo de los límites establecidos por la legislación provincial para la mayoría de los parámetros evaluados.*

**Palabras Claves:** wetland, *T. domingensis*, efluente, industria láctea.



## 1. INTRODUCCIÓN

La cadena láctea se divide, a grandes rasgos, en la producción primaria realizada en los tambos, la etapa industrial y finalmente la distribución y comercialización. En la provincia de Santa Fe, la actividad láctea es significativamente importante tanto a nivel de eslabón primario como industrial. La creciente actividad industrial fue modificando, con el correr de los años, su entorno y principalmente el medio ambiente, siendo una de las principales consecuencias la contaminación ambiental. Estas empresas generan un gran volumen de efluentes líquidos de diversa composición que, aun siendo tratados a través de diferentes métodos, muchas veces superan los límites de volcamiento establecidos por la normativa vigente.

Para dar respuesta a esta problemática, se propone la aplicación de un tratamiento terciario que permita remover contaminantes típicos de estos efluentes, como lo son fósforo, sólidos suspendidos, nitrógeno, materia orgánica y microorganismos. La alternativa que se propone son los humedales o wetlands construidos (WCs). Los mismos, son sistemas diseñados y construidos por el hombre para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua en condiciones controladas de manera de optimizarlos (Wu et al., 2015). Su uso es difundido en todo el mundo, especialmente en industrias procesadoras de quesos, pero en nuestro país no ha sido estudiada la factibilidad de su aplicación.

Los WCs pueden clasificarse de acuerdo al régimen de flujo en wetlands de flujo superficial o de agua libre (WFS) y de flujo subsuperficial (WFSS). Estos últimos, a su vez se dividen en flujo horizontal (WFSSH) y flujo vertical (WFSSV), de acuerdo a como el agua los atraviesa (Kadlec y Wallace, 2009).

En el presente estudio y en base a experiencias previas se utilizó un WFSSH (Figura 1). En estos sistemas las aguas residuales ingresan por un extremo y fluyen debajo de la superficie a través de un medio poroso, en una trayectoria horizontal hasta que alcanzan la zona de salida, en el extremo opuesto. Las macrófitas, se encuentran enraizadas al lecho y son un componente esencial del sistema, ya que contribuyen en la remoción de contaminantes y tienen potencial para tomar y acumular nutrientes.

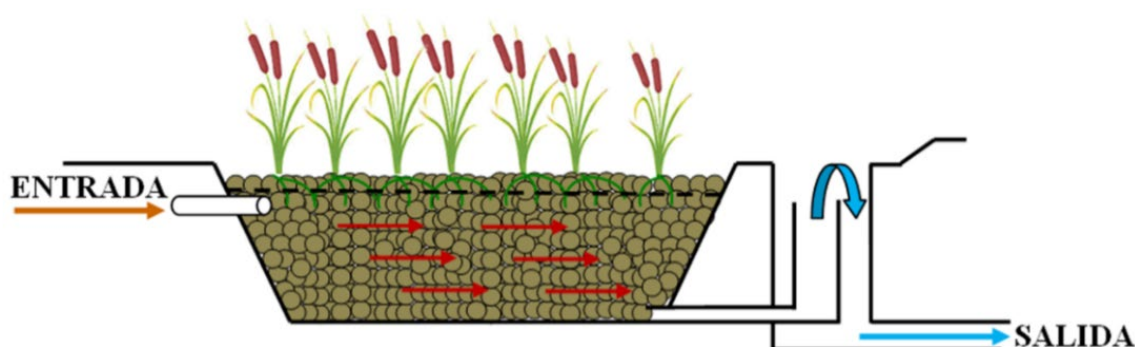


Figura 1. Esquema de un wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH).

Los objetivos del presente trabajo son: (a) evaluar la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes en el tratamiento terciario de efluentes de una empresa láctea, utilizando WFSSH a escala laboratorio; (b) determinar el rol de las macrófitas en la eliminación de

fósforo, nitrógeno y materia orgánica en el efluente, evaluando su retención en los tejidos vegetales.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

### **2.1. Diseño experimental**

En un invernadero se dispusieron seis microcosmos tipo batch, simulando WFSSH. Las dimensiones de los mismos eran: 0,25 m de ancho, 0,60 m de largo, 0,40 m de profundidad. Tres reactores fueron plantados con *T. domingensis* utilizando canto rodado como sustrato. Ambos componentes, sustrato y macrófita fueron seleccionadas como óptimos en experimentos previos (Schierano et al., 2018).

En los tres microcosmos restantes sólo se empleó sustrato, empleándolos como blancos o tratamientos control. En cada reactor se plantaron dos ejemplares de la especie vegetal en estudio, los cuales fueron extraídos de un canal natural, y podados a una altura uniforme de 30 cm. Los experimentos fueron desarrollados durante los meses mayo - junio de 2018.

### **2.2. Aclimatación y monitoreo del crecimiento**

Todas las especies, luego de ser plantadas, se aclimataron durante un mes, regándose durante tres semanas con agua de red y luego con efluente. El efluente empleado fue extraído a la salida del tratamiento biológico llevado a cabo en la empresa láctea, previo a la descarga del mismo a un canal. Este tratamiento consiste en una serie de 12 lagunas aeróbicas. Tanto en el período de aclimatación como durante el experimento se monitoreó el crecimiento de las plantas midiendo las alturas en los ejemplares de cada reactor y verificando el desarrollo de biomasa. Debido a las bajas temperaturas que se presentaron durante la etapa experimental (Min: -3,6 °C, Max: 24,9 °C), no fue necesario compensar las pérdidas por evapotranspiración.

### **2.3. Eficiencias de remoción**

Una vez finalizado el período de aclimatación, se llevaron a cabo 5 experimentos. Cada uno de ellos, consistió en medir la concentración de diversos contaminantes en el efluente inicial y final en las réplicas ensayadas, luego de un tiempo de residencia de 7 días.

Los parámetros fisicoquímicos analizados fueron: pH, sólidos suspendidos totales (SST), fósforo total (PT), amonio, nitrato, nitrito, nitrógeno total Kjeldahl (NTK), demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO). Además, se realizó la medición de oxígeno disuelto (O.D) a la salida de los tratamientos. En cuanto a contaminantes microbiológicos, se evaluaron: bacterias aerobias mesófilas, bacterias coliformes totales y fecales. Además, se determinó la presencia de *Escherichia coli* y de *Pseudomonas aeruginosa*. Para todos los análisis se siguió la metodología propuesta por APHA (2017).

Utilizando las concentraciones iniciales y finales en cada uno de los experimentos, se determinaron las eficiencias de remoción para cada contaminante fisicoquímico.

### **2.4. Análisis fisicoquímicos sobre las especies vegetales**

Se extrajeron de un canal 10 ejemplares de *T. domingensis*. Al azar, se utilizaron seis de ellos para ser plantados en los microcosmos y cuatro para determinar la biomasa inicial y las concentraciones de PT, NTK y materia orgánica, previo al inicio del experimento.

Para determinar la biomasa inicial de un microcosmo (con anterioridad a la realización de las determinaciones analíticas), se tomaron dos plantas con características morfológicas similares y se separaron en sus partes aéreas (hojas) y subterráneas (rizomas y raíces), colocándolas en estufa a 105° hasta peso constante (APHA, 2017; Westlake, 1974). La determinación de materia orgánica en los vegetales se realizó en base al análisis de sólidos volátiles (calcinación a 550 °C) sobre las muestras de vegetales a las que previamente se les determinó el peso seco. Para la determinación de PT en vegetales se realizó una digestión con mezcla ácida de HClO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>:HCl (5:3:2). Las soluciones obtenidas se neutralizaron con Na(OH) 10 N y se llevaron a volumen. La determinación de las concentraciones de fósforo se realizó por la técnica colorimétrica de azul de molibdeno (Murphy y Riley, 1962). El NTK en vegetales se determinó por el método Macro-Kjeldahl de acuerdo a APHA (2017). Todas estas determinaciones se realizaron en hojas, raíces y rizomas y las concentraciones se refirieron a peso seco.

## **2.5. Análisis estadístico**

De acuerdo al diseño experimental, se utilizó la prueba de T pareada a fin de evaluar si existían diferencias significativas entre las medias de las eficiencias de remoción de los diferentes contaminantes entre los tratamientos con y sin plantas. Es decir, la influencia del factor "PLANTA" en una variable de interés (eficiencia de remoción). Se utilizó el software Statgraphics Plus 5.0.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

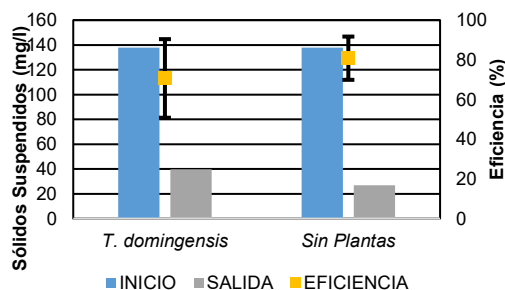
### **3.1. Monitoreo del Crecimiento**

Todos los reactores evaluados presentaron buenos desarrollos de biomasa y la altura de los ejemplares evolucionó satisfactoriamente. En todos los tratamientos, se pudo comprobar que la velocidad de crecimiento aumentó considerablemente cuando se comenzó a regar a las macrófitas con el efluente en estudio (aproximadamente luego del día 21). En todos los casos se observó el crecimiento de nuevas plantas. Los aumentos de altura fueron entre 2,7 y 3,8 veces respecto del valor inicial.

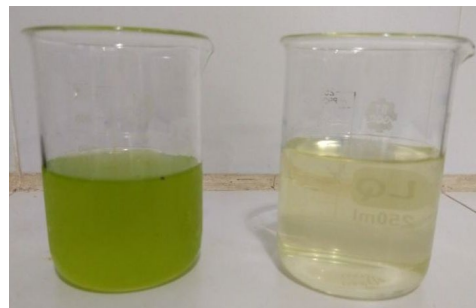
### **3.2. Eficiencias de remoción**

Se calcularon eficiencias de remoción teniendo en cuenta concentraciones iniciales y finales luego de 7 días de tratamiento. En cuanto a los porcentajes hallados para SST (Figura 2) y de acuerdo al análisis estadístico, puede verificarse que no existen diferencias significativas entre los tratamientos con *T. domingensis* y los tratamientos sin plantas ( $p > 0,05$ ), por lo que las especies vegetales no influirían en la remoción de este parámetro. El sustrato sería el responsable de la eliminación de los sólidos a través de procesos de adsorción. En wetlands construidos, el sustrato puede eliminar ciertos contaminantes del agua residual a través de procesos de intercambio, adsorción, precipitación y formación de complejos (Wu et al., 2015). Los sólidos suspendidos presentes en el agua residual en estudio se deben a la presencia de restos de algas. Las algas son un componente fundamental en el funcionamiento de las lagunas aeróbicas, sin embargo, pueden representar un problema si se acumulan ya que otorgan al efluente color y turbidez. El sistema en estudio, ha demostrado capacidad para

retener este contaminante, eliminando entre el 65-80 % de los SST presentes en el efluente. Esta eficiencia puede verificarse también visualmente, cuando se compara el color del efluente al inicio y al final del tratamiento (Figura 3).



**Figura 2.** Sólidos suspendidos: concentraciones iniciales, finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.



**Figura 3.** Efluente inicial (izquierda); Efluente final (derecha).

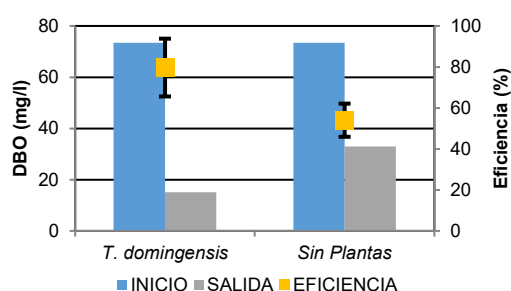
En la Figura 4 pueden observarse las eficiencias de remoción de DBO para ambos tratamientos. En este caso, los sistemas con macrófitas tuvieron un desempeño significativamente superior a los tratamientos sin plantas ( $p < 0,05$ ), con un valor promedio de remoción del 80 %. Como es de esperar, al estar el valor de DQO relacionado al de DBO, los porcentajes de eliminación de DQO también fueron significativamente superiores en los sistemas con plantas ( $p < 0,05$ ), superando el 70 % (Figura 5).

Aunque el rol de las macrófitas en la degradación de materia orgánica sigue siendo controversial, en general se asume y acepta que los sistemas con plantas tienen performances superiores a aquellos sin plantas. Esto se debe principalmente al desarrollo rizosférico que se genera en los sistemas con vegetales, el cual permite y favorece el crecimiento y desarrollo de microorganismos que degradarían la materia orgánica presente que influye directamente en la disminución del valor de DBO y DQO (Vymazal y Kröpfelová, 2009). Varios investigadores han realizado estudios respecto al rol positivo de las macrófitas en la remoción de DQO, obteniendo mejores eficiencias en los tratamientos con plantas, específicamente utilizando *Typha latifolia* (Vymazal & Kröpfelová, 2009; Kaseva, 2004; Mbuligwe, 2004).

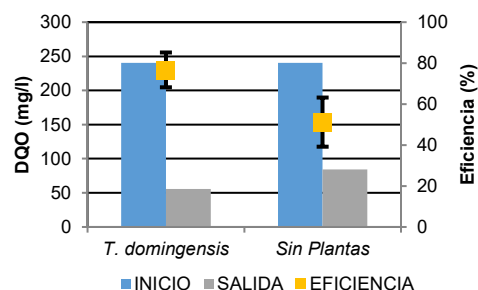
La disminución de NTK en el efluente puede ser explicada a través del fenómeno de descomposición del nitrógeno orgánico en amonio y posterior nitrificación del mismo, proceso en el que el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es oxidado por vía aeróbica a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y luego a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), seguido de una desnitrificación, en el que este nitrato es reducido por bacterias anaerobias a nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ) (Vymazal, 2007).

La concentración de oxígeno disuelto en el sistema es un factor clave en el proceso de nitrificación, ya que limita la oxidación de amonio a nitritos y nitratos. Según Du et al. (2016), la concentración mínima de OD que se requiere para llevar a cabo el proceso de nitrificación es de 1,5 mg/l. En los WFSSHs el OD suele ser un factor limitante, sin embargo, el rol de las macrófitas cobra importancia ya que su red radicular provee oxígeno en la rizósfera, facilitando la nitrificación (Cui et al., 2010). En los microcosmos con *T. domingensis* se halló una concentración promedio de OD de  $1,2 \pm 0,4$  mg/l, mientras que en las unidades sin plantas

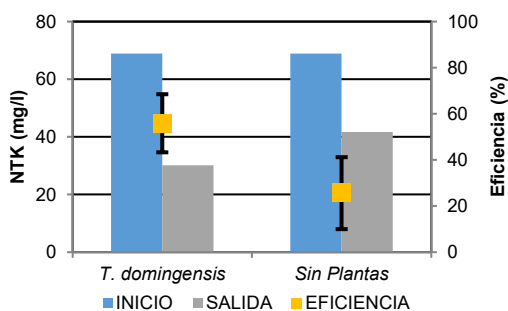
este valor fue menor, de  $0,4 \pm 0,2$  mg/l. Si bien el valor hallado en los microcosmos con plantas es inferior al indicado por la literatura para que se desarrollen los procesos de nitrificación, Vymazal y Kröpfelová (2008) señalan que el O.D. medido en el efluente no es un buen indicador de las condiciones aeróbicas/anaeróbicas en wetlands subsuperficiales, incluso en un único sistema, pueden coexistir zonas aeróbicas y anaeróbicas. De esto puede deducirse que, en la red radicular que se desarrolla en los sistemas con plantas, existen microzonas aeróbicas que favorecen la oxigenación del medio, permitiendo que se lleve a cabo el proceso de nitrificación. En general, la totora tiene raíces vigorosas y una red radicular extensa contribuyendo al desarrollo de una zona de nitrificación (Huang et al., 2000). Esto puede inferirse a partir de las eficiencias de remoción de amonio obtenidas en los microcosmos con *T. domingensis*: con un valor promedio de 76 %, resultaron significativamente superiores a las obtenidas en los tratamientos sin plantas (44 %) (Figura 7). Un mecanismo secundario de eliminación de nitrógeno en WCs es la captación del mismo por parte de las plantas (Vymazal, 2007).



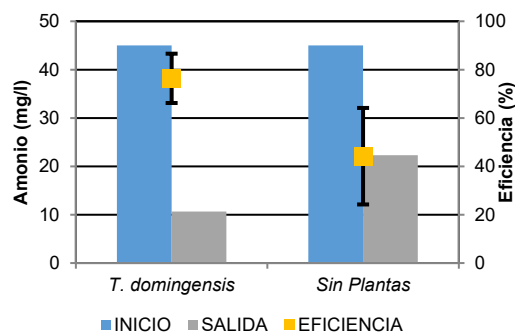
**Figura 4.** DBO: concentraciones iniciales, concentraciones finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.



**Figura 5.** DQO: concentraciones iniciales, concentraciones finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.

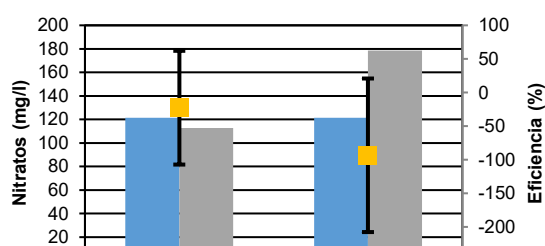


**Figura 6.** NTK: concentraciones iniciales, finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento

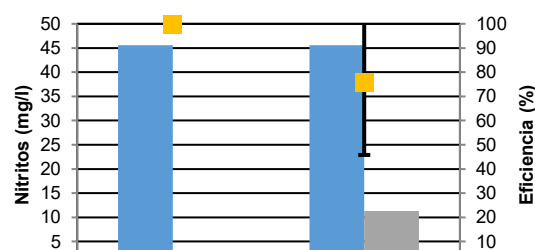


**Figura 7.** Amonio: concentraciones iniciales, finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.

En la Figura 8 pueden observarse las eficiencias de remoción de nitratos, obtenidas para los tratamientos en estudio. Se hallaron diferencias significativas entre los mismos ( $p < 0,05$ ), resultando más eficiente el tratamiento con macrófitas. En el caso de los microcosmos que sólo contenían sustratos, la eficiencia resultó negativa, hallándose más nitrato a la salida que al ingreso. Como hipótesis se puede decir que esta acumulación de nitrato se da al producirse una nitrificación del amonio y nitrito presentes y una posterior desnitrificación incompleta. El porcentaje de eliminación de nitritos fue significativamente superior en los tratamientos con macrófitas ( $p < 0,05$ ), tal como puede observarse en la Figura 10. En general, este contaminante fue eliminado casi en su totalidad en los microcosmos plantados con *T. domingensis*. En los sistemas sin plantas se obtuvieron resultados variables, donde en algunas réplicas la remoción fue casi del 100 % y en otras, este porcentaje fue bajo.

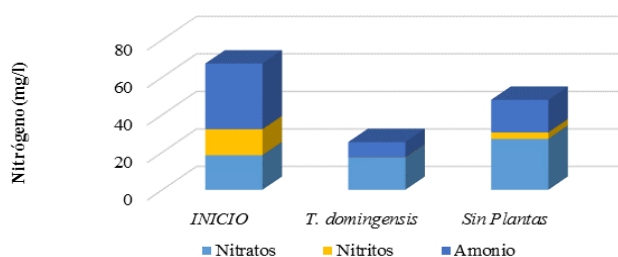


**Figura 8.** Nitratos: concentraciones iniciales, concentraciones finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.



**Figura 9.** Nitritos: concentraciones iniciales, concentraciones finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.

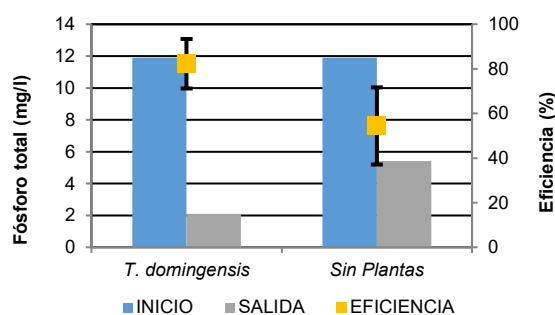
En la Figura 10, se observa la concentración inicial y final de cada una de las especies nitrogenadas en análisis (amonio, nitrato y nitrito), expresadas como nitrógeno. Se verifica que la mayor parte del nitrógeno inicial se encontraba en el efluente, en forma de amonio. Si bien en ambos sistemas se eliminó una fracción de este contaminante, el mismo no pudo ser eliminado en su totalidad. También se puede observar que el contaminante que menos remoción presentó fue nitrato, incluso en el tratamiento sin plantas se detectó mayor concentración de este parámetro a la salida respecto del inicio. Por otro lado, las concentraciones finales de nitrito fueron prácticamente nulas en el tratamiento que utilizó la macrófita *T. domingensis*.



**Figura 10.** Concentración de especies nitrogenadas al inicio y a la salida de cada tratamiento

Las concentraciones de PT en el efluente también disminuyeron a lo largo del experimento (Figura 11), presentando diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0,05$ ). Las eficiencias promedio fueron del orden del 82 % en los tratamientos de *T. domingensis* mientras que en los blancos esta eficiencia no superó el 54 %. De acuerdo a Vymazal (2007),

existen varios mecanismos a través de los cuales el fósforo puede ser retenido en estos sistemas: la absorción en las raíces de las macrófitas, la precipitación, la adsorción sobre el sustrato y la captación por parte de la flora microbiana presente en el medio. Dado que los microcosmos plantados con *T. domingensis* presentaron una mejor performance que los tratamientos sin plantas, puede inferirse que la absorción por parte de las plantas es uno de los mecanismos importantes para la remoción de este contaminante. Debido a la red de raíces y al gran desarrollo de biomasa que presentaron los ejemplares de *T. domingensis*, sería factible una acumulación de fósforo en tejidos vegetales (Di Luca et al., 2015). Autores como Akratos y Tsihrantzis (2007), Greenway y Woolley (2001) y Drizo et al. (2000) también han reportado eficiencias de remoción para fósforo superiores al 80% en sistemas con plantas.



**Figura 11.** Fósforo total: concentraciones iniciales, finales y eficiencias de remoción en cada tratamiento.

En la Tabla 1 se puede observar una comparación entre los parámetros microbiológicos del agua residual antes y después de los tratamientos evaluados (se informa promedio).

**Tabla 1.** Resultados de los contaminantes microbiológicos.

Parámetro	Entrada	Salida	
		<i>T. domingensis</i>	Sin Plantas
Bacterias Aerobias Mesófilas (UFC/ml)	$8,3 \times 10^3$	$1,17 \times 10^4$	$3,33 \times 10^3$
Coliformes totales (NMP/100 ml)	$2,5 \times 10^4$	$3,14 \times 10^3$	$1,34 \times 10^4$
Coliformes fecales (NMP/100 ml)	$1,6 \times 10^4$	$2,9 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$
<i>E. coli</i> (en 100 ml)	Presencia	Ausencia	Ausencia
<i>Pseudomona aeruginosa</i> (en 100 ml)	Presencia	Ausencia	Ausencia

Las bacterias aerobias mesófilas aumentaron en un orden de magnitud en los tratamientos con plantas, mientras que en aquellos que sólo contenían sustrato, hubo una disminución (aunque no significativa) en el recuento de estos microorganismos. Este aumento en los tratamientos con plantas podría deberse a que, como se mencionó anteriormente, en la zona de raíces se generan zonas aeróbicas que favorecen el desarrollo y crecimiento de estos microorganismos. En los tratamientos sin plantas, en cambio, las bacterias aerobias mesófilas permanecen más o menos constantes.

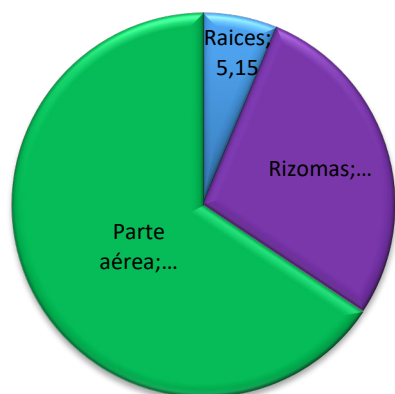
Las bacterias coliformes totales disminuyeron en los reactores con *T. domingensis* y aumentaron en un orden de magnitud en los tratamientos sin plantas, mientras que en el caso de las bacterias coliformes fecales se observó una pequeña disminución en ambos tratamientos evaluados. Se detectó presencia de las bacterias *E. coli* y *P. aeruginosa* en el efluente inicial, no hallándose estas bacterias a la salida de ninguno de los tratamientos en estudio, siendo este resultado muy importante teniendo en cuenta la contaminación y riesgo que implican la presencia de ambas especies.

Comparando los resultados a la salida del tratamiento con los valores establecidos para volcamiento por la legislación de la Provincia de Santa Fe, se puede observar que, para todos los parámetros estudiados, excepto SST, los sistemas con macrófitas cumplen con la normativa. En cambio, en los sistemas sin plantas, los valores de DQO y fósforo total no permitirían su volcamiento.

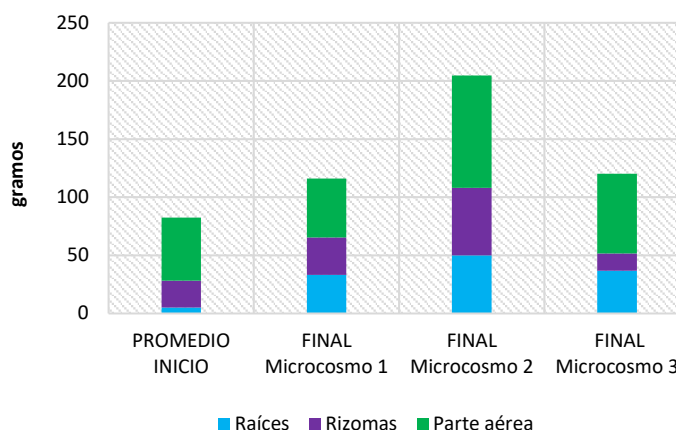
### 3.3. Análisis fisicoquímicos de las especies vegetales

Utilizando ejemplares aleatorios de la macrófita en estudio, se determinó la biomasa inicial correspondiente a cada microcosmo, previo al inicio del experimento. Cada macrófita fue separada en sus partes principales: raíces, rizomas y parte aérea (u hojas) y los resultados iniciales se expresan en gramos y pueden observarse en la Figura 12. Más de la mitad de la biomasa inicial, estaba compuesta por la parte aérea de los vegetales, incluso teniendo en cuenta que las mismas fueron podadas al inicio del experimento.

Una vez concluida la etapa experimental se procedió al desmantelamiento de los recipientes y se determinó la biomasa final en cada uno de ellos. En la Figura 13 se observa la distribución de la biomasa en cada microcosmo, y una comparación de las mismas respecto a los valores iniciales. En los tres microcosmos evaluados se puede destacar el aumento de la biomasa principalmente en raíces y parte aérea.



**Figura 12.** Biomasa inicial y composición de la misma en cada microcosmo.



**Figura 13.** Comparación entre la biomasa inicial y la final en cada microcosmo.

En la Tabla 2 se exponen los resultados de los parámetros analizados en los vegetales, tanto al inicio como al final del experimento y presentados para cada uno de los componentes. Tal como puede observarse, tanto al inicio como al final, la mayor parte del Carbono y el Fósforo se almacena en parte aérea y rizomas, mientras que el NTK se aloja preferentemente en la



parte aérea. Esto concuerda con resultados de otros estudios de *T. domingensis* realizados en humedales naturales y construidos (Hadad et al., 2006; Hadad y Maine, 2007). La mayor acumulación de fósforo y nitrógeno se dio en las partes aéreas en comparación con la registrada en las partes subterráneas, debido a que los macronutrientes son tomados rápidamente por las raíces y luego trasladados hacia las partes aéreas.

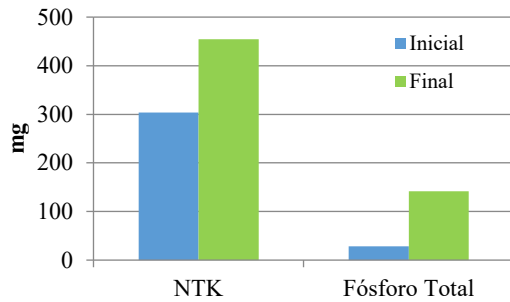
Teniendo en cuenta la biomasa (inicial y final) y los porcentajes de humedad y residuo seco de cada compartimento vegetal, se procedió a determinar en qué proporción se acumuló cada contaminante en las macrófitas. Para esto se calcularon las cantidades de nitrógeno, fósforo y carbono acumulados en las plantas, multiplicando las concentraciones determinadas analíticamente por las biomásas al inicio y al final del experimento. De esta manera se podría verificar el papel de las macrófitas en la retención de contaminantes, comprobando si efectivamente son capaces de tomar y almacenar carbono, nitrógeno y fósforo. Para ello se evaluó la concentración de cada uno de estos contaminantes en cada microcosmo, tomando un valor promedio de los tres microcosmos.

**Tabla 2.** Resultados (promedio) de los análisis realizados sobre los vegetales al inicio y al final del experimento.

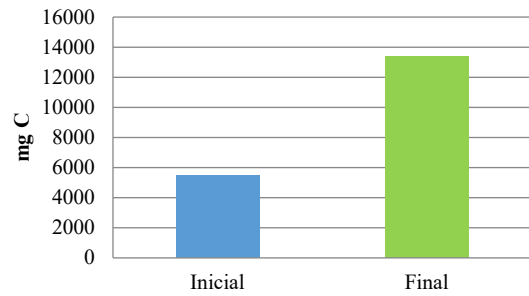
Parámetro	PARTE AÉREA		RAÍCES		RIZOMAS	
	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
Humedad (g/100 g)	85,80	78,03	87,80	86,07	88,30	78,40
Residuo Seco (g/100 g)	14,20	21,97	12,20	13,93	11,70	21,60
Materia Orgánica (g/100 g BS)	86,20	90,02	45,90	58,89	84,60	92,18
Carbono (g C/100 g BS)	47,90	50,01	25,5	32,72	47,00	51,21
NTK (g N/100g BS)	3,10	1,80	0,85	1,28	1,27	1,39
Fósforo (g P/100 g BS)	0,243	0,570	0,106	0,447	0,250	0,720

BS: Base seca

En la Figura 14 se muestra una comparación entre el NTK al inicio y al final del experimento observando que las plantas fueron capaces de tomar y almacenar más del 50 % del nitrógeno que contenían inicialmente, lo cual corroboraría lo planteado precedentemente sobre el rol de las macrófitas en la remoción de este contaminante. De acuerdo a la Tabla 2, la mayor parte de este nitrógeno se acumuló en la parte aérea, concordando con los resultados reportados por Di Luca et al. (2019). La literatura es unánime respecto a que la absorción de nutrientes es el principal proceso para el desarrollo y crecimiento de las plantas. Éstas poseen mecanismos a través de los cuales los nutrientes son trasladados y acumulados (Marschner, 2012). En el caso particular de *T. domingensis*, esta especie presenta altas tasas de crecimiento y alta capacidad de absorción de nutrientes (Davis y van der Valk, 1983; Woo y Zedler, 2002) lo cual concuerda con los resultados de esta experiencia. También se correlacionan con las altas tasas de remoción de NTK obtenidas.



**Figura 14.** NTK y PT en vegetales: Inicio y Fin del experimento ( $n=3$  microcosmos).



**Figura 15.** CT en vegetales: Inicio y Fin del experimento ( $n=3$  microcosmos).

Las concentraciones de PT al inicio y al final del experimento pueden observarse en la Figura 14 mientras que las de Carbono se muestran en la Figura 15. Ambos elementos se acumularon en los tejidos vegetales: en el caso del fósforo las plantas tomaron un promedio de 113 mg del mismo a lo largo del experimento. Las macrófitas emergentes tienen un gran potencial para tomar y almacenar fósforo. Se asume que las raíces toman el fósforo disponible y lo traslocan hacia sus partes aéreas, con el objeto de lograr un crecimiento activo de la vegetación (Reddy et al., 1996). Respecto de la acumulación de Carbono, lo cual se dio principalmente en las raíces y hojas, se correlaciona de manera positiva con el aumento de biomasa que experimentaron las macrófitas.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los WFSSH son sistemas eficientes para el tratamiento terciario de efluentes de industrias lácteas. Con la aplicación de este sistema, utilizando *T. domingensis* como macrófita y canto rodado como sustrato, podría lograrse una mejora en la calidad del efluente, haciendo posible su vertido a un curso de agua superficial cumpliendo con la normativa vigente para algunos parámetros indicadores de contaminación.
- Los resultados obtenidos demuestran que el empleo de macrófitas tiene un efecto positivo en la remoción de todos los contaminantes a excepción de sólidos suspendidos, donde los tratamientos sin plantas presentaron un rendimiento superior.
- Se ha verificado el rol de las macrófitas en los WFSSH ya que las mismas son capaces de tomar, traslocar y almacenar fósforo y nitrógeno, por lo tanto, tienen incidencia directa sobre las eficiencias de remoción de estos nutrientes.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological engineering*, 29(2), 173-191.

APHA. (2017) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Amer. Publ. Health Assoc. New York.

Cui, L., Ouyang, Y., Lou, Q., Yang, F., Chen, Y., Zhu, W., & Luo, S. (2010). Removal of nutrients from

wastewater with *Canna indica* L. under different vertical-flow constructed wetland conditions. *Ecological Engineering*, 36(8), 1083-1088.

Davis, C. B. & van der Valk, A. G. (1983). Uptake and release of nutrients by living and decomposing *Typha glauca* Godr. Tissues at Eagle Lake, Iowa. *Aquatic Botany*, 16(1), 75-89.

Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R. y Bonetto, C.A. (2015). Influence of *Typha domingensis* in the removal on high P concentrations from water. *Chemosphere*, 138, 405–411.

Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., & Smith, K. A. (2000). Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal subsurface flow using shale as a substrate. *Water Research* 34(9), 2483-2490.

Du, X., Shi, C., & Ma, F. (2016). Influence of intermittent aeration and organic loading rate on lab-scale constructed wetland systems treating synthetic wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9651-9659.

Greenaway, M., & Woolley, A. (2001). Changes in plant biomass and nutrient removal over 3 years in a constructed wetland in Cairns, Australia. *Water Science and Technology* 44(11-12), 303-310. Huang, J., Reneau Jr, R. B., & Hagedorn, C. (2000). Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater. *Water Research*, 34(9), 2582-2588.

Hadad, H. & Maine, M.A. (2007). Phosphorous amount in floating and rooted macrophytes growing in wetlands from the Middle Paraná River floodplain (Argentina). *Ecological Engineering* 31, 251-258.

Hadad, H.R., Maine, M.A., Bonetto, C. (2006). Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere* 63(10), 1744-1753.

Huang, J., Reneau Jr, R. B., & Hagedorn, C. (2000). Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater. *Water Research*, 34(9), 2582-2588.

Kadlec, R. H., Wallace, S. D. (2009). *Treatment Wetlands*, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Kaseva M.E. (2004). Performance of a sub-surface flow constructed wetland in polishing pre-treated wastewater — a tropical case study. *Water Research*, 38, 681-687.

Marschner, H. (2012). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London, p. 889.

Mbuligwe S.E. (2004). Comparative effectiveness of engineered wetland systems in the treatment of anaerobically pre-treated domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 23, 269-284.

Murphy, J. & Riley, J., (1962). "A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters." *Anal. Chem. Acta*, 27: 31-36.

Reddy, K. R., Flaig, E. G. Graetz, D. A (1996). Phosphorus storage capacity of uplands, wetlands and streams of the Lake Okeechobee Watershed. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 59:3, 203-216.

Schierano, M.C., Panigatti, M. C., & Maine, M. A. (2018). Horizontal subsurface flow constructed wetlands for tertiary treatment of dairy wastewater. *International Journal of Phytoremediation*, 20(9), 895-900.

Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380, 48-65.

Vymazal, J., Kröpfelová, L. (2008). Is concentration of dissolved oxygen a good indicator of processes in filtration beds of horizontal-flow constructed wetlands? En: Vymazal, J. (Ed.), *Wastewater Treatment, Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands*. Springer Science

p Business Media B.V., pp. 311-317.

Vymazal, J., Kröpfelová, L. (2009). Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. *Science of the Total Environment*, 407, 3911-3922.

Westlake, D.F. (1974). Macrophytes. En: R.A. Vollenweider (Ed.), *A Manual on Methods for Measuring Primary Production in Aquatic Environments*, IBP Handbook N° 12, 2nd ed., International Biological Programme, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 32-42.

Woo, I., & Zedler, J. B. (2002). Can nutrients alone shift a sedge meadow towards dominance by the invasive *Typha x glauca*. *Wetlands*, 22(3), 509-521.

Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S. & Liu, H. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation. *Bioresource technology*, 175, 594-601.

**ESTUDIO FOTOCATALÍTICO COMPARATIVO UTILIZANDO  $TiO_2$  PARA LA REMEDIACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS**

**Morgade Cecilia I. N.<sup>1</sup> Ulacco Sandra. B.<sup>2</sup>**

1: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. alem 1253  
cmorgade@frbb.utn.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

2: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. alem 1253  
sandraulacco@frbb.utn.edu.ar

**Resumen.** *En diversas partes del mundo, entre ellas el sudoeste de la provincia de Buenos Aires, han sido reportadas aguas subterráneas y superficiales contaminadas con alto contenido de arsénico (As). En la bibliografía es posible hallar información de experiencias de remediación tanto por procesos de adsorción como de oxidación-reducción pero aún sin la efectividad deseada. El sistema  $TiO_2/UV$  (titania/radiación ultravioleta) permite combinar tanto la actividad fotocatalítica como la adsorptiva. De las publicaciones académicas se desprende que la cinética oxido-reducción/ adsorción no es aún bien comprendida siendo muchos de los resultados contradictorios. A la fecha no han sido reportados a nuestro entender estudios realizados en  $TiO_2$ , en su estructura 100% rutilo a pesar de ser este, un polimorfo más económico y requerir menor energía para su activación que la estructura anatasa. Considerando que la especie  $As^{+3}$ , de mayor toxicidad y complejidad reductiva, puede ser removida a través de procesos oxidativos y que el  $As^{+5}$  así generado admite ser retirado del medio por adsorción sobre la misma titania, nuestro trabajo se basa en estudiar la eficiencia en la remediación química utilizando  $TiO_2$  estructura rutilo, en presencia y en ausencia de radiación ultravioleta, cuantificando de este modo, además, las contribuciones relativas de los procesos de adsorción y fotocatalisis. Por otro lado este trabajo compara la eficiencia del sistema  $TiO_2$  100% rutilo con un sistema  $TiO_2$  100% anatasa. Los resultados muestran que  $TiO_2$  rutilo presenta mayor eficiencia reductiva que  $TiO_2$  anatasa y amerita ser estudiado en profundidad.*

**Palabras clave:** Arsénico,  $TiO_2$ . Oxidación avanzada, Polimorfos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El arsénico producto de procesos geológicos, es un contaminante natural ampliamente distribuido en suelos, aguas subterráneas, y en menor medida de aguas superficiales en una amplia región de la Argentina desde la cordillera hasta la costa atlántica (Litter, 2010).

El consumo de arsénico a través del agua y los alimentos durante periodos prolongados determina serios problemas para la salud de la población. Produce desde lesiones en la piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas tanto de la piel como de órganos internos (Palacios, et. al., 2012). La solubilidad del arsénico y las especies presentes es altamente dependiente del pH del medio (Magalhães, 2002), pero es sabido que el arsénico de estado de oxidación +3 es el más peligroso para la salud del ser humano.

El dióxido de titanio es un aditivo alimentario aprobado para consumo humano desde 1960 por la Administración de Medicamentos y alimentos de los Estados Unidos con posterioridad también por Codex Alimentarius, y el Código Alimentario Argentino. Esto nos permite pensar en la posibilidad de utilizarlo en agua para consumo humano.

Las experiencias de remediación tanto por procesos de adsorción como de oxidación-reducción son numerosas, pero aún sin la efectividad deseada (Litter et al, 2010).

Sólo el sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (titania/ radiación ultravioleta) permite combinar tanto la actividad fotocatalítica como la adsortiva. La mayoría de los estudios han sido realizados sobre  $\text{TiO}_2$  con la estructura anatasa pura o sobre polimorfos mixtos comerciales con predominio de esta fase. Se sabe que la cinética óxido-reducción/ adsorción no está aún bien definida, siendo muchos de los resultados contradictorios (Guana et. al, 2012).

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzado definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, en este caso el  $\text{TiO}_2$ , el cual, al ser activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco. Los electrones excitados desde la banda de valencia son transferidos hacia la banda de conducción del semiconductor ( $e^-$ ) dejando en la primera un hueco ( $h^+$ ) oxidante. De esta manera las reacciones catalíticas son del tipo oxidación reducción. En particular para el caso del  $\text{As}^{+3}$  muchos autores proponen que la remediación se efectuaría a partir de la oxidación de éste a  $\text{As}^{+5}$  que tiene mayor afinidad sobre la titania (Pena et al, 2005).

Una de las dificultades encontradas es la separación del catalizador del agua remediada (Qu, 2008). Hasta el momento, no han sido reportados estudios realizados en  $\text{TiO}_2$ , en su estructura 100% rutilo a pesar de ser este polimorfo más económico y de solubilidad acuosa menor que la anatasa. El rutilo sería más fácil de separar del agua post remediación por precipitación o por fijación en materiales adsorbentes tales como el vidrio, polímeros naturales o sintéticos y requiere además menor energía para su activación, por lo cual lo consideramos un candidato promisorio para su estudio.

El proyecto de investigación que enmarca este trabajo se encamina a aportar al conocimiento actual acerca de la remediación de aguas con As, la influencia de los diferentes polimorfos de  $\text{TiO}_2$  puros y de sus mezclas (diferentes porcentajes anatasa-rutilo) en la actividad tanto catalítica como adsortiva, optimizar factores como concentración de catalizador, pH, tiempo de exposición a radiación y mezclado y metodologías de remoción del sistema catalítico-adsortivo así como determinar volumen de agua a tratar por gramo de catalizador.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización de los sistemas estudiados, TiO<sub>2</sub> estructura rutilo y estructura anatasa, se realizó por Difracción de rayos X (DRX) con un equipo Rigaku D-Max IIC operado con radiación de Cu K $\alpha$  y monocromador de grafito a 35 kV y 15mA y por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un equipo Marca JEOL, modelo 100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y una magnificación de 50000x. La medición de tamaños de partícula se realizó utilizando el software Digital Micrograph, versión 1.8.3.

Se realizaron tres experiencias de remediación. Dos experiencias se llevaron a cabo a pH 6 y una a pH 9 ajustando el pH con hidróxido de amonio.

Para las experiencias 1 y 2, se prepararon 5 muestras, de agua tridestilada con As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A dos de ellas se le agregó 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> 100% rutilo y a otras dos 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> 100% anatasa, la quinta muestra fue destinada al blanco.

Las muestras preparadas, una con anatasa y otra con rutilo se las expusieron durante dos horas a la luz UV (~290 nm; 300 W) con agitación. La temperatura final de las muestras expuestas a la luz UV fue de 45 °C y la remediación inferior a la esperada por lo que se agitaron nuevamente en ausencia de luz UV durante dos horas (experiencia 2) para propiciar la adsorción. A las restantes se las dejó en la oscuridad, sometidas a agitación constante durante el período estudiado.

Para la experiencia 3, también se prepararon cinco muestras, de agua tridestilada con As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ajustando el pH en 9. A dos de ellas se le agregó 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> 100% rutilo y a otras dos 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> 100% anatasa, la quinta muestra fue destinada al blanco. Una muestra preparada con anatasa y otra preparada con rutilo se expusieron a la luz UV con agitación durante dos horas y a dos horas de agitación en la oscuridad. El sobrenadante de las muestras centrifugadas se analizó con un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), Shimadzu Simultáneo 9000 según Norma EPA 200.7

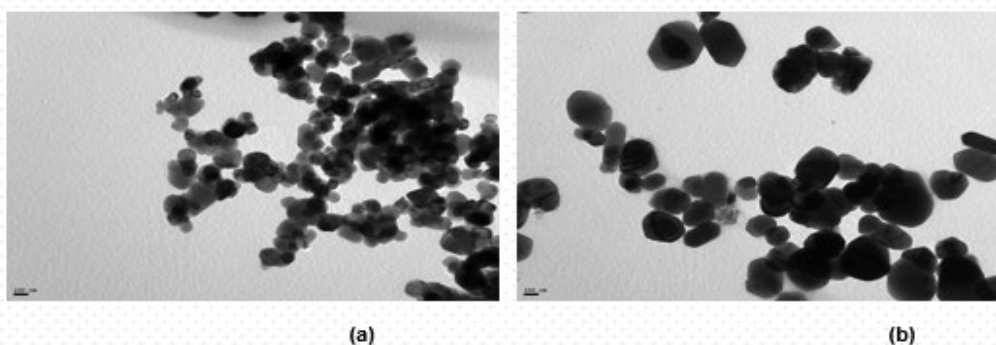
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es sabido que la eficiencia en las reacciones catalíticas es altamente dependiente de la superficie específica del catalizador utilizado. Por lo expuesto, para comparar la actividad de ambos polimorfos es importante conocer el tamaño de partícula de cada uno en las experiencias realizadas. Los resultados del tamaño promedio tanto de anatasa como de rutilo de nuestro trabajo y la distribución de los mismos se muestran en la Tabla 1. La Figura 1 es una micrografía de ambos sistemas que permite apreciar claramente que el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> rutilo (~230 nm) de nuestro trabajo es aproximadamente el doble que el correspondiente a las partículas de TiO<sub>2</sub> anatasa (~115nm).

En general, a mayor superficie catalítica mayor eficiencia (Weixin H y Wei-X, 2019), por lo tanto, es esperable que siendo la titania estructura anatasa de nuestro estudio de menor tamaño la eficiencia catalítica de este polimorfo fuese mayor.

En la Tabla 2, se muestran los resultados de remediación para ambos polimorfos por fotocatalisis (con luz UV) y por adsorción (sin luz) a pH6. En la experiencia 1 se evidencia que

la adsorción del  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$  en los sistemas  $TiO_2$  Anatasa/Rutilo es levemente diferente mientras que la fotocatalisis tiene mayor eficiencia remediadora para el polimorfo anatasa. En la experiencia 2, en la que solamente se agitan nuevamente todas las muestras remediadas durante dos horas para favorecer el contacto  $As/TiO_2$  los resultados muestran que la eficiencia remediadora del Ti estructura rutilo es superior. La hipótesis es que para la experiencia con luz la eficiencia no fue la deseada por la temperatura alcanzada frente a la radiación que interfiere en la cinética de adsorción de la especie remediada sobre la titania. Exponer el catalizador nuevamente al medio a temperatura ambiente, luego de irradiar con UV determinó un incremento en la remediación alrededor del 18% para el polimorfo rutilo. Esto pone de manifiesto la importancia del fenómeno adsorptivo a la par de la fotocatalisis. Si se consideran el fenómeno fotocatalítico y adsorptivo combinados, el arsénico muestra mayor afinidad por el rutilo que por la anatasa tanto a pH 6 como a pH 9. En las disoluciones preparadas a pH 9 la solubilidad del arsénico fue mayor que a pH 6 por lo que la concentración de la solución blanco fue de 8.55 ppm. Sin embargo, la eficiencia remediadora no fue la deseada. En concordancia con trabajos previos, (Dutta et al., 2004) el aumento en el pH disminuye drásticamente la capacidad de remediación del  $TiO_2$  tanto para la estructura 100% anatasa como para la estructura 100% rutilo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.



**Figura 1.** Micrografía SEM 50000x8: a)  $TiO_2$  fase anatasa. b)  $TiO_2$  fase rutilo.

**Tabla 1.** Distribución de Tamaños de partículas.

Muestra	Tamaño promedio en número [nm]	Tamaño Mínimo [nm]	Tamaño Máximo [nm]	Mediana [nm]	Partículas contadas
Anatasa	126.4	38.4	282.9	115.2	212
Rutilo	228.1	52.3	451.0	230.8	208



**Tabla 2.** Experiencias y porcentajes de remediación. pH 6

Condiciones	Muestra	Concentración As (mg/L)		Remediación %
		Experiencia 1	Experiencia 2	
	Blanco	0.245	0.245	
Sin luz	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	0.095	---	61.22
	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	0.090	----	63.26
Con luz UV	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	0.125	0.102	58.36
	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	0.191	0.044	82.04

**Tabla 3.** Experiencia 3 y porcentajes de remediación pH~ 9

Condiciones	Muestra	Concentración As (mg/L)	Remediación %
	Blanco	8.55	
Sin luz	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	7.05	17.54
	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	6.74	21.17
Con luz UV	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	5.62	34.26
	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	4.37	48.89

#### 4. CONCLUSIONES

- La estructura TiO<sub>2</sub> rutilo a pH 6 exhibe resultados promisorios para la remediación de As<sup>+3</sup>.
- La remediación de As<sup>+3</sup> a pH 9 es superior en el polimorfo rutilo, aunque no tiene la eficiencia deseada a la concentración de titania estudiada.
- Los cristales de rutilo tienen mayor tamaño de partícula, lo que mejora las posibilidades de recuperar el catalizador mediante métodos físicos sencillos y sugiere que a tamaños similares a la anatasa la eficiencia de este polimorfo podría ser comparativamente mayor aun a la obtenida.
- Estudios en un amplio rango amplio de pH, temperatura, concentración y tamaño de partícula ameritan realizarse.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Dutta PK, (2004). Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. J. Colloid Interface Sci. 278(2):270-5.

- Guana, X., J. Dub. (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J. of Hazardous Mat.* 215– 216 1– 16.
- Litter, M.I. (2010). La problemática del arsénico en la Argentina: el HACRE. *Rev. Soc. Argent. Endocrinol. Ginecol. Reprod. (SAEGRE)*. 17: 5-10.
- Litter M., Morgada M., Bundschuh (2010) J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption *Environmental Pollution* 158 1105–1118
- Magalhães M. C. (2002) Arsenic. An environmental problem limited by solubility *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 10, pp. 1843–1850
- Palacios, S., Moron Guglielmino, C. (2012) HACRE. Hidroarsenicismo Crónico Regional y Endémico Presentación de un caso clínico y breve reseña bibliográfica.  
Web: <http://www.archivosdermato.org.ar/Uploads/233%20HACRE.pdf>
- Pena M. E., Korfiatis G.P., Patel M., Lippincott L, Meng X. (2005) Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline Titanium dioxide *Water Research* 39 2327–2337.
- Qu, J. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review, *J. Environ. Sci.-China* 20, 1–13.
- Weixin H., Wei-X (2019). Surface and interface design for heterogeneous catalysis *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 523-536.

**ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DE UNA PLANTA DE DESALACIÓN DE AGUA CON  
TECNOLOGÍA DE HUMIDIFICACION Y DESHUMIDIFICACION EN LA PROVINCIA DE SANTA  
CRUZ**

**Brunini, Adrián.<sup>1,2</sup>, García, Maria del Carmen.<sup>1</sup>, Rodriguez, Roberto G.<sup>1</sup>**

1: Instituto de Tecnología Aplicada  
Unidad Académica Caleta Olivia  
Universidad Nacional de la Patagonia Austral  
Ruta 3 Acceso Norte (9011)  
e-mail: abrunini@yahoo.com.ar

2: CONICET  
Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA  
e-mail: abrunini@yahoo.com.ar

**Resumen.** *Se construyó un prototipo de una planta de desalación de agua por el sistema de humidificación y deshumidificación. Se comprobó el funcionamiento de la torre de humidificación. Se realizaron tres corridas de prueba, calentando agua a 80 °C y rociándola sobre la torre rellena de anillos Pall. Los resultados arrojados son alentadores, en el sentido de que se logró una buena tasa de producción de vapor, cercana al 5%. El intercambiador de calor de coraza de acero y tubos de cobre instalado, es capaz de condensar por completo el vapor que genera la torre y producir agua dulce.*

**Palabras clave:** Desalinización de agua.

## 1. INTRODUCCIÓN

La vida cotidiana y la mayor parte de las actividades relacionadas a la producción industrial, agrícola y ganadera dependen en gran medida del agua. La misma es, sin lugar a dudas, uno de los factores clave para dar impulso al desarrollo sustentable de cualquier región del planeta.

Entre un 2 y un 3% del agua que existe en la Tierra es agua dulce, aunque el ser humano tiene sólo acceso a menos de 0.4% de ella. Esta pequeña fracción es un valor promedio, de modo que existen regiones donde el acceso al agua potable está seriamente limitado. La industrialización acelerada, la deforestación, la utilización indiscriminada de agroquímicos, la minería a cielo abierto sin rigurosos controles estatales, etc. han contribuido a que muchas fuentes de agua potable se encuentren contaminadas, y su remediación resulta, sino imposible, muy costosa.

La Patagonia no está exenta de estos problemas. En las ciudades que pueblan el Golfo San Jorge, en las provincias de Santa Cruz y Chubut, el aprovisionamiento de agua potable se realiza mediante un acueducto que se nutre en el lago Musters, ubicado en el centro de la meseta chubutense. Las proyecciones en el consumo de agua potable indican que, en un futuro no muy lejano, el lago Musters ya no podrá abastecer la creciente demanda de las ciudades costeras del golfo.

Un recurso virtualmente inagotable en la costa patagónica es el agua de mar. Pero no es apta para el consumo humano, pues tiene una concentración de sal 50 veces más alta que la recomendada por la Organización Mundial de la Salud. Por lo tanto, para poderla consumir es necesario someterla a algún proceso de desalinización.

La Asociación Internacional de Desalinización menciona en su informe de junio 2015 que existen alrededor del mundo plantas de desalinización que producen agua dulce para abastecer a unos 300 millones de personas. En países como Kuwait, por ejemplo, el abastecimiento de agua potable a su población proviene 100% de plantas de desalinización de agua de mar.

Con el correr de los años se han ido introduciendo diversos procesos para la obtención de agua potable a partir de agua de mar, para llegar hoy día a tener una multiplicidad de opciones tecnológicas a la hora de pensar en el desarrollo de una planta destinada a este propósito. Cada una de estas opciones presenta ventajas y desventajas comparativas, en relación al volumen de agua dulce producida, el consumo de energía requerido para producirlo, su impacto ambiental, el costo de mantenimiento, etc. La energía que cada uno de estos procesos requiere puede ser eléctrica, térmica o "limpia". La forma usual de cuantificar la eficiencia de una planta de desalinización térmica es a través de la relación entre la cantidad de combustible consumido para producir una dada cantidad de agua dulce. Se denomina GOR (El-Dessouky y Ettouney, 2002) (por su sigla en inglés: **G**ained **O**utput **R**atio). Es una medida de cuanta energía térmica se consume en un proceso de desalinización. Dependiendo de la tecnología aplicada y la implementación particular de ella, los valores típicos oscilan entre 1 a 10 kg/kg. Sin embargo, en lugares donde la energía es barata, se suele aceptar una planta con menor GOR. La inversa es aplicable también en regiones donde la energía es cara o poco accesible. Una alternativa más conceptual para definir la eficiencia del proceso es la Tasa de Eficiencia (ER por **E**fficiency **R**atio o **E**conomy **R**atio). Fue definida en Gran Bretaña como la

cantidad de libras de agua dulce producida por cada 1000 BTU de calor consumido. En unidades internacionales es equivalente a cuántos kg de agua dulce se producen por cada 2326 kJ de calor consumido.

En la siguiente sección realizaremos una breve descripción de algunos de los procesos más utilizados para la desalinización de agua de mar. Nos detendremos luego en la tecnología de Humidificación / Deshumidificación que es la tecnología que se está implementando en el Instituto de Tecnología Aplicada correspondiente a la Unidad Académica Caleta Olivia de la Universidad Nacional de la Patagonia Austral, con fondos provenientes en su totalidad de la Universidad. Haremos luego un análisis de los datos obtenidos en las primeras pruebas del equipo montado, y finalmente describiremos brevemente las perspectivas que se abren hacia el futuro en este proyecto.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Tecnologías de desalinización**

Los sistemas desarrollados hasta la actualidad para la desalinización de agua salobre o de mar se pueden clasificar en dos tipos básicos: los que se basan en un proceso térmico, ya sea utilizando combustibles fósiles o energía solar para calentar el agua salada, y aquellos que utilizan membranas y alta presión para realizar un proceso de “filtrado” de las sales disueltas (El-Dessouky y Ettouney, 2002).

### **2.2 Filtración por membranas**

Se utilizan membranas o bien para la separación de fases líquido / vapor o de las moléculas e iones. En el primer caso, se produce la evaporación del agua salada en las membranas debido a la diferencia de presión de vapor a cada lado de las mismas. En el segundo caso, el proceso de desalinización se produce por difusión. El proceso de desalinización más utilizado actualmente corresponde a este proceso y es el de Ósmosis Inversa. Unas membranas de un polímero especial actúan como un filtro, permitiendo el paso de las moléculas de agua y dejando atrás a las de salmuera, que son mucho más voluminosas. Este sistema trabaja a muy alta presión, la cual es generada por bombas eléctricas de alta potencia. Si bien dentro de una planta de Ósmosis Inversa sólo se consume energía eléctrica, se debe tener en cuenta que esta no es una energía de origen primario y por cada KW consumido en la planta, se necesitaron dos más en la central térmica para producirlo. La Ósmosis Inversa es una tecnología probada muy confiable, pero es de alto costo inicial y su mantenimiento, aunque se va simplificando con el correr del tiempo, es delicado. En la actualidad hay una planta de este tipo funcionando en la ciudad de Puerto Deseado que produce unos 3000 m<sup>3</sup> de agua dulce por día. Hay también una planta construida en un 80% en la localidad de Caleta Olivia. Su construcción está detenida desde hace tiempo. De finalizarse, la misma suministraría unos 12.000 metros cúbicos por día de agua potable, o 150 litros por día por persona para una población proyectada de 80.000 habitantes.

### **2.3 Procesos térmicos**

En los procesos de destilación, el agua de mar se calienta hasta evaporarla. Posteriormente el vapor se condensa formando agua dulce, mientras que el agua sobrante se desecha como

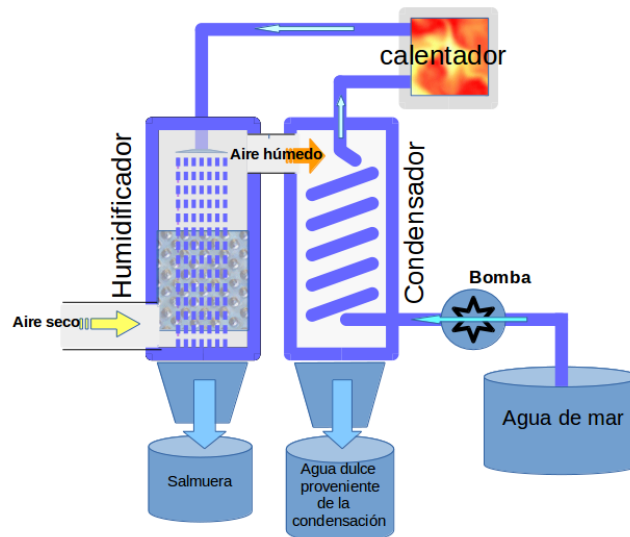
salmuera concentrada. La desalinización por destilación directa demanda un alto consumo de energía. Se estima que aproximadamente por cada metro cúbico de agua dulce producida se requieren unos 30 litros de combustible líquido (Pfeffer et al. 2007, Brunini et al. 2017, Belessiotis et al. 2016). Por este motivo, está ganando en popularidad la utilización de energía solar para este propósito. Los sistemas térmicos se pueden clasificar en:

- **Condensadores solares:** utiliza la energía solar para evaporar agua. Un techo vidriado cubre un recipiente de agua salada, cuya base se pinta de color negro, para aumentar el intercambio de calor. El agua se volatiliza por la influencia de la radiación solar. El vapor se condensa en la parte inferior del techo, que es enfriado por el aire fresco del ambiente. El agua condensada se recolecta por escurrimiento. Estas instalaciones se utilizan para aplicaciones a pequeña escala, siendo la producción diaria no mayor a 5 l por metro cuadrado.
- **Destilación por Compresión Mecánica de Vapor:** funcionan comprimiendo vapor de agua, lo que causa condensación sobre una superficie de transferencia de calor. Esto permite al calor de la condensación ser transferido al agua salada del otro lado de la superficie, resultando en la vaporización de esta. El compresor es el requerimiento de energía principal, este aumenta la presión en el lado del vapor y baja la presión del lado del agua salada, para bajar su temperatura de ebullición. Es un proceso muy robusto y confiable, pero a grandes tasas de compresión, se deben utilizar compresores axiales, que resultan extremadamente costosos.
- **Destilación Flash Multi etapa:** En este proceso el agua de mar es calentada en un tanque por medio de un serpentín o tubos en paralelo que contienen algún fluido caliente. Posteriormente se pasa a otro tanque, donde la presión reducida permite que el agua hierva. El agua vaporizada es enfriada y condensada para obtener el producto. El calor latente liberado en la condensación del vapor es utilizado para calentar la salmuera en otra etapa, y el producto destilado se colecta en cascada en cada uno de los tanques colocados en paralelo con la salmuera. La tasa de producción depende de la temperatura del agua salada y del número de etapas.
- **Destilación Multi Efecto:** consta de varias etapas de evaporación en cámaras de vacío. Estas plantas se configuran en base a tubos donde el vapor se condensa en un lado y ocasiona la evaporación de agua salada en el otro lado. El agua salina al evaporarse es distribuida sobre la superficie exterior de tubos calentados. Dentro de cada efecto, se rocía agua marina fresca sobre un grupo de tubos de intercambio térmico mientras el vapor que fluye a través de los tubos se condensa volviéndose agua pura. Fuera de los tubos, la delgada película de agua marina hierve a medida que absorbe el calor del vapor. Este tipo de instalaciones cubren grandes superficies.

#### **2.4 Tecnología de Humidificación / Deshumidificación**

La tecnología de Humidificación / Deshumidificación (HDH) fue propuesta recientemente (Muller-Holst et al, 1998), y tiene su base conceptual en el ciclo natural del agua. Una planta básica de desalinización por esta tecnología consta de tres partes esenciales: un calentador de agua, una torre de humidificación de aire, un equipo de condensación del aire húmedo. Sobre una torre de humidificación se rocía agua salada a una temperatura de 80 °C – 95 °C.

Parte del agua se evapora a medida que fluye hacia abajo y se va enfriando. Al mismo tiempo, cierta cantidad de aire seco fluye en contra corriente, ya sea por convección natural o forzado, ganando humedad relativa a medida que se pone en contacto con el agua. La cantidad de humedad que es capaz de absorber aumenta notablemente con la temperatura. En el condensador fluye agua salada fría, intercambiando calor con el aire húmedo y caliente que sale del humidificador. La humedad contenida en el aire se condensa a medida que este se enfría en el condensador y se escurre hacia el fondo, donde es recolectada como agua dulce.



**Figura 1.** Diagrama conceptual de una planta de desalinización con tecnología HDH.

En la Figura 1 se muestra la configuración más simple, que se denomina abierta en aire y en agua. Existen otras geometrías. Si el agua de escurrimiento de la torre de humidificación se ingresa como refrigerante en el condensador, y luego, a la salida del condensador se utiliza para inyectar en el calentador, este esquema pasa a ser cerrado en agua. Tiene la ventaja de recuperar gran parte del calor utilizado para calentar el agua, pero se debe purgar parte del agua de salida de la torre de enfriamiento y reponerla con agua salada fresca para mantener la salinidad en un nivel constante. Si bien la temperatura de entrada del agua en el condensador será más alta que si ingresa directamente agua marina fría, esto no afectaría mucho la cantidad de agua dulce producida, pues la cantidad de vapor que se logra condensar está casi todo contenido en los primeros grados de enfriamiento del aire.

Si a su vez, el aire seco que sale del condensador se vuelve a inyectar a la torre, el esquema pasa a ser cerrado en aire. No está claro si este esquema ofrece alguna ventaja adicional (Kabbel et al., 2013).

Esta tecnología posee varios aspectos interesantes. Los más importantes son:

- Las plantas de este tipo son de muy bajo o nulo mantenimiento ya que no poseen partes móviles.
- El agua de entrada no necesita complejos pre-tratamientos o filtrados. Basta un filtrado grueso a base de arena.
- Su vida útil es prolongada.

- Si bien el rendimiento de estas plantas no es muy elevado, el costo energético puede disminuirse utilizando energías limpias para ayudar en el calentamiento del agua de mar (si es que el proceso de calentamiento no se puede realizar 100% en base a ellas).

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En las instalaciones de la Planta Experimental de Hidrógeno de la localidad de Pico Truncado, Provincia de Santa Cruz, hemos construido una planta piloto para desalinización de agua, basada en la tecnología de Humidificación / Deshumidificación, cuyo diseño está basado en el propuesto en (Kabbel et al. 2013, Hermosillo et al. 2012). Dicha planta se encuentra en estado operativo en un 100%.

Para el calentamiento del agua se utiliza gas natural. Inversamente a los equipos que se presentan en la literatura, se encaró la construcción de la instalación realizando un diseño previo, enfocado en maximizar el rendimiento. En esta primera etapa se comprobó el funcionamiento de la torre de humidificación. Se realizaron tres corridas de prueba, calentando agua a 80 °C y rociándola sobre la torre mostrada en la imagen (ver Figura 2) construida en chapa de acero galvanizado y rellena con 30 cm de anillos Pall de acero inoxidable de  $\frac{3}{4}$  de pulgadas de diámetro. Las mediciones se realizaron con instrumental homologado por el Instituto de Tecnología Industrial.

### 4. RESULTADOS

Los resultados hallados son alentadores, en el sentido de que se logró una buena tasa de producción de vapor cercana al 5%, como se muestra en la Tabla 1, aunque son aun demasiado pocos como para aventurar conclusiones más definitivas sobre su funcionamiento.



**Figura 2.** Torre de humidificación y condensador del equipo montado en la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado.

**Tabla 1.** Corridas de prueba de la torre de humidificación

CORRIDA		1 *	2 *	3 **
Temperatura de entrada del agua	[°C]	72	80	80



Temperatura de salida del agua	[°C]	65	56	60
Temperatura de entrada del aire seco	[°C]	7.28	9.45	8.30
Temperatura de salida del aire húmedo	[°C]	60	60	65
Humedad relativa del aire seco de entrada	[%]	30	44	36
Humedad relativa del aire húmedo de salida	[%]	92	90	79
Humedad específica del aire seco de entrada	[ $k_w/k_a$ ]	0.00185	0.00215	0.00238
Humedad específica del aire húmedo de salida	[ $k_w/k_a$ ]	0.134	0.134	0.114
Relación de agua evaporada	[%]	1.52	5.09	4.25
Velocidad del aire húmedo	[m/s]	4	3-3.3	6-7

\* Corrida realizada a tiro natural del aire      \*\* Corrida realizada a tiro forzado del aire

El condensador utilizado es uno estándar de coraza de acero y tubos de cobre, con una superficie de intercambio de 2.5 m<sup>2</sup>. Las primeras pruebas del equipo completo muestran que se puede condensar por completo el vapor generado en la torre, con una producción estimada de agua dulce de 30-50 l/h.

#### 4. CONCLUSIONES

- El equipo montado, pese a las críticas limitaciones presupuestarias, nos permitió ganar experiencia en una tecnología novedosa en la Argentina. Se montó de forma flexible, en el sentido que se podrá cambiar la configuración muy fácilmente, y determinar cual es la geometría (abierta, cerrada en agua, en aire o en ambas) que posea el mejor rendimiento. Se cuenta con un modelo matemático implementado en un simulador numérico, que posibilitará el escalado a mayores dimensiones. Se está planificando una planta para ser utilizada en la recuperación de agua de co-producción petrolera.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Belessiotis, V.; Kalogirou, S.; Delyannis, E. (2016). Thermal Solar Desalination: Methods and Systems. Elsevier.
- Brunini, A.; Rodriguez, R.; Pandolfi, D.; Goupillat, C. (2017). Construcción de una planta piloto de desalinización de agua de mar mediante un proceso de humidificación deshumidificación; Bahía Blanca; Congreso; PROIMCA-PRODECA.
- El-Dessouky, H. T.; Ettouney, H. M. (2002). Fundamentals of salt water desalination. Elsevier.
- Hermosillo, J. J; Arancibia, C. A., Estrada, C. A., (2012). Water desalination by air humidification: Mathematical model and experimental study. Solar Energy 86. 1070-1076.
- Kabbel, A. E.; Mofreh, H.; Hamed, Z. M.; Omara, S. W. (2013). Water Desalination Using a Humidification-Dehumidification Technique—A Detailed Review. Natural Resources. 4, 286-305.
- Müller-Holst, H., Engelhardt, M., Herve, M., Schölkopf, W. (1998). Solarthermal seawater desalination systems for decentralised use. Renewable Energy 14, 311–318.

Pfeffer, M.; Wukovits, W.; Beckmann, G. & Friedl, A. (2007). Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol production by process integration. Applied Thermal Engineering. Vol.27, No. , pp. 2657-2664, ISSN 1359-4311. 2007.

**DISEÑO DE UN BIORREACTOR ANAERÓBICO PARA EL TRATAMIENTO DE EXCRETAS DE BOVINOS Y GENERACIÓN DE BIOGAS EN UNA COMUNIDAD AGROPECUARIA**

**Molina, Carlos. A<sup>1</sup>; Quaia, Eugenio A.<sup>2</sup>; Graieb, Oscar. J<sup>3</sup>**

1: Magister Grupo en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
carlosandresjcm@gmail.com

2: Docente Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
eaquaia@gmail.com

3: Director Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
vvdgraieb@yahoo.com.ar

**Resumen.** *El presente trabajo resume la tesis de maestría de Ingeniería Ambiental de Carlos Andrés Molina y que fue realizada en beneficio a un grupo de personas organizadas de manera auto-sustentada en base al trabajo de la tierra y los derivados que ella les brinda y donde una de las principales preocupaciones que surge en el día a día es el consumo de leña, utilizada para la cocina y otros quehaceres. Una manera de conferirle una solución al problema en lo relativo al consumo de leña y la degradación de los bosques nativos, además de repercutir positivamente sobre la gestión en tambo y vertidos de efluentes, es el diseño y construcción de un equipo biodigestor para procesamiento de las deyecciones de las vacas del tambo que, con una generación estimada de 15,31 m<sup>3</sup>/día, les permitiría operar el proceso de cocina (80 personas en promedio) durante desayuno, almuerzo, merienda y cena prescindiendo de un consumo de los 1,5 m<sup>3</sup>/día de leña. En este trabajo se determinan los parámetros de diseño según características energéticas a cubrir., se realiza la selección de material para construcción, se diseña el biorreactor, su sistema de agitación, sistema de calefacción y el sistema de acumulación de biogás. En la actualidad, este biorreactor se encuentra en funcionamiento cumpliendo con todos los objetivos planteados.*

**Palabras clave:** Biogas, Biorreactores, Efluentes, Contaminación, Energía renovable.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Fundamentación

El presente trabajo se realiza en beneficio a un grupo de personas organizadas de manera auto-sustentada en base al trabajo de la tierra y los derivados que ella les brinda. La comunidad cuenta con unos 80 integrantes, los cuales se distribuyen el trabajo de una manera cooperativa, cada individuo tiene una función y una tarea asignada. Las actividades desarrolladas por la comunidad son las correspondientes a agricultura, apicultura, avicultura, chacinados, floricultura, ganadería (producción de carne y leche).

Una de las principales preocupaciones que surge en el día a día es el consumo de leña, utilizada para la cocina y otros quehaceres. Debido al tiempo que lleva de explotación, el monte que les sirve, ha sufrido un deterioro importante, el consumo actualmente es de 1 a 1,5 m<sup>3</sup>/día de leña solamente en el área de cocina. Si se considera un equivalente isocalórico con biogás, para este último le correspondería un consumo teórico de 13,6 m<sup>3</sup>/día. Éste recurso es factible de ser conseguido mediante la instalación de un biodigestor que procese las deyecciones del ganado en su tambo, corral de espera y sala de ordeño. Durante el normal funcionamiento, estos residuos son lavados de manera periódica siendo arrastrados mediante canales hasta su vertido final. Bajo éste panorama se plantean dos puntos de interés, por un lado, la reconocida contribución al efecto invernadero de las excretas del bovino, y por otro, la contaminación por agregado de carga orgánica al cuerpo receptor.

### 1.2. Objetivos

De acuerdo a lo expuesto, el objetivo de este trabajo es encontrar una manera de conferirle una solución al problema del consumo de leña y la degradación de los bosques nativos, además de repercutir positivamente sobre la gestión en tambo y vertidos de efluentes, mediante el diseño y construcción de un equipo biodigestor para procesamiento de las deyecciones de las vacas del tambo que, con una generación estimada de 15,31 m<sup>3</sup>/día, les permitiría operar el proceso de cocina (80 personas en promedio) durante desayuno, almuerzo, merienda y cena prescindiendo de un consumo de los 1,5 m<sup>3</sup>/día.

Por ello, la instalación de un biodigestor con producción de biogás, implicará:

- Una disminución considerable en el consumo de leña debiendo llegar a cero de acuerdo a las condiciones de operación de equipo.
- Optimización de la gestión en sala de ordeño permitiendo la comercialización del producto lácteo a empresas de tránsito Nacional.
- Posibilidad de recuperación de los bosques nativos producto del cambio tecnológico.
- Mejora significativa de las condiciones de trabajo en la cocina (en caso de suministrar el biogás a éste fin).
- Minimización de la proliferación de olores y vectores.

Resultando todo esto en beneficios ambientales, sociales y económicos para los integrantes de la Comunidad y su entorno.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Características del tambo y estimación de biomasa disponible

Se trata de un tambo destinado al ordeño de 100 vacas por día en donde se estima que cada animal produce de manera diaria aproximadamente un 8% de su peso vivo, a lo que es importante sumarle o considerar lo aportado por los lavados diarios. De acuerdo a esto y realizando una aproximación, un animal de unos 600kg promedio estaría generando unos 4 kg/día de estiércol (bosta más orina) a lo cual es importante sumar el volumen de agua de lavado (que depende del tipo de sistema que sea utilizado), razón por la cual consideraríamos un volumen a cargar de unos 1400 Lts/día (consideramos la mezcla de estiércol, orina y agua, formando toda una mezcla con densidad aproximada de la del agua).

### 2.2. Tareas realizadas para lograr el objetivo

Las tareas realizadas para lograr el objetivo fueron:

1. Cálculo del Volumen necesario de Digestor
2. Elección del material del biorreactor
3. Cálculo del equipo de agitación
4. Diseño y dimensionamiento de sistema de calefacción
5. Diseño y dimensionamiento del gasómetro

## 3. CÁLCULOS

### 3.1 Cálculo del Volumen necesario de Digestor

Porcentaje promedio de excretas diarias a considerar: 5,5% de peso vivo

Peso promedio de las Vacas en tambo: 600 kg.

Excretas diarias = peso animal vivo × porcentaje considerado

$$\text{Excretas diarias} = 600 \text{ kg} \times \frac{5.5}{100} = 33 \frac{\text{kg}}{\text{Día. Animal}}$$

El valor obtenido corresponde a estimaciones diarias de excretas, razón por lo cual considerar dicho número como unidad de medida a la hora del dimensionamiento sería incorrecto (el animal solo esta una fracción del día en proceso de ordeño). De acuerdo a lo que surge de la observación y relevamiento en corrales de espera y tambo y considerando la estancia promedio de los animales en dichos sitios, que se estima en dos horas, se adoptará de la siguiente manera el indicador para las excretas diarias:

Ordeños al día: 2 (dos) pasadas.

$$\begin{aligned} \text{Excretas en proceso de ordeño} &= \frac{\text{Excretas Diarias}}{\text{Tiempo en procesos} \times 2} \\ &= \frac{33 \text{ kg/día. animal}}{2 \text{ h/día. animal} \times 2} = 8.25 \text{ kg} \end{aligned}$$

Ya con el indicador de volumen de deyecciones diarias calculado es necesario dejar en claro que las mismas son producidas como una mezcla de bosta y orina depositadas durante el

proceso de ordeño al cual llamaremos “sustrato”. Por ello para el dimensionamiento es necesario considerar el agua contenida en el sustrato a la hora de realizar la dilución final que ingresará al proceso de digestión.

De acuerdo a lo citado por la bibliografía, el contenido de humedad del sustrato puede rondar de acuerdo a las características de alimentación y sanidad del animal entre el 80% al 90%, por ello, para el presente diseño adoptaremos un valor medio de 85% de Humedad correspondiente al sustrato.

Considerando el factor antes adoptado analizamos las fracciones totales (considerando como agua a la fracción líquida del mismo), tanto sólidos totales como agua contenida:

$$\text{Fracción de sólidos totales} = 8.25 \text{ kg/día} \times (1 - 0.85) = \mathbf{1.23 \text{ kg}}$$

$$\text{Fracción de líquidos} = 8.25 - 1.23 = \mathbf{7.01 \text{ kg}}$$

Considerando el aspecto microbiológico y su relación con la temperatura adoptaremos, aconsejados por la bibliografía, para diseño un tiempo de residencia hidráulico del sustrato de 20 días.

Para poder establecer el volumen óptimo de operación que debe tener el biodigestor es importante fijar un parámetro de dilución de sólidos totales en la mezcla del sustrato. Considerando que en la mayoría de los casos se deberá adicionar una cantidad de agua para llegar a tal porcentaje y que los valores óptimos de dilución de sólidos deberían rondar entre los 5 al 10%.

Datos para cálculo:

Tiempo de residencia hidráulico: 20 días.

Cantidad de Animales en tambo: 100 vacas.

Volumen de sólidos en base seca:  $1.23 \text{ kg/Animal. día}$

Volumen de Líquidos:  $7.01 \text{ kg/Animal. día}$

Dilución de sustrato: 10% sólidos.

Volumen de sólidos que ingresarán por día al reactor (S):

$$S = 1.23 \text{ kg/Animal. día} \times 100 \text{ animales} \times 20 \text{ días} = 2460 \text{ kg}$$

Considerando la cantidad de sustrato en base seca a ingresar obtenemos la cantidad de agua total (A) necesaria para llegar al valor deseado:

$$A = \frac{2460 \text{ kg}}{0.1} = 24600 \text{ kg}$$

Ahora bien, este valor es el total de agua que deberíamos incorporar en caso de que el sustrato efectivamente ingrese seco, pero como se estableció anteriormente el mismo tiene una cantidad de agua (AS) específica que para nuestro caso serían:

$$AS = 7.01 \text{ kg/Animales.día} \times 100 \text{ Animales} \times 20 \text{ días} = 14020 \text{ kg}$$

Entonces a la cantidad establecida debemos restarle el contenido de líquido intrínseco del sustrato resultando una cantidad total de agua de:

$$H_2O = 24600 \text{ kg} - 14020 \text{ kg} = 10580 \text{ kg}$$

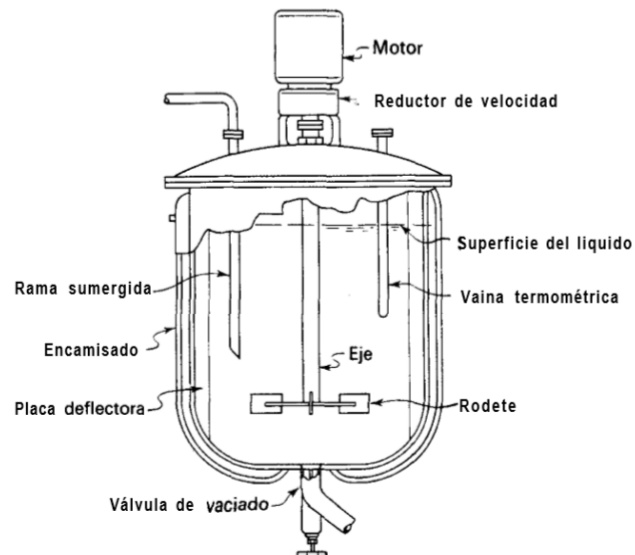
De acuerdo al análisis realizado estamos en condiciones de establecer que el volumen efectivo del digestor ( $V$ ) es asimilable al volumen total del agua necesario para lograr la dilución adoptada (10%), debido esto a que una mezcla de agua y sustrato en esa dilución tiene características de densidad muy próximas a la del agua, quedando lo siguiente luego de aplicar un factor de incremento del 20% que se adiciona al volumen de diseño para acumulación de biogás:

$$\text{Cantidad de líquido} = 24600 \text{ kg} + 4920 \text{ kg} = 29520 \text{ kg} \quad V = 29520 \text{ kg}$$

Dado que la dilución del sustrato es alta y como ya se ha mencionado anteriormente, el volumen  $V$  establecido podemos igualarlo de Kg de sustrato a  $m^3$  de sustrato por lo que:

$$V = 29520 \text{ lts} = 29,520 \text{ m}^3$$

Para estos casos se recomienda un tanque típico con agitación y calefacción



**Figura 1.** Tipo de biorreactor aconsejado para sustratos como el concierne

### 3.2. Elección del material del biorreactor

Se decidió la construcción del biorreactor con tanques plásticos, normalmente de polietileno de alta densidad (PEAD) que se emplea para construcción de tanques y recipientes de líquidos de dimensiones grandes.

Esta alternativa ha ganado difusión en el mercado gracias a sus propiedades, muy apreciadas por la industria. La fabricación de este tipo de tanques se realiza con protección para el efecto de los rayos ultravioleta (UV), ya que la mayoría suelen permanecer a cielo abierto, y por lo tanto, expuestos a las condiciones climatológicas.

Esta elección se fundamenta en los siguientes aspectos:

- ✓ Características mecánicas del material.
- ✓ Resistencia ante factores climáticos a los cuales el equipo estará expuesto.
- ✓ Bajo costo de inversión comparado con materiales tradicionales.
- ✓ Necesidades de mantenimiento muy bajas comparado con materiales tradicionales.
- ✓ Logística simplificada debido a un bajo peso en seco comparado con materiales tradicionales.

Considerando el volumen útil de 29 m<sup>3</sup> para nuestra aplicación se utilizarán como base para el desarrollo 2 (dos) cisternas roto-moldeadas de 15 m<sup>3</sup> cada una las cuales serán conectadas en serie. Sumando ambas se obtendrá un volumen efectivo de 30 m<sup>3</sup>, que cubren perfectamente las necesidades hidráulicas del proceso y que bajo estas circunstancias operarán en dos etapas:

- ✓ 1° digestor como pre-fermentador.
- ✓ 2° digestor como fermentador.

Se optó por la utilización de dos cisternas en polietileno de 15 m<sup>3</sup> cada una las cuales serán adaptadas para tal fin:



**Figura 2.** Cisterna rotomoldeada de polietileno utilizada en la construcción del biorreactor

Los biodigestores precisan de ciertas partes internas para el montaje de los sistemas de operación de proceso, es por ello que en éste punto se presentaron ciertas dificultades a la hora de diseñarlos, esto debido a que no se cuenta con material a discreción por un lado y por otro, el poder conseguir polietileno de las mismas características disponible para la fabricación de las demás partes necesarias. En éste punto tuvimos que realizar una consulta a la empresa proveedora de las cisternas, quienes fabrican en nuestra provincia tanques roto moldeados,



ofreciéndonos la posibilidad de hacer uso de tanques con fallas con el objetivo de hacernos de polietileno para la fabricación de partes.

Es importante destacar que se tuvo que diseñar las partes interiores en función del material disponible, ya que, como se comentó anteriormente no se vende de manera comercial chapas y/o perfiles del citado material.

### 3.3 Diseño y dimensionamiento de equipo agitador

Específicamente para el proyecto se adoptó un diseño tradicional para el equipo agitador el cual consta de eje, turbina del tipo de “disco con palas” y placas deflectoras. Esta elección se fundamenta en la simplicidad fabricación, simpleza en lo relativo a su instalación (considerando que el mismo deberá montarse sobre un digestor plástico) y probado rendimiento en campo, entre otras ventajas técnicas

Para determinar el consumo de potencia se realizarán consideraciones previas como que el tanque cuenta con paneles deflectores y asociado a esto el  $N_{re}$  de fluido de trabajo, por ello nos encontramos con la siguiente situación en el caso de diseño:

$$N_{re} = 493503$$

Por tratarse de un número de  $N_{re}$  superior a 10000, y el tanque contar con paneles deflectores la expresión correcta para el cálculo de potencia es la siguiente:

$$P = \frac{N_p \times \rho \times N^3 \times D_a^5}{1 \text{ kgm} / \text{Ns}^2}$$

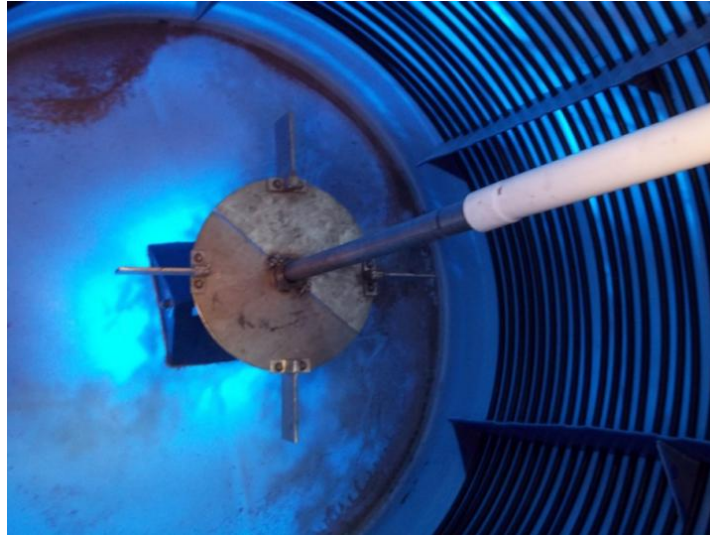
El cálculo teórico de la potencia comunicada al líquido se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} N_p &= \text{Número de potencia} \\ \rho &= \text{densidad del fluido} \\ N &= \text{velocidad de giro del agitador [1/s]} \\ g &= \text{aceleración de la gravedad} \\ P &= \frac{N_p \times \rho \times N^3 \times D_a^5}{1 \text{ kgm} / \text{Ns}^2} \\ P &= \frac{6 \times 1000 \text{ kg} / \text{m}^3 \times (0,5 \text{ 1/s})^3 \times (0,843 \text{ m})^5}{1 \text{ kgm} / \text{Ns}^2} \\ P &= 315 \text{ watts} \end{aligned}$$

La potencia de diseño debe tomar en cuenta la eficiencia del rodamiento y del reductor de velocidad. La eficiencia del rodamiento de bolas es 0,99. Una eficiencia común asociable a los reductores de velocidad en el mercado sería de un 0.83, aplicando esto a la potencia teórica encontramos la real necesaria

$$\begin{aligned} \text{POTENCIA DE DISEÑO} &= \frac{315 \text{ w}}{0,99 \times 0,83} = \frac{315}{0,8217} \\ \text{POTENCIA DE DISEÑO} &= 383 \text{ w} \\ \text{POTENCIA DE DISEÑO} &= 0,51 \text{ HP} \end{aligned}$$

En base a ello el motor a utilizar fue de 1 HP debido a una ventaja económica y de disponibilidad al momento de la compra del mismo. A continuación podremos ver imágenes de agitador construido e instalado:



**Figura 3.** Montaje del agitador en el biorreactor

### 3.4 Diseño y dimensionamiento de sistema de calefacción

Para el diseño y dimensionamiento del sistema de calefacción de los tanques, precisamente, calefacción interna de los mismos para acondicionamiento del sustrato, se optó por el uso de agua caliente, diseñando sobre la parte interna de los reactores un sistema de serpentín que permita la conducción de agua caliente a fines de mantener la mezcla de sustrato a una temperatura teórica (o de diseño) de unos 35 °c. Por razones de practicidad y economía para la fabricación del sistema de conducción se optó por el uso de manguera negra para agua con un diámetro de 1" y K= 2,5. Puesto que las presiones de uso del sistema son bajas y se tiene un tanque pulmón de agua a presión atmosférica es suficiente un k= 2,5 (Presión máxima admitida interna de 2,5 kg/cm<sup>2</sup>). Para el dimensionamiento del sistema adoptamos el siguiente criterio:

Analizar la necesidad de calefacción de la masa de sustrato día de cada digestor:

Datos:

- ✓ Masa reactor (mr): 14000 kg/día
- ✓ Cps: 1100 Kcal/Kg°C
- ✓ Temp. Final: 35 °C (temperatura teórica a la debería operar el sistema)
- ✓ Temp. Inicial: 9 °C (temperatura promedio en época más fría adoptada en base s registros de SMN).

$$Q = 14000 \text{ kg} \times 1100 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \times (35^\circ - 9^\circ)$$

$$Q = 400400000 \frac{\text{Kcal}}{\text{día}}$$

$$Q_r = 16683333,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}}$$

Analizamos la cantidad de agua necesaria que deberá tener el sistema:

Asumimos los siguientes datos:

- ✓ Temperatura final del agua (Tfa): 35°C
- ✓ Temperatura inicial del agua (Tia): 65°C (se utilizará un calefón eléctrico para calentamiento).

$$\text{como } Q_{h_2o} = m_{h_2o} \times cp_{h_2o} \times \Delta t_{h_2o}$$

La cantidad de calor de que debemos entregar al reactor  $Q_r$  por hora es igual a la cantidad de calor que debe ceder el agua de calefacción  $Q_{H_2O}$ , entonces:

$$\begin{aligned} Q_r &= Q_{h_2o} \\ Q_r &= m_{h_2o} \times cp_{h_2o} \times \Delta t_{h_2o} \\ m_{h_2o} &= \frac{Q_r}{cp_{h_2o} \times \Delta t_{h_2o}} \\ m_{h_2o} &= 13346,6 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \\ m_{h_2o} &= 556,1 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \end{aligned}$$

Considerando un caudal de recirculación por bomba de unos 2000 lt/h, tenemos:

$$2000 \frac{\text{lt}}{\text{h}} = 2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Estableciendo un factor de recirculación tenemos la siguiente situación:

$$\frac{556,1 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ circulación en sistema}}{2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \text{bomba}} = 0,27$$

Con esto podemos establecer que se tiene una renovación de líquido cada 15 min en condiciones teóricas de trabajo.

Con los datos obtenidos hasta éste punto podemos establecer la cantidad mínima de vueltas necesarias que debe tener cada digester internamente:

Circunferencia de cada vuelta:

$$L_c = \pi \times d = \pi \times 240 \text{ cm} = 753,6 \text{ cm}$$

Superficie de la manguera:

$$Sup = \frac{\pi \times d^2}{4}$$

$$Sup = \frac{\pi \times 2,54cm^2}{4}$$

$$Sup = 5,06 cm^2$$

Volumen de agua por vuelta:

$$Vol = L_c \times Sup$$

$$Vol = 785 cm \times 5,06 cm^2$$

$$Vol = 3975,6 cm^3$$

Dicho volumen de agua es equivalente a aproximadamente 4 lts de agua por vuelta. Considerando este último valor obtenido y relacionándolo con el factor de renovación podremos averiguar la cantidad de vueltas mínimas necesarias con las que deberá contar cada reactor en su interior ya que el factor antes obtenido da una relación de la cantidad de veces que el volumen necesario de agua será ingresado por la bomba de recirculación:

$$N^{\circ} de Vueltas = \frac{556,1 \frac{kg}{h} / 4}{4} = 34,75 vueltas \sim 35 vueltas$$

### 3.5 Diseño y dimensionamiento del gasómetro

Como ya se mencionó para el diseño del gasómetro se optó por el criterio de campana invertida utilizando el mismo tipo de tanque plástico, haciendo la salvedad que para estos dispositivos los volúmenes empleados son dos a saber: el tanque contenedor o de base con uno de 11.000 lts y la campana o dispositivo móvil con uno de 8.000 lts. La estructura de soporte (pórtico) fue diseñada utilizando perfiles metálicos conformados en frío del tipo "C", cada columna y viga del pórtico en cuestión está formada por dos perfiles enfrentados y unidos mediante una unión soldada logrando un perfil del tipo "compuesto".



Figura 4. Sistema de acumulación de biogas. Gasómetro

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo se pueden sintetizar de la siguiente manera:

- ✓ Se logró una disminución considerable en el consumo de leña debiendo llegar a cero de acuerdo a las condiciones de operación de equipo.
- ✓ Se optimizó la gestión en sala de ordeño permitiendo la comercialización del producto lácteo a empresas de tránsito Nacional.
- ✓ Se presenta la posibilidad de recuperación de los bosques nativos producto del cambio tecnológico.
- ✓ Se logró una mejora significativa de las condiciones de trabajo en la cocina.
- ✓ Se produjo una reducción de olores y vectores.

En el marco de lo descripto es importante destacar los siguientes hallazgos que derivaron del presente proyecto:

1. **Se encontró un nuevo uso para las Cisternas de polietileno del tipo tricapa como Biodigestores.** Los alcances de este tipo de materiales quedaron evidenciados durante el proceso de construcción y armado de los equipos biodigestores mostrando excelentes condiciones mecánicas y de resistencia aún en uniones soldadas, siempre y cuando, las mismas se hayan realizadas con soldadoras específicas. Otro aspecto preponderante fue el buen rendimiento del material ante los cambios de temperaturas aún con amplitudes térmicas marcadas. El tratamiento interno de este tipo de cisternas favorece al control del crecimiento de microorganismo sobre sus paredes, dejando solo una capa fina sobre ella no produciendo inconvenientes de índole operativa.
2. **Diseño del agitador construido y utilizado satisfactorio.** Como se destaca en el apartado de diseño y dimensionamiento del sistema de agitación, este factor operativo es considerado “crítico” para asegurar el éxito en el proceso de biodigestión anaeróbico, razón por la cual el tratamiento del mismo fue de vital importancia. El diseño seleccionado fue el de un agitador con 4 (cuatro) palas solidarias al eje mediante uniones abulonadas. Se destaca el excelente rendimiento que el sistema alcanzó logrando una mezcla con alta turbulencia dentro de los tanques reactores. Además, se destaca el cálculo de potencia para el sistema de moto reducción que fue adecuado acompañando al trabajo realizado desde lo hidráulico por el sistema de agitación.
3. **Eficiencia de las mangueras de polipropileno para su uso como medio de intercambio de energía (calentamiento).** Durante la fase de diseño del sistema se evaluaron diversos materiales para su aplicación como intercambiador de calor. De todos ellos y debido a aspectos técnicos y económicos se optó por el uso de mangueras de polipropileno, material que trajo como ventajas la versatilidad para su montaje, un costo contenido, simpleza para el acople de accesorios, buena tolerancia al rango de temperaturas de operación del sistema y como aspecto negativo el crecimiento microbiano sobre su superficie que obliga a pensar en mantenimientos más controlados.
4. **Diseño de gasómetro eficaz pero mejorable.** Dadas las diversas posibilidades de almacenamiento de gas a baja presión que podrían haberse seleccionado se optó por el uso de dos tanques tipo cisternas (campana invertida) con estructura del tipo pórtico para su funcionamiento. Dicho conjunto operó eficazmente con algunas falencias propias de un prototipo. De los aspectos a corregir se destaca la posibilidad de regulación y/o ajuste de las guías sobre las cual la campana desliza ya que ante vientos que puedan tender a desplazar la citada campana esta termina cruzándose y en contadas ocasiones trabarse no

subiendo y generando retrocesos de biogás a los reactores. El diseño tuvo un comportamiento satisfactorio antes vientos fuertes propios de la zona de implantación mostrando la resistencia que estructuras aporticadas poseen.



**Figura 5.** Vista general del sistema terminado

## 5. CONCLUSIONES

- En el presente proyecto el cual tuvo como objetivo central el reemplazo de la tala de bosques nativos (biomasa vegetal) para el uso como combustible de cocina reemplazándolo por el aprovechamiento de las excretas vacunas de tambo mediante la generación de biogás. Dichas actividades tuvieron que ver con el estudio de la cantidad de energía necesaria, la disponibilidad de biomasa (excretas), el análisis de materiales disponibles para construcción de los reactores y el diseño y construcción del mismo, hasta el uso del biogás generado en la cocina comunitaria de la población destino.
- Dado que el proyecto tuvo como punto final hasta su puesta en marcha y prueba en cocina, se puede decir de manera concreta que el mismo cubrió y superó el principal objetivo planteado ya que con una generación de biogás promedio diaria (luego de 40 días de arranque y puesta en marcha) de uno 15 m<sup>3</sup>/día de biogás, cubrió ampliamente los 13 m<sup>3</sup>/día necesarios para operar la cocina durante la cocción del desayuno, almuerzo y cena, prescindiendo así totalmente del consumo de biomasa vegetal nativa, destacando como otro factor de éxito la receptividad, entusiasmo y ganas de hacer prosperar el proyecto de los integrantes de la comunidad quienes pusieron todo lo necesario para el éxito del mismo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Badger, W., Banchemo, J. (2006) – Introduction to Chemical Engineering – Mc Graw Gill – EEUU, 613-614.

Baumeister, T., Avallone, E., Baumeister III – Manual del Ingeniero Mecánico – Mc Graw Gill – 8° Edición México.

CIRSOC 303 (2007). Reglamento Argentino de Elementos Estructurales de Acero de Sección Abierta conformados en Frío.

Fernández Reynoso, D. S., Zamora Cruz, E., Barajas López, J. G., Martínez Menes, M. R. (2016) Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, México.

González Rey, G. (2006). Compilación de apuntes del curso de Elementos de Máquinas II - Cálculo de árboles y ejes según criterio de resistencia a fatiga del material – Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría – La Habana, Cuba.

Hilbert, J. A. (2008). Matriz excel de calculo economico energetico para biodigestores rurales - Versión 7, INTA Castelar, Buenos Aires.

Herrero, M.A.; Gil, S. (2006). Transferencia de nutrientes del área de pastoreo a la de ordeño, en tambos semi extensivos en Buenos Aires, Argentina. InVet. 23-30.

Morocho Inlasaca, M. (2012). Alternativas de manejo para reducir el impacto contaminante de las excretas bovinas en los establos lecheros - Escuela Superior Politécnica de Chimborazo Facultad de Ciencias Pecuarias Escuela de Ingeniería Zootécnica.

Molina, C. A. (2011). Generación de Bio Gas a partir de Estiércol de Vaca.

Shultz, T. and Collar C. (1993). Dairying and air emissions. Univ. of California Cooperative Extension. Dairy manure management series.

[http://www.produccionanimal.com.ar/informacion\\_tecnica/invernada\\_o\\_engorde\\_a\\_corral\\_o\\_feedlot/08-feedlot.pdf](http://www.produccionanimal.com.ar/informacion_tecnica/invernada_o_engorde_a_corral_o_feedlot/08-feedlot.pdf) - Pág. 7

[http://www.infoleg.gob.ar/?page\\_id=63](http://www.infoleg.gob.ar/?page_id=63)

<https://www.engormix.com/ganaderia-leche/foros/estiercol-produce-vaca-lechera-t8188>

## REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS EMPLEANDO COLUMNAS DE ADSORCIÓN

**Griffa, Carina<sup>1</sup>, Bogleione, Rosana<sup>1</sup>, Panigatti, María C.<sup>1</sup>, Keller, Susana<sup>2</sup>, Schierano, María C.<sup>1</sup>, Asforno, Melina<sup>1</sup>**

1: Grupo de Estudios Medio Ambiente.

Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.

\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.

Email: labquimicautn@gmail.com

2: Laboratorio de Ingeniería Civil.

Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.

\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.

**Resumen.** *El arsénico es uno de los componentes del agua subterránea más tóxico para la salud humana cuando alcanza determinados valores, por lo tanto, se necesitan medidas preventivas para evitar el daño en la población. En países en desarrollo, debido a factores socioeconómicos y de infraestructura, es difícil disminuir la concentración del metaloide. El objetivo del trabajo es evaluar la remoción del arsénico presente en distintas aguas subterráneas de la provincia de Santa Fe, a través del pasaje de las mismas por una columna, con un suelo de la provincia de Misiones y arenas fina y gruesa como medio filtrante, seleccionados para tal fin. En el presente trabajo se ha evaluado la aplicación del sistema en aguas subterráneas, localizadas en distintos puntos de la zona centro oeste de la provincia de Santa Fe. Se estudiaron 30 muestras de agua con un rango de concentración de arsénico de 0,03 – 0,80 mg As/L. Se determinó la concentración inicial del metaloide en cada muestra y luego de pasarlas a través de las columnas con el adsorbente y los medios filtrantes seleccionados. La determinación de arsénico se realizó utilizando el método de espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. Se han obtenido altas eficiencias de remoción, en la mayoría de las muestras estudiadas, obteniéndose concentraciones de arsénico finales inferiores a 0,01 mg As/L, cumpliendo con los límites recomendados por el Código Alimentario Argentino. Estos resultados alientan a seguir profundizando el estudio de este método ya que resulta económico, de fácil instalación y mantenimiento, especialmente para uso doméstico en zonas rurales que no cuenten con agua potable.*

**Palabras clave:** Arsénico, Adsorción, Aguas subterráneas.



## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de aguas es la alteración de la calidad de la misma, debido a la acción humana o natural, haciéndola total o parcialmente inutilizable para la aplicación a la que se destinaba. El límite máximo de alteración de la calidad natural está determinado por las normas de calidad que definen la aptitud de un agua para su uso.

Aunque las aguas subterráneas se encuentran más protegidas frente a la contaminación antropogénica respecto a las aguas superficiales, puede verse disminuida su calidad por la incorporación de sustancias contaminantes por debajo de la superficie saturada del acuífero. Pero una vez incorporado el contaminante al flujo subterráneo, resulta muy difícil y costoso, tanto el detectar su presencia, conocer su desplazamiento y evolución, como removerlo antes de su llegada a pozos de explotación.

El arsénico es uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina, puede llegar al agua por vía natural (desintegración y lixiviación de rocas procesos geoquímicos naturales) o por vía antropogénica (minería, plaguicidas, preservantes de madera) (Bissen y Frimmel, 2003, De Gregori, et al., 2003, Cáceres, et al., 2005).

Este elemento, ampliamente distribuido en la naturaleza y de elevada toxicidad para los seres vivos cuando supera ciertos valores, se considera perjudicial para la salud humana. Actualmente, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Código Alimentario Argentino (CAA), determinaron que el límite de arsénico en aguas para consumo humano es 0,01 mg As/l.

Una de las problemáticas de las poblaciones rurales es que no tiene acceso a agua potable y deben necesariamente utilizar aguas subterráneas. Se ha estudiado una variedad de tecnologías de tratamiento para la eliminación de arsénico del agua subterránea que se basan principalmente en la oxidación, co-precipitación, adsorción, filtración, intercambio iónico, etc. (Cheng et al., 2004; Lien y Wilkin, 2005; Su y Puls, 2001). La adsorción es considerada como uno de los métodos de tratamiento más eficientes y económicos, especialmente aplicable para estas zonas. Es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde una fase líquida a la superficie de un sólido, quedando retenida por fuerzas físicas o químicas. Existen diferentes sustancias que se utilizan como adsorbentes tales como zeolita, alúmina activada, medios basados en hierro u otros óxidos, bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos, material celulósico o carbón activado. Diferentes autores han estudiado tratamientos de aguas utilizando estos materiales con resultados satisfactorios (Mamindy-Pajany et al., 2011; Kanematsu et al., 2013; Storniolo et al., 2005; Campos, 2003; Griffa et al., 2016).

En estudios anteriores, el suelo de Misiones demostró eficiencia en la disminución del arsénico, a través del fenómeno de adsorción, trabajando con soluciones de referencia del metaloide. Utilizando concentraciones entre 0,10 y 2,00 mg As (V)/l se obtuvo una remoción importante, mientras que con concentraciones llegando a 10,00 mg As (V)/l, la reducción fue menor (Griffa et al, 2018). Estudios realizados por Aredes et al., (2012), concluyeron que los minerales naturales de óxido de hierro (magnetita, hematita y goethita), así como un suelo laterítico rico en hierro, son eficaces para adsorber el arsénico de la solución.

El objetivo del trabajo es evaluar la remoción del arsénico presente en distintas aguas subterráneas de la provincia de Santa Fe, a través del pasaje de las mismas por una columna, con un suelo de la provincia de Misiones, y utilizando arenas fina y gruesa como medio filtrante.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Caracterización de las muestras de aguas subterráneas

Las aguas subterráneas utilizadas, se muestrearon en el período de febrero 2018 a marzo 2019 en distintos pozos de la provincia de Santa Fe. Éstas fueron caracterizadas analizando los siguientes parámetros fisicoquímicos: Arsénico Total (As, espectrometría de absorción atómica con inyección de flujo y generación de hidruros (FI-HGAAS)), Dureza Total ( $\text{CaCO}_3$ , titulación con EDTA), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ , método colorimétrico con alfa-naftil amina), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ , electrodo selectivo), Amonio ( $\text{NH}_4^+$ , método de Nessler), Cloruro ( $\text{Cl}^-$ , titulación argentométrica), Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ , turbidimetría), pH (método electrométrico), Sólidos Totales (ST, evaporación y secado en estufa a 105 °C) y Fluoruro ( $\text{F}^-$ , electrodo selectivo). Se utilizó, para los parámetros analizados, la metodología propuesta por APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017).

### 2.2. Columnas de adsorción

En estudios anteriores (Griffa et al, 2018), el suelo de Misiones resultó eficiente para la remoción de arsénico, por lo que se prepararon columnas, empleando cilindros transparentes de 3 cm de diámetro (Figura 1), colocando en primer lugar, fibra de vidrio (para contener partículas), luego como material filtrante, una fase de arena gruesa y otra de arena fina, y finalmente el suelo de Misiones como adsorbente.

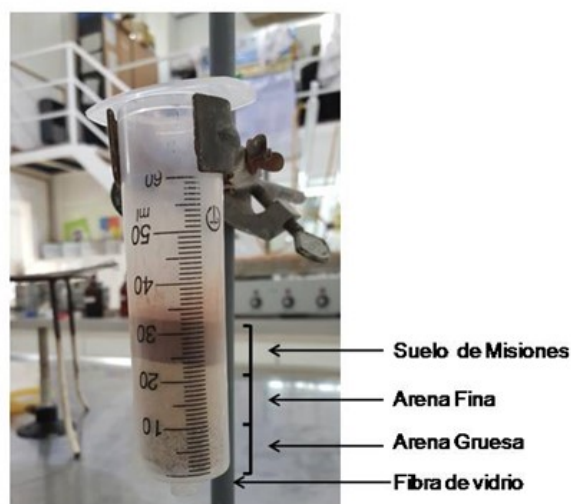


Figura 1. Columna de adsorción

La arena utilizada, si bien no tiene capacidad de adsorción, actúa como material filtrante de las impurezas presentes en el agua luego de pasar por el material adsorbente. La misma,

previo a su uso, se lavó con una solución de HCl (1+1), dejándola sumergida durante 24 hs. Al cabo de ese tiempo, se enjuagó con agua destilada, hasta que se comprobó ausencia de cloruros en el enjuague (análisis cualitativo con nitrato de plata) y se secó en estufa a 100 °C durante 24 hs. Se utilizaron arenas con dos granulometrías diferentes, obtenidas por tamización, una considerada arena gruesa (AG) (pasa tamiz #30) y otra arena fina (AF) (pasa tamiz #100), pesando 20 gramos de cada una, para cada columna. Ambas fueron compactadas 10 veces con un pisón.

Respecto del suelo de Misiones, seleccionado para realizar los ensayos de adsorción de arsénico, fue tamizado (pasa tamiz #50) y secado a temperatura ambiente. Se pesaron 10 gramos que se colocaron en la última fase de la columna y se compactó 10 veces con un pisón.

### **2.3. Determinación de las concentraciones de arsénico iniciales y finales**

Una vez armadas las columnas de adsorción, se estudiaron 20 muestras de agua subterráneas, con distintas concentraciones de arsénico. Se hicieron pasar 200 ml de cada muestra en dosis de 10 ml, para que el flujo del líquido sea homogéneo y además, propiciar la adsorción del arsénico en los óxidos de aluminio e hierro presentes en el suelo misionero. Se recogió el líquido de cada columna y se procedió a la medición del arsénico.

Tanto para la determinación del arsénico inicial (antes de pasar por la columna) y final (luego del paso por el adsorbente), se utilizó la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros.

Luego del paso de las aguas, por la columna, se realizaron determinaciones de sólidos totales, nitratos, flúor y pH, de tal modo de evaluar si estos parámetros disminuyeron sus valores iniciales.

Se realizó la prueba T de a pares, para determinar si existían diferencias significativas entre los valores de entrada y de salida de la columna, trabajando con un nivel de confianza del 95 %. Se utilizó el software Statgraphics Plus 5.0., para todos los cálculos.

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. Caracterización de las muestras de aguas subterráneas**

Los resultados de los análisis de las 20 muestras de aguas subterráneas, determinaron que son muy variadas las características que presentan y, en función del Código Alimentario Argentino, muy pocas son las que cumplen con la legislación para calificarla como agua para consumo humano (Tabla 1).

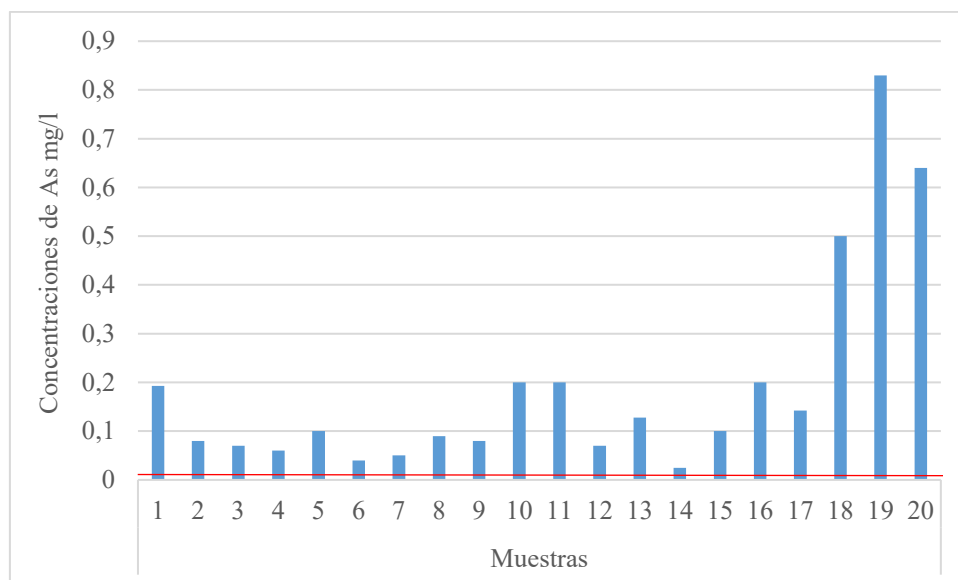
Se evidencia una importante contaminación de las aguas subterráneas debido a altas concentraciones de sales, nitratos, flúor y arsénico. Los valores de dureza total y nitritos de la mayoría de las muestras cumplen con lo establecido por la legislación, lo mismo sucede con los valores de pH, ya que sólo el 20 % se encuentra fuera del rango de 6,5 - 8,5.

**Tabla 1.** Caracterización de las muestras

Parámetro	Rangos obtenidos	Valores permitidos C.A.A.	% de muestras que no cumplen con el C.A.A.
pH	7,21 - 8,66	6,5 - 8,5	20
Sólidos disueltos totales (mg/l)	719 - 6974	Máx 1500	65
Cloruro (mg Cl <sup>-</sup> /l)	13,6 - 2332,6	Máx 350	30
Dureza Total (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	57,7 – 679,3	Máx 400	5
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	55,4 – 1656,9	Máx 400	30
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	28,9 – 311,5	Máx 45	80
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l)	0,04- 0,05	Máx 0,10	0
Fluoruro (mg F <sup>-</sup> /l)	0,4 - 1,9	0,7-1,2	50
Amonio (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	0,04 - 2,1	Max. 0,20	5
Arsénico (mg As/l)	0,025 -0,83	Máx 0,010	100

En el caso particular del arsénico, se observan los valores obtenidos, en la Figura 2, la línea roja superpuesta en la gráfica indica el límite fijado por el C.A.A. para aguas de consumo humano.

Se observa un amplio rango de concentraciones de arsénico presente en las aguas subterráneas, que van desde 0,025 - 0,800 mg As /l.

**Figura 2.** Valores de arsénico de las muestras aguas subterráneas analizadas

### 3.2. Determinación de las concentraciones de arsénico iniciales y finales

En la Tabla 2, se indican los valores de As Inicial y Final obtenidos de las muestras en estudio, junto con los correspondientes porcentajes de remoción.

**Tabla 2.** Concentraciones iniciales y finales de As (mg/l) y porcentajes de remoción.

Muestras	As inicial (mg/l)	As final (mg/l)	% remoción
1	0,193	0,010	94,82
2	0,080	< 0,010	**
3	0,070	< 0,010	**
4	0,060	0,010	83,33
5	0,100	< 0,010	**
6	0,040	< 0,010	**
7	0,050	< 0,010	**
8	0,090	< 0,010	**
9	0,080	< 0,010	**
10	0,200	0,049	75,50
11	0,200	0,049	75,50
12	0,070	< 0,010	**
13	0,128	0,010	92,19
14	0,025	< 0,010	**
15	0,100	< 0,010	**
16	0,200	< 0,010	**
17	0,142	< 0,010	**
18	0,500	0,050	90,00
19	0,830	0,080	90,36
20	0,640	< 0,010	**

\*\* No se puede calcular el porcentaje de remoción, dado que las concentraciones finales de arsénico son inferiores al límite de detección del método (LD= 0,01 mg As/l).

Luego del pasaje de las aguas por sistema de adsorción, se obtuvieron porcentajes de remoción entre 75 y 95 %, siendo evidente la eficiencia del adsorbente en estudio. El 80 % de las muestras que pasaron por la columna de adsorción, cumple con el CAA respecto del arsénico y aquellas que no, corresponden a muestras con valores iniciales muy elevados (> 0,200 mg As/l) que se podrían volver a pasar por la columna hasta obtener concentraciones recomendadas por la legislación.

Las tierras de Misiones se caracterizan por la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, de los cuales el hierro es por lo general movilizado y oxidado por el agua subterránea (Francisca y Carro Pérez, 2014). Los resultados de remoción obtenidos con las columnas de adsorción estudiadas son coincidentes con la bibliografía. Según Aredes et al. (2012), tanto las interacciones arsénico-óxido de hierro, como las pruebas de adsorción y lixiviación realizadas, demostraron la idoneidad de usar un suelo laterítico con un alto contenido mineral de hierro para la eliminación de arsénico.

Evaluando los resultados obtenidos luego del pasaje del adsorbente, no se evidenciaron cambios en las concentraciones cuando se midieron los contenidos de sólidos totales, nitratos y flúor. Se buscará optimizar la eficiencia de la columna en la remoción de diferentes contaminantes con el agregado de otros adsorbentes, u otro sistema de tratamiento

complementario para disminuir los valores de los parámetros que no cumplen con la legislación.

Se aplicó la prueba T de a pares para comparar los resultados obtenidos entre los valores de entrada y de salida de la columna y evaluar si existían diferencias significativas en las concentraciones de arsénico. El valor p para esta prueba es menor que 0,05 ( $p=0,0012$ ), por lo tanto, se podría afirmar con un 95 % de confianza, que las concentraciones de arsénico halladas a la salida de las columnas evaluadas son significativamente inferiores a las de entrada a las mismas.

#### 4. CONCLUSIONES

- Las muestras de aguas subterráneas pertenecientes a la zona centro oeste de la provincia de Santa Fe, demostraron que no cumplen con los valores permitidos por el C.A.A. en la mayoría de los parámetros, por lo que no pueden ser consideradas aptas para consumo humano.
- El suelo de Misiones resultó eficiente para la remoción del arsénico presente en las aguas en estudio, aunque no resultó eficaz para la disminución de otros analitos que estaban en altas concentraciones.
- Se investigarán otros adsorbentes y otros sistemas de remoción que complementen a la columna utilizada.
- Los resultados de adsorción obtenidos son importantes para el diseño de experiencias posteriores a escala piloto.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (2017). 23rd Edition American Public Health Assoc.

Aredes, S., Klein, B., Pawlik M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*. 208-213.

Bissen M., Frimmel F.H. (2003). Arsenic - a review - Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31(1), 9-18.

Cáceres, D.D., Pino, P., Montesinos, N., Atalah, E., Amigo, H., Loomis, D. (2005). Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a Chilean population. *Environ. Res.*, 98 (2), 151-159.

Campos, V. (2003) Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 47, 283-286.

Cheng, Z., Van Geen, A., Jing, C., Meng, X., Seddique, A., Ahmed, K. M. (2004). Performance of household-level arsenic removal system during 4-month deployments in Bangladesh. *Environ. Sci. Technol.* 38 (12), 3442-3448.

Código Alimentario Argentino. Capítulo XII Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Agua Potable Artículo 982 - (Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007).

De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H., Potin-Gautier, M. (2003). Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from

three regions in Chile. *J. Environ. Monit.* 5(2), 287-295.

Francisca, F., Carro Pérez, M. (2014). Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. *Rev. Int. Contam. Amb.* 30 (2), 177-190.

Griffa, C., Boglione, R., Panigatti, M. C., Schierano, M. C., Asforno, M., Keller, S. (2018). Adsorción y desorción de arsénico (V) en suelo de Misiones. VII Congreso Internacional sobre Gestión y tratamiento integral del agua.

Griffa, C., Boglione, R., Panigatti, M. C., Keller S., Allegrini, J.; Pereyra, F., Hergenreder, M., Girardini, F. (2016). Resultados Preliminares del Estudio de Adsorbentes para Remoción de Arsénico en Aguas Subterráneas. Publicado en CD VI Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua.

Kanematsu, M., Young T. M., Fukushi, K., Green, P. G., Darby, J.L. (2013). Arsenic (III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106. 404-428.

Lien, H.L., Wilkin, R.T. (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59 (3), 377-386.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 281, 93-99.

OMS Guidelines for drinking-water quality, fourth edition World Health Organization (2011). [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)

Storniolo, A., Martín, R., Thir, M., Cortes, J. Ramírez, A., Mellano, F., Bundschuh, J., Bhattacharya, P. (2005) Disminución del contenido de arsénico en el agua mediante el uso de material geológico natural. En: *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento IV Congreso Hidrogeológico Argentino*, 173 - 182.

Su, C., Puls, R.W. (2001). Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* 35 (7), 1487-1492.

**TÉCNICAS ANALÍTICAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X PARA ESTUDIOS IN VIVO DE LA RIZOFILTRACIÓN DE Y ZINC**

**Sbarato Viviana M.<sup>1</sup>; Ruosi Gustavo<sup>1</sup>; Sanchez Elisa<sup>1</sup>; Piedra Dayana<sup>1</sup>; Marques Julián<sup>1</sup>; Aloy Gastón<sup>1</sup>; Errasti Jeremías<sup>1</sup>; Muller Edwin<sup>1</sup>; Olmedo Francisco<sup>1</sup>; Gil Silvia P.<sup>1</sup> y Perez Roberto D.<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias Agropecuarias  
Ing. Agr. Felix Aldo Marrone 746 – Ciudad Universitaria – Córdoba  
e-mail: vsbarato@agro.unc.edu.ar

2: Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación – UNC  
Universidad Nacional de Córdoba  
Av. Medina Allende 2144– Ciudad Universitaria – Córdoba  
e-mail: danperez@famaf.unc.edu.ar

**Resumen.** *La rizofiltración de aguas contaminadas basada en el cultivo de las plantas acuáticas *Salvinia biloba* y *Lemna minor* ha demostrado una gran capacidad para absorber metales pesados de soluciones acuosas. Las plantas aplicadas en el proceso de fitorremediación se convierten en residuos contaminados con metales, por lo que se retiran del lecho de agua y deben recibir tratamiento y disposición adecuados. Los datos sobre la localización del metal en los órganos de las plantas son importantes para la optimización de los procedimientos. El propósito de esta investigación es determinar la ubicación de las partes más contaminadas como así también el tiempo de exposición requerido para la saturación de las plantas empleadas. Se utilizó la microfluorescencia de rayos x (micro-XRF) para la detección in vivo de metales pesados en las dos especies mencionadas anteriormente. Por medio de la técnica micro-XRF con focalización del espectro emitido por un tubo de rayos x con ánodo de molibdeno se realizaron mediciones en hojas, raíces y tallos de ejemplares expuestos a diferentes concentraciones de Cu y de Zn en diferentes períodos de tiempo. Coincidente con resultados aportados por la bibliografía, se encontró una relación de incremento de la concentración con el tiempo de exposición y con la concentración inicial de los metales en las soluciones. Para ambos metales, se aprecia una mayor concentración en las raíces que en las partes aéreas. En la micro-XRF aplicada in-vivo la medición es directa. Los pocos requerimientos de preparación de muestra ya sea por métodos físicos o químicos le da ventajas prácticas frente a otras técnicas analíticas. Además, es factible el análisis in situ con el montaje de los dispositivos de enfoque y de detección con un tubo de rayos x portátil.*

**Palabras clave:** rizofiltración, in vivo, metales, cobre, zinc.



## 1. INTRODUCCIÓN

Las ciudades y sus desechos junto con todos los procesos industriales están contribuyendo con una enorme carga de residuos no tratados que van a dar a los cursos que atraviesan las zonas rurales, impactando en la calidad de los suelos y de las aguas superficiales y subterráneas. Algunos elementos traza son nutrientes esenciales para las plantas y los animales, como es el caso del cobre (Cu) y del zinc (Zn). Aún así, cuando estos elementos están presentes en sistemas ambientales a concentraciones superiores a ciertos niveles pueden ser tóxicos para los seres vivos. La perspectiva del presente trabajo es la de prevención de la contaminación ambiental e intenta aportar información ágil y práctica para el saneamiento de aguas mediante la tecnología de rizofiltración.

La fitorremediación es una tecnología que utiliza plantas para degradar, extraer, contener o inmovilizar contaminantes contenidos en el suelo y agua. La fitorremediación es el conjunto de tecnologías que utilizan plantas para limpiar sitios contaminados. Este concepto incluye aquellas técnicas que eran conocidas por años en agricultura para la resolución de problemas ambientales. Las plantas contribuyen a impedir que el viento, la lluvia y las aguas subterráneas extiendan la contaminación. Se deben de estudiar los efectos en la cadena trófica y en el medioambiente. Si bien la factibilidad de su empleo aún está siendo evaluada desde diferentes perspectivas, los estudios que se disponen coinciden en señalar que se trata de una tecnología más limpia, simple, efectiva y aún de menor costo, en relación con los métodos fisicoquímicos que se usan en la actualidad, tales como el reemplazo de suelos, la solidificación, el lavado o la incineración y en caso de aguas precipitación, intercambio iónico y filtración, etc. (U.S. Environmental Protection Agency, 2000, U.S. Environmental Protection Agency, 2001.)

Dentro del extenso campo de acción que abarca la fitorremediación, se encuentra contenida la rizofiltración. La rizofiltración es la captación de los contaminantes de un medio acuoso en las raíces de plantas por absorción, adsorción o precipitación. Existe una gran cantidad de trabajos sobre diversas variedades de plantas susceptibles de ser aplicadas en la rizofiltración. Muchas de estas plantas, como *Spirodela polyrhiza*, *Eichornia crasipes*, *Lemna minor*, *Salvinia sp*, forman parte de la flora de nuestro país lo que facilita considerablemente la implementación de la rizofiltración en Argentina. (Rezania, 2016).

Las plantas para fitorremediación se escogen privilegiando aquellas con alta distribución, alta disponibilidad, fácil crecimiento y extensa bibliografía sobre su comportamiento. La rizofiltración requiere plantas con un rápido crecimiento y alta tasa de absorción de metales. Una vez confirmada la eficiencia en fitorremediación de la planta seleccionada, se debe asegurar su adaptación a las condiciones climáticas en el sitio de aplicación. Dentro de las plantas acuáticas que cumplen esos requisitos se encuentran el acordeón de agua (*Salvinia biloba*) y la lenteja de agua (*Lemna minor*), que son las que han sido empleadas en el presente trabajo. (Casares, 2012).

Los sistemas de rizofiltración deben ser monitoreados y periódicamente evaluados para determinar su efectividad. Debido a que la rizofiltración es una tecnología emergente, no se ha establecido aun un procedimiento estándar para la evaluación de su rendimiento. Aunque todavía el proceso no es completamente entendido, se cree que el mecanismo por el cual la raíz capta metales pesados es el mismo que transporta micronutrientes esenciales. Durante

este proceso, metales pesados con iguales estados de oxidación compiten por los mismos sitios en los transportadores moleculares (O’Keeffe *et al.*, 1984, Rahmani y Sternberg, 1999.). De los trabajos reportados se puede afirmar que el monitoreo debe ser prolongado para demostrar con certeza la efectividad del proceso y para tomar decisiones sobre el tratamiento de los productos resultantes (Kroukamp, 2016, Břendová, 2018). En virtud de esto resulta de suma utilidad la aplicación de sistemas de monitoreo optimizados que simplifiquen los procesos de medición requeridos aportando indicadores confiables.

### **Cuantificación de contaminantes metálicos**

En los procedimientos analíticos para determinar el grado de eficiencia de las plantas en la captación de contaminantes metálicos por rizofiltración, se debe medir la concentración de metales en el medio acuoso y en las plantas. La cuantificación de metales en el medio acuoso no es suficiente para el monitoreo del sistema; cuando el sistema pierde eficiencia es necesario identificar las plantas que ya no absorben contaminantes metálicos para proceder a reemplazarlas. Para esto es necesario analizar metales pesados en las plantas. La mayoría de las técnicas analíticas aplicadas para la detección de metales pesados son destructivas, como es el caso de la espectroscopía por absorción atómica (De la Rosa *et al.*, 2004.) o la espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (Chua, 1998, Yun, 1998.).

Recientemente, trabajos pioneros sobre análisis *in vivo* de metales pesados en plantas han sido realizados usando XRF con radiación de sincrotrón (Scheckel *et al.*, 2004, Hokura *et al.*, 2006, Bulska *et al.*, 2006.). En estos trabajos se utilizan sistemas ópticos de rayos x de alta eficiencia que en su fase experimental están mostrando excelentes resultados. En un futuro cercano se espera que la combinación de estos sistemas ópticos con tubos de rayos x compactos transforme gradualmente a la XRF en una técnica de banco de alta versatilidad y bajo costo. De esta forma, los análisis por XRF sobre plantas *in vivo* que actualmente se realizan en laboratorios no convencionales, podrían ser aplicados *in situ* para la resolución de problemas concretos de la industria, como en el caso de la fitorremediación.

En el presente trabajo se propone la aplicación de la espectrometría por micro-fluorescencia de rayos x (micro-XRF) para la determinación de metales pesados *in vivo*. La implementación de una técnica analítica para la determinación *in vivo* de metales pesados en plantas tiene dos importantes ventajas desde el punto de vista analítico. Se evita la preparación de muestras, lo que resulta laborioso en la mayoría de las técnicas analíticas alternativas; y los resultados pueden ser obtenidos *in situ* sin tener que trasladarse a un laboratorio de mayor complejidad. Estas ventajas conducen a una considerable simplificación en el proceso de cuantificación que puede ser sumamente valioso en el monitoreo de procesos de fitorremediación, como ya fue adelantado previamente. Así es que se ha utilizado la micro-XRF (Kalnicky y Singhvi, 2001, Perez *et al.*, 2016, Perez *et al.*, 2010.) para realizar estudios *in vivo* del contenido de metales pesados en plantas.

La aplicación de esta técnica analítica se encuentra con la complejidad de las muestras de tejido biológico. Se presentan intensidades de micro-XRF desarrolladas a partir de deducciones basadas en el modelo propuesto por Kieser (1979) ya que el espesor de las muestras está en una zona donde no valen las aproximaciones más conocidas de muestras de espesor suficiente grande ni suficientemente delgado. En este trabajo se muestran algunas

aplicaciones del modelo desarrollado arrojan valores coherentes en la acumulación comparativa de metales en distintas partes de las plantas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Cuando un haz de rayos x incide sobre la materia ocurre el efecto fotoeléctrico que produce la excitación de los átomos blanco los cuales inmediatamente pierden la energía adquirida emitiendo radiación característica. Al proceso de emisión de fotones característicos luego de una fotoabsorción se lo denomina fluorescencia de rayos x (XRF, por sus siglas en inglés). Como su nombre lo indica, la radiación característica es propia de cada elemento de manera que puede utilizarse para identificar y cuantificar los elementos de una muestra incógnita. Una de las configuraciones más empleadas en la espectrometría por XRF es la dispersiva en energía (EDXRF). La EDXRF se caracteriza por utilizar detectores de estado sólido que miden directamente la energía e intensidad de los fotones de rayos x. Entre sus principales características se encuentran la simultaneidad de medición en un amplio rango de energías, cuya clasificación se realiza mediante un sistema electrónico digital que discrimina energías. La fuente de excitación comúnmente empleada es un tubo de rayos x diseñado y fabricado específicamente para optimizar el análisis de los elementos de interés.

El microanálisis por fluorescencia de rayos x (micro-XRF) es una de las más recientes ramas analíticas derivadas de la XRF convencional capaz de determinar la composición elemental de una muestra en forma no destructiva con resolución espacial micrométrica. La configuración más empleada es igual a la EDXRF con el agregado de componentes ópticos que concentran el haz de excitación a regiones micrométricas. Recientemente, los alcances de esta técnica han sido extendidos con el advenimiento de la óptica de capilares. Los capilares son capaces de transportar rayos x cuyas energías permiten la implementación del microanálisis por rayos x con resolución espacial en dos y tres dimensiones. En comparación con otras técnicas instrumentales de microanálisis, la micro-XRF tiene la ventaja de permitir estudiar elementos en tejidos biológicos en estado muy próximo al natural sin la incorporación de colorantes o compuestos especiales (Paunesku, 2006). La sensibilidad es alta y el análisis es no destructivo con una mínima dosis de radiación sobre la muestra. Como contra se puede mencionar que la resolución espacial por debajo de los micrones solo es posible en fuentes de rayos x de alto flujo como sincrotrones de tercera generación (Bohic, 2001.). Aún así, resoluciones espaciales en el orden de los micrones son accesibles con la incorporación de óptica de rayos x a un tubo convencional de rayos x (Engström, 1989.).

### Instrumentación

El tubo de rayos x disponible para el desarrollo de esta línea de investigación es marca Philips modelo PW2275/20 con ánodo de Mo tipo Long Fine Focus con una potencia máxima de 3 kW y voltaje máximo de 60 kV. El ánodo de Mo se encuentra en el plano horizontal cubriendo un área de  $12 \mu\text{m} \times 0,4 \mu\text{m}$ . En la ventana del tubo que se utilizó en las presentes mediciones, las dimensiones efectivas del ánodo fueron  $0,04 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ . La ventana es una lámina de Be de  $300 \mu\text{m}$  de espesor. Un monocapilar de vidrio se colocó a 50 cm del ánodo con su eje de simetría inclinado  $6^\circ$  con respecto al plano horizontal, que corresponde a la dirección de

máxima emisión. El monocapilar tiene una longitud de 11 cm y permitió enfocar los rayos x en un haz de sección transversal circular de diámetro 0,17 mm.

La incidencia del haz sobre la muestra ocurre con un ángulo de  $75^\circ$  medido desde la superficie de la muestra. La Figura 1 presenta un diagrama esquemático del espectrómetro XRF donde se muestran las trayectorias de los haces de rayos x incidente y detectado. El ángulo del haz detectado respecto de la superficie de la muestra es de  $15^\circ$ . El detector de la radiación emitida es de estado sólido, de silicio, marca AMPTEK modelo XR100T con una resolución en energía de 180 eV para la línea  $K\alpha$  del Mn.

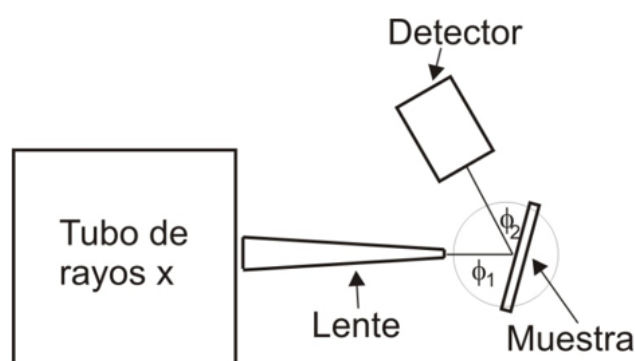


Figura 1. Diagrama esquemático del espectrómetro XRF.

En el análisis de muestras delgadas de matriz liviana como los tejidos biológicos, el espesor de las muestras afecta la señal registrada e impide la comparación de los resultados entre distintas muestras. Es por tanto imprescindible normalizar las señales registradas mediante un procedimiento eficiente. La mejor manera de desarrollar un procedimiento con estas características consiste en emplear un modelo teórico que describa con precisión la intensidad fluorescente. En el presente trabajo se ha desarrollado el procedimiento requerido empleado el modelo de parámetros fundamentales que ha probado su precisión en un amplio rango de aplicaciones (Kieser, 1979). Siguiendo este modelo, se determinó el espesor de la muestra en el punto de irradiación utilizando la dispersión incoherente de las líneas características del tubo de rayos x de molibdeno: líneas  $K\alpha$  (17,44 keV) y  $K\beta$  (19,7 keV). Estas líneas tienen una atenuación diferente en la muestra y esa diferencia depende unívocamente del espesor. Si  $N_\alpha$  y  $N_\beta$  son las intensidades de las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$ , respectivamente, el espesor  $t$  resulta por la ecuación (1).

$$t = \frac{(N_\alpha - N_\beta)}{(N_{\alpha 0} - N_{\beta 0})} t_0 \quad (1)$$

donde  $t_0$  es el espesor conocido de una muestra particular y  $N_{\alpha 0}$  y  $N_{\beta 0}$  son las correspondientes intensidades de las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$ .

Para obtener la intensidad de fluorescencia se procede a corregir la intensidad  $I_Y$  del elemento de interés una vez que el espesor de la zona irradiada es conocido. Para ello se procede de acuerdo a la ecuación (2), considerando a la muestra de espesor intermedio:

$$I_{NY} = I_Y \frac{\mu t}{(1 - \exp(-\mu t))} \quad (2)$$

Aquí  $\hat{\mu}$  es el coeficiente de atenuación efectivo de la muestra obtenido teóricamente asumiendo la composición elemental media de las plantas.

La intensidad XRF normalizada es directamente proporcional a la concentración peso en peso del elemento emisor. La constante de proporcionalidad se puede obtener con un estándar secundario de matriz similar al tejido biológico y con concentración conocida del átomo emisor.

### **Ensayos con *Salvinia biloba* y *Lemna minor***

Las plantas utilizadas provinieron de un estanque monocultivo que se mantiene al aire libre en el predio de la Dirección de Planeamiento Físico de la Universidad Nacional de Córdoba, en la ciudad universitaria. Una determinada biomasa se trasladó al invernáculo donde las plantas se aclimataron durante más de siete días en agua corriente de red a las condiciones de temperatura, humedad y luminosidad artificial con fluorescentes ciclo encendido/apagado de 8hs/16hs.

La localización de los metales en diferentes puntos de las plantas se estudió en ensayos estáticos a 96 horas en los cuales los individuos de la especie se expusieron a distintas concentraciones iniciales de Cu o de Zn. En la presente etapa de la investigación las plantas se mantuvieron en agua corriente de red. Ambas especies utilizadas habían mostrado, en este medio, buena tasa de crecimiento y de reproducción en los ensayos preliminares de análisis de comportamiento a lo largo de cuatro meses. El agregado de las soluciones con concentraciones conocidas de Cu y de Zn se realizó utilizando agua de red como solvente.

Los ejemplares de *Salvinia biloba* sometidos a las pruebas de rayos x que se describen en este trabajo se contaminaron durante abril de 2019, con temperaturas medias de 22°C aproximadamente. Las unidades experimentales consistieron en recipientes plásticos con un volumen de 1 L de medio de cultivo y 20 frondes de *Salvinia* y 10 individuos de *Lemna*. De igual manera se trataron los ejemplares de *Lemna minor*, que datan de ensayos de noviembre de 2018, con temperaturas medias de 25°C aproximadamente.

Las concentraciones iniciales de Cu y de Zn en cada tratamiento se obtuvieron a partir de soluciones stock de sulfato de cobre y de sulfato de zinc, ambos de grado analítico. Para los dos elementos, se realizaron preparados de 10, 20, 30, 40, 100, 200 y 400 ppm (1 ppm equivale a 1 mg/L). Uno de los tratamientos tenía solamente agua de red. En cada recipiente la cantidad de individuos de *Lemna* y frondes de *Salvinia* eran iguales y todos los recipientes idénticos contenían un litro del preparado correspondiente. No se ajustó el pH medio de cultivo, el mismo fue valorado con prueba test tornasol e indicó que son más ácidas las preparaciones de Cu (pH 4,5 a 5,5) que las de Zn (pH 5,5 a 6,5).

Para hacer las comprobaciones del modelo teórico que justifique la aplicación de esta técnica analítica en las determinaciones de metales en especies rizofiltrantes, se utilizó la instrumentación disponible en el laboratorio de Fluorescencia por Técnicas No Convencionales del Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear, FaMAF. Para realizar los análisis las plantas se trasladaron desde el invernáculo de la Facultad de Ciencias Agropecuarias en recipientes con su misma solución.



Figura 2. Puntos irradiados en *Salvinia*.



Figura 3. Hojas y raíces de *Lemna*.

Las plantas se adhirieron por simple cohesión a un portamuestra de papel celofán, pegado a un marco de plástico para ser soportado en el arreglo experimental para medir por XRF. Para *Salvinia* se tomaron puntos cercanos al borde (B) y al centro (C) de las hojas y también en las raíces (R) (Figura 2). Para el caso de *Lemna*, de dimensiones mucho más pequeñas que la primera especie tratada (Figura 3), *solamente* se enfocó en el centro de una hoja y en un punto de una raíz. En cada caso se procuró que la hoja y la raíz irradiadas fueran de un mismo individuo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mediciones realizadas en raíces de *Salvinia* indican que entre las 24 y las 96 horas aumenta la concentración de Cu entre 5 y 20%. En ese lapso de tiempo, para una concentración inicial de 20 ppm de Cu en la solución, el incremento fue de 20% mientras que el Cu sólo aumentó en un 5% cuando el tratamiento se encontraba en mezcla con 30 ppm de Zn. La mayor diferencia se refiere a las primeras 24 horas en las cuales, en presencia de Zn, la raíz mostró valores más altos para Cu. En cuanto a las hojas, la presencia de cobre es mayor en puntos del borde B que del centro C de la hoja (ver Figura 2). Las variaciones muestran la tendencia a disminuir en el centro de la hoja mientras se incrementa en los bordes. Para tratamiento con concentración inicial de 40 ppm de Cu, los conteos en un punto de borde de hoja representaron hasta 380% más de los encontrados para puntos en el centro a las 24 horas de exposición incrementándose en un 25% y 130%, respectivamente, a las 96 hs.

Tabla 1. Intensidad XRF normalizada del elemento Cu al inicio, 24 y 96 horas de exposición

Muestra	Intensidad XRF normalizada del Cu		
	Inicio	24 horas	96 horas
Sal20cu_R	0,6806	14,5259	17,8517
Sal40cu_B		9,9646	12,4483
Sal40cu_C		2,0768	4,7692
Sal_400cu_B		49,0299	Sin dato
Sal_400cu_C		33,5923	39,5462
Sal_20cu30zn_R		27,3368	28,7083

La Tabla 1 muestra los valores de las intensidades XRF normalizadas provenientes del Cu obtenidas por la ecuación (2) al inicio, a las 24 hs y luego de 96 hs de tiempo desde el inicio del ensayo.

La Tabla 2 muestra algunos valores de las intensidades XRF normalizadas provenientes del Zn obtenidas por la ecuación (2) al inicio, a las 24 hs y luego de 96 hs de tiempo desde el inicio del ensayo. En cuanto a las hojas, la presencia de zinc es mayor en puntos del borde B que del centro C de la hoja (ver Figura 2). Tras las primeras 24 horas de exposición, mayor concentración en la solución, la intensidad XRF normalizada aumenta en todos los puntos observados. En el tratamiento 30 ppm de Zn y 20 ppm de Cu, las mediciones de Zn realizadas en raíces de *Salvinia* indican que entre las 24 y las 96 horas disminuye la concentración de Zn al 40%. En ese lapso de tiempo, para la misma solución mezcla declina levemente la intensidad XRF normalizada del centro de la hoja mientras que se duplica en el borde.

**Tabla 2.** Intensidad XRF normalizada del elemento Zn al inicio, 24 y 96 horas de exposición

Muestra	Intensidad XRF normalizada del Zn		
	Inicio	24 horas	96 horas
Sal20zn_C	0,4124	Sin dato	5,1349
Sal30zn_C		1,3644	Sin dato
Sal30zn_B		2,3662	Sin dato
Sal_20cu30zn_R		12,7668	5,1388
Sal_20cu30zn_C		3,9390	3,1639
Sal_20cu30zn_B		2,9010	4,0341

En cuanto a *Lemna*, la planta es menos resistente al invierno local y las primeras pruebas se iniciaron en la primavera 2018. Los experimentos presentados, correspondientes al final del mes de noviembre, indican que la aproximación para la cuantificación de la intensidad XRF normalizada para muestra de espesor finito, dada en la ecuación (2) también encaja, aunque bien podría simplificarse para usar la aproximación de muestra delgada. La Tabla 3 presenta los valores de intensidad para una misma planta sometida a una concentración de 200 ppm de Cu. A las 36 hs, la presencia de Cu en la raíz es superior en la raíz que en las hojas. Igual comportamiento ocurre a las 84 hs, aunque el ritmo de incremento en raíz fue de 150% y 100% en hojas. Cuando *Lemna* estuvo en la solución mezcla a 100 ppm de Cu y 200 ppm de Zn, el ritmo de incremento de Cu en hojas fue de 44% y el Zn no mostró variación en 48 horas.

**Tabla 3.** Intensidad XRF normalizada de los elementos Zn y Cu al inicio, 36 y 84 horas de exposición

Muestra	Intensidad XRF normalizada del Cu			Intensidad XRF normalizada del Zn		
	Inicio	36 horas	84 horas	Inicio	36 horas	84 horas
Lem200cu_C	0,4635	2,6175	5,2577	0,4204	Sin dato	Sin dato
Lem200cu_R		3,1209	7,8147		Sin dato	Sin dato
Lem100cu200zn_C		0,8804	1,2657		6,1604	6,2900

#### 4. CONCLUSIONES

- A las concentraciones de Cu ensayadas y que van de 20 a 400 ppm en solución de agua corriente, *Salvinia* absorbió rápidamente en las primeras las 24 hs y luego siguió acumulando, aunque disminuyó su ritmo. A mayor concentración de Cu en la solución inicial, mayor resultó la presencia de Cu en los puntos R, B y C de la planta. Al estar en presencia de una solución mezcla con 30 ppm de Zn y 20 ppm de Cu se encontró un marcado aumento de la absorción a las 24 hs mientras que el ritmo de incremento neto en la acumulación fue menor que con igual cantidad de Cu sin estar mezclado con Zn. Se halló una tendencia de mayor acumulación en los bordes que en el centro de las hojas.
- Se está en la fase de prueba de los estándares de matriz similar a los tejidos irradiados para transformar las intensidades XRF normalizadas en concentraciones de Cu o de Zn y así dar una ponderación acerca del saneamiento propiamente dicho. Aún así, los resultados obtenidos y mostrados en la Tabla 1 indican que cuando el cobre alcanza las hojas hay desplazamiento hacia los bordes, lo que es coincidente con la observación de necrosis en los bordes a medida que la planta envejece. Los datos recabados dan cuenta de la acumulación de cobre preferentemente en las raíces de *Salvinia*. Sabiendo que el cobre se liberará nuevamente al necrosarse el tejido que lo alberga y que la raíz es el principal órgano acumulador se puede brindar una recomendación para el manejo en un sistema de rizofiltración: aunque secuencialmente en el lecho para no dejarlo sin cobertura, las plantas completas deben ser removidas periódicamente. Si el operador responsable contara con datos *in vivo* e *in situ* de la intensidad XRF normalizada en centro y borde de hojas y los ritmos de variación, tendría un indicador certero para la toma de decisiones.
- Para Cu y Zn se observó que en las primeras 24 horas las plantas respondieron con mayor absorción al estar en una solución mezcla. En el caso del cobre el comportamiento de las 72 horas posterior fue de un menor ritmo de acumulación en raíz mientras que el en caso del Zn, la planta no lo ha acumulado en la raíz y sí ha aumentado la concentración en hojas. Para brindar una pauta de manejo, es necesario realizar más determinaciones longitudinales pudiendo desvelar que se trata de una especie que no tiene a las raíces como órgano acumulador y que podría manejarse por cultivo de hojas sin extracción de raíces cuando se las utiliza para depuración de aguas contaminadas con zinc.
- Sobre *Lemna*, el ajuste de las intensidades XRF normalizadas a concentraciones depende también de la obtención del estándar para tener una muestra análoga con concentraciones conocidas de Cu y de Zn al cual hacer referencia. No obstante que al día de cierre de la presentación no se cuente con ese dato, el marco teórico nos asegura la proporcionalidad directa entre las intensidades normalizadas mostradas en la Tabla 3 y la concentración de los elementos correspondientes. Con los antecedentes de determinaciones de otros investigadores (Casares, 2012, Rezania, 2016.), la técnica de micro-XRF utilizando sistemas ópticos indica que *Lemna* acumula cobre preferentemente en raíz y que muestra un comportamiento de captación con un ritmo estabilizado a partir de las 36 horas de exposición al zinc.



## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Bohic, S., Simionovici, A., Snigirev, A., Ortega, R., Devès, G., Heymann, D., Schroer, C.G., 2001. Synchrotron hard x-ray microprobe: Fluorescence imaging of single cells. *Appl. Phys. Lett.* 78:3544-3546.
- Břendová K., Kubátová P., Száková J., TlustošP. (2018). Trace element leaching from contaminated willow and poplar biomass – Laboratory study of potential risks. *Biomass and Bioenergy* 112 (2018)11–18.
- Bulska, E., Wysocka, I., Wierzbicka, M.L.G., Proost, K., Janssens, K., Falkenberg, G. (2006). In vivo investigation of the distribution and the local speciation in selenium in *Allium cepa* L. by means of microscopic x-ray absorption near-edge structure spectroscopy and confocal microscopic x-ray fluorescence analysis. *Anal. Chem.* 78(22): 7616-7624.
- Casares, M. V. (2012). Biodisponibilidad y toxicidad de metales pesados en aguas naturales con características físico-químicas extremas. Bases para su monitoreo y remediación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Chua, H. (1998). Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichorniacrassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. *Sci. Total Environ.* 214: 79- 85.
- De la Rosa, G., Peralta-Videa, J.R., Montes, M., Parsons, J.G., Cano-Aguilera, I., Gardea-Torresdey, J.L. (2004). Cadmium uptake and translocation in tumbleweed (*Salsola Kali*), a potential Cd-hyperaccumulator desert plant species: ICP/OES and XAS studies. *Chemosphere* 55: 1159-1168.
- Engström, P., Larsson, S., Rindby, A., 1989. A 200  $\mu\text{m}$  X-ray microbeam spectrometer. *Nucl. Instr. and Meth.* B36:222-226.
- Hokura, A., Onuma, R., Kitajima, N., Terada, Y., Saito, H., Abe, T., Yoshida, S., Nakai, I. (2006). 2-D x-ray fluorescence imaging of cadmium hyperaccumulating plants by using high-energy synchrotron radiation x-ray microbeam. *Chem. Lett.* 35:1246-1247.
- Kalnicky, D.J., Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mat.* 83: 93-122.
- Kieser R, Mulligan TJ. (1979). Prediction of mass absorption coefficients from inelastically scattered X-radiation for specimens of less than “infinite thickness”. *X-ray Spectrom* 8:164.
- Kroukamp E.M., Wondimu T., Forbes P.B.C. (2016). Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements. *Trends in Analytical Chemistry* 77 (2016)87–99
- O’Keeffe, D.H., Hary, J.K., Rao, R.A. (1984). Cadmium uptake by the water hyacinth: effect of solution factor. *Environ. Pollut.* 34: 133-136.
- Paunesku, T., Vogt, S., Maser, J., Lai, B., Woloschak, G. (2006). X-Ray Fluorescence Microprobe Imaging in Biology and Medicine. Review. *J. Cell. Biochem.* 99:1489–1502.
- Perez, R.D., Sanchez, H.J., Perez, C.A., Rubio, M. (2010). Latest developments and opportunities for 3D analysis of biological samples by confocal  $\mu$ -XRF. *Radiation Physics and Chemistry* 79 (2010)195–200

Perez, R.D., Sosa C., Sbarato V., Leani J., Sánchez H.J. (2016). Determination of X-ray excitation spectra in micro X-ray fluorescence spectrometry with capillary optics. *Spectrochimica Acta Part B* 117 (2016) 23–28.

Rahmani, G.N.H., Sternberg, P.K. (1999). Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*. *Biosource Technology* 70: 225-230

Rezania S., Mat Taibb S., Dina, M. F. M., Dahalanc F. A., Kamyab H. (2016). Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 318: 587–599.

Scheckel, K.G., Lombi, E., Rock, S.A., McLaughlin, M.J. (2004). In vivo synchrotron study of thallium speciation and compartmentation in *Iberis intermedia*. *Environ. Sci. Toxicol.* 38: 5095-5100.

Yun, W., Pratt, S.T., Miller, R.M., Cai, Z., Hunter, D.B., Jarstfer, A.G., Kemner, K.M., Lai, B., Lee, H.R., Legnini, D.G., Rodriguez, W., Smith, C.I. (1998). X-ray imaging and x-raymicrospectroscopy of plants and fungi. *J. Synchrotron Radiat.* 5:1390-1395.

U.S. Environmental Protection Agency, 2000, Introduction to Phytoremediation, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, EPA/600/R-99/107. Recuperado en 24 de abril de 2019, [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=63433](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=63433)

U.S. Environmental Protection Agency, 2001. Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. EPA/540/S-01/500. Recuperado en 24 de abril de 2019, [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa\\_540\\_s01\\_500.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa_540_s01_500.pdf)

## REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ARCILLAS NATURALES

**Heredia Angélica<sup>1</sup>, Gómez Avila Jenny<sup>1</sup>, Garay Fernando<sup>2</sup>, Crivello Mónica<sup>1</sup>**

1: CITEQ-CONICET.

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional.

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

e-mail: angelicaheredia@gmail.com

2: INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Nacional de Córdoba.

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria. X5000HUA Córdoba, Argentina.

e-mail: fsgaray@gmail.com@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación natural de matrices acuosas por la presencia de arsénico (As) es una preocupación para gran parte de nuestro territorio debido su alta toxicidad para la salud humana. La presencia de hierro en arcillas naturales de diferentes zonas de nuestro país le confiere a estos materiales características apropiadas para el tratamiento de agua contaminada con As. En este trabajo se estudió la capacidad de remoción de As (III) mediante arcillas naturales de Misiones (Puerto Iguazú) y Córdoba (Saldán). Las arcillas se caracterizaron por DRX, Área superficial, MP-AES, UV-VisRD y SEM con mapeo elemental. Los materiales se lavaron y calcinaron a 450 °C antes de ponerlos en contacto con la solución. Mediante análisis elemental se observó la presencia en mayor proporción de Fe, Si, Ti, Al, Na, entre otros. El estudio de remoción se llevó a cabo en un filtro de 1,5 cm de diámetro con un lecho filtrante de 0,8 g de arcilla dispuesto en tres secciones separadas por partículas de vidrio de granulometría 20/30 MESH. La solución de As (III) de concentración 170 ppb se puso en contacto con el sólido a una velocidad de escurrido aproximada de 11 ml/min durante 5 horas. Se tomaron muestras a distintos tiempos y se analizaron mediante tiras reactivas MQuant®. En todos los casos la remoción de As superó el 50 %, siendo la arcilla de Saldán la de mayor capacidad con un porcentaje de 70% de remoción a las 4 hs de filtrado. La presencia de los óxidos de hierro, el área superficial y la morfología de los materiales favorecen la interacción con el As y su remoción de la matriz acuosa.*

**Palabras clave:** Remoción, Arcillas Naturales, Arsénico.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua superficial o subterránea puede estar contaminada o sufrir amenazas de contaminación por procesos naturales o humanos. En los últimos años, con el progreso de la humanidad y el aumento de la población, las exigencias ambientales están siendo cada vez menos satisfechas, lo que se traduce entre otras cosas en la reducción de la cantidad y calidad del agua disponible. Los elevados niveles de oxianiones encontrados en diferentes fuentes de agua superan los límites establecidos por el código alimentario, constituyendo un serio riesgo para la salud humana (Halajnia et al. 2013, Xiu et al. 2014, Ashekuzzaman et al. 2014, Paikaray et al. 2013). Muchos de estos compuestos son tóxicos, bioacumulables y altamente carcinógenos por una exposición prolongada o una dosis elevada (Theiss et al. 2014, Hilal et al. 2011). Argentina está incluida en las regiones de mayor concentración de As del mundo generando Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE) o “la enfermedad de Bell Ville”, la cual se desarrolla progresivamente en diversos órganos y sistemas principalmente la piel. El As se encuentra distribuido en el acuífero Pampeano y sectores del acuífero Puelche en concentraciones entre  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$  hasta  $2,00 \text{ mgL}^{-1}$  (Nicolli et al. 1989), el límite de As establecido por la OMS para el agua de consumo es  $10 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ .

Los óxidos de Fe incluido el óxido férrico hidratado amorfo ( $\text{FeOOH}$ ), goethita ( $-\text{FeOOH}$ ), y hematita ( $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), han sido ampliamente estudiados en varias formas para la eliminación de arsénico de agua debido a su afinidad con el arsénico (Tang et al. 2011).

Teniendo en cuenta la disponibilidad y bajo costo de los compuestos de Fe en suelos de distintas regiones de nuestro país, se evaluaron arcillas naturales de Misiones (Puerto Iguazú) y Córdoba (Saldán) en la remoción de arsénico. Con el desarrollo de un filtro de uso domiciliario, empleando las arcillas naturales, se espera contribuir con soluciones técnicas y mejorar la calidad de vida en las zonas afectadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODO

### 2.1. Caracterización de los materiales

Las arcillas naturales fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD) mediante un difractómetro X`pert (PANalytical) a una velocidad de barrido de  $2/3 \text{ min}$  en  $2\theta$ . Los patrones de difracción se identificaron por comparación con los incluidos en el paquete de software PCPDFWIN del Centro Internacional de Difracción de Datos (ICDD).

Los espectros de UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) se registraron utilizando un espectrómetro Jasco V-650 en el intervalo de longitud de onda de  $200\text{-}900 \text{ nm}$ . También se usó un Spectrolon como patrón de reflectancia.

La superficie específica (SSA) se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), que se registró con un instrumento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700.

El contenido de metales se llevó a cabo mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES) en un equipo Agilent 4200 instrument (Agilent, USA). Previo al análisis elemental, las muestras fueron digeridas por ácido en un horno microondas (SCP Science, Canada).

Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) fueron obtenidas con un acelerador de voltaje de 20 kV usando un equipo JSM-6380 LV (JEOL, Japan) con Supra 40 (Carl Zeiss, Germany).

## 2.2. Remoción de As

El material se preparó previamente mediante el lavado con agua destilada para eliminar restos de materia orgánica luego se secó en estufa a 90 °C. Finalmente, el material se calcinó en atmosfera de aire a 450 °C por 9 horas.

El estudio de remoción se llevó a cabo mediante el pasaje de la solución de As (III) de 170 µg L<sup>-1</sup> a través de un filtro de 1,5 cm de diámetro y 0,8 g de arcilla. El lecho filtrante se dispuso en dos secciones de arcilla separadas entre sí por partículas de vidrio de granulometría 20/30 MESH. La solución de 170 ppb de As (III) escurrió a través del lecho filtrante con una velocidad aproximada de 12 ml/min. El contenido de As (III) fue analizado mediante el test colorimétrico con tiras reactivas MQuant®.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis elemental y área superficial

En la Tabla 1 se muestran los resultados de área superficial mediante el método BET y los contenidos de metales mediante MP-AES. Se adoptó como nomenclatura SA y PI para las muestras de Saldan y Puerto Iguazú respectivamente. Seguido del nombre de la muestra se agregó la letra F para las aquellas evaluadas en el filtro.

**Tabla 1.** Área superficial por método BET y contenido de metales en porcentaje en peso por MP-AES.

MUESTRAS	ÁREA SUPERFICIAL [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	% W/W						
		Fe	Al	Ti	Na	Ca	Si	K
SA	23	16.08	5.36	3.79	1.11	0.42	0.5	0.28
PI	45	14.91	9.94	2.33	1.79	0.48	0.21	0.30

Se observa que el Fe, Al y Ti se encuentran en mayor porcentaje en peso (w/w), entre el 2.33 y 16.08 % en ambas muestras, mientras que la presencia de Na, Ca, Si y K varía entre el 0.28 y 1.79 %. Las áreas superficiales no presentaron valores elevados, pero la arcilla de Puerto Iguazú tiene un valor que duplica el correspondiente a la muestra de Saldán.

### 3.2 Difracción de RX

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas antes de ser expuestas a la solución de As (III). Se puede observar que los sólidos presentan un orden y cristalinidad en su estructura. Se evidencia la presencia de fase hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuarzo SiO<sub>2</sub> y anatasa TiO<sub>2</sub>. También se observa un oxi-hidroxi de Fe presente como lepidocrocita (γ-FeOOH). No se detectó fase cristalina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que indica que el Al estaría presente como alúmina amorfa.

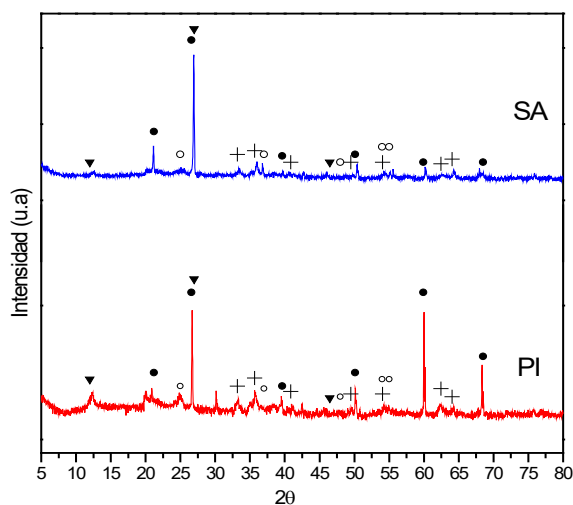


Figura 1. DRX de arcillas Naturales.  $\gamma$ - FeOOH ( $\blacktriangledown$ ), Hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (+),  $\text{SiO}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TiO}_2$  (o).

### 3.3 Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa

Para analizar la naturaleza de las especies de Fe (III) se utilizó la espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa como se muestra en la Figura 2. Los espectros fueron deconvolucionados en subbandas gaussianas asignadas a la transferencia de carga  $\text{Fe}^{+3} \leftarrow \text{O}$ . Las bandas por debajo de los 250 nm son atribuidas a iones  $\text{Fe}^{+3}$  aislados (Pérez-Ramírez et al. 2004) en entornos tetraédricos. Las bandas entre 300 y 500 nm pueden ser asignadas a la contribución de las transiciones d-d del  $\text{Fe}^{+3}$  en entorno tetraédrico (Berlier et al. 2002) y en  $\text{Fe}^{+3}$  octaédrico en pequeños clusters y agregados de partículas (Pérez-Ramírez et al. 2004). Las bandas observadas a mayores longitudes de onda son atribuidas partículas grandes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La presencia de esta especie fue corroborada por DXR. Se puede observar similitudes en las bandas indicadas en la fase hematita (Fig. 2) y las muestras de Saldan y Puerto Iguazú, lo que indica la presencia de partículas de gran tamaño de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

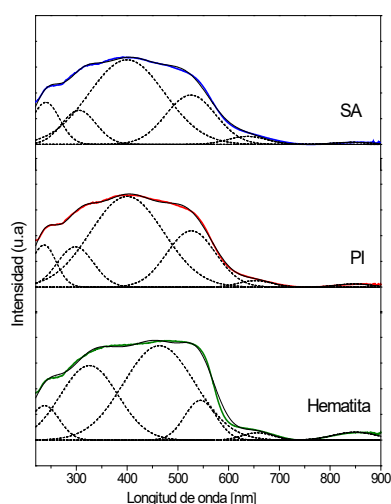


Figura 2. UV-Vis DRS de arcillas naturales y hematita.

### 3.4 Microscopía de barrido electrónico

En la Figura 3 se puede observar la morfología de las arcillas calcinadas, ambas muestras presentan partículas segregadas y formando agrupaciones o clusters de distintos tamaños. La muestra de puerto Iguazú presenta partículas de mayor tamaño que las observadas en la muestra de Saldán.

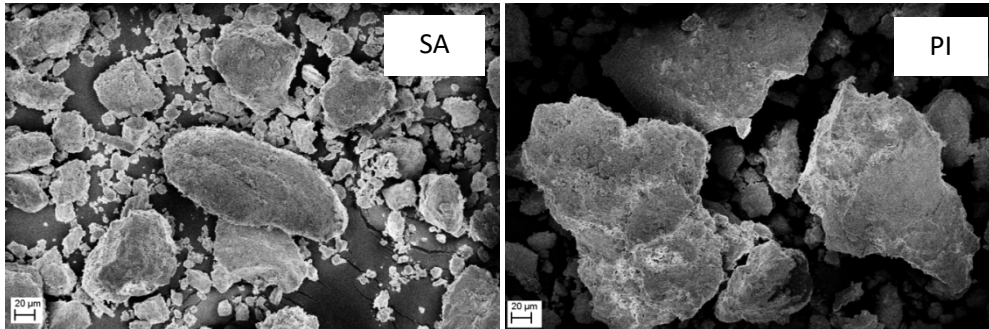


Figura 3. Micrografía de barrido electrónico

Figura 3. SEM de arcillas calcinadas

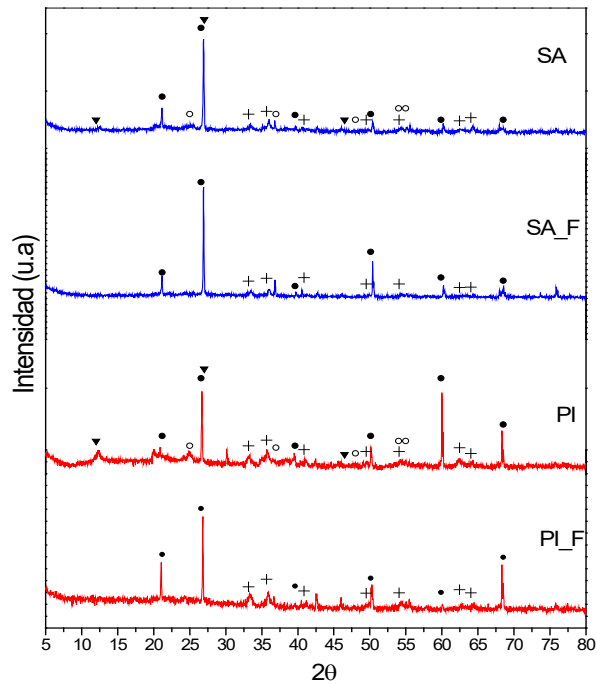
### 3.5 Remoción de As

La remoción de As(III) evaluada para las arcillas calcinadas a 450 °C se llevó a cabo mediante la toma de muestra a distintos tiempos de filtrado hasta alcanzar una concentración de equilibrio después de las 4 horas de análisis. Como se muestra en la Tabla 2, la arcilla de Saldán removió el 70% de As(III) mientras que la arcilla de Puerto Iguazú el 56%. La alta capacidad de remoción de la muestra de Saldán concuerda con el mayor contenido de Fe<sup>+3</sup> y sus óxidos, los cuales forman complejos estables con los aniones arsenito (Mukherjee et al. 2007).

Tabla 2. Capacidad de remoción de las arcillas naturales después de 4 horas de filtrado.

MUESTRAS	CONCENTRACION FINAL [µgL <sup>-1</sup> ]	% DE REMOCION DE As(III)
SA	51	70
PI	75	56

Los materiales luego de ser evaluados en el filtro se secaron en estufa a 90 °C y se analizaron por DRX. En la Figura 4 se puede observar que las muestras mantienen su estructura cristalina y la presencia de las fases hematita y dióxido de silicio luego de ser expuestas a la solución de As, mientras que las fases lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH y anatasa TiO<sub>2</sub> no permanecen después del proceso de remoción de As(III).



**Figura 4.** DRX de las muestras antes y después de ser evaluadas en la remoción As(III).  $\gamma$ -FeOOH ( $\blacktriangledown$ ), Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+), SiO<sub>2</sub> (●), TiO<sub>2</sub> (○).

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- Se detectó la presencia fases  $\gamma$ -FeOOH, Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cuarzo SiO<sub>2</sub> y Anatasa TiO<sub>2</sub> en las arcillas de Saldan y Puerto Iguazú.
- Por MP-AES se identificaron los metales Fe, Al, Si, Ti, Ca, Na y K de los cuales solo el Fe, Ti y Si presentaron fases cristalinas detectables por DRX.
- El Fe<sup>+3</sup> se encuentra aislado en entornos tetraédricos y octaédricos formando pequeños clusters y partículas agregadas.
- Ambos materiales removieron más del 50% de la concentración de As(III) después de las 4 horas de filtrado. La arcilla de Saldan tuvo el mejor desempeño con una remoción del 70 %.
- El mayor contenido de Fe en la muestra de Saldán favorece la interacción del anión arsenito en la superficie del material durante el proceso de remoción.
- Los buenos resultados obtenidos con materiales naturales de bajo costo, resultan prometedores para el desarrollo de un filtro de uso domiciliario, mejorando la calidad de vida en las zonas afectadas por la presencia de As.



## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Ashekuzzaman, S.M., Jia-Qian Jiang. (2014). Study on the sorption–desorption–regeneration performance of Ca-, Mg and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water. *Chem. Eng. J.* 246, 97–105.
- Berlier, G., Spoto, G., Fiscaro, P., Bordiga, S., Zecchina, A., Giamello, E., Lamberti, C. (2002). Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-silicalite upon template removal, activation and interaction with N<sub>2</sub>O: an in situ X-ray absorption study. *Microchem. J.* 71, 101–116.
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi Khataee A.R., Lakzian, A. (2013). Adsorption–desorption characteristics of nitrate N., phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *App. Clay Sci.* 80–81, 305–312.
- Hilal, N., Kim, G.J., Somerfield, C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 273, 23–35.
- Mukherjee, P., Chatterjee, D., Jana, J., Maity, P., Goswami, A., Saha, H., Sen, M., Nath, B., Shome, D., Joyti Sarkar, M., Bagchi, D. (2007). Household water treatment option: removal of arsenic in presence of natural Fe-containing groundwater by solar oxidation. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*. Bhattacharya P, Mukherjee A. B, Bundschuh J, Zevenhoven R, Loeppert RH (eds). vol 9. Elsevier B.V, pp 603–622.
- Nicolli, H., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L., Baleani, O. (1989). Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14, 3-16.
- Paikaray, S., Hendry, M., Essilfie-Dughan, J. (2013). Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Geol.* 345, 130–138.
- Pérez-Ramírez, J., Kumar, M., Brückner, A. (2004). Reduction of N<sub>2</sub>O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior. *J. Catal.* 223, 13–27.
- Qiu, X., Sasaki, K., Hirajima, T., Ideta, K., Miyawaki, J. (2014) Sorption of borate onto layered double hydroxides assembled on filter paper through in situ hydrothermal crystallization. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 134–143.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J. (2011). Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *J. Hazard Mater.* 192, 131-138.
- Theiss, F., Couperthwaite, S., Ayoko, G., Frost, R. (2014). A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *J. Colloid. Interface. Sci.* 417, 356–368.

**Tratamiento de efluentes  
industriales. Reúso. Normativas.**

**GESTIÓN DE RESIDUOS LÍQUIDOS PELIGROSOS GENERADOS EN LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE ANÁLISIS: DESDE UNA SIMPLE DESTILACIÓN A LA PLANTA PILOTO**

**Piccioni, Martín N.<sup>1</sup>; Dalmasso, Pablo R.<sup>1,2</sup>; Guerrero, Pablo A.<sup>1</sup>; Baravalle, Fabricio D.<sup>1</sup> y Macaño, Héctor R.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba,  
Universidad Tecnológica Nacional,  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina  
e-mail: mpiccioni@ciqa.com.ar

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.  
e-mail: p-dalmasso@hotmail.com

**Resumen.** *Los residuos líquidos producidos en laboratorios de análisis representan una problemática actual que enfrentan distintas entidades públicas y privadas debido al manejo y la gestión integral que requieren. En tal sentido, el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de la Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, ha establecido un manual de procedimientos para la clasificación y el acondicionamiento de residuos peligrosos caracterizados como Y14 según la Ley Nacional Nº 24051 de "Residuos Peligrosos", los cuales son generados tanto en laboratorios de enseñanza como de servicio y/o actividad científica. Sin embargo, tal tratamiento conlleva la colección de grandes cantidades de residuos líquidos neutralizados, principalmente de metales pesados en solución acuosa, y la consecuente búsqueda de nuevas estrategias que permitan disminuir el volumen de este residuo y la recuperación de aguas residuales. En este trabajo se presenta una solución técnica económica y eficiente a escala laboratorio vía el empleo de un sistema de destilación simple, la cual permitió i) obtener 400 mL de agua de calidad aceptable (pH 8,46, color 1,88 UC, conductividad 618  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dureza total 10 mg/L, alcalinidad total 141 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  9,0 mg/L y metales pesados en el orden de los  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) a partir de 500 mL de un residuo acuoso de laboratorio con metales pesados (pH 7,02, color 221,33 UC, conductividad 93.800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dureza total 1.831 mg/L, alcalinidad total 1.760 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  3.238 mg/L), y ii) reducir en un 85% su volumen inicial. Los resultados obtenidos son promisorios y abren la puerta al diseño y escalado de esta técnica en la Planta Piloto del CIQA para el tratamiento de residuos peligrosos Y14 y como fuente no convencional de agua para usos que no requieren agua potable y puedan tolerar una calidad menor, tales como riego de espacios verdes y agua de enfriamiento industrial.*

**Palabras clave:** Residuos líquidos, Metales pesados, Laboratorio de análisis, Destilación, Agua tratada.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las actividades que se desarrollan en los laboratorios, sean de investigación, servicios o docencia, conllevan la generación de residuos peligrosos muy diversos que requieren una gestión adecuada y responsable en el proceso de manipulación, almacenamiento y disposición final según normas internas de los laboratorios y requerimientos legales que regulan la actividad (Ramanathan y Lal, 2019). Por esto, se considera necesario llevar adelante un acondicionamiento/tratamiento de los mismos en cuanto a seguridad del personal y reducción de volumen en origen a fin de minimizar futuros riesgos ambientales (Bolisetty et al., 2019).

Con el paso de los años, los residuos que se generaban en los laboratorios de servicios e investigación y docencia de las distintas asignaturas de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad Regional Córdoba (FRC), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), se acumulaban en recipientes de volumen variable de 1 a 20 L y en condiciones ácidas o básicas dependiendo su procedencia, siendo almacenados de manera provisoria en el predio de la FRC-UTN denominado "Almacenamiento de Residuos Peligrosos". Estos residuos derivaban principalmente de i) técnicas analíticas y calibraciones de equipos, que se llevan adelante en pos del análisis de diversas muestras provenientes de terceros, ii) investigación o iii) prácticas docentes.

En respuesta a la gran generación de residuos peligrosos, el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de FRC-UTN procedió a la confección del "Manual de Procedimientos - Almacenamiento de Residuos Peligrosos" para la neutralización, clasificación y adecuado almacenamiento de los mismos en acuerdo a la normativa indicada por los operadores locales de residuos peligrosos (Figura 1). La aplicación de dicho manual permitió la neutralización en origen (laboratorios), la caracterización de los residuos en cuatro grandes grupos: i) metales pesados en solución acuosa (MPSA), ii) solventes clorados y orgánicos, iii) solventes orgánicos y acuosos y iv) cianatos, y la eliminación de acopio en pequeños recipientes sin rotular y en condiciones peligrosas de resguardado. Además, este manual detalla el modo en que deben ser almacenados provisoriamente los residuos en el sector correspondiente dentro del laboratorio (Figura 2). Esto es, almacenamiento en condiciones de pH neutro (6-7) en recipientes plásticos de 20 L y rotulados según especificaciones del manual y norma correspondiente.

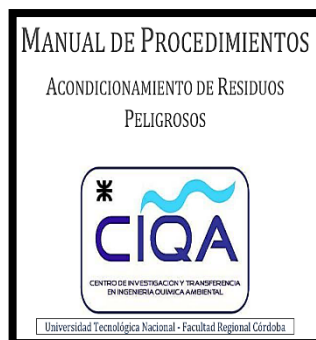


Figura 1. Portada del Manual de Procedimientos elaborado por CIQA-FRC-UTN



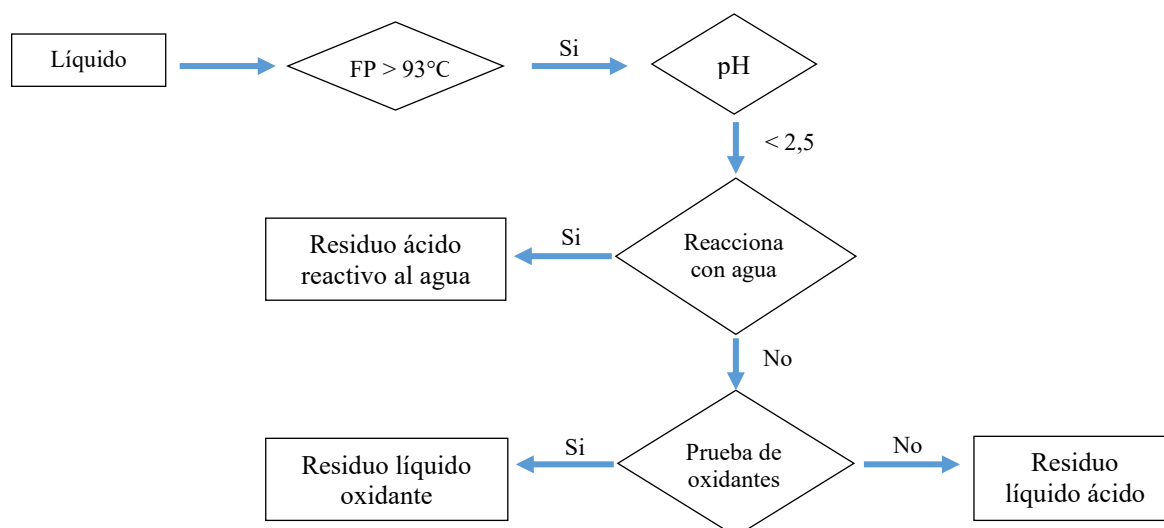
**Figura 2.** Condiciones de almacenamiento en el laboratorio de los residuos generados  
A) antes y B) después de la aplicación del Manual de Procedimientos

Dentro de los grupos indicados anteriormente se destaca por el volumen generado y almacenado, el de MPSA. Si bien las fuentes aportantes de metales pesados son diversas, se destacan los aportes de las técnicas analíticas y calibraciones que se llevan a cabo en los diferentes laboratorios para la determinación cuantitativa de analitos tales como:

- i)  $\text{CN}^-$  *vía* el método estándar 4500-CN-C y E, para lo cual se utilizan reactivos y soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PbCO}_3$  (Rice et al., 2017).
- ii)  $\text{Cr(VI)}$  *vía* el método estándar 3500-CR método B, para lo cual se emplean soluciones de 0,5 g de Cr/L a partir de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Rice et al., 2017).
- iii) DQO (Demanda Química de Oxígeno) *vía* el método estándar 5220-D, para la cual se utilizan reactivos como  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{HgSO}_4$  (Rice et al., 2017).
- iv) Materia orgánica en suelos, siendo los principales reactivos empleados  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , NaF,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Jackson, 1982).
- v) Metales *vía* espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) donde se utilizan dos soluciones ácidas de patrones de calibración, la solución A con las siguientes concentraciones de metales: 5  $\mu\text{g/L}$  de Ag, 20  $\mu\text{g/L}$  de Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V y Zn, y 100  $\mu\text{g/L}$  de K, Si y P, y la solución B con 20  $\mu\text{g/L}$  de Hg (U.S. EPA, 1994).

En respuesta a la alta acidez de los residuos generados (MPSA) y al peligro que esto representa, se procedió a considerarlos en primera instancia como “desconocidos”, para luego llevar a cabo un *screening* rápido de la clase de peligro a tener en cuenta respecto del residuo, de acuerdo a la siguiente secuencia (Esquema 1):

**Esquema 1.** Diagrama de flujo adaptado de Committee on Prudent Practices in the Laboratory (2011) para categorizar residuos químicos desconocidos



Con mayor conocimiento de las características fisicoquímicas del residuo generado a partir de dicho *screening*, se procedió a su neutralización con soluciones básicas. Así, residuos inicialmente categorizados como Y14 (Decreto Reglamentario N° 831, 1993), fueron denominados como MPSA de acuerdo a la caracterización interna realizada mediante el Manual de Procedimientos elaborado por CIQA-FRC-UTN, considerando procedencia del residuo, el *screening* realizado y su neutralización.

Sin embargo, la implementación de dicho manual devino en la gran generación de este residuo. Este escenario, propició la búsqueda de una solución técnica económica y eficiente con el objeto de disminuir el gran volumen acumulado (~2000 L a la fecha) y, consecuentemente, el volumen a almacenar y a disponer finalmente por el correspondiente operador de residuos peligrosos. Por ello, el objetivo del presente trabajo es el tratamiento y reducción de volumen en origen de los MPSA generados en las actividades que se llevan a cabo en los laboratorios químicos de la UTN-FRC, con el fin para de minimizar el almacenamiento de residuos peligrosos, como así también disminuir los costos que devienen de la disposición final. Debido a su composición y método de neutralización, los MPSA contienen una muy alta proporción de agua, por lo que una destilación simple a escala laboratorio fue empleada como operación unitaria para alcanzar el objetivo propuesto. Asimismo, la caracterización fisicoquímica del residuo y de su destilado permitió evaluar la aplicabilidad de este sencillo procedimiento experimental para disminuir los potenciales problemas ambientales asociados a MPSA y valorizar el destilado obtenido como fuente acuosa no convencional.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Procedimiento experimental

Las muestras fueron colectadas de los residuos acuosos generados principalmente de laboratorios de servicios de la FRC-UTN. El volumen total empleado para cada operación unitaria de destilación fue de 250 mL. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 3.A., el cual consta de un manto calefactor, un balón de 500 mL, un condensador de vidrio de 30 cm de longitud y un termómetro. El enfriamiento del condensador se realizó a contra corriente con respecto de la salida del balón de destilación, empleándose un circuito cerrado de agua almacenada dentro de un tanque de depósito. Esto permitió el reuso del agua durante el proceso de destilación, la cual fue impulsada desde el tanque hacia el condensador mediante una bomba centrífuga de ½HP, 40 m de altura de carga y un caudal de 40 L/min, siendo regulado su caudal a través de una válvula esférica manual de ½". El tiempo de destilación fue de aproximadamente 90 min, manteniéndose la temperatura de destilación entre los 97 y 100 °C.

### 2.2. Análisis fisicoquímico

Las muestras de MPSA pre- y post-tratamiento *vía* destilación fueron caracterizadas por análisis físicos y químicos empleando las metodologías indicadas (Rice et al., 2017; U.S. EPA, 1994) en la Tabla 1.

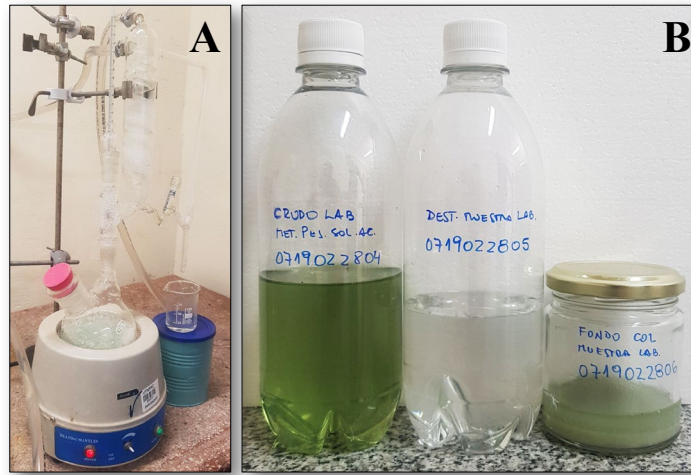
**Tabla 1.** Metodología e instrumental empleado para el análisis fisicoquímico del residuo y destilado

Parámetros	Metodología	Instrumental
Color	Método estándar 2120-C del SMEW	Espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific Genesys 10S
pH	Método estándar 4500-H+-B del SMEW	pHmetro Adwa AD111
Conductividad	Método estándar SM-2510 del SMEW	Conductímetro Thermo Scientific Orion 4 Start
Metales pesados totales	Método estándar del US EPA 200.7	Espectrómetro ICP-OES Thermo Scientific iCAP 7000 Series
Cromo hexavalente	Método estándar 3500-Cr-B del SMEW	Espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific Genesys 10S
Dureza	Método estándar 2340-C del SMEW	Bureta de auto enrase de 25 mL
Alcalinidad	Método estándar 2320-B del SMEW	Bureta de 25 mL
Fósforo total	✓ Digestión de fósforo total: método estándar 4500-P-A del SMEW ✓ Determinación de fósforo total: método estándar 4500-P-C del SMEW	Espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific Genesys 10S
Nitrato	Método estándar 4500-NO3-B del SMEW	Espectrofotómetro UV-vis Spectrum SP-2000UV
Amonio	Ensayo colorimétrico AQAssay GT Lab	Espectrofotómetro UV-vis Spectrum SP-2000UV

SMEW: Standard methods for the examination of water and wastewater, 23<sup>rd</sup> edition. US EPA: United States Environmental Protection Agency.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de destilación simple permitió obtener 400 mL de un destilado con características organolépticas destacables tales como incolora e inodora, a partir de 500 mL de un residuo de laboratorio de MPSA. Además, se evidenció la presencia de un fondo de balón con aspecto de lodo de color verdoso. En la Figura 3.B. se muestra el aspecto inicial y final del residuo de metales pesados antes y después del tratamiento, respectivamente.



**Figura 3.** A) Dispositivo experimental de destilación B) Aspecto inicial y final del residuo de MPSA antes y después de la operación unitaria de destilación

Tabla 2 compara los resultados obtenidos pre- y post-destilación de parámetros fisicoquímicos de relevancia del residuo de MPSA y su destilado. En acuerdo con la Figura 3.B., la Tabla 2 evidencia que la operación unitaria empleada disminuye de manera relevante el color de la muestra de MPSA en un factor de  $\sim 120$  (color del residuo: 221,33 UC *versus* color del destilado: 1,88 UC).

**Tabla 2.** Parámetros fisicoquímicos del residuo de MPSA pre- y post-destilación

Parámetros	Residuo acuoso	Destilado
Color (UC)	221,33	1,88
pH	7,02	8,46
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	93.800	618
Cromo hexavalente ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	< 0,01	< 0,01
Dureza ( $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$ )	1.831	10
Alcalinidad total ( $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$ )	1.760	141
Fósforo total ( $\text{mg}/\text{L}$ )	46,39	0,51
Nitrato ( $\text{mg}/\text{L}$ )	3.238	9,0
Amonio ( $\text{mg}/\text{L}$ )	n.a.	50,86

n.a.: no analizado debido a la presencia de interferentes en el ensayo colorimétrico.

El pH del destilado obtenido se encuentra entre los valores guías de 6,5 a 8,5 (Thatai et al., 2019). Así, este importante parámetro operativo de la calidad del agua permite indicar que el pH post-tratamiento del residuo es aceptable. Con respecto a la conductividad, la cual está



directamente relacionada con la concentración de sales disueltas en las muestras analizadas, el valor inicial es marcadamente reducido después del proceso de destilación de 93.800 a 618  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ello señala que el contenido de sales disueltas ha disminuido después del tratamiento y se encuentra dentro de límites permisibles (Thatai et al., 2019). Ello supone que, el perjuicio que pudiese ocasionar el destilado por efecto osmótico será despreciable. En adición, la notable disminución de la dureza del residuo de MPSA tratado (de 1.831 a 10  $\text{mg}/\text{L}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) permite clasificarlo como destilado de agua blanda, lo que lo posiciona como apto para su potencial uso industrial y riego vegetal (Rubenowitz-Lundin y Hiscock, 2013). A su vez, dado que la dureza del destilado es menor que la alcalinidad total, se puede inferir que la misma es dureza de carbonatos, lo que implica que el proceso de destilación conduce a la obtención de un destilado que no presenta dureza de no-carbonatos (Rubenowitz-Lundin y Hiscock, 2013). En tanto que, el bajo contenido de fósforo total y nitratos en el destilado obtenido demuestran que su aprovechamiento no supone riesgos de contaminación ambiental y/o eventos de eutrofización (Rodríguez et al., 2016).

La Tabla 3 presenta las concentraciones de metales pesados en el residuo y en el destilado, y el porcentaje de remoción luego de la operación unitaria de destilación llevada a cabo.

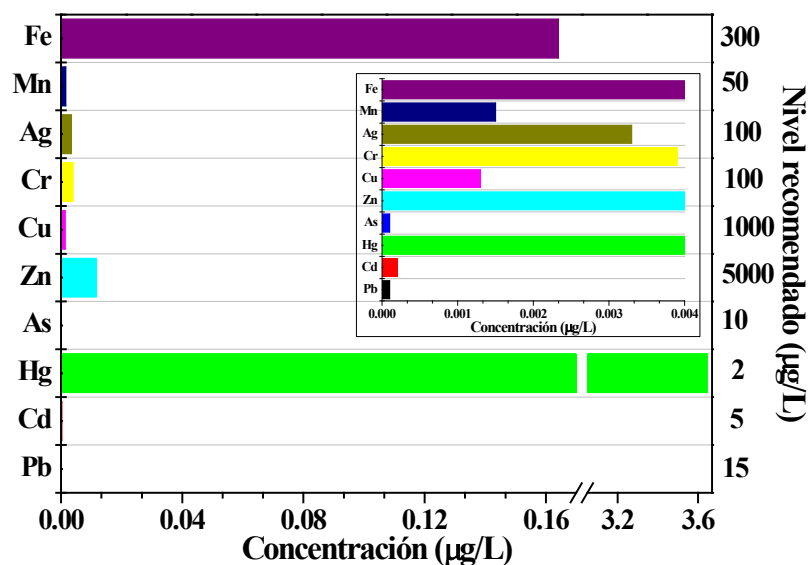
**Tabla 3.** Contenido de metales en el residuo pre- y post-destilación y el correspondiente porcentaje de remoción

Metales	Residuo acuoso ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Destilado ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Eficacia de remoción (%)
Litio	0,2309	0,0002	99,9
Boro	1,7659	0,0041	99,8
Aluminio	1,0290	0,0341	96,7
Talio	0,0179	0,0001	99,3
Silicio	35,7103	0,2057	99,4
Plomo	0,0701	0,0001	99,9
Fósforo	932,0162	1,6860	99,8
Arsénico	0,3161	0,0001	99,9
Vanadio	1,2034	0,0026	99,8
Cromo	7,3074	0,0039	99,9
Molibdeno	0,1088	0,0039	96,4
Manganeso	0,6805	0,0015	99,8
Hierro	16,8687	0,1641	99,0
Cobalto	0,0510	0,0001	99,9
Niquel	0,4187	0,0001	99,9
Cobre	1,0610	0,0013	99,9
Plata	0,7539	0,0033	99,6
Zinc	0,1585	0,0115	92,7
Cadmio	0,0037	0,0002	95,7
Mercurio	47,1167	3,6455	92,3

El análisis de esta Tabla permite destacar la efectividad del proceso de destilación del residuo conteniendo MPSA, con porcentajes de remoción para todos los metales mayores al 90%. Se debe resaltar que para 15 de los 20 metales analizados, la eficacia de remoción fue superior al 99%. En términos de remoción de metales pesados, esto se encuentra en acuerdo con la

notable disminución de los parámetros fisicoquímicos indicados en la Tabla 2 entre el residuo inicial y el destilado obtenido.

En adición, y como se ilustra en la Figura 4, la operación unitaria de destilación permite obtener un destilado con un nivel de metales de importancia medioambiental y social marcadamente menor que el valor recomendado por organismos internacionales (U.S. EPA, 2018), a excepción del mercurio. A pesar de su alto porcentaje de remoción, y como era de esperar debido a su alta volatilidad, el mercurio presentó una concentración dentro del destilado que supera el nivel guía vigente (ver Figura 4). Este inconveniente podría ser abordado a través de la adición de sulfuro ferroso como agente precipitante, lo cual ha permitido alcanzar reducciones de mercurio del orden del 99% según lo reportado por Mañunga et al. (2010).



**Figura 4.** Contenido de metales en el residuo post-distilación y su correspondiente nivel recomendado  
Inserto: Rango de baja concentraciones ampliado

#### 4. CONCLUSIONES

- El presente trabajo demuestra que, a través de una destilación simple de residuos con un alto contenido de agua como los aquí caracterizados como MPSA, se logra i) una reducción significativa del volumen de residuos derivados a disposición final, y ii) una disminución en origen de éstos debido a la alta proporción de destilado obtenido, el cual podría ser valorizado como fuente no convencional de agua.
- Los resultados obtenidos de las determinaciones analíticas realizadas en el residuo original y en su destilado, dan cuenta de la alta efectividad de implementar una operación de destilación sencilla, de bajo costo y la cual requiere de materiales comunes a los laboratorios, para alcanzar una reducción notable del volumen de los residuos de MPSA generados.
- Dichos resultados son promisorios y abren la puerta al diseño y escalado de esta sencilla operación unitaria en la búsqueda de disminuir el almacenamiento en origen de residuos tipo MPSA y, en consecuencia, esto conlleva un ahorro económico en el retiro

de los residuos peligrosos por parte de los operadores correspondientes, mayor seguridad del personal y disminución del riesgo ambiental a futuro.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Bolisetty, S., Peydayesh, M., Mezzenga, R. (2019). Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*, 48, 463-487.

Committee on Prudent Practices in the Laboratory of the National Research Council. (2011). *Prudent practices in the laboratory: Handling and management of chemical hazards, updated version*. Washington: National Academies Press (US).

Decreto Reglamentario Nº 831/93 de Ley 24.051 de Residuos Peligrosos. (1993). Buenos Aires.

Jackson, M.L. (1982). *Análisis químico de suelos*, 2<sup>da</sup>. Edición. Barcelona: Ediciones Omega.

Mañunga, T., Gutiérrez, H.M., Rodríguez Victoria, J.A., Villarreal Díaz, A. (2010). Treatment of COD analysis liquid wastes generated in environmental laboratories. *Ingeniería e Investigación*, 30, 87-95.

Ramanathan S., Lal R.B. (2019). Physicochemical treatment of research laboratory wastewater: A case study. En: *Emerging issues in ecology and environmental science*. Cham: Springer.

Rice E.W., Baird R.B., Eaton, A.D. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23rd Edition. Washington: American Public Health Association.

Rodríguez, S.C., De Asmundis, C.L., Martínez, G.C. (2016). Variaciones estacionales de las concentraciones de fosfatos y nitratos en distintas fuentes de aguas de pequeños productores hortícolas. *Agrotecnia*, 24, 30-34.

Rubenowitz-Lundin, E., Hiscock, K.M. (2013). Water hardness and health effects. En: *Essentials of medical geology*. Dordrecht, Springer.

Thatai, S., Verma, R., Khurana, P., Goel, P., Kumar, D. (2019). Water quality standards, its pollution and treatment methods. En: *A new generation material graphene: Applications in water technology*. Cham: Springer.

U.S. EPA. (1994). *Method 200.7: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, Revision 4.4. Cincinnati.

U.S. EPA. (2018). *2018 Edition of the drinking water standards and health advisories*. Washington.

**BACILLUS LICHENIFORMIS COMO AGENTE DE BIODEGRADACIÓN DE FURFURAL Y FORMADOR DE BIOFILM**

**Farías, Alejandro R.; Echeverría, Macarena C.; Utgés, Enid M.; Fontana, Gimena L.**

Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos.  
Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414.  
alefarias@frre.utn.edu.ar, macarenacecheverría@gmail.com, enidutges@gmail.com,  
gimenalilianfontana@gmail.com

**Resumen.** *El furfural es un aldehído heterocíclico utilizado en la industria química para elaborar variados productos. No obstante su importancia, numerosas investigaciones informan acerca de una serie de problemas ambientales - derivados de su fabricación y uso - que pueden ser contrarrestados mediante técnicas que usan microorganismos para degradar contaminantes como este. Con tal fin, se han aislado e identificado bacterias provenientes de barros en contacto con los efluentes de la fabricación de furfural de una empresa taninera del Chaco. Una de estas cepas aisladas pertenece al género y especie Bacillus licheniformis. El objetivo del trabajo fue determinar la concentración máxima de furfural a la cual crece Bacillus licheniformis, evaluando su capacidad de biodegradarlo; también se estudió la capacidad de esta cepa para formar biofilm sobre cascarilla de arroz como soporte. Se ensayaron por triplicado cultivos líquidos preparados con un medio mineral M9, glucosa como co-sustrato, el inóculo bacteriano y concentraciones crecientes de furfural de 123 a 1433 mg/L. Se usó el mismo cultivo para la formación de biofilm, sin furfural. Se incubaron a 30°C, en oscuridad y con 200 rpm de agitación durante 72 h. Simultáneamente se efectuó un control abiótico en idénticas condiciones que el biótico. El crecimiento bacteriano se monitoreó cada 24 h midiendo la absorbancia a 610 nm con un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25. El biofilm generado se midió por diferencia de peso en la cascarilla antes y después del ensayo. La concentración de furfural se analizó cada 24 h por Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC). Los resultados indican que Bacillus licheniformis puede formar biofilm, crecer y utilizar el furfural como fuente principal de carbono, hasta concentraciones de 1433 mg/L, degradándolo en un 11,8%.*

**Palabras clave:** Furfural, Biodegradación, Bacillus licheniformis, Biofilm.

## 1. INTRODUCCIÓN

El furfural es un compuesto muy utilizado como producto intermedio en la industria química para la fabricación de plásticos, disolventes de pintura, resinas de furano y adhesivos, entre otras aplicaciones. Sin embargo, y a pesar de los beneficios que poseen la producción y exportación de furfural, este compuesto provoca graves problemas de contaminación ambiental durante su proceso de producción (Luo y Cui, 2011).

Actualmente se dispone de una variedad de tecnologías para tratar los efluentes contaminados con materiales peligrosos, como el furfural. Entre ellas, se destaca la biorremoción, que implica la utilización de microorganismos para degradar contaminantes ambientales, la cual ha recibido una creciente atención como enfoque biotecnológico eficiente para restaurar un ambiente contaminado (Boopathy, 2009).

La formación de biofilm o biopelículas, puede facilitar el desarrollo de técnicas más eficientes para la biorremediación de efluentes, de allí, el significativo interés de su estudio (Rajbir et al., 2006). Las biopelículas son comunidades de células adheridas a una superficie, gracias a una matriz extracelular. La matriz de la biopelícula es un complejo formado principalmente por exopolisacáridos (EPS) y otras macromoléculas como proteínas, ADN, metabolitos, productos diversos procedentes de la lisis bacteriana y material particulado del ambiente que los rodea (Lasa et al., 2005). Constituyen un mecanismo de protección para el crecimiento y desarrollo de los microorganismos involucrados. Además, les permite sobrevivir en ambientes hostiles, ser más resistentes a los productos y producir una mayor cantidad de biomasa, incrementando su capacidad y eficiencia de degradación de diversos compuestos (Rajbir et al., 2006).

Dentro del Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos - GISTAQ – perteneciente a la Facultad Regional Resistencia de la Universidad Tecnológica Nacional, se propone tratar el furfural contenido en el efluente de una fábrica de la región, utilizando un reactor de lecho fluidizado.

Para esto, previamente se han aislado e identificado colonias bacterianas provenientes de barro que han estado en contacto con dicho contaminante ya que, según señala Zheng et al. (2015), en esas condiciones el crecimiento es óptimo. Una de esas colonias identificadas a través del método de amplificación por PCR y secuenciación ARNr, es *Bacillus licheniformis*. Sus características macroscópicas son: color anaranjado brillante, consistencia cremosa, forma irregular y borde lobulado (Utgés et al., 2016).

El objetivo del trabajo fue determinar la concentración máxima de furfural a la cual crece *Bacillus licheniformis*, evaluando su capacidad de biodegradarlo; también se estudió la capacidad de esta cepa para formar biofilm sobre cascarilla de arroz como soporte.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Preparación de inóculos

Para lograr el crecimiento del *Bacillus licheniformis* en medios de cultivo líquidos y posteriormente reinocularlo en un medio nutriente M9 - adaptado de Koenig y Andreesen (1989), se prepararon por duplicado en Erlenmeyers de 250 mL dos inóculos sucesivos. Todas

las soluciones fueron esterilizadas previamente en autoclave a 1,5 bar y 112°C (Perry et al., 2001) por un lapso de 15 minutos.

El primer inóculo se efectuó con 49 mL de peptona de carne al 1% m/v, 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M, 0,5 mL de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1M y la cepa extraída con palillo estéril, proveniente de un medio agarizado.

Como fuente de nitrógeno asimilable, se eligió una sal inorgánica de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de acuerdo con Boopathy y Daniels (1991); para regular el pH y proporcionar fósforo, Hareland et al. (1975) sugieren  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; la peptona de carne es la fuente principal de nitrógeno orgánico (Fernández Linares y otros, 2006). El inóculo se incubó a 30°C, en oscuridad y a 200 rpm durante 48 h.

Posteriormente, se realizó el segundo inóculo con: 32 mL de agua destilada estéril, 10 mL de M9, 0,1 mL de  $\text{MgSO}_4$  1M, 5  $\mu\text{l}$  de  $\text{CaCl}_2$  1M, 2,5 mL de glucosa al 20% m/v y 5 mL del inóculo anterior. Se incubó a 30°C, en oscuridad y a 200 rpm durante 24 h.

Los inóculos así preparados se utilizaron tanto para los ensayos de formación de biofilms como para las pruebas de biodegradación de furfural.

## 2.2 Acondicionamiento del soporte

La cascarilla de arroz se acondicionó a través de un lavado con agua destilada a 80°C por 40 minutos, se secó en estufa a 60°C y posteriormente se enfrió en desecador (Figura 1). Se pesó  $1 \pm 10^{-4}$  g del soporte y se lo esterilizó dentro de tubos de vidrio con tapa a rosca.



Figura 1. Cascarilla de arroz. Imágenes luego del lavado y secado en estufa.

## 2.3 Ensayos de formación de biofilm

Los ensayos se realizaron por triplicado en 21 erlenmeyers a los cuales se les adicionaron los reactivos - mencionados en la preparación de los inóculos -, el soporte respectivo y el inóculo bacteriano en M9. Simultáneamente se realizó un ensayo abiótico bajo las mismas condiciones de cultivo.

A cada erlenmeyer conteniendo el medio mínimo glucosado, se le agregó 5 mL de inóculo bacteriano con 0,8 de DO610.

Los 22 Erlenmeyers se incubaron en estufa a 30°C durante 72h y con agitación manual, cada 24h.

Finalizado el tiempo de incubación, se filtró el soporte, se lo lavó con agua destilada para remover las sustancias no absorbidas, se lo dejó secar en estufa a 60°C, enfriar en desecador y se pesó. La biomasa formada se determinó por diferencia de peso.

## 2.4 Pruebas de Biodegradación de furfural y crecimiento bacteriano

Se trabajó por triplicado en Erlenmeyers de 250 mL con: 34 mL de agua destilada estéril, 10 mL de M9, 0,1 mL de MgSO<sub>4</sub> 1M, 5 µl de CaCl<sub>2</sub> 1M, 1 mL de glucosa al 20% m/v, 5 mL del inóculo a una absorbancia de 0,7 a 610 nm, estimando así una cantidad total de bacterias de 106 UFC/mL y furfural a distintas concentraciones (desde 123 a 1433 ppm).

Paralelamente, se realizó un control abiótico bajo las mismas condiciones de cultivo. Se incubó a 30°C y a 200 rpm durante 72h. El crecimiento bacteriano se analizó cada 24 h midiendo la absorbancia a 610 nm con un espectrofotómetro PerkinElmer UV/VIS Lambda 25. La concentración de furfural se analizó cada 24 h por Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC) mediante un equipo Shimadzu CBM 20A. Éste, cuenta con un detector UV SPD 20A a 278 nm de longitud de onda, utilizando una columna de fase inversa C18, 40°C de temperatura, con una velocidad de flujo de 1mL/min, un volumen de inyección de 20µL y una mezcla de acetonitrilo – agua (17,5:82,5) como fase móvil (Farías et al., 2017).

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Ensayos de formación de biofilms

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos con el soporte cascarilla de arroz. Durante los ensayos pudo apreciarse el crecimiento bacteriano, observable por la turbidez generada, y desarrollo del biofilm bacteriano, notorio por la diferencia de pesos del soporte en comparación con el ensayo abiótico.

**Tabla 1.** Resultados de la formación de biofilm en cascarilla de arroz.

Cepa	Peso inicial del soporte [g]	Peso final del soporte	Peso biofilm [g]
		[g]	
C (1)	10,002	10,647	0,0645
C (2)	10,003	10,033	0,003
C (3)	10,002	10,139	0,0137
Blanco	10,001	0,9873	-0,0128

Nota: C = *Bacillus licheniformis*

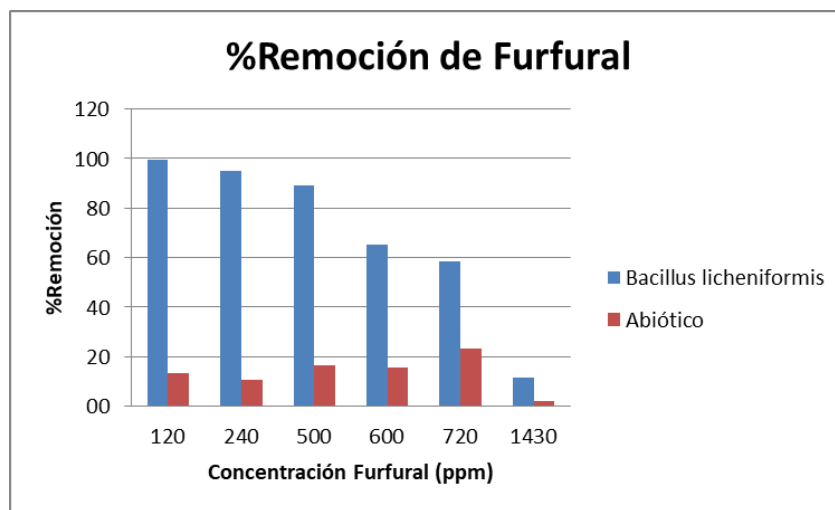
### 3.2 Pruebas de Biodegradación de furfural y crecimiento bacteriano

Se realizaron ensayos con seis concentraciones distintas de furfural, observando que el *Bacillus licheniformis* ha sido capaz de crecer y utilizar el furfural, como fuente principal de carbono, en concentraciones de hasta 1433 ppm. En la Tabla 1 se exponen, en forma comparativa, los valores de concentración de furfural obtenidos cada 24h en muestras

inoculadas con *Bacillus licheniformis* (ensayos bióticos) y en muestras sin inocular (ensayos abióticos), y el porcentaje de remoción total del contaminante a las 72h de incubación.

**Tabla 2.** Resultados de la concentración de furfural cada 24h y porcentaje de la remoción total de furfural en ensayos bióticos y abióticos.

Ensayo		Conc. Furfural (ppm)				%Remoción
		día 0	día 1	día 2	día 3	
1	Biótico	123.2	66.8	54.1	0.7	99.4
	Abiótico	128.6	121.5	112.9	111.3	13.5
2	Biótico	239.7	172.1	73.8	12.1	94.9
	Abiótico	242.1	235.4	221.6	216.0	10.8
3	Biótico	498.8	390.6	221.7	53.8	89.2
	Abiótico	455.4	434.6	412.3	380.4	16.5
4	Biótico	595.3	485.9	318.7	207.5	65.1
	Abiótico	561.0	522.1	480.8	473.2	15.7
5	Biótico	717.2	637.1	479.0	297.7	58.3
	Abiótico	732.2	680.0	562.4	562.4	23.2
6	Biótico	1433.3	1380.2	1348.8	1265.1	11.8
	Abiótico	1508.4	1499.7	1499.7	1473.5	2.3



**Figura 2.** Porcentaje de remoción de furfural vs concentración de furfural en ensayos bióticos y abióticos.

El crecimiento bacteriano se determinó midiendo la absorbancia a 610 nm (DO610nm). En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos al inicio del ensayo y cada 24h de incubación en las muestras con y sin inoculación.



**Tabla 3.** Medida de la absorbancia a 610nm cada 24h en los ensayos bióticos y abióticos.

Ensayo		Absorbancia			
		día 0	día 1	día 2	día 3
1	Biótico	0.078	0.100	0.088	1.839
	Abiótico	0.014	0.004	0.005	0.004
2	Biótico	0.084	0.099	0.267	0.847
	Abiótico	0.009	0.006	0.010	0.011
3	Biótico	0.104	0.217	0.551	0.868
	Abiótico	0.000	0.012	0.016	0.017
4	Biótico	0.104	0.186	0.235	0.593
	Abiótico	0.000	0.002	0.064	0.014
5	Biótico	0.104	0.190	0.214	0.836
	Abiótico	0.000	0.009	0.042	0.030
6	Biótico	0.108	0.049	0.046	0.046
	Abiótico	0.038	0.001	0.004	0.005

#### 4. CONCLUSIONES

- Se demostró que el *Bacillus licheniformis*, aislado de los barros de una fábrica de producción de furfural, puede utilizarlo como fuente de carbono y degradarlo en un 89,2% hasta concentraciones de 500 ppm y alrededor de un 60% a 700 ppm. Asimismo logró remover un 11,8% en ensayos con concentraciones de 1433 ppm.
- En base a los resultados obtenidos en los ensayos de formación de biofilm, podría considerarse que la cascarilla de arroz es un soporte apto para la generación de biofilm bacteriano, cuando se trabaja con *Bacillus licheniformis*. Esto se demostró en función a la diferencia de pesos del soporte cascarilla de arroz obtenido en ensayos bióticos y abióticos.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Alvarez, A., Saez, J.M., Davila Costa, J.S., Colin, V.L., Fuentes, M.S., Cuozzo, S.A., Benimeli, C.S., Polti, M.A. and M.J. Amoroso (2017). Actinobacteria: Current Research and Perspectives for Bioremediation of Pesticides and Heavy Metals. *Chemosphere*, 166, 41-62.

Boopathy, R., Daniels, L. (1991). Isolation and characterization of a furfural degrading sulfate-reducing bacterium from an anaerobic digester. *Current Microbiology*, 23(6), 327-332.

Boopathy, R. (2009). Anaerobic biotransformation of furfural to furfuryl alcohol by a methanogenic archaeobacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8), 1070–1072.

Cui, H., MA, Ch., LI, Z., Yi, W. (2011). Effect of the reactive compounds in bio-oils on esterification of the contained carboxylic acids in supercritical methanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(5), 347-354

Crönert, H., Loeper, D. (1969). New industrial paths in the continuous production of furfural. *Escher Wyss News*, 2, 69-77.

Farías, A., Utgés, E. E., Tenev, M., Hervot, E., Utgés, E. M., Nocenti, M. (2017). Tratamiento de un Efluente con Furfural mediante Bacterias Autóctonas, en un Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado. Revista Científica FACENA de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura de la UNNE. Aceptado para su publicación en el volumen Nº 33 y en etapa de edición.

Fernández Linares, L., Rojas Avelizapa, N., Roldán Carrillo, T., Ramirez Islas, M., Zegarra Martínez, H., Uribe Hernandez, R., Reyes Ávila, R., Flores Hernández, D. y Arce Ortega, J. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados.

Hareland, W., Crawford, R., Chapman, P. & Dagley, S. (1975). Metabolic function and properties of 4-hydroxyphenylacetic acid 1-hydroxylase from *Pseudomonas acidovorans*. *Journal of Bacteriology*, 121(1), 272-285.

Hernández, A.S. (2012). Biodiversidad de actinomicetos aislados de plantas depuradoras de aguas residuales. Estudio de la capacidad de degradación de compuestos tóxicos. Universidad Politécnica de Valencia.

Koenig, K., Andreesen, J. (1989). Molybdenum involvement in aerobic degradation of 2-furoic acid by *Pseudomonas putida* Fu1. *Applied and environmental microbiology*, 55(7), 1829-1834.

Lasa I, Del Pozo JL, Penales JR. (2005). *Anales del sistema sanitario de Navarra*. 28(2): 153-298.

Luo X, Cui J. Xiaoyong. (2011). 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering.

Perry, R., Green, D., Maloney, J. (2001). *Manual del Ingeniero Químico, Volumen I*. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U.

Rajbir, S.; Debarati, P.; Rakesh, K. (2006). *Trends in Microbiology*, Vol 4, 9, 389-396.

Utgés, E. M., Farías, A., Utgés, E. E., Tenev, M., Hervot, E., Nocenti, M., Echeverría, M. (2016). Aislamiento de Bacterias Autóctonas para su Posterior Utilización en el Tratamiento de Efluentes con Furfural. Presentado en el VI Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua. Córdoba.

Zheng, D., Bao, J., Lu, J., Gao, C. (2015). Isolation and characterization of a furfural degrading bacterium *Bacillus cereus* sp. strain DS1. *Current microbiology*, 70(2), 199-205.

## DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Sánchez, Pablo<sup>1</sup>; Marchisio, Bettina<sup>1</sup>; Russo, Analía<sup>1</sup>; Di Fraia, Guido<sup>1</sup>; Golubickas, Ariel<sup>1</sup>; Lan, Luis<sup>1</sup>; Belmonte, Micaela<sup>2</sup>; Espinoza, César<sup>1,2,3</sup>; De Seta, Elizabeth<sup>1,3</sup>; Meichtry, Jorge<sup>2,3</sup>

1: Departamento de Ciencias Básicas Unidad Química, UTN-FRBA, Mozart 2300, C.A.B.A.  
e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería Química, UTN-FRBA, Medrano 951, C.A.B.A  
e-mail: meichtry@cnea.gov.ar

3: Centro de Tecnologías Químicas, UTN-FRBA, Medrano 951, C.A.B.A

**Resumen.** *Muchos de los cuerpos de agua receptores están contaminados por la descarga de colorantes utilizados en distintas industrias sin tratamiento previo. La industria textil descarga entre el 10 y el 15 % de los colorantes utilizados en sus efluentes, poniendo en riesgo la seguridad hídrica de las comunidades, dado que contienen contaminantes tóxicos y difíciles de tratar mediante procedimientos convencionales. Estudios previos evaluaron métodos electroquímicos para su tratamiento, resultando simples, eficientes y económicos. Este trabajo compara la electrocoagulación con electrodos de sacrificio (EC) y la electrocoagulación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (EC-Fenton) para la degradación de colorantes, el azul de metileno (AM), y un colorante reactivo (CR) para el teñido de algodón. Los experimentos se realizaron en una celda de 250 cm<sup>3</sup>, con electrodos de hierro de 19,5 cm<sup>2</sup> de superficie, una distancia interelectródica de 9 cm y agitación magnética de 250 rpm. Se trataron soluciones de [AM]<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup> y 50 mg L<sup>-1</sup>, y de [CR]<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>. Las concentraciones fueron determinadas por espectrofotometría a 660 nm (AM) y 574 nm (CR). Para EC se evaluó el efecto de la intensidad de corriente (i, 0,01, 0,02 y 0,05 A) a pH neutro. En EC-Fenton, se trabajó con i = 0,01 A, se realizaron ensayos a pH ácido y neutro, con [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,8 mM, 2,7 mM y 3,5 mM. Se evaluaron los parámetros de reacción, los resultados muestran mayor eficiencia a pH ácido, 2 < pH < 3, con una relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AM igual 1,4 μM mL<sup>-1</sup>. En dichas condiciones a los 30 segundos se observa remoción al 90% del colorante AM, no se detecta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual y se determinaron concentraciones de Fe(II) de 110 ± 30 μM. La remoción del AM resultó más eficiente que la del CR, se requirieron 90 segundos para la remoción del 90% del colorante CR en idénticas condiciones.*

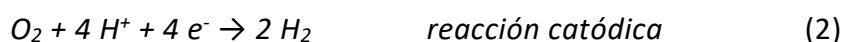
**Palabras clave:** Degradación Colorantes, Efluentes Textiles, Métodos Electroquímicos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes industriales contienen frecuentemente contaminantes tóxicos y difíciles de tratar mediante procedimientos convencionales, por lo que existe la necesidad de desarrollar tecnologías eficaces para la eliminación de contaminantes. Los colorantes orgánicos son sustancias ampliamente utilizadas en la industria textil, y sus efluentes representan un grave problema ambiental dado el impacto visual que generan aún a niveles traza y a la baja eficiencia de los tratamientos convencionales para su remoción (Alinsafi et al., 2006; Ratna, y Padhi, 2012; Hassaan y El Nemr, 2017; Kaur et al., 2018); inclusive muchos colorantes suelen tener propiedades bactericidas, imposibilitando el tratamiento biológico. Se estima que el volumen total de efluentes conteniendo colorantes textiles oscila entre 100 y 170 litros por kilogramo de tejido dependiendo del tipo de colorante utilizado (Snowden-Swan, 1995; EPA/310-R-97-009). Aproximadamente el 10-15% colorantes son liberados al medio ambiente durante el proceso de teñido haciendo al efluente altamente coloreado y estéticamente desagradable. El efluente de las industrias textiles por lo tanto lleva a un gran número de colorantes y otros aditivos que se añaden durante el proceso de coloración (Ratna, y Padhi, 2012; Wang et al., 2002).

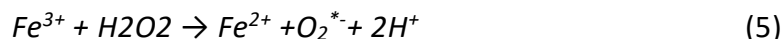
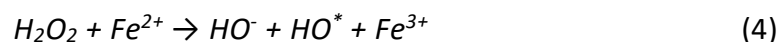
La electrocoagulación consiste en el empleo de un ánodo de sacrificio (Doménech et al., 2001; Chen, 2004; Muff, 2014], en nuestro caso de Fe, el cual es oxidado generando iones Fe(III) los cuales precipitan removiendo por adsorción contaminantes presentes en la solución (Chen, 2004; Muff, 2014).

Se reportan diversos mecanismos, reacciones de (1) a (3), dependiendo del pH:

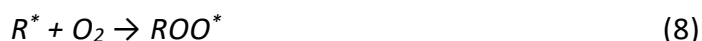


Si se combina con el agregado de  $H_2O_2$ , entonces ocurren reacciones tipo Fenton que generan radicales  $HO^*$  (Chen, 2004; Muff, 2014; Brillas y Martínez-Huitle 2015).

A las reacciones (1) a (3) de electrocoagulación, se le suman las siguientes reacciones (4) a (6):



Luego estos  $HO^*$  y  $O_2^{\cdot-}$  reaccionan con los colorantes (RH) para degradarlos, reacciones de (7) a (9):



Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son tecnologías novedosas de tratamiento de efluentes basadas en la generación de especies oxidantes muy reactivas,

especialmente el radical hidroxilo (Doménech et al., 2001; Chapin, 2014; Brillas y Martínez-Huitle 2015), las cuales son virtualmente capaces de mineralizar cualquier compuesto orgánico con velocidades de reacción muy grandes, minimizando los tiempos de tratamiento y la generación de residuos finales. A pesar de sus numerosas ventajas, los PAOs tienen un significativo desarrollo para contaminantes específicos a escala de laboratorio, pero hay escasos ejemplos de aplicación práctica. Este trabajo compara la electrocoagulación con electrodos de sacrificio (EC) y la electrocoagulación con  $H_2O_2$  (EC-Fenton) para la degradación de colorantes, el azul de metileno (AM), y un colorante reactivo (CR) usado en la industria textil para el teñido de algodón.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

Se utilizaron soluciones de Azul de Metileno  $[AM]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$  y  $50 \text{ mg L}^{-1}$  y soluciones de Colorante Reactivo  $[CR]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ . Se empleó  $Na_2SO_4$  y  $H_2SO_4$  para ajustar el pH y la conductividad, se agregó  $H_2O_2$  para el caso EC-Fenton, todos los reactivos de calidad pro análisis. El material de los electrodos es acero de bajo carbono, SAE 1010,  $\leq 0,13\% \text{ C}$ ,  $\leq 0,60\% \text{ Mn}$ ,  $\leq 0,04\% \text{ P}$ ,  $\leq 0,05\% \text{ S}$ .

### 2.2. Metodología

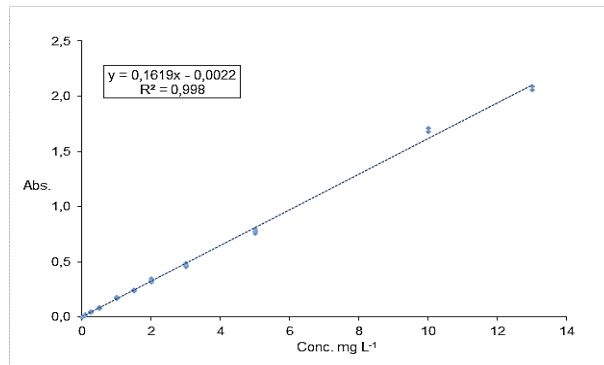
Los ensayos fueron realizados en una celda electroquímica de  $250 \text{ cm}^3$  con agitación magnética de 250 rpm. Los electrodos tienen un área de  $19,5 \text{ cm}^2$ , separados por una distancia de 9 cm. Se utilizó una fuente de alimentación de corriente directa, regulable y un equipo multiparamétrico Thermo Scientific, Orion Versa, para la medición de las condiciones de ensayo, tal como se puede observar en la Figura 1.



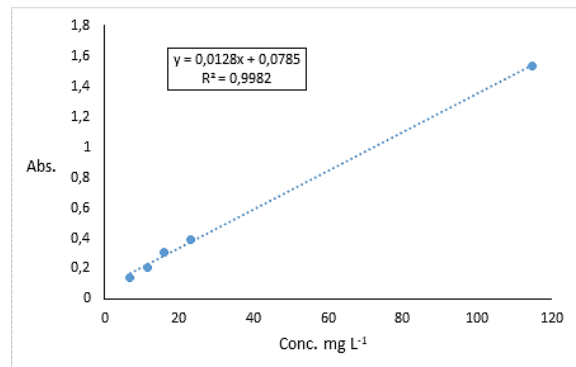
**Figura 1.** Equipos usados para los ensayos de electroquímicos

Las mediciones de los colorantes fueron realizadas en un Espectrofotómetro Spectronic 200,  $\lambda$  660 nm (AM) y 574 nm (CR), en las Figuras 2 y 3 respectivamente se observan las

curvas de calibración.



**Figura 2.** Curva de calibración para el AM

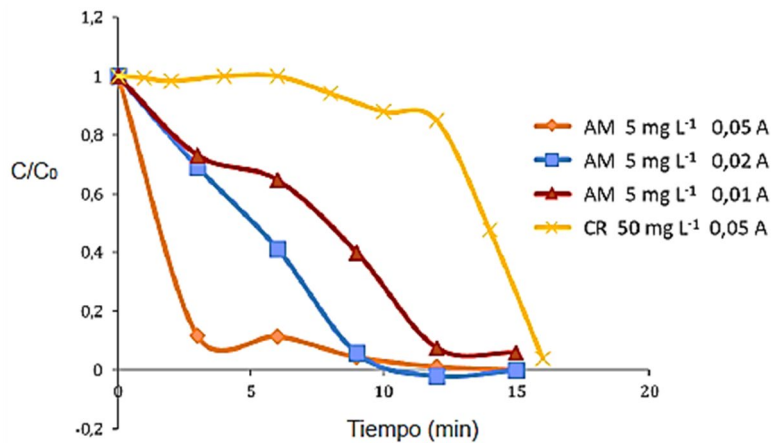


**Figura 3.** Curva de calibración para el CR

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Electrocoagulación – EC

Los ensayos de electrocoagulación realizados a tres intensidades de corriente diferentes, para el colorante modelo  $[AM]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$  muestran que la remoción se completa a los 15 minutos, observándose una cinética de orden cero, resultando más eficiente a mayor intensidad de corriente. Como puede observarse en la Figura 4, dicha intensidad de corriente aplicada al colorante reactivo  $[CR]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  resulta adecuada para lograr la misma remoción en 16 minutos, sin embargo se registra un período de inducción de 12 minutos en los cuales la remoción fue insignificante.



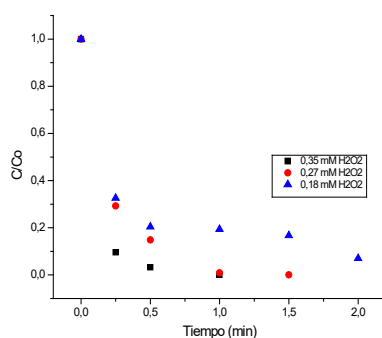
**Figura 4.** Remoción de AM y CR mediante Electrocoagulación a diferentes intensidades de corriente.  $pH_0 = 7$ ,  $V = 10 \pm 2$  V,  $T = 24$  °C,  $cond. = 1$  mS  $cm^{-1}$

Si bien el proceso de electrocoagulación con electrodos de sacrificio a pH neutro permite remover ambos colorantes requiere remover los hidróxidos de hierro ( $FeOx$ ) formados para evitar su redisolución, comprobándose una desorción parcial de los colorantes de hasta un 30% de la concentración inicial. Lo que resulta en una disminución de la capacidad de adsorción (Brillas y Martínez-Huitle, 2015).

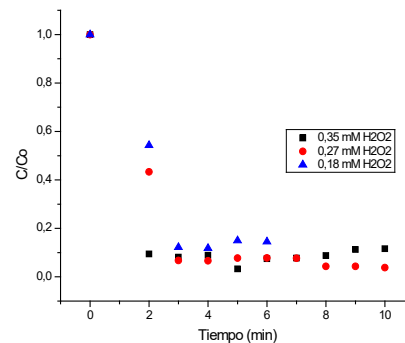
### 3.2. Electrocoagulación combinada con $H_2O_2$ – EC-Fenton, a pH neutro y ácido

En los experimentos de EC-Fenton con AM, con  $[AM]_0 = 5$  mg  $L^{-1}$  a pH neutro e  $i = 0,01$  A, se observó un incremento en la velocidad de reacción respecto de los experimentos de EC, con una remoción completa de AM en 3 minutos, mientras que la velocidad de reacción fue mayor a mayores valores de  $[H_2O_2]$  lo que puede observarse en la Figura 5; se detectó la formación de  $FeOx$ , pero no se observó desorción de colorantes, y el pH se incrementó hasta un valor final de 10.

Cuando se trabajó a pH ácido, Figura 6, se observó un aumento en la velocidad de reacción respecto de los experimentos a pH neutro, con una remoción completa de AM en 30 segundos para  $[H_2O_2] = 3,5$  mM, No se observó la formación de precipitados a pH ácido.



**Figura 5.** Condiciones de remoción AM,  $I = 0,01$  A,  $V = 5,5 - 7,0$  v,  $T = 24 \pm 1$  °C,  $cond. = 6,5$  mS/ cm,  $6 < pH < 10$ ,  $H_2O_2$



**Figura 6.** Condiciones de remoción AM,  $I = 0,01$  A,  $V = 2,3 \pm 0,2$  v,  $T = 24 \pm 1$  °C,  $cond. = 6,5$  mS/ cm,  $2 < pH < 3$ ,  $H_2O_2$

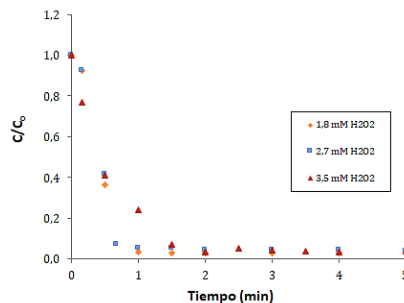
La evaluación de los parámetros de reacción, Tabla 1, muestra mayor eficiencia a pH ácido,  $2 < \text{pH} < 3$ , con una relación  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{AM}$  igual  $1,4 \text{ mM} / \text{ml}$ . En dichas condiciones a los 30 segundos cuando se observa la remoción completa del colorante no se detecta  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, determinándose concentraciones de  $\text{Fe(II)}$  iguales a  $110 \pm 30 \text{ mM}$ .

**Tabla 1.** Evaluación de parámetros de reacción

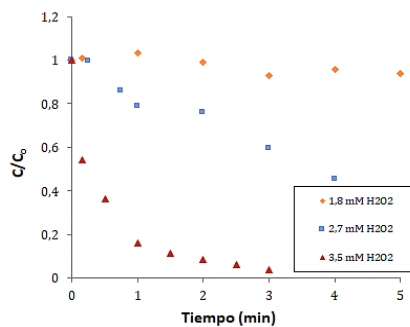
Parámetro	Experimental	
pH	$2 < \text{pH} < 3$	
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{AM}$	$1,4 \text{ mM} / \text{ml}$	
Remoción	$> 90 \%$	
Tiempo de reacción	$0 < t \leq 1 \text{ min}$	$1 \text{ min} < t \leq 3 \text{ min}$
$\text{Fe(II)}$	$110 \pm 30 \text{ mM}$	$150 \pm 30 \text{ mM}$
$\text{Fe}_{\text{Total}}$	$250 \pm 90 \text{ mM}$	$410 \pm 70 \text{ mM}$

### 3.3. Electrocoagulación combinada con $\text{H}_2\text{O}_2$ – EC-Fenton, para AM y CR

Cuando se trabajó con  $[\text{AM}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  se obtuvo una remoción completa en 90 segundos sin diferencias significativas para las tres  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  estudiadas, indicando que el proceso es más eficiente a mayores concentraciones de AM. En los experimentos de EC-Fenton con CR a pH ácido, con  $[\text{CR}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , se obtuvo una remoción completa en 3 minutos con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,5 \text{ mM}$ , mientras que para  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7 \text{ mM}$  fue de solo 40%, y despreciable para  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,8 \text{ mM}$ .



**Figura 7.** Condiciones de remoción AM,  $I = 0,01 \text{ A}$ ,  $V = 2,5 \pm 1,0 \text{ v}$ ,  $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{cond.} = 3 - 4 \text{ mS/cm}$ ,  $2 < \text{pH} < 3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$



**Figura 8.** Condiciones de remoción CR,  $I = 0,01 \text{ A}$ ,  $V = 2,5 \pm 1,0 \text{ v}$ ,  $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{cond.} = 3 - 4 \text{ mS/cm}$ ,  $2 < \text{pH} < 3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$



La EC-Fenton, pese a requerir la adición de  $H_2O_2$ , permite remover más rápidamente los colorantes, con un menor consumo eléctrico y, de forma correspondiente, con una menor generación de  $FeOx$ , sin que haya desorción de los colorantes removidos; la EC-Fenton es más eficiente a pH ácido a altas concentraciones de  $H_2O_2$ , siendo el único proceso que permitió remover completamente el CR.

#### 4. CONCLUSIONES

- En los experimentos de EC, 15 minutos de reacción resultaron suficientes observándose una relación directa entre la velocidad de remoción y el valor de  $i$  utilizado.
- Los resultados obtenidos muestran que la EC sola permite remover completamente los colorantes AM y CR, pero es necesario remover los  $FeOx$  formados para evitar la redisolución de los colorantes removidos.
- Al emplearse EC-Fenton se observó un incremento en la velocidad de reacción, obteniendo tiempos mínimos de 30 segundos para AM y 90 segundos para CR, en este último caso se requiere  $[H_2O_2]_0 = 3,5$  mM.
- A pH neutro se obtuvo una menor velocidad de remoción comparada con la obtenida en condiciones ácidas, en las que se observó un aumento paulatino del pH, provocando además el aumento de la tensión aplicada.
- La EC-Fenton es más eficiente a pH ácido y a altas concentraciones de  $H_2O_2$ .
- No se observó la formación de precipitados a pH ácido.
- La remoción del AM es más eficiente que la del CR en idénticas condiciones. Se requirieron 90 seg para la remoción del 90% del contaminante CR con una  $[H_2O_2]_0 = 3,5$  mM.
- La EC-Fenton es más eficaz que la EC sola, removiendo más rápidamente AM y CR, con un menor consumo eléctrico y menor generación de  $FeOx$ , sin desorción de los colorantes.
- Los resultados obtenidos muestran que los procesos electroquímicos son adecuados para degradar los colorantes estudiados, especialmente a pH ácido.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Alinsafi, A., da Motta, M, S. L. Bonte, M. N. Pons, Banhammou, A. (2006) *Dyes & Pigments* 69, 31-39
- Brillas E., Martínez-Huitle C. A. (2015), *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods*, *App. Catal. B* 166-167, 603-643.
- Chapin B.P. (2014). *Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications*. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 1182-1203
- Chen G. (2004). *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. *Separation and Purification Technology* Volume 38, Issue 1, Pages 11-41.
- Domènech X., W. F. Jardim y M. I. Litter (2001) "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes" <http://horus.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>,
- EPA Office of Compliance Sector Notebook, Project: Profile of the Textile Industry. EPA/310-R-97-009. <http://www.cluin.org/download/toolkit/textilsn.pdf>, (1997).

Hassaan M. A., El Nemr A. (2017). Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, Am. J. Environ. Sci. Eng. 1, 64-67.

Kaur P., Kushwaha J. P., Sangal V. K. (2018). Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process, Chemosphere 207, 690-698.

Muff J. (2014). "Electrochemical Oxidation: A Versatile Technique for Aqueous Organic Contaminant Degradation", en Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Elsevier.

Ratna, D. and Padhi, B.S. (2012). Pollution due to synthetic, dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation. Int. J. Environ. Sci., 3(3): 940-955. 5.

Snowden-Swan, L.J. (1995). "Pollution Prevention in the Textile Industries," en Industrial Pollution Prevention Handbook, Freeman, H.M. (Ed.), McGraw-Hill, Inc., New York.

Wang C.; Yediler A., Linert D. Wang, Z. Kettrup A. (2002). Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. Chemosphere 46, 339-344.

ACONDICIONAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA DE  
CÓRDOBA

**Gerbaldo, M. Véronica.<sup>1</sup>; Labukcas, Diana O.<sup>2</sup>; Álvarez, Dolores M.<sup>1</sup>; Mendieta, Silvia N.<sup>1</sup>  
y Crivello, Mónica E.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN, CONICET)  
Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina. Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina  
e-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

2: Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Universidad Nacional de Córdoba

Av. Velez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**Resumen.** *En Córdoba, Argentina, la olivicultura constituye una actividad económica de relevancia. En la producción de aceitunas verdes se genera gran cantidad de efluentes, que se caracterizan por presentar alta carga orgánica, elevada concentración de cloruros y polifenoles y sales con pH alcalino. Dichas aguas residuales representan un problema ecológico significativo para las regiones donde se concentra la producción. Actualmente, estos efluentes son acumulados en piletas de evaporación, lo cual no representa una solución. Éstos deben ser tratados para su eliminación, según la Normativa vigente. El tratamiento de este tipo de residuos industriales contempla una primera etapa de filtrado para eliminar sólidos de gran tamaño, como hojas y ramas; un segundo tratamiento con la adición de compuestos para la precipitación de sólidos disueltos y el acondicionamiento del pH. Finalmente, se emplean digestores aerobios, anaerobios o procesos oxidativos, entre otros, para el saneamiento definitivo del efluente. El objetivo del trabajo fue caracterizar efluentes provenientes de la elaboración de aceitunas y evaluar materiales adsorbentes y coagulantes (carbón activado y cloruro férrico) para su acondicionamiento. Los efluentes considerados presentaron valores de pH y de concentraciones de fenoles y fósforo totales, sólidos en suspensión y disueltos, que superan a los máximos previstos por la Norma reguladora. Asimismo, los valores de DBO y DQO se encuentran por encima de los límites establecidos. El material que demostró mayor adaptación del pH a los límites exigidos por la Norma vigente, en conjunción con la mayor reducción de la concentración de fenoles totales, DBO y DQO, fue el carbón activado, en concentración adsorbente de 40 g/L. Los resultados obtenidos permiten avanzar en el acondicionamiento del efluente para adecuarlo a la siguiente fase de tratamiento; la cual incluirá procesos catalíticos heterogéneos.*

**Palabras clave:** Aceitunas verdes, efluentes, Tratamiento, Carbón activado.

## 1. INTRODUCCIÓN

El vertido incontrolado de residuos del sector olivícola, tanto sólidos como líquidos, provoca problemas ambientales significativos dado su elevado contenido en compuestos nocivos (*Mehmet y Anil, 2016*).

En la elaboración de aceitunas verdes (Figura 1), los frutos son tratados con una solución de hidróxido de sodio (Cocido), lo que provoca un aumento en la permeabilidad de la piel, modifica la estructura celular, reduce la textura, produce la hidrólisis de la oleuropeína (eliminando el amargor propio del fruto) y disuelve una proporción considerable de azúcares y minerales (*Sánchez Gómez et al., 2000*). Luego de este proceso, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del hidróxido de sodio, y finalmente se colocan en salmuera de concentración variable en cloruro de sodio. En este tipo de preparaciones, la fermentación característica es láctica y transcurre a expensas de la población microbiana proveniente del fruto (*Hurtado et al., 2010*). En relación al proceso, es conveniente resaltar que existen diferencias tanto del régimen climático como de la infraestructura y prácticas locales en relación a las de países mediterráneos (*Hurtado et al., 2012*).



**Figura 1.** Diagrama de flujo de las operaciones para elaborar aceitunas verdes de mesa

Los efluentes provenientes del cocido y el lavado concentran una elevada carga orgánica y alta concentración de cloruros y polifenoles. Estos se constituyen en una matriz compleja

por su composición y se consideran tóxicos para vegetales, animales y microorganismos. En este sentido, el vertido de las aguas residuales de la producción olivícola es un problema ecológico significativo para las regiones donde se concentra la producción (*Sánchez et al., 2013*).

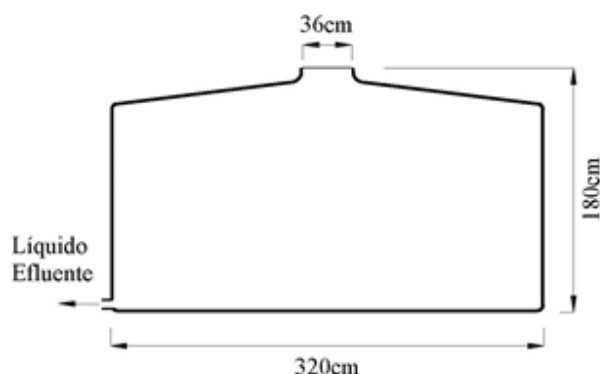
Los principales métodos y tecnologías de tratamiento de efluentes incluyen precipitación química, intercambio de iones, procedimiento de separación de membrana, degradación biológica, oxidación química, extracción con disolventes y adsorción (*Valladares et al., 2017*). Los procesos de tratamiento que involucran la precipitación química se basan en el uso de agentes coagulantes y floculantes, capaces de precipitar parte de los contaminantes del efluente. El cloruro férrico ha sido propuesto como coagulante en plantas de tratamiento de efluentes olivícolas. Este compuesto (mediante el catión  $Fe^{3+}$ ) es capaz de desestabilizar los coloides (generalmente compuestos aniónicos) presentes en el agua residual, que posteriormente precipitarán con el hidróxido insoluble  $Fe(OH)_3$ , atrapando a las partículas en un floculo final. Por otro lado, el tratamiento de líquidos residuales con materiales adsorbentes es uno de los más empleados debido a su versatilidad, conveniencia y sencillez. Consiste en un proceso físico que permite que partículas, moléculas o iones queden retenidos sobre la superficie del material empleado. Las características deseables de los materiales adsorbentes son la elevada porosidad y superficie de contacto, además de la presencia de sitios específicos de adsorción. Entre los materiales adsorbentes mayormente empleados se encuentran el carbón activado, la alúmina activada, arenas, tierras diatomeas y zeolitas (*Tchobanoglous y Burton, 1996; Andía Cárdenas, 2000*).

El objetivo de este trabajo es caracterizar efluentes provenientes de la elaboración de aceitunas verdes de una industria representativa de Córdoba y evaluar la eficacia de distintos materiales empleados para su acondicionamiento. Se pretende adecuar estos efluentes para su posterior tratamiento, a los fines de encuadrarlos en los límites de la legislación que regula su vertido final.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Proceso industrial**

Se emplearon frutos de olivo de la variedad Arauco de la empresa Cuenca del Sol S.A. Éstos fueron colocados en un tanque de fibra de vidrio (Figura 2) de la industria. En el contenedor se llevaron a cabo dos tipos de operaciones consecutivas, llamadas Cocido (C) y Lavado (L). Para el Cocido se utilizó una solución acuosa conformada por hidróxido de sodio (NaOH) y cloruro de sodio (NaCl) que, luego de transcurrido el tiempo apropiado, se eliminó del tanque mediante drenaje. Durante el Lavado, los frutos permanecieron en el tanque en contacto con agua, durante un tiempo determinado.



## 2.2. Toma de muestras y análisis de efluentes

Se recolectaron muestras del líquido contenido en la base del tanque, mediante un dispositivo apropiado, al finalizar las etapas de cocido (C) y lavado (L). Tanto para la recolección de muestras como para su transporte se siguió el protocolo indicado por la Normativa vigente; Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba (Secretaría de Recursos Hídricos de la pcia. de Cba., 2016).

Las muestras de efluentes fueron caracterizadas mediante las siguientes determinaciones: pH (potenciometría); porcentaje de NaCl (Garrido Fernández et al., 1997); contenido de azúcares reductores (Sánchez et al., 2000); contenido de nitrógeno (AOAC, 1995); contenido en fenoles totales, por reacción con Folin-Ciocalteu y lectura mediante espectrofotómetro Lambda 25, a 760 nm (Othman et al., 2009); porcentaje de NaOH (APHA, 1995; 2320-B); Demanda Química de Oxígeno -DQO- (APHA, 1995; 5220-D); Demanda Bioquímica de Oxígeno -DBO- (APHA, 1995; 5210-B); oxígeno consumido (APHA, 1995); sustancias solubles en éter etílico (APHA, 1995; 5520-B); sólidos disueltos totales, sedimentables en 10 min y 2 horas y sólidos suspendidos totales (APHA, 1995; 2540-D, F); contenido de fósforo orgánico y total (APHA, 1995; 4500 P-C) y contenido de sulfuros (APHA, 1995; 5520-E).

Las determinaciones realizadas permitieron conocer la composición general del efluente y comparar los valores obtenidos en función de los límites previstos por la Norma regulatoria.

## 2.3. Tratamiento del efluente

Con el fin de acondicionar el efluente para etapas posteriores de tratamiento se seleccionaron dos materiales por su capacidad de adsorción y coagulante, considerando su bajo costo y versatilidad. Se utilizaron los siguientes materiales: carbón activado (M1 y M2), como material adsorbente y cloruro férrico (M3 y M4), como agente coagulante.

Para el caso del carbón activado se consideró una carga adsorbente similar a la propuesta por García García et al. (1985) para el tratamiento de efluentes de cultivares europeos, y otra de menor concentración. Esto contemplando, por un lado, la diferencia en composición que caracteriza a los efluentes de ambas procedencias y por otro, la necesidad de reducir los costos en materiales para el tratamiento.

En cuanto al cloruro férrico, se tomó como referencia las concentraciones determinadas para tratamientos de líquidos residuales industriales de similares características a los de los efluentes de aceitunas (Rodríguez García y Salvador Amaya, 2016). Para este material coagulante se probaron dos técnicas de separación, con el fin de analizar la incidencia de este factor sobre los parámetros a estudiar.

Los materiales adsorbentes o coagulantes, en concentraciones variables, se pusieron en contacto con el efluente durante 2 horas, con agitación magnética. Pasado dicho tiempo, se recuperó el material empleado. Las condiciones empleadas para cada tratamiento se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Materiales y condiciones de tratamiento de efluentes

Muestra	Adsorbente/ coagulante	Concentración adsorbente	Medio de separación
M1	Carbón Activado	20 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M2	Carbón Activado	40 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M3	Cloruro Férrico	20 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M4	Cloruro Férrico	20 g/L	Centrifugación

Las propiedades estudiadas sobre los efluentes tratados fueron pH, concentración de fenoles totales y evolución de la turbidez (mediante inspección visual y de manera comparativa entre efluente sin tratar y los procesados resultantes de los diferentes tratamientos).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los efluentes

En la Tabla 2 se observan los valores obtenidos de pH, concentración de cloruros, azúcares reductores y NaOH (% p/v) y contenido de fenoles totales de los líquidos provenientes de los procesos de Cocido (C) y Lavado (L), al finalizar ambos procesos. Asimismo se indican los valores máximos previstos por la Legislación regulatoria (Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba).

Los materiales adsorbentes y coagulantes se ensayaron con las muestras del efluente proveniente del proceso de Lavado, ya que éstas presentaron mayor concentración de compuestos fenólicos, DBO, DQO, sólidos en suspensión y concentración de fósforo total, a diferencia del Cocido.

**Tabla 2.** Caracterización de líquidos de las etapas de Cocido (C) y a Lavados (L)

Parámetros	C	L	Valor máx. según Leg.
pH	13,56	12,23	5,5 a 10
NaCl (% p/v)	0,24	0,30	NE
Az. reductores (% p/v)	0,75	0,95	NE
NaOH (% p/v)	0,64	0,27	NE
Compuestos fenólicos (mg/L)	2410	3020	0,5 con tratamiento
Nitrógeno Kjeldahl (mg/L)	5,72	80,2	40
DBO (mg/L)	27500	37500	200
DQO (mg/L)	40470	49836,5	500
Oxígeno consumido (mg/L)	46200	19600	NE
Sust. solubles en éter etílico (mg/L)	24,84	13,02	50
Sólidos disueltos totales (mg/L)	52040	48088	NE
Sólidos disueltos, 10 min (mg/L)	0,10	0,10	0,5
Sólidos disueltos, 2 h (mg/L)	0,30	0,70	NE
Sólidos en suspensión totales (mg/L)	3846	5282	250
Fósforo orgánico (mg/L)	58,7	1,33	NE
Fósforo total (mg/L)	82,9	89,34	10
Sulfuros (mg/L)	0,72	2,03	2

C: Cocido; L: Lavado. NE: No se establece un valor máximo permitido.

Los valores de celdas sombreadas (gris claro y oscuras) superan los establecidos por la Normativa especificada. La tonalidad gris oscura significa mayores valores en la comparación.

### 3.2. Acondicionamiento del efluente

En la Tabla 3 se muestran los valores de pH y concentración de fenoles, luego del tratamiento efectuado con carbón activado de distintas concentraciones adsorbentes (M1: 20 g/L; M2: 40 g/L) y cloruro férrico (20 g/L) separado por filtración (M3) y centrifugación (M4).

**Tabla 3.** Caracterización de los efluentes luego de los tratamientos

Tratamiento	pH	Conc. fenoles (mg/L)	Disminución de Turbidez
M1	6,76	2600	Si
M2	7,65	2000	Si
M3	3,45	2300	No
M4	3,48	2100	No

M1 y M2: carbón activado, 20 y 40 g/L; M3 y M4: FeCl<sub>3</sub> filtrado y centrifugado

Se observa que los valores de pH determinados en los efluentes tratados con carbón activado se encuentran dentro del rango previsto por la Normativa, evidenciándose el menor valor (pH 6,76) para el caso del tratamiento llevado a cabo con carbón activado de menor concentración adsorbente (M1). En los tratamientos en los cuales se empleó cloruro férrico, ya sea filtrado (M3) o centrifugado (M4), los valores de pH detectados (pH 3,45 y pH 3,48, respectivamente) fueron menores a los máximos reglamentados. Esto podría ser



consecuencia de un exceso de coagulante, que al ser absorbido en la superficie de la partícula, produce una carga invertida aumentando la concentración de protones del medio (Tchobanoglous y Burton, 1996).

En cuanto a la concentración de fenoles, se puede observar que se logró su reducción con los materiales empleados. Sin embargo, el menor valor se obtuvo mediante el empleo de carbón activado de mayor concentración adsorbente (M2, desde 3020 a 2000 mg/L). Dicha reducción corresponde a un 66% en la concentración de fenoles totales. Los efluentes tratados con cloruro férrico no evidenciaron cambios significativos en la concentración final de fenoles obtenida.

Se observó que la turbidez de los efluentes evaluados se redujo para las muestras tratadas con carbón activado (M1 y M2). Las muestras procesadas con cloruro férrico no disminuyeron la turbidez, lo que podría deberse al pH del efluente (Andía Cárdenas, 2000). En función a los resultados logrados, se llevó a cabo la determinación de DBO y DQO evidenciados sobre el efluente tratado con carbón activado en concentración de 40 g/L. Los valores obtenidos sobre estos parámetros fueron de 20750 mg/L (DBO) y de 35970 mg/L (DQO). En este sentido, el tratamiento propuesto redujo a ambos parámetros en 45% (DBO) y 28% (DQO), respectivamente.

#### **4. CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- Los efluentes del proceso de elaboración de aceitunas verdes presentaron valores de pH, concentraciones de fenoles, DBO, DQO, sólidos en suspensión y fósforo total superiores a los máximos previstos por la Norma vigente, tanto en la etapa de Cocido como en la de Lavado.
- El efluente proveniente de la etapa de Lavado presenta, además, concentraciones de nitrógeno y sulfuros superiores a los previstos por la Reglamentación vigente.
- Los líquidos residuales del Lavado evidenciaron mayores valores que en los de Cocido, en cuanto a la concentración de compuestos fenólicos, DBO, DQO, sólidos suspendidos totales y fósforo total. En este sentido, se los consideró de mayor efecto negativo sobre el ambiente y, por ende, fueron los tratados con posterioridad.
- De los tratamientos empleados, el que evidenció mayor adaptación del efluente a los límites exigidos por la Norma vigente, fue el carbón activado en concentración adsorbente de 40 g/L.
- El tratamiento en base a carbón activado de concentración 40 g/L redujo la concentración de fenoles totales en 66%, DBO en 45% y DQO en 28%. Estos parámetros son considerados trascendentes en cuanto al impacto ambiental.

#### **5. AGRADECIMIENTOS**

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado de la Universidad Tecnológica Nacional, Ministerio de Ciencia y Tecnología de Córdoba, Secretaría de Políticas Universitarias y a la empresa Cuenca del Sol S.A.

Se agradece a los estudiantes del último año de la carrera Ingeniería Química, Germán Carrillo y Alexis Almada, por sus aportes experimentales en el presente trabajo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Andía Cárdenas, Y. (2000). Tratamiento de agua: coagulación floculación. Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima. Lima: SEDAPAL.

APHA (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 19th Edition. Washington D.C, USA.

Association Of Official Analytical Chemists-Aoac. (1995). Official Methods of Analysis. Ed. Horwithz, Washington, D.C., USA.

García García, M., Durán Quintana M., Garrido Fernández A. (1985). Fermentación aeróbica de aceitunas maduras en salmuera. *Grasas y Aceites*, 36, 14-20.

Garrido Fernández, A., Fernández Diez, M., Adams, M. (1997). *Table Olives. Production and Processing*. London: Chapman and Hall.

Hurtado A., Reguant C., Bordons A., Rozès N. (2012). Lactic acid bacteria from fermented table olives. *Food Microbiology*, 31: 1-8.

Hurtado, A., Reguante, C., Bordons, A., Rozès, N. (2010). Evaluation of a single and combined inoculation of a *Lactobacillus pentosus* starter for processing cv. Arbequina natural greenolives. *Food Microbiology*, 27, 731-740.

Mehmet, S., Anil, Y. (2016). Cero vertidos: Uso de los residuos del sector olivícola como energía limpia. *Olivae*, 123, 37-42.

Othman, N.B., Roblain, D., Chammen, N., Thonart, P., Hamdi, M. (2009). Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of Chétoui olives. *Food Chemistry*, 116, 662-669.

Rodríguez García, L. y Salvador Amaya Z. (2016). Determinación de dosis óptima de coagulante en función de la turbidez en la unidad multiflo durante temporada de avenidas en planta Huachipa-Sedapal. Biblioteca digital-dirección de sistemas de Informática y comunicación. Trujillo-Perú. Web: [http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/9871/RodriguezGarcia\\_L%20-%20SalvadorAmaya\\_I.pdf](http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/9871/RodriguezGarcia_L%20-%20SalvadorAmaya_I.pdf)

Sánchez Gómez, A., Montaña Asquerino, A., Romero Barranco, C., García García, P., de castro, A. Gómez Millán, A. (2000). Proceso de elaboración de aceitunas verdes. En XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Madrid: Departamento de Biotecnología de Alimentos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (Ed.).

Sánchez Gómez, A., Montaña Asquerino, A., Romero Barranco, C., García García, P., De Castro, A., Gómez Millán, A. (2000). Prácticas de Química y Microbiología. En: XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Departamento de Biotecnología de Alimentos. Sevilla: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (Ed.).

Secretaría de Recursos Hídricos de la provincia de Córdoba; Decreto 847/16 (2016).

Tchobanoglous, G., Burton F. (1996). *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. Madrid: McGraw-Hill (Ed.).

Valladares-Cisneros, M., Cárdenas, C., Burelo, P., Alemán, R. (2017). Adsorbentes no-conventionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. Ingenierías Universidad de Medellín, 16, 55-73.

**PELLETS DE PLÁSTICOS RECICLADOS: SU UTILIZACIÓN COMO MEDIO DE SOPORTE BACTERIANO EN LECHOS PERCOLADORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES**

**Noir, Jorge O<sup>1</sup>; Azario Ricardo R<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias de la Salud (UNER)  
Lorenzo Sartorio 2160  
e-mail: noirjorge@hotmail.com

2: Facultad de Ciencias de la Salud (UNER)  
Lorenzo Sartorio 2160  
e-mail: azricardo@gmail.com

**Resumen** *El proyecto fue un estudio experimental, basado en a la utilización de pellets de plástico reciclado, como medio de soporte para el crecimiento bacteriano en un biofiltro de un percolador combinado, utilizado como sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. La experiencia se realizó a escala de laboratorio, con el fin de determinar la eficiencia de los pellets como medio de soporte de crecimiento bacteriano, como también la eficiencia de reducción la carga orgánica del líquido a tratar, expresada en DBO<sub>5</sub>. Los efluentes utilizados para este estudio fueron efluentes de tambo y de frigorífico avícola. Las colonias de microorganismos (zooglea), se formó al cabo de una semana con la siembra de nutrientes N, K, P. En cuanto a la reducción de la materia orgánica en un periodo de 24 horas de funcionamiento fue aproximado al 50 %, esta reducción fue similar para los diferentes efluentes y sus diferentes cargas orgánicas. Si bien se requieren mayores determinaciones para establecer con mayor especificidad valores de eliminación de parámetros contaminantes, se infiere que el material de soporte estudiado, pellets de plástico reciclado, es factible de utilizarse como medio de soporte de crecimiento bacteriano para biofiltros.*

**Palabras clave:** Pellet reciclados, biofiltro, aguas residuales.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales a raíz de su proceso de producción, generan residuos líquidos contaminantes que son vertidos en cuerpos receptores<sup>▲</sup>, estos efluentes deben ser tratados para reducir su carga contaminante, según lo establece el Ley Provincial de Prevención y Control de la Contaminación por Parte de las Industrias N° 6260.

Los sistemas de tratamiento, tienen la finalidad de minimizar el impacto en el ambiente y por ende repercute en la salud humana. Los criterios de elección de tratamientos, varían según el contaminante, el caudal, el terreno disponible y el costo de instalación y mantenimiento.

Dado que estos desechos de los procesos productivos no generan rédito económico para las empresas, es prioridad de estas minimizar los costos en los sistemas de tratamiento.

Los denominados biofiltros, son sistemas que se adapta a pequeñas industrias, consisten en un sistema de degradación biológica mediante el cultivo fijo de microorganismos encargados de reducir la materia orgánica, el medio de soporte clásico, en donde se desarrolla los microorganismos, es piedra partida de determinadas características de rugosidad, que no se encuentra fácilmente, no es económico y necesita una gran estructura para soportarlo, otra alternativa existente, son los medios plásticos fabricados para tal fin pero su inconveniente es que son excesivamente caros. El presente estudio propone la utilización de pellets de plástico reciclado, como medio de soporte, a fin de minimizar los costos de instalación del sistema de tratamiento en pequeñas industrias.

### Objetivos

#### General:

- Establecer la factibilidad de utilización de pellets de plástico reciclado como medio de soporte de crecimiento bacteriano para el tratamiento de aguas

#### Específicos:

- Comprobar la proliferación de la capa microbiana en el medio de soporte y su nivel de desprendimiento del mismo.
- Determinar la reducción de materia orgánica expresada en DBO<sub>5</sub>, presente en el agua residual.
- Determinar el tiempo de residencia hidráulica del agua residual, en el sistema de tratamiento propuesto.
- Determinar la carga hidráulica que soporta el filtro

---

<sup>▲</sup> Es el curso o volumen de agua natural o artificial, marino o continental superficial, que recibe la descarga de residuos líquidos. CONAMA (Chile).

### **Marco teórico y Metodológico**

En determinado tipo de industrias, sobre todo alimenticias se requieren, para llevar a cabo los procesos productivos, una gran cantidad de agua, la cual, luego de ser utilizada, debe ser desechada en determinadas condiciones de calidad.

Estos líquidos efluentes, que han sido modificados alguna de sus características físicas, químicas o biológicas, se los denomina aguas residuales.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales deben ser diseñadas, construidas y operadas, con el objeto de convertir los residuos líquidos procedentes de los procesos productivos en un efluente final aceptable.

Para ello se deben conocer, por una parte, las características del agua residual bruta que se va a tratar, y por otra se han de establecer los caracteres físico-químicos y microbiológicos que debe tener el efluente ya tratado, para poder ser vertido sin causar riesgos sanitarios y/o ambientales al cuerpo receptor.

El objetivo principal del tratamiento de las aguas residuales es reducir los índices de contaminación hasta valores inferiores a la capacidad autodepuradora de los cuerpos receptores, los cuales se encargarán de completar el ciclo natural.

La degradación de la materia orgánica que se encuentra en el efluente se realiza mediante el tratamiento secundario, esta puede ser eliminada de la masa de agua de forma química mediante incorporación de reactivos químicos (poli electrolitos, cloruro férrico, sulfato de aluminio) o biológicos. Los sistemas químicos no son rentables por el costo de los reactivos, por lo que los sistemas del tipo biológico, son los más adoptados en la zona (normalmente lagunas de estabilización) por su bajo costo de instalación y mantenimiento; aunque presentan dos inconvenientes generales: amplia disponibilidad de superficie de terreno y un gran caudal de aguas residuales, lo cual representa un obstáculo para las pequeñas industrias.

#### ✓ Teoría de la Depuración Biológica:

El principio del tratamiento biológico de las aguas residuales (TBAR) es análogo al de la autopurificación de las aguas. En las depuradoras, estos fenómenos se dan en reactores que mantienen los microorganismos bajo condiciones controladas, acelerando así el proceso de descomposición y la neutralización de la materia orgánica.

Los tratamientos biológicos constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales. (Rodríguez Fernández-Alba et al. 2006).

En la depuración biológica se presentan múltiples reacciones de tipo bioquímico que transforman la materia orgánica, los nutrientes y otros compuestos (ej. sulfuros, metales) en elementos más simples y de mayor estabilidad; este proceso se conoce como oxidación

biológica y en él, se realiza una conversión de los elementos orgánicos a formas inorgánicas altamente oxidadas (mineralización).

En el TBAR, los microorganismos (biomasa) emplean las sustancias suspendidas o disueltas, presentes en las aguas residuales, para incorporarlas a su metabolismo en los procesos de obtención de energía y síntesis celular (generación de nuevas células). Toda oxidación, incluyendo la mineralización u oxidación biológica, implica una transferencia de electrones entre un donador (sustancia reductora) y un aceptor de electrones (sustancia oxidante). En el TBAR, la materia orgánica es la donante de electrones para los organismos vivos; no obstante, elementos inorgánicos reducidos como amoníaco, sulfuros, hierro ferroso e hidrógeno molecular se comportan, para las bacterias, como donantes de electrones, alimento o fuente de energía (Romero Rojas, 1999).

✓ Cultivos en medios fijos:

Muchos sistemas de depuración utilizan medios de soportes fijos o móviles de una gran superficie específica y que pueden ser de origen natural (cantos rodados, escoria, antracita, puzolana) o de plástico.

En los sistemas de biomasa fija, los microorganismos se encuentran retenidos sobre algún tipo de soporte sólido. Se evitan de esta forma los posibles problemas en la sedimentación y recirculación de fangos, frecuente en los procesos clásicos de fangos activados. Sin embargo, el aporte de oxígeno será un factor condicionante importante, consiguiéndose su incorporación a través de una homogénea distribución del líquido o bien por movimiento del sistema. (Rodríguez Fernández-Alba et al. 2006).

Entorno a estos soportes se forma una película viva denominada zooglea o biofilm (microorganismos) a través de la cual, una vez en contacto con el agua residual, se produce un doble proceso de degradación:

La materia orgánica disuelta y el oxígeno del agua residual entran en contacto con la zoogle-biofilm, donde se produce la depuración por metabolización microbiana de la materia orgánica.

El otro proceso se da cuando el CO<sub>2</sub> y los metabolitos de los microorganismos pasan desde el biofilm al agua.

Debido a que la migración del substrato es de 3 a 5 veces menor que la del oxígeno, se desarrollan dos capas:

- Una capa externa aerobia que recibe substrato y, por lo tanto, crece.
- Otra capa más interna anaeróbica sin substrato ni oxígeno y en fermentación, cuyos gases de fermentación provocan el desprendimiento de trozos de biopelícula que son arrastrados por el agua y separados en la decantación secundaria.

También habrá arrastre de bacterias si el agua residual pasa a gran velocidad, debido al importante esfuerzo cortante que se genera. En cualquier caso, el espacio libre es ocupado rápidamente por nuevas colonias bacterianas, este fenómeno es la esencia del mecanismo de autolimpieza que impide el atascamiento del sistema.

✓ Filtros Percoladores:

También denominados filtros biológicos o lechos bacterianos. Son los sistemas aerobios de biomasa inmovilizada más extendidos en la industria. Suelen ser lechos fijos de gran

diámetro, rellenos con rocas o piezas de plástico o cerámica con formas especiales para desarrollar una gran superficie. Sobre la superficie crece una fina capa de biomasa, sobre la que se dispersa el agua residual a tratar, que moja en su descenso la superficie. Al mismo tiempo, ha de quedar espacio suficiente para que circule aire, que asciende de forma natural. El crecimiento de la biomasa provoca que parte de los microorganismos se desprendan de la superficie, y por lo tanto, seguirá siendo necesaria una sedimentación posterior para su separación del efluente. (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006)

✓ Principio de funcionamiento del filtro percolador:

En un lecho bacteriano, el agua residual, generalmente decantada para evitar un rápido atascamiento, se derrama sobre un lecho de material de soporte, éste se contiene mediante paredes en el interior de un depósito, normalmente cilíndrico, este depósito tiene un falso fondo que soporta el material, permitiendo que salga el agua residual y entre el aire.

A lo largo del percolador, se elimina gran parte de la materia orgánica, debido a una biopelícula (Zooglea) que se forma sobre el material, el sustrato y el oxígeno se difunden a través de dicha biopelícula, en donde se produce la metabolización.

La biopelícula presenta tres capas, una aerobia (recibe el sustrato y por lo tanto crece) facultativa (está en respiración endógena) y anaerobia (en proceso de fermentación). (Eduardo Rozano- José Luis Dapena-2002).

✓ Biofiltros convencionales o de baja carga

Estos presentan como principal característica constructiva, que como medio de soporte de crecimiento bacteriano puede ser de escoria de alto horno, coque, carbón, pizarra, plástico rígido, de aproximadamente 2 metros (de profundidad y el material granulado varía entre 2,5 a 15 cm de diámetro ubicándose el de mayor tamaño en el fondo. El líquido residual no es recirculado desde el decantador o sedimentador secundario, la carga hidráulica es de 0.60 a 0.80 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/día.

✓ Bio-filtros de alto rendimiento o alta carga

Estos poseen como medio filtrante material plástico, que puede presentarse en finas placas o láminas, ensambladas de tal manera de conformar módulos o paneles en geometrías habitualmente prismáticas, cuyas dimensiones son normalmente 1.20m \* 0.30m \* 0.30m. (Balestie & Balestie) Otra forma de relleno son los anillos de Raschig son cilindros huecos, cuyo diámetro va de 6 a 100 mm o más, pueden fabricarse de porcelana industrial, de carbón, de metales o de plásticos. (Universidad de Sonora – México). Sus formas son variadas según el diseño del fabricante. El líquido residual es recirculado según criterio del diseñador, pudiendo ser hasta 3 veces el caudal del efluente aumentando la carga hidráulica hasta 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/día, y su altura puede llegar a los 3 metros.

✓ Alternativa de medio de soporte evaluada en este proyecto

En la fabricación del pellet de plástico reciclado o peletizado, el material seleccionado pasa por una extrusora a fin de minimizar y uniformar el tamaño, luego es fundido y atraviesa un tubo delgado para tomar la forma de spaghetti que es enfriado en un baño de agua, una



vez frío es cortado en pedacitos llamados pellets. (Elizabeth Lam E., Francisco Molina Z.-1999).

En la ciudad de Concepción del Uruguay se encuentra una planta de reciclado encargada de realizar peletización de material plástico, recuperado a partir de los residuos sólidos domiciliarios.

✓ Pellets de plástico reciclado

En la composición típica de los residuos sólidos domiciliarios, el material de plástico se presenta en un elevado porcentaje, aproximadamente el 19% del peso total. (CEAMSE-UBA 2010) El plástico puede presentarse en siete clases distintas de acuerdo a la resina que lo compone, (1) PET – Polietileno Tereftalato (2) PEAD – Polietileno de Alta Densidad (3) PVC – Policloruro de Vinilo (4) PEBD – Polietileno de Alta Densidad (5) PP – Polipropileno (6) PS – Poliestireno (7) - Otros: ABS, acrílico, Poliuretánica. Para el proceso de reciclado es fundamental su clasificación debido a que, las resinas son termodinámicamente incompatibles unas con otras.

## 2. METODOLOGÍA

En primera instancia se comenzó con el diseño y armado de las diferentes partes de las que se compone el percolador combinado a escala de laboratorio, para lo cual se utilizaron dos tachos de plástico ubicados uno encima del otro, para que puedan diferenciarse claramente los dos componentes básicos que componen el sistema de tratamiento, A) la parte superior el biofiltro y B) la parte inferior el decantador.

✓ Componentes del percolador combinado:

Lecho percolador o biofiltro: consta de un recipiente plástico, ubicado en la parte superior del percolador combinado, relleno con pellets reciclado que actúa como soporte bacteriano (pellets), éste presenta un falso fondo para permitir que el agua escurra al sedimentador secundario.

El material de soporte para el crecimiento de la zooglea (pellets de plástico reciclado) fue constante para el estudio dado que el mismo no fue modificado en ningún momento, el volumen se obtuvo calculando a cantidad de pellet que cupo dentro en el sistema hasta una altura de en 60cm, altura donde se desarrolla el máximo de degradación, para la determinación del total de material se utilizó la fórmula de volumen de un cilindro  $V = \pi * r^2 * h$ .

Sedimentador secundario: este se ubica debajo el lecho percolador, consta de un recipiente en el cual quedan contenidos los sólidos sedimentables compuesto mayormente por el desprendimiento de la zooglea. Éste presenta una válvula de purga para extraer el sólido.

Sistema de bombeo y recirculación: consta de una bomba que impulsa el líquido desde sedimentador secundario hacia la superficie del biofiltro de forma permanente durante 24 horas a fin de mantener húmedo el material de soporte y aportar alimentos al medio de bacteriano, encargado de la degradación de la materia orgánica.

Una vez montado el dispositivo se realizó un periodo de prueba, para garantizar la proliferación de la zooglea, encargada de realizar la degradación de la materia orgánica, para

lo cual se incorporó en agua de lluvia nutrientes nitrógeno, fosforo y potasio. El líquido resultante se bombeo permanentemente a fin de mantener el medio de soporte (pellet) húmedo durante 7 días. La existencia de la formación de la capa bacteriana, se la detecto sacando muestras de diferentes profundidades del manto de pellets y se apreció al tacto una consistencia gelatinosa que rodeaba el medio.

Una vez logada la capa microbiana se comenzó con la realización de las pruebas puntuales con el agua residual. En primera instancia se utilizó efluente de tambo.

El agua residual fue sometida a un tratamiento primario de sedimentación, fundamental para evitar la saturación del biofiltro con material sólido. Para ello se dejó reposar el agua residual durante media hora a fin de que sedimente el material sólido y luego el mismo fue introducido al decantador secundario desde donde fue bombeado al biofiltro para que comience el proceso de tratamiento.

El agua bombeada a la superficie del percolador, es conducida por una cañería interna al dispositivo, distribuyéndose homogéneamente por toda la superficie del biofiltro a través de una superficie perforada, logrando de esta forma que el líquido entre en contacto con todo el material de soporte.

El biofiltro consta de un falso fondo por donde drena el agua residual tratada hacia el sedimentador secundario. Este tiene como objetivo acumular los sólidos flotantes y las partículas sólidas no coloidales de tamaño mayor a  $1\mu$ , que precipitan por gravedad. El residuo sólido depositado es eliminado posteriormente mediante una purga ubicada en la parte inferior del sedimentador.

El líquido se recirculó permanentemente hacia el biofiltro para garantizar el contacto con los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica presente en el agua residual. La bomba marca Atman modelo AT-105, empleada para tal fin, es de tipo sumergible, por lo que se encuentra dentro del decantador y posee una capacidad máxima aproximada de 1500 l/h.

Para incorporar aire al sistema se empleó un aireador de pecera marca Precisión modelo PR-7500 de dos velocidades aportando un caudal de aire de 7500cc/minuto, suministrados mediante un difusor de burbuja fina.

Para la determinación del tiempo de residencia hidráulica dentro del sistema se consideró un tiempo máximo de 24 horas para los dos efluentes en estudio, a fin de tomar como referencia un parámetro igual para los diferentes tipos de efluentes.

La carga hidráulica se determinó, midiendo el volumen de agua recirculado por la bomba, en la superficie filtrante y en una unidad de tiempo la unidad de medición es  $m^3/m^2 \cdot día$ , esta carga hidráulica fue la misma para los dos efluentes dado que la bomba y el tiempo de bombeo fue el mismo, como también el caudal de inicio en ambos casos 80 litros, y el tiempo de bombeo 24 horas en un área  $0.28 m^2$

#### ✓ Prueba con el efluente de tambo

El efluente a tratar fue recolectado de un tambo, posterior al proceso de ordeño, el mismo se tomó del canal de recogida que bordea la zona de ordeño, el líquido se introdujo en 4 bidones de litros 20 cada uno.

La muestra se llevó de inmediato al laboratorio de la facultad, donde se lo dejo en reposo en una cuba durante 30 minutos, a fin de que precipiten los sólidos sedimentables, para evitar

la saturación del infiltro con material sólido del efluente. Una vez transcurrido ese tiempo se tomó la muestra de agua para establecer la carga orgánica del efluente, previo al tratamiento propuesto.

Luego el líquido decantado, fue introducido al decantador secundario desde donde fue bombeado al biofiltro para que comience el proceso de recirculación permanente comenzando el proceso de degradación, al mismo tiempo se conectó el aireador a fin de maximizar el aporte de oxígeno a la masa de agua.

El agua bombeada a la superficie del percolador, es conducida por una cañería interna al dispositivo, distribuyéndose homogéneamente por toda la superficie del biofiltro a través de una superficie perforada, logrando de esta forma que el líquido entre en contacto con todo el material de soporte.

Una vez transcurridas 24 horas (tiempo mínimo de residencia hidráulica considerado) de funcionamiento del sistema, se realizó una segunda medición de carga orgánica, a fin de establecer la eficiencia del prototipo.

Para la realización de las determinaciones, se midió el oxígeno disuelto inicial y final mediante el método Winkler, y para la determinación de la reducción de la materia orgánica, se realizó la determinación de la DBO<sub>5</sub>, inicial y final en el laboratorio de la facultad.

✓ Prueba con el efluente de frigorífico avícola:

El efluente a tratar se recolecto de un frigorífico avícola, a las salidas de un proceso de decantación y tratamiento primario, el mismo fue llevado al laboratorio de la facultad en 4 bidones de 20 litros, la muestra no fue necesaria decantarla dado que no presentaba gran cantidad de solidos sedimentables que pudieran obstruir el biofiltro.

Antes de incorporar el líquido sistema, se tomó una muestra para establecer la materia orgánica presente antes de tratamiento.

El agua se vertió en el decantador secundario, y se inició el proceso de rebombado permanente y aireación del líquido para que comience la degradación de la carga orgánica.

Transcurridas las 24 horas de volvió a tomar una muestra de del agua para determinar el nivel de degradación de la materia orgánica realizada mediante el sistema de tratamiento.

El análisis de la DBO inicial y final al cabo de 24 horas de funcionamiento se realizó mediante un sistema manométrico para la determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno, de marca Semedic.

### 3. RESULTADOS

✓ Volumen de pellets utilizado

La cantidad de pellets de plástico utilizada como medio de soporte de crecimiento bacteriano fue:

$$V = \pi * r^2 * h \quad V = 3,1416 * 0.30m^2 * 0.60m$$
$$V = 0.169m^3$$

✓ Formación de la capa microbiana en el medio de soporte:

La capa microbiana se formó sin necesidad de cultivar bacterias, la simple recirculación las 24 hs de agua de lluvia y la incorporación de nutrientes K, P y N fue suficiente para que al cado de 7 días se observe una capa gelatinosa(zooglea) presente en todo el manto filtrante.

✓ Carga hidráulica:

La carga hidráulica se calculó sabiendo que en el proceso de funcionamiento no se generó saturación ni obstrucción del sistema.

✓ Caudal de la bomba  $1500l/h * 24 h$  Por lo tanto  $3600l = 36m^3$

✓ Superficie del filtro  $\pi * r^2 = 3,1416 * 0,30^2 m$  Por lo tanto  $= 0,28m^2$

El periodo de bombeo fue de  $24 horas$  Por lo tanto  $= 24 horas$

Por lo que la carga hidráulica fue de  $\underline{36m^3/0,28m^2*día}$

A fin de establecer una referencia por  $m^2$  de superficie filtrante la carga hidráulica que admitió el sistema fue de:

$$128 m^3/m^2*día$$

✓ Efluente de tambo:

El sistema funcionó de forma constante, recirculando el líquido e incorporándose aire durante un periodo de 24 horas. No se observó ningún tipo de obstrucción en el sistema.

Para la determinación de la DBO fue necesaria la realización de diluciones de la muestra en un 25%, 10% y 5%, los resultados de las determinaciones fueron los siguientes:

**Tabla 1.** Características físicas del líquido. Se observa en la Tabla una disminución de sólidos sedimentables en el agua tratada, siendo irrelevante la variación de pH y temperatura.

Condiciones Iniciales	A las 24 horas
pH: 8,00	pH: 8,40
Temperatura: 18,5 °C	Temperatura: 19,4 °C
Sólidos sedimentables en 10 Minutos: 0,1 ml/l	Sólidos sedimentables en 10 minutos: 0,03 ml/l
Sólidos sedimentables en 2 horas: 0,6 ml/l	Sólidos sedimentables en 2 horas: 0,01 ml/l

✓ Parámetro: Oxígeno Disuelto

En la siguiente Tabla se observa el OD inicial del agua (muestra-1) y luego de las 24 horas (muestra-2) de funcionamiento del sistema.

**Tabla 2.** Evolución del oxígeno disuelto en el agua durante las 24 horas de funcionamiento del sistema

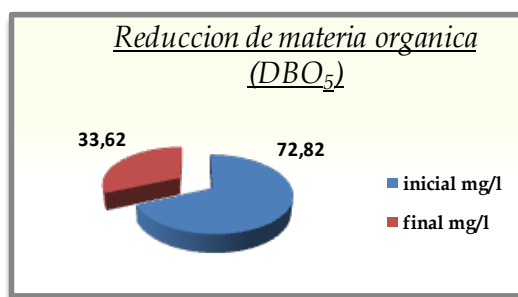
Muestra 1 día 1	Dilución 25%	Dilución 10%	Dilución 5%
	Frasco N° 10-77ml 0 mg OD	Frasco N°17-30ml 0 mg OD	Frasco N°21-14ml 3,56 mg OD
Muestra 2 día 2	Frasco N°28-64.5 ml 0,1 mg OD	Frasco N°35-30ml 3,17 mg OD	Frasco N°53-15ml 5,52 mg OD

✓ Parámetro: Materia orgánica (DBO<sub>5</sub>)

La materia orgánica contenida en el efluente, luego de la sedimentación primaria, se determinó mediante la realización de análisis de Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

La DBO<sub>5</sub> inicial obtenida fue de 72.82 mg/l y trascurridas las 24 horas de funcionamiento del sistema el valor fue de 33.62 mg/l, es decir que el sistema redujo la carga orgánica del efluente en un 53,83 % (Ver Figura 1).

El valor de la DBO<sub>5</sub> final obtenido se encuentra dentro de los límites de vertido permitido a cuerpos receptores interiores, establecido por el anexo 1 del decreto reglamentario de la ley provincial de prevención y control de la contaminación por parte de las industrias N° 6260.



**Figura 1.** Reducción de la materia orgánica contenida en el efluente. Se observó una disminución de la DBO<sub>5</sub> equivalente al 54% en 24 horas de tratamiento.

✓ Efluente frigorífico avícola

El agua recolectada del frigorífico si bien no presento gran cantidad de sólidos flotantes ni sedimentables, se observaba un color intenso y presentó un olor fuerte al momento de verterla en el sistema de tratamiento.

Dado que el sistema que se utilizó para el análisis fue mediante un sistema manométrico para la determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno, de marca Sematic, el cual determina la cantidad de materia orgánica en función de su transformación a CO<sub>2</sub>, no se registraron valores de O<sub>2</sub> disuelto inicial ni final de la muestra.

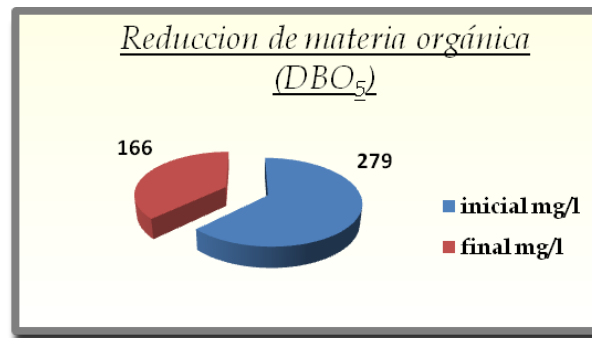
Se pudo apreciar que a las 24 horas de puesto el efluente en el sistema el olor se redujo considerablemente en el laboratorio donde se encontraba el percolador combinado.

✓ Parámetro: Materia orgánica (DBO<sub>5</sub>)

La materia orgánica contenida en el efluente, se determinó mediante la realización de análisis de Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

La DBO<sub>5</sub> inicial obtenida fue de 279 mg/l y trascurridas las 24 horas de funcionamiento del sistema el valor fue de 166 mg/l, es decir que el sistema redujo la carga orgánica del efluente en un 41,5 % (Ver Figura 2).

El valor de la DBO<sub>5</sub> final obtenido se no encuentra dentro de los límites de vertido permitido a cuerpos receptores interiores, establecido por el anexo 1 del decreto reglamentario de la ley provincial de prevención y control de la contaminación por parte de las industrias N° 6260, por lo que será necesario que el líquido residual esta más hora dentro del sistema.



**Figura 2.** Reducción de la materia orgánica contenida en el efluente. Se observó una disminución de la DBO<sub>5</sub> equivalente al 41.5% en 24 horas de tratamiento.

#### 4. CONCLUSIONES

- La utilización de pellets de plástico reciclado, como medio de soporte de microorganismos en sistemas de tratamiento de aguas residuales, es de un uso muy factible, dado que, en este medio, la zooglea se desarrolla al cabo de pocos días y se adhiere, debido a la estructura y el tamaño del pellet, firmemente logrando que no se desprenda con facilidad, disminuyéndose los problemas de obstrucción en el sistema.
- La relación al efluente de tambo y dado los resultados obtenidos, se infiere que el pellet de plástico reciclado es adecuado para el crecimiento bacteriano y es factible su utilización en lechos percoladores destinados al tratamiento de aguas residuales de la industria lechera. Si bien es necesario un mayor número de determinaciones para poder consolidar los resultados del proyecto y obtener valores comparativos, se destaca en los datos obtenidos hasta el momento la eficiencia del sistema de percolador en referencia al tiempo de residencia hidráulica de tan solo 24 horas y la calidad final del efluente, el cual se encuentra en condiciones de ser vertido a un cuerpo receptor.
- Para el efluente avícola es necesario continuar con más determinaciones para establecer el tiempo de residencia hidráulica adecuado para obtener valores inferiores a los límites de vertido exigidos por la ley provincial N° 6260 para cuerpos receptores interiores. Sin embargo, en el caso de que el cuerpo receptor de los efluentes resulte alguno de los dos ríos principales (Paraná-Uruguay), el sistema reuniría las condiciones de eficiencia requeridas para ser implementado. El impacto económico y social de este proyecto, se puede asociar, a su posible utilización en pequeñas industrias que no pueden abordar los costos de un sistema de tratamiento convencional. Además de atribuir un nuevo uso para un material reciclado, lo cual promoverá un incremento en la demanda del producto y la consecuente revalorización del residuo.
- El impacto ambiental será positivo y estará directamente asociado a la potencialidad de que pequeñas industrias o emprendimientos mejoren la calidad final de sus efluentes previniendo la contaminación y protegiendo los sistemas ecológicos de los cuerpos receptores y la salud pública, como ejes fundamentales del desarrollo sustentable. También es relevante que parte de los residuos sólidos domiciliarios sean reciclados y utilizados en sistemas de tratamientos de efluentes líquidos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Arundel, J; "Tratamientos de aguas negras y efluentes industriales", Ed. Acribia SA - España. 2000.
- Autores varios, módulo "Especialización en Ingeniería Sanitaria: aguas residuales industriales" capítulo Nº 4, FUNIBER (Universidad de León) – España 2010.
- Estudio realizado por CEAMSE conjuntamente con el Inst. de Ingeniería Sanitaria de la U.B.A. en las estaciones de Transferencia de la Ciudad de Buenos Aires 2010.
- Kielly, G.; "Ingeniería Ambiental, fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión". Ed. McGraw Hill- 1998.
- Lam E., Molina F. XIII Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS – Chile- 1999.
- Material del Curso de operaciones sanitarias Universidad de Sonora –México.
- Publicación on line empresa Balestie & Balestie /cti s.a
- Rodríguez Fernández-Alba, A.; Letón García, P.; Rosal García, R.; Dorado Valiño, M.; Villar Fernández, S; M. Sanz García, J; "Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales", 2006. Disponible en: [http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT2\\_Tratamientos\\_avanzados\\_de\\_aguas\\_residuales\\_industriales.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT2_Tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf).
- Romero Rojas, J. "Tratamiento de aguas residuales por lagunas de estabilización" 3° Ed. Alfaomega. 2005.
- Rozano E.; Dapena J L.; "Tratamiento biológico de las aguas residuales- Díaz de Santos"- 2002.
- Colegio de ingenieros caminos y puertos. "Depuración de agua residuales en pequeñas comunidades". España 1992.
- Días Lázaro; Carrasco "Depuración de Aguas Residuales". Centro de Publicaciones- Ministerio de Obras Públicas y Transporte, España.1993.
- Espigares García, M. y Pérez López J.A.; "Estudio sanitario del agua", Universidad de Granada. Granada España 1995.
- Heller, L.; "Saneamiento y salud". O.P.S./ O.M.S 1997.
- Henry - Heinke " Ingeniería Ambiental " 2da Edición. Ed Prentice Hall Ispano Americano .1995.
- Kemmer F.; Mc. Callion J. " Nalco Manual del Agua, su naturaleza tratamiento y aplicaciones" 2° Ed. Mc Graw Hill. 1989.
- Metcalf & Eddy, Inc "Ingeniería de las Aguas Residuales" Tercera edición, Vol I Ed. Mc Graw-Hill
- Revista " Ingeniería Sanitaria y Ambiental". Números Varios A.I.D.I.S. Argentina.
- Sabino, C. "El Proceso de Investigación" Lumen - Humanitas. Bs As. 1996.

**El rol de la Ingeniería en los  
problemas del agua.**

**Educación.**



**PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, INGENIERIA CATALÍTICA PARA LA REMEDIACIÓN AMBIENTAL**

**Schvval, Ana B.<sup>1</sup>; Cabeza Gabriela F.<sup>1</sup>; Fuente Silvia A.<sup>2</sup> y Morgade Cecilia I. N.<sup>2</sup>**

1: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos  
Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
Av. Alem 1253  
aschvval@ifisur-conicet.gob.ar, gcabeza@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
sfuente@uns.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

**Resumen.** *La química computacional es una herramienta eficaz para la predicción de las propiedades electrónicas de materiales químicamente alterados. La comprensión de cómo diferentes tipos de dopado modifican las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el TiO<sub>2</sub> permitiría el desarrollo de nuevos catalizadores para la optimización de reacciones químicas de interés industrial y medioambiental. La presencia de estados aceptores o donores en la estructura electrónica de un semiconductor, producto del dopado, modifican las posiciones relativas del mínimo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia lo que a su vez se relaciona con sus potenciales de reducción y de oxidación. El conocer cómo cada elemento dopante modifica al catalizador permitiría la selección del método de síntesis más adecuado para la catálisis deseada. En este trabajo se presenta un análisis de los desplazamientos relativos de las bandas de valencia y conducción de los polimorfos más estables del TiO<sub>2</sub> (rutilo y anatasa). Se trabajó con un modelo teórico de los polimorfos utilizando el código VASP. Dentro de los elementos metálicos estudiados se encuentran el V, el Fe, la Ag y el Pt, y entre los no metálicos el N, el C y el F. A partir de los resultados obtenidos se puede predecir para cada reacción química deseada cual sería el elemento dopante más apropiado optimizando costos en la investigación experimental.*

**Palabras clave:** Fotocatálisis, Remediación electroquímica, Potenciales redox, Ingeniería catalítica, TiO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUCCIÓN

Muchas reacciones catalíticas o fotocatalíticas son de tipo óxido-reducción. En particular en remediación ambiental se busca minimizar los efectos tóxicos de algún contaminante transformándolo en un producto con menor impacto deletéreo. Algunos compuestos tóxicos necesitan ser reducidos como es el caso del nitrato Kobwittaya y Sirivithayapakorn, (2014) o los óxidos de nitrógeno denominados genéricamente NO<sub>x</sub> Zouzelka y Rathouskya, (2017) y otros como el arsénico trivalente Xiaohong et al., (2012).

En particular, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en un material de bajo costo, estable, biológicamente inerte y no tóxico que existe predominantemente en tres formas polimórficas Maolin et al., (2017): anatasa (menos densa y de mayor actividad catalítica), rutilo (más estable a temperatura ambiente y de menor costo económico) y brookita (menos abundante). Debido a su mayor actividad catalítica el TiO<sub>2</sub> con estructura anatasa ha sido la forma más estudiada Humayun et.al, (2018) en la actualidad. Muchas de las investigaciones reportadas en la literatura científica se refieren al diferente comportamiento catalítico y fotocatalítico mostrado por la titania por efectos del dopado. Diferentes elementos dopantes tanto metálicos como no metálicos tanto en sitios intersticiales como sustitucionales proporcionan al material diferencias considerables en sus potenciales de óxido-reducción Morgade y Cabeza, (2017). En nuestro grupo, hemos encontrado propiedades experimentales interesantes que nos estimulan a profundizar el estudio del rutilo, considerando además que esta fase cristalina es comercialmente más económica, fácil de obtener y abundante en la naturaleza.

En los semiconductores como el TiO<sub>2</sub>, la fotoexcitación induce, a partir de la radiación adecuada, la generación de un electrón con capacidad reductora en la banda de conducción (BC) a expensas de un hueco con capacidad oxidante en la banda de valencia (BV) del semiconductor. La migración de estas cargas hacia las superficies del material le otorgan la capacidad de reaccionar directamente con el agente tóxico disuelto en el medio si este se adsorbe a la titania o a partir de la generación de radicales o intermediarios formados en el medio de reacción Schneider et al., (2014). Cada tóxico en general tendrá un mecanismo de reacción que a su vez dependerá de las características del medio tales como temperatura, pH, tamaño de partícula entre otros. El dopado del TiO<sub>2</sub>, además de modificar la longitud de onda necesaria para la activación, interviene en la velocidad de migración de las cargas generadas actuando sobre la recombinación de las mismas, mediante la presencia o no de estados en el gap, la modificación de la densidad del sólido, la generación de defectos cristalinos como distorsiones locales y la variación regional de las cargas y fortaleza de los enlaces en las inmediaciones del elemento dopante. El sistema titania fotocatalíticamente más activo sería aquel cuya modificación disminuyera el valor de su banda prohibida (BG) para optimizar la excitación y generación de cargas, su densidad para facilitar la migración de las mismas y que aumentara las zonas reactivas por generación de poros como así también tuviera los potenciales redox apropiados para la reacción química deseada. El TiO<sub>2</sub> modificado ha resultado ser tan complejo como versátil ya que los resultados obtenidos son profundamente dependientes de factores tales como tamaño de partícula, tipo de polimorfo, naturaleza, concentración y ubicación del elemento dopante, entre otros. Desde este conocimiento complejo es que consideramos que la química teórica puede brindar luz acerca de las

modificaciones que se obtienen de manera concreta con cada elemento dopante en particular por su mayor nivel de control de las variables implicadas. Durante mucho tiempo la modelización del sistema fue ampliamente discutida y aún en la actualidad lo es, pero ciertos parámetros de cálculo han sido mejorados y los resultados obtenidos en la actualidad reportan una alta coincidencia entre la experiencia y el modelo teórico Morgade et al., (2015). Particularmente en este trabajo, se busca generar un aporte a la ingeniería de materiales estudiando en forma teórica, mediante métodos ab initio encuadrados en la teoría de la funcional densidad (DFT), diferentes tipos de dopado en los polimorfos rutilo y anatasa para predecir para una dada concentración de dopante si se favorecen las capacidades reductoras u oxidantes. Esta información podría resultar de interés para controlar y/o activar diferentes procesos químicos que involucren reacciones de óxido-reducción sobre  $\text{TiO}_2$  y así desarrollar nuevos catalizadores para la optimización de procesos químicos de interés industrial y medioambiental.

## 2. DETALLES COMPUTACIONALES

Los cálculos fueron realizados mediante el código VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) Kresse y Furthmuller, (1996). Se adoptó la aproximación del gradiente debido a Perdew y Wang (GGA-PW91) Perdew y Wang, (1986) para tratar los efectos de correlación e intercambio entre los electrones de valencia. Las funciones de onda electrónica fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía cinética de corte optimizada de 450 eV y se utilizó el método PAW para reproducir los efectos del núcleo atómico en la densidad electrónica de los electrones de valencia Blochl, (1994). Las superficies se modelizaron empleando una malla de  $3 \times 3 \times 3$  puntos k de para el caso de la anatasa y  $5 \times 5 \times 5$  puntos k para el rutilo, de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack Monkhorst y Pack, (1976). Los criterios para la convergencia electrónica e iónica fueron de 0.1 meV y 20 meV/Å, respectivamente. Debido a que la titanía es un sistema que posee electrones fuertemente correlacionados es necesario el uso del método DFT + U, siendo el valor de U óptimo para este sistema es de 8 eV. Todos los cálculos se realizaron con spin polarizado. Se calculó la densidad de estados electrónica (DOS) de cada estructura optimizada para obtener los correspondientes anchos de bandas y de banda prohibida. El estudio se completó evaluando las cargas de Bader Bader, (1990) y calculando las energías de formación de los sistemas en estudio, como se detalla más adelante en este trabajo.

## 3. RESULTADO Y DISCUSION

Para estudiar el efecto en la modificación de los potenciales de óxido- reducción mediante el uso de elementos dopantes en la titanía se investigaron tanto elementos metálicos (M) como no metálicos (NM). Los mismos fueron estudiados tanto, en sitios sustitucionales como intersticiales. A los no metales estudiados (nitrógeno (N), carbono (C), flúor (F)) se los ubicó reemplazando un átomo de O (@O) de la red mientras que a los metales (vanadio (V), platino (Pt), plata (Ag) y hierro (Fe)) reemplazando un átomo de Ti de la misma (@Ti). En todos los casos tanto el O como el Ti que se reemplazaron fueron los mismos. Las nomenclaturas y las concentraciones utilizadas se muestran en la Tabla 1. Las concentraciones se expresan en

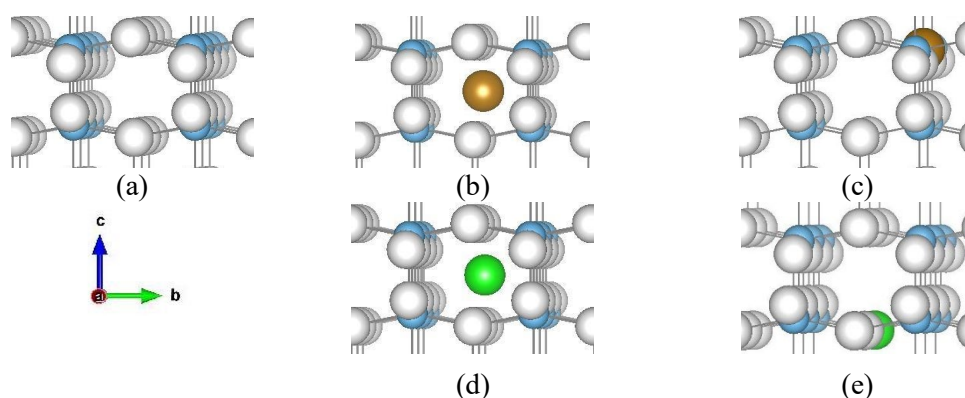
porcentaje en masa (%m/m). Al Pt sólo se lo estudió en su posición sustitucional debido a su gran tamaño que no le permite ubicarse intersticialmente en la estructura cristalina.

**Tabla 1.** Nomenclatura y concentraciones de dopantes en los sistemas estudiados

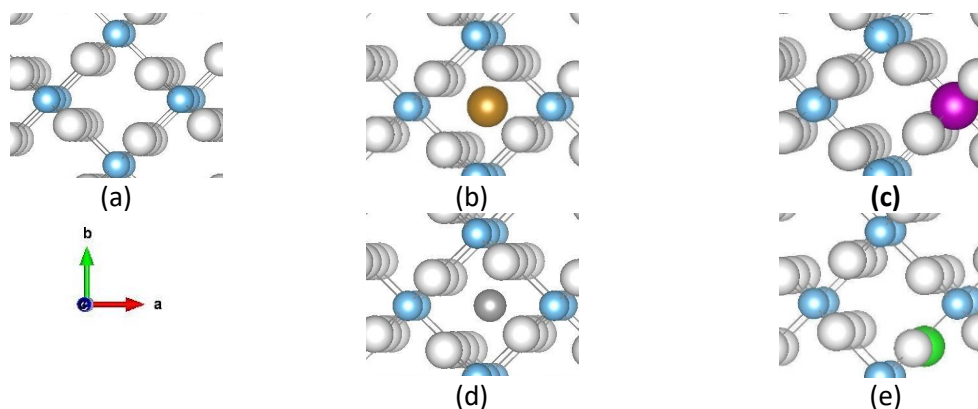
<b>Anatasa dopada con NM sustitucional</b>	Nomenclatura	Concentración (% m/m)
N	A_N@O	0.49
C (en sitio O)	A_C@O	0.42
C (en sitio Ti)	A_C@Ti	0.42
F	F_C@O	0.66
<b>Anatasa dopada con M sustitucional</b>		
V	A_V@Ti	1.68
Pt	A_Pt@Ti	6.44
Fe	A_Fe@Ti	1.94
Ag	A_Ag@Ti	3.63
<b>Anatasa dopada con NM intersticial</b>		
N	A_Ni	0.48
C	A_Ci	0.41
F	A_Fi	0.66
<b>Anatasa dopada con M intersticial</b>		
V	A_Vi	1.66
Fe	A_Fei	1.90
Ag	A_Agi	3.61
<b>Rutilo dopado con NM sustitucional</b>		
N	R_N@O	1.09
C	R_C@O	0.94
F	R_F@O	1.46
<b>Rutilo dopado con M sustitucional</b>		
V	R_V@O	3.97
Pt	R_Pt@O	13.7
Fe	R_Fe@O	4.24
Ag	R_Ag@O	8.06
<b>Rutilo dopado con NM intersticial</b>		
N	R_Ni	1.08
C	R_Ci	0.93
F	R_Fi	1.46
<b>Rutilo dopado con M intersticial</b>		
V	R_Vi	3.83
Fe	R_Fei	4.19
Ag	R_Agi	7.78

De los elementos NM estudiados se consideró importante el análisis del N ya que este elemento ha sido ampliamente informado en la bibliografía por su mejora en la eficiencia catalítica de la titania. Además, ha sido reportado en estudios experimentales como uno de los de mayor facilidad de síntesis. El elemento C por su parte, resulta de interés por su peculiar estado de oxidación +4 que le permite actuar químicamente como dopante sustituyente tanto

de átomos de O como de Ti en la estructura cristalina. Por su parte el F fue seleccionado como representante del no metal con mayor electronegatividad de la Tabla periódica. En cuanto a los metales estudiados el V fue seleccionado por su importancia en materiales catalíticos y su destacado comportamiento magnético. El Pt y la Ag por su parte suelen utilizarse depositados sobre sustratos y es sabido que parte de estos metales en el proceso de síntesis pueden incorporarse a la estructura del sólido. El interés en el estudio del Fe como elemento dopante se debe a que el mismo ha sido estudiado como material remediador de contaminantes como el As, por ejemplo. En las Figuras 1 y 2 se muestran, en forma genérica, los sistemas estudiados.



**Figura 1.** (a) Anatasa estequiométrica (b) Anatasa dopada con M en sitio intersticial (c) anatasa dopada con M en sitio sustitucional Ti (d) anatasa dopada con NM en sitio intersticial y (e) anatasa dopada con NM en sustitución de O.



**Figura 2.** (a) Rutilo estequiométrico (b) Rutilo dopado con M en sitio intersticial (c) Rutilo dopado con M en sitio sustitucional Ti (d) Rutilo dopado con M en sitio intersticial y (e) Rutilo dopado con NM en sustitución de O.

### 3.1 ANATASA

#### 3.1.1. Modificación de los potenciales de oxidación y reducción por los elementos dopantes

### estudiados.

El potencial de reducción de la titanía se encuentra asociado a la energía correspondiente a la posición del borde inferior de la banda de conducción (BC). La posición de esta banda es la más difícil de desplazar hacia mayores energías, hacia potenciales más reductores. En el caso de la estructura anatasa bulk, se encontró que el N es el dopante que más aumenta el poder de reducción. El resto de los sistemas estudiados por el contrario muestran un desmejoramiento de la capacidad reductora ya que el borde inferior de la BC se desplaza hacia valores de energía menores. Como se muestra en la Figura 3 el sistema anatasa dopada sustitucionalmente con N es el que presenta el desplazamiento a energías mayores más significativo. Sin embargo, este dopado a la concentración estudiada aumenta el ancho de la banda prohibida (BG) en 0,93 eV (Tabla 2). Este aumento del BG implica un valor de energía superior para la excitación del semiconductor lo que es contrario a lo que se busca habitualmente como parámetro de mejora de la eficiencia catalítica. Por otra parte, el potencial de oxidación se encuentra asociado a la energía correspondiente a la posición del borde superior de la BV, presentando en general, todos los sistemas estudiados, un mayor poder oxidante. Las excepciones a esta mejora oxidante son los sistemas C@Ti y V@Ti. El mayor potencial de oxidación se observa cuando la anatasa es dopada con el átomo de hierro intersticial (Fei). La Figura 3 muestra las gráficas de las densidades de estados de los sistemas estudiados con las respectivas energías en unidades eV de los bordes de las bandas mencionadas. La Tabla 2 presenta los respectivos valores de los desplazamientos de las bandas observados, los anchos de bandas prohibidas, las energías de formación, y las densidades de cada sistema.

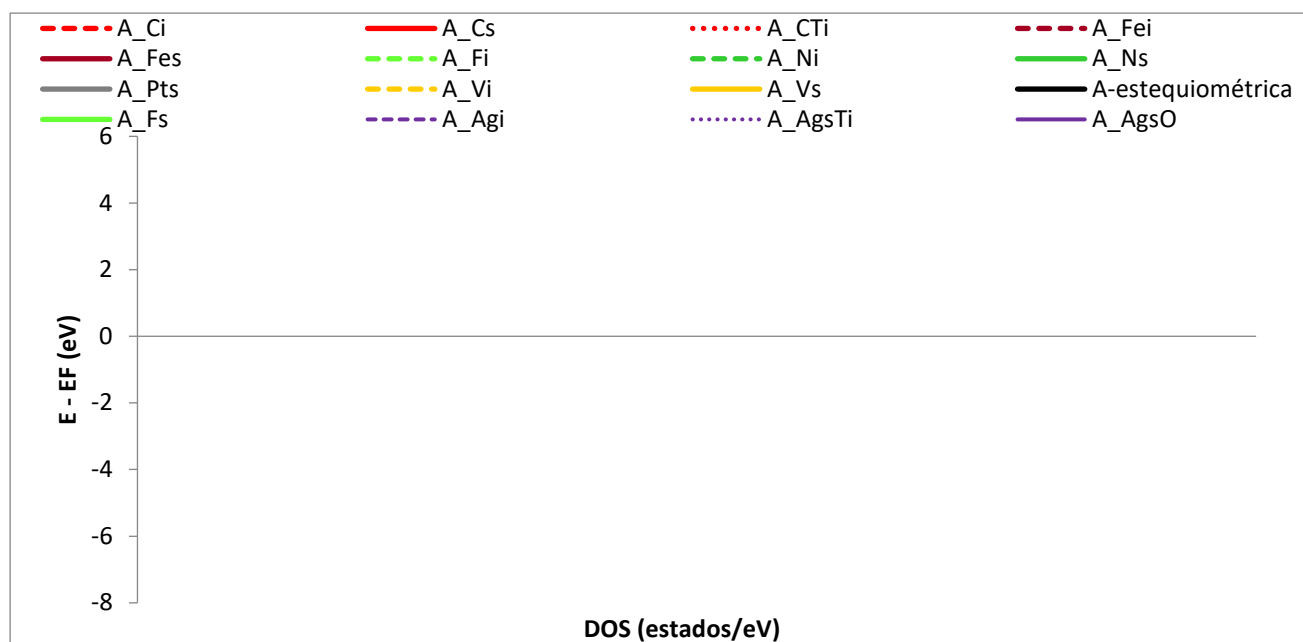


Figura 3. Densidades de estados de los sistemas estudiados.

Las energías de formación de los sistemas estudiados se muestran en la Tabla 2 y fueron calculadas mediante las ecuaciones (1) y (2) presentadas a continuación:

$$E_{\text{form}}(\text{sistema dopado sustitucionalmente}) = E(\text{sistema con elemento dopante}) - E(\text{TiO}_2) - E(\text{átomo dopante aislado}) + E(\text{elemento sustituido}) \quad (1)$$

$$E_{\text{form}}(\text{sistema dopado intersticialmente}) = E(\text{sistema con elemento dopante}) - E(\text{TiO}_2) - E(\text{átomo dopante aislado}) \quad (2)$$

**Tabla 2.** Valores de desplazamiento de energía de los máximos de bandas de valencia ( $\Delta E$  BV) y de conducción ( $\Delta E$  BC) de los sistemas dopados con respecto de las respectivas posiciones de las bandas de la anatasa sin dopar, anchos de banda prohibida (BG), energías de formación y densidad.

	$\Delta E$ BV (eV)	$\Delta E$ BC (eV)	BG (eV)	E <sub>form</sub> (eV)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
A-esteq			3.21		3.90
Ci	-0.41	-0.67	3.04	-6.14	3.29
C@O	-0.89	-0.91	3.28	3.17	3.66
C@Ti	0.05	-0.22	3.02	4.36	3.14
Fei	<b>-2.26</b>	-2.60	2.95	3.16	3.34
Fe@Ti	-1.15	-1.19	3.25	5.87	3.53
Fi	-0.02	-0.21	3.11	2.81	3.24
F@O	-0.79	-0.82	3.26	-0.44	3.41
Ni	-1.07	-1.34	3.02	0.68	3.29
N@O	-0.12	<b>0.72</b>	4.14	-1.22	3.40
Pt@Ti	-0.64	-0.60	3.34	7.75	3.71
Vi	-0.35	-0.53	3.11	3.44	3.70
V@Ti	0.12	-0.01	3.16	8.65	3.71
Agi	-1.08	-1.13	3.24	-2.41	3.61
Ag@O	-0.12	-0.24	3.17	6.53	3.65
Ag@Ti	-1.09	-1.20	3.18	12.40	3.71

### 3.1.2. Análisis de las cargas de Bader

Las cargas de Bader de los átomos de Ti indican que el sistema anatasa dopado con un átomo de nitrógeno sustitucional (N@O) es más reductor ya que al comparar con la anatasa estequiométrica estos átomos presentan mayor densidad de carga negativa en cercanías del elemento dopante. Las cargas de los átomos de O indican que el sistema anatasa dopado con hierro intersticial (Fei). Es el más oxidante ya que al comparar con la anatasa estequiométrica. Presentan mayor densidad de carga positiva en átomos de O distanciados del metal.

La presencia de un átomo de Fe intersticial aporta electrones al sistema; el hierro cede carga a los átomos de O cercanos al metal. Según las cargas de Bader el átomo de Fe se oxida adquiriendo una carga cercana a +2 (+1.23). También los átomos de Ti cercanos se reducen. Sin embargo. Los O más alejados al elemento dopante curiosamente pierden carga. Esto posiblemente sea la explicación a que el sistema A\_Fei sea el más oxidante. Además. El mayor potencial de oxidación del Fe podría deberse a la menor afinidad electrónica de este metal que reduce a los O aledaños generando en el mismo Fe un centro oxidante.

## 3.2 RUTILO

### 3.2.1. Modificación de los potenciales de reducción y oxidación por los elementos dopantes

### estudiados.

El rutilo dopado con un átomo de N intersticial (Ni) ha demostrado ser el de mayor poder reductor; los demás dopados tanto con metales como no metales disminuyen el carácter reductor del rutilo estequiométrico. El dopado con Fe intersticial (Fei) presenta el mayor poder de oxidación. Seguido de Fe@O, de C@O y Agi.

El dopado con un no metal como el nitrógeno en posición intersticial (Ni), o metales como el Pt sustituyendo un átomo de Ti (Pt@Ti), V (VqTi), o bien la Ag sustituyendo un átomo de O (Ag@O) disminuyen el potencial oxidante del rutilo. La Figura 4 muestra las gráficas de las densidades de los sistemas estudiados con las respectivas energías en eV de los bordes de las bandas mencionadas. La Tabla 3 presenta los respectivos valores de los desplazamientos observados en los bordes de las bandas de valencia y de conducción con respecto al sistema sin dopar. Los BG. Las energías de formación. Y las densidades.

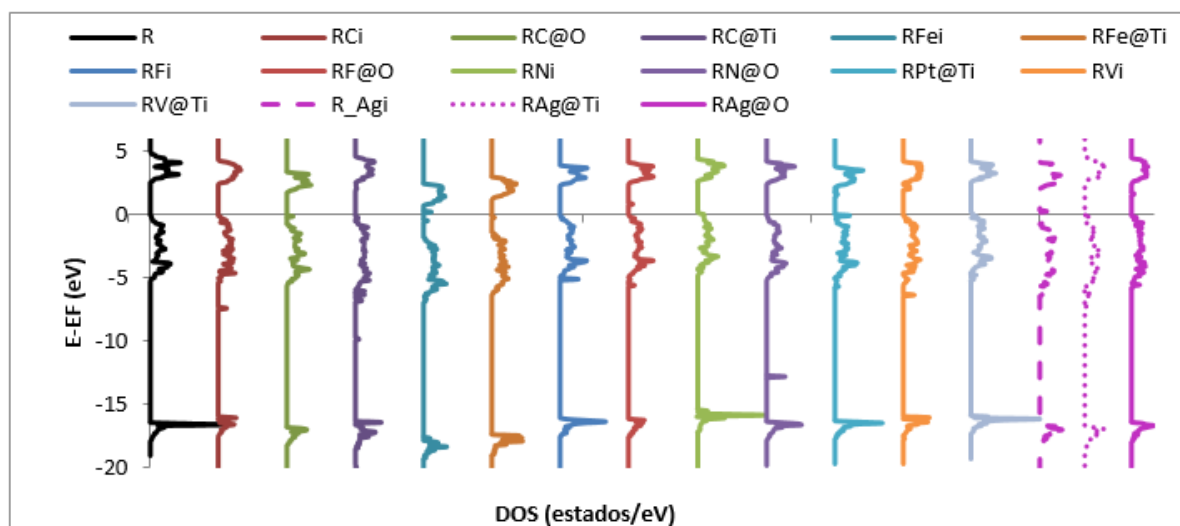


Figura 4. Densidades de estados de los sistemas estudiados.

**Tabla 3.** Valores de desplazamiento de energía (eV) de los máximos de bandas de valencia ( $\Delta E_{BV}$ ) y de conducción ( $\Delta E_{BC}$ ) de los sistemas dopados con respecto de las respectivas posiciones de las bandas de la anatasa sin dopar. Anchos de banda prohibida (BG). Energías de formación y densidad. En negrita los sistemas más oxidante y reductor.

	$\Delta E_{BV}$ (eV)	$\Delta E_{BC}$ (eV)	BG (eV)	Eform (eV)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<b>R-esteq</b>			2.69		3.90
<b>Ci</b>	-0.02	-0.03	2.68	-6.69	3.49
<b>C@O</b>	-0.50	-0.80	2.40	1.11	3.56
<b>C@Ti</b>	0.00	-0.60	2.11	16.82	3.52
<b>Fei</b>	<b>-1.73</b>	-1.83	2.59	2.28	3.62
<b>Fe@Ti</b>	-1.22	-1.39	2.52	11.49	3.69
<b>Fi</b>	-1.02	-0.23	2.48	3.88	3.62
<b>F@O</b>	-0.02	-0.13	2.59	0.48	3.58
<b>Ni</b>	0.21	<b>0.16</b>	2.65	4.03	3.10
<b>N@O</b>	0.00	-0.18	2.52	-1.04	3.69
<b>Pt@Ti</b>	0.06	-0.41	2.22	9.79	3.86
<b>Vi</b>	0.00	-0.06	2.63	4.37	3.60



V@Ti	0.28	-0.02	2.39	10.68	3.47
Ag <sub>i</sub>	-0.48	-0.48	2.69	-0.01	4.05
Ag@O	0.06	-0.07	2.50	15.02	4.00
Ag@Ti	-0.28	-0.13	2.90	1.909	4.28

### 3.2.2. Análisis de las cargas de Bader

Los átomos de Ti y O aledaños al dopante. Concentran carga electrónica lo que explicaría el mayor poder reductor del rutilo dopado con Ni.

Se observa que dos de los O por el contrario se oxidan y se unen al N produciéndose una distorsión importante de la celda con un ángulo de 118° y una distancia N-O de 1.27 Å. Se aprecia una separación de la molécula de NO<sub>2</sub> de los átomos de Ti cercanos, los cuales sufren una importante reducción e incremento de su momento magnético. Por otra parte. es sabido que el dióxido de nitrógeno libre presenta un ángulo de 135° y distancia N-O de 1.2 Å. Al tratarse de un gas paramagnético. Reacciona fácilmente con sustancias orgánicas radicalarias Jaroslav y Bour (2014). Estimamos que esta distorsión intracristalina en la titanía dopada podría actuar como un centro reactivo de interés. Esta presunción amerita ser corroborada experimentalmente.

Por otro lado. La presencia de un átomo de Fe intersticial aporta electrones al sistema; el hierro cede carga a los átomos de O cercanos al metal. Según las cargas de Bader el átomo de Fe se oxida adquiriendo una carga cercana a +2 (+1.86e). También los átomos de Ti cercanos se reducen. Sin embargo. Los O más alejados al elemento dopante curiosamente pierden carga. Esto posiblemente sea la explicación de que el sistema R\_Fei sea el más oxidante.

## 4. CONCLUSIONES

- Los resultados indican que los mayores potenciales de reducción se obtienen mediante el dopado con nitrógeno sustitucional para la anatasa y el nitrógeno intersticial para el rutilo.
- En ambos polimorfos el mayor poder oxidante lo presenta el dopado con hierro intersticial.
- A menor BG mayor eficiencia de activación y generación de portadores de cargas. Para anatasa el dopado que más disminuye la energía de activación requerida es el Fe intersticial y para el rutilo el C en sustitución de un titanio.
- A menor densidad mayor movilidad de cargas generadas. siendo los sistemas dopados menos densos el C en sitio Ti para anatasa y N intersticial para rutilo.
- Las energías de formación positivas implican energía requerida para la formación del sistema mientras que las negativas. liberación. En el caso de la anatasa el dopado con N en sitio O (mejora reductora) se ve favorecido energéticamente pero no así la formación del sistema dopado con Fe intersticial (mejora oxidante). aunque el costo energético para este último sistema no es demasiado elevado. Para el rutilo en cambio. ambos sistemas de interés por sus mejoras óxido-reductoras implican requerimiento energético.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Bader R.F.W. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford Science. Oxford. UK.
- Bloch P. (1994). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. 50. 17953-17979.
- Humayun M. F. Raziq. A. Khan & W. Luo (2018). Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 11:2. 86-102.
- Jaroslav Sebestk y Bour Petr (2014). Observation of Paramagnetic Raman Optical Activity of Nitrogen Dioxide. *Angew. Chem.* 126. 9390–9393.
- Kobwittaya Krisana. Sirivithayapakorn Sanya (2014). Photocatalytic reduction of nitrate over TiO<sub>2</sub> and Ag-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of Saudi Chemical Society* .18. 291–298.
- Kresse G. y Furthmuller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. 54. 11169-11186.
- Maolin Zhang. Tiedan Chen y Yunjian Wang (2017). Insights into TiO<sub>2</sub> polymorphs: highly selective synthesis phase transition and their polymorph dependent properties. *RSC Adv.* 7. 52755–52761.
- Monkhorst H.J. Pack J.D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*.13. 5188-5192.
- Morgade Cecilia I.N y Cabeza Gabriela F. (2017). First-principles study of codoping TiO<sub>2</sub> systems capable of improving the specific surface area and the dissociation of H<sub>2</sub>O to generate H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*. 127. 204–210.
- Morgade Cecilia I.N. Vignatti Charito I. Avila M. Sol y Cabeza Gabriela F. (2015). Theoretical and experimental analysis of the oxidation of CO on Pt catalysts supported on modified TiO<sub>2</sub>(101). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 407. 102–112.
- Perdew J.P. Wang Y. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 33. 8800-8802.
- Schneider Jenny. Masaya Matsuoka. Masato Takeuchi. Jinlong Zhang. Yu Horiuchi. Masakazu Anpo. and Detlef W. Bahnemann (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials *Chem. Rev.* 114 (19). 9919–9986.
- Xiaohong Guana. Juanshan Dub. Xiaoguang Mengc. Yuankui Suna. Bo Sunc. Qinghai Hua (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water. A review *Journal of Hazardous Materials*. 215–216. 1–16.
- Zouzelka Radek. Rathouskya Jiri (2017). Photocatalytic abatement of NO<sub>x</sub> pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*. 217. 466–476.

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  PARA LA REMEDIACIÓN MICROBIOLÓGICA DE AGUAS

Morgade Cecilia I. N.<sup>1</sup>, Sandoval Marisa J.<sup>2</sup> Brugnoni Lorena I.<sup>3</sup>

1: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (UNS-CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
cmorgade@frbb.utn.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

2: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB – Depto. Biología y ciencias biomédicas-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
msandova@uns.edu.ar

3: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
Depto. Biología Bioquímica y Farmacia-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET)  
Av. Alem 1253  
brugnoni@uns.edu.ar

**Resumen.** *En los países desarrollados, los patógenos en los suministros de agua potable normalmente se eliminan por filtración en arena seguida de desinfección química. La presencia de microorganismos patógenos tanto en aguas residuales como en aguas de consumo humano amerita la búsqueda de estrategias de control alternativas. La fotocatalisis permite la remediación y la desinfección de aguas como una tecnología de oxidación avanzada "verde". Ésta utiliza la radiación solar como fuente de generación de los precursores químicos implicados en la remediación y desinfección. En particular el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un fotocatalizador estable, económico e inocuo. En la actualidad son necesarios estudios para la optimización de su eficiencia como remediador de aguas tanto en sus estructuras anatasa como rutilo. La fotocatalisis solar mediada por titania podría suplantar de manera más inocua a otros tratamientos en base a desinfectantes, antibióticos u otros productos bactericidas de mayor toxicidad. En el presente trabajo se compara la efectividad de los polimorfos anatasa y rutilo puros en presencia y en ausencia de radiación tanto solar como proveniente de lámparas UV de longitud de onda controlada sobre *Escherichia coli*. Los resultados muestran disminución apreciable y comparable de la concentración de microorganismos en las muestras tratadas con radiación en presencia de  $\text{TiO}_2$  en sus dos formas polimórficas.*

**Palabras clave:** Fotocatalisis,  $\text{TiO}_2$ , Remediación ambiental, Eficiencia bactericida.

## 1. INTRODUCCIÓN

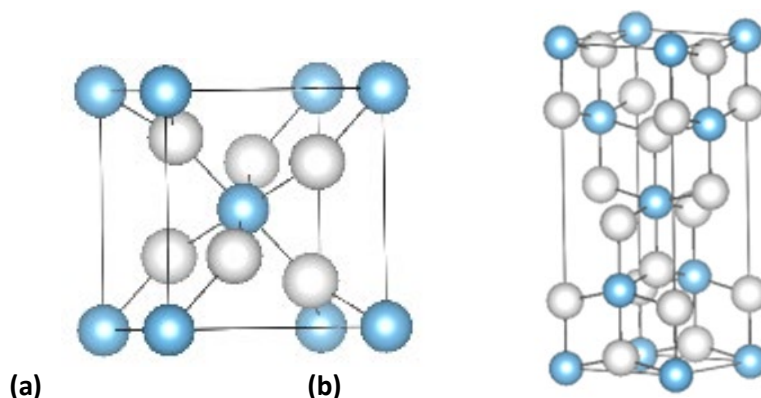
Uno de los recursos naturales de mayor concentración de microorganismos altamente patógenos para el hombre es el agua. Los graves trastornos en salud están vinculados no solo a su consumo directo sino además, por el uso en el lavado de alimentos y de superficies en contacto con estos (Brassard et al., 2011). Según la Organización Mundial de la Salud, en 2015 aproximadamente 2.000 millones de personas recibieron agua contaminada con materia fecal (McGuigan 2012). La falta de agua dulce inocua en algunos lugares es uno de los mayores retos a nivel mundial. Lamentablemente se estima que de no mediar soluciones los problemas con el agua empeoren en las próximas décadas, con la escasez de agua en todo el mundo (Montgomery y Elimelech, 2007). Cada año, innumerables personas contraen enfermedades transmitidas por el agua a través de microorganismos como virus, bacterias y protozoos. Muchos virus además han sido reportados como causas de desnutrición porque conducen a una mala digestión (Lima et al., 2000; Singhy y Bengtsson, 2005; Shannon et al., 2008). De allí la necesidad de buscar estrategias de desinfección del agua accesible a todo tipo de población, sobre todo para la de menores recursos.

En los países en desarrollo, los agentes patógenos en los suministros de agua potable normalmente se eliminan por filtración en arena seguida de desinfección química. Tradicionalmente la desinfección del agua se logra mediante la adición de cloro. Tanto éste como la ozonización conducen a la formación de productos orgánicos por desinfección (DBPs) potencialmente mutagénicos y carcinogénicos tales como aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas y bromatos (Huang et al., 2005). Por otra parte, la ozonización al ser una tecnología más compleja que la cloración, requiere equipos complejos y sistemas de contacto eficientes (Sichel et al., 2007). Por su parte, la desinfección del agua por irradiación UV a menudo resulta en el recrecimiento bacteriano después de la eliminación de la luz UV (Haaken et al., 2013). Es necesario, por lo tanto, dedicar tiempo a la búsqueda y desarrollo de métodos alternativos de potabilización.

La fotocatalisis permite la remediación y la desinfección de aguas como una tecnología de oxidación avanzada "verde". Ésta utiliza la radiación solar como fuente de generación de los precursores químicos implicados en la remediación y desinfección. A partir de la activación mediante una porción de la radiación ultravioleta de la luz solar, se generan portadores de carga responsables de reacciones del tipo oxidación reducción.

El fotocatalizador más utilizado es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Éste se encuentra en la naturaleza en diferentes formas polimórficas, siendo anatasa, brookita y rutilo las tres más abundantes y estables. Otras estructuras menos estables son columbita, fluorita, baddeleyita, piritita y cotunnita. La anatasa, ha sido hasta la actualidad reportada como la fase más fotoactiva debido a su mayor movilidad de portadores de carga, menor recombinación, menor densidad y mayor presencia natural de superficies activas (Zhang et al., 2017). Sin embargo la forma cristalina rutilo es mucho más abundante y por tanto más económica.

En la Figura 1 se muestran las estructuras cristalinas de los polimorfos más abundantes y estables, anatasa y rutilo.



**Figura 1.** Celda unitaria de  $\text{TiO}_2$  de (a) rutilo y (b) anatasa, estructura de octaedros espacialmente enlazados. Las esferas celestes corresponden a los átomos de Ti y las blancas a los de O.

Particularmente, el  $\text{TiO}_2$  es un fotocatalizador estable, económico e inocuo. La irradiación del  $\text{TiO}_2$  con luz UV ( $\sim\lambda < 400 \text{ nm}$ ) da como resultado la promoción de un electrón ( $e^-$ ) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la BV. Estos huecos generados pueden migrar a la interfaz del sólido con la solución y oxidar a los iones hidroxilo o al agua para formar radicales hidroxilo. La recombinación de huecos y electrones limita su eficiencia. Por su parte, los electrones fotogenerados en la BC deben eliminarse de la BC para mantener la neutralidad eléctrica. De ahí que el oxígeno disuelto, entre otros, actúe como aceptor de electrones. La reducción del oxígeno disuelto genera especies reactivas de oxígeno adicionales, como el anión radical superóxido y el peróxido de hidrógeno. Dichas especies de oxígeno reactivo pueden alterar y dañar las funciones y estructuras celulares (ADN y membranas celulares) siendo bacteriostático/bactericida (Kim et al., 2005; Ashikaga et al., 2000).

Sin embargo, la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  aún no es la deseada ya que solo es capaz de aprovechar el 4% del espectro de luz solar. Por otro lado, es sabido que mediante el dopado con elementos tanto metálicos como no metálicos, la deposición de metales nobles e incluso el codopado, es posible modificar la energía requerida para su activación y cambiar sus potenciales oxidantes y reductores (Morgade et al., 2017). De hecho, los estudios en la disminución de la energía requerida para la activación del sistema y de la recombinación de las cargas generadas son clave en la comprensión de los procesos involucrados. Además, el comportamiento químico del  $\text{TiO}_2$  es diferente debido a la multiplicidad polimórfica que presenta. En general, los estudios se realizan en catalizadores comerciales del tipo Degussa P25 que a su vez contienen diferente proporción de las estructuras anatasa-rutilo (catalizadores mixtos). Es muy escasa la información con que se cuenta en la literatura actual sobre trabajos de remediación y desinfección de aguas basados en el polimorfo rutilo puro ya que de ambos polimorfos éste ha sido reportado con una actividad química menor que la anatasa.

La fotocatálisis se declara ampliamente como un proceso de uso de la luz para activar un sustrato, para acelerar o facilitar fotorreacciones pero con el catalizador sin consumir. Si bien en la literatura se registra el uso de la reacción de oxidación fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  para la eliminación de materiales orgánicos y contaminantes en aguas de consumo como en las

residuales, son necesarios estudios tendientes a valorar la optimización de su eficiencia tanto en sus estructuras anatasa como rutilo. Tal es así que para valorar los efectos fotocatalíticos del uso de la luz UV sobre diferentes tipos de bacterias patógenas es preciso conocer y establecer rangos o valores fijos de las variables involucradas. A saber, el rango de luz UV usada, el tiempo de exposición, la temperatura alcanzada, el tipo de estructura del  $\text{TiO}_2$  usada, el número de bacterias presentes, como prioritarias al momento de evaluar una estrategia.

El control de la calidad microbiológica del agua de consumo requiere de análisis dirigidos a determinar la presencia de microorganismos patógenos. La alternativa para realizar un control fiable, económico y rápido de la calidad microbiológica del agua es el uso de indicadores de contaminación fecal. Entre los indicadores de contaminación fecal más utilizados se encuentra *Escherichia coli* (*E. coli*). Las bacterias indicadoras permiten realizar la clasificación sanitaria de las aguas para diferentes usos, la determinación de criterios para las normas de calidad, la identificación de contaminantes, el control de procesos de tratamiento de agua y estudios epidemiológico.

En el presente trabajo, elaborado en el marco del Proyecto de Investigación y Desarrollo (PID UTN 4901) denominado “Materiales catalíticos para remediación medioambiental”, se compara como primer aproximación al estudio del  $\text{TiO}_2$  como remediador bactericida la efectividad de los polimorfos anatasa y rutilo puros en presencia y en ausencia de radiación proveniente de una lámpara UV de longitud de onda controlada sobre el crecimiento de la bacteria *E. coli*.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La titania utilizada,  $\text{TiO}_2$  estructura rutilo y estructura anatasa, fue caracterizada por difracción de rayos X (DRX) con un equipo Rigaku D-Max IIIC operado con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  y monocromador de grafito a 35 kV y 15mA. Los espectros obtenidos corresponden a estructuras rutilo y anatasa puras respectivamente. El tamaño de partículas y la dispersión de las mismas se estudió por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un equipo Marca JEOL, modelo 100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y una magnificación de 50000x.

Para el cultivo bacteriano se usó una cepa de *E. coli* ATCC 25922 en caldo trip casa soja (TSB, Biokar) incubado 18 h a 37°C. Se lavó tres veces con agua tridestilada estéril (centrifugando a 4000 x g durante 10 min.). Se ajustó la concentración a  $1 \times 10^8$  células/mL. Posteriormente 1 mL de dicha suspensión se diluyó en 99 mL de agua tridestilada estéril de pH 6.5 (S- $\text{H}_2\text{O}$ ) o, en 99 mL de suspensión de  $\text{TiO}_2$  estructura anatasa (1 g/L) (S- $\text{TiO}_2\text{A}$ ) o, en 99 mL de suspensión de  $\text{TiO}_2$  estructura rutilo (1 g/L) (S- $\text{TiO}_2\text{R}$ ). Se sembró 1 mL de cada condición por la técnica de agar volcado en agar para recuento en placa (PCA, Britania) e incubó a 37°C durante 24-48 h (T0). Para evaluar el efecto de la luz UV se colocaron las S- $\text{H}_2\text{O}$ , S- $\text{TiO}_2\text{A}$  y S- $\text{TiO}_2\text{R}$  bajo el efecto de la lámpara UV a 50 cm de distancia con agitación controlada (Figura 2) y se fueron tomando alícuotas de 1 mL a diferentes tiempos (5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 min.). Las mismas se sembraron para recuento en placa incubando a 37 °C por 24-48 h (T5, T10, T30, T60, T90, T120, T180, T240 y T300). Los

recuentos de colonias microbianas se expresaron como UFC/mL (unidades formadoras de colonias por mililitro de muestra) y se convirtieron en una relación de supervivencia ( $N/N_0$ ) donde  $N_0$  es el valor de UFC/mL al tiempo 0 y  $N$  representa el mismo valor a un tiempo de exposición dado.



Figura 2. Disposición de la solución de  $TiO_2$  frente a la lámpara UV

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La muestra de anatasa presentó en promedio, menor tamaño (115.2 nm) que la de rutilo (230.8 nm). Como se registra en la Tabla 1, en los tiempos ensayados se observó la disminución del número de *E. coli* en presencia del  $TiO_2$  en las dos formas polimórficas estudiadas hacia los 30 minutos de exposición a la radiación UV. No obstante, la disminución registrada a tiempos inferiores a los 90 min no mostró la eficiencia esperada según datos en la literatura (Kim *et al.*, 2013). A partir de los 240 min fue notorio el descenso en el crecimiento bacteriano como se desprende de la Figura 3. Los valores de pH para los diferentes tiempos de ensayo arrojó una media de 6.55 para la estructura anatasa y de 6.30 para el rutilo.

Tabla 1. Crecimiento bacteriano a los tiempos ensayados

Tiempo	UFC/ml <i>E. coli</i> ATCC 25922	
	Anatasa	Rutilo
0	$1.8 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$

5	$1.4 \times 10^6$	$1.0 \times 10^6$
10	$2.0 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$
30	$6.0 \times 10^5$	$6.0 \times 10^5$
60	$3.0 \times 10^5$	$6.0 \times 10^5$
90	$1.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$
120	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$
180	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$
240	$1.0 \times 10^2$	$9.0 \times 10^1$
300	$1.0 \times 10^2$	$9,5 \times 10^1$

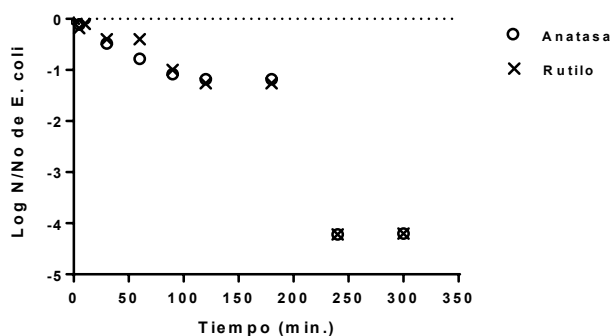


Figura 3. Efecto bactericida/bacteriostático del TiO<sub>2</sub>

Siendo los trabajos publicados en la bibliografía sólo con TiO<sub>2</sub> comercial de fase mixta o con anatasa pura es importante indicar que la fase rutilo, en general más económica y más estable ha mostrado un comportamiento similar. Si bien la disminución del crecimiento bacteriano a los 240 y 300 min es notable, es preciso discriminar el efecto *per se* de la luz UV durante esos tiempos de exposición como así también el efecto térmico que genera la radiación.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados hasta el momento muestran disminución de la concentración de microorganismos en las muestras tratadas con radiación en presencia de TiO<sub>2</sub> en sus dos formas polimórficas.
- Considerando que, a menor tamaño de las partículas mayor actividad catalítica o fotocatalítica y, que el rutilo registró un mayor tamaño respecto a la anatasa con resultados similares a nivel del poder bacteriostático/bactericida, amerita continuar el estudio con esta forma cristalina. Además, otras ventajas no menores de la fase rutilo son, su abundancia natural y su valor comercial considerablemente inferior al de la anatasa,
- No obstante, aún se requieren muchos estudios del TiO<sub>2</sub> como remediador microbicida.



## 5. BIBLIOGRAFIA

- Ashikaga, T., Wada, M., Kobayashi, H., Mori, M., Katsumura, Y., Fukui, F., Kato, S., Yamaguchi, M., Takamatsu, T., (2000). Effect of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> on plasmid DNA. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 466, 1-7.
- Brassard, J., Guévremont, E., Gagne, M.J., Lamoureux, L., (2011). Simultaneous recovery of bacteria and viruses from contaminated water and spinach by a filtration method. *International Journal of Food Microbiology*, 144, 565-568.
- Haaken, D., Schmalz, V., Dittmar, T., Worch, E., (2013). Limits of UV disinfection: UV/electrolysis hybrid technology as a promising alternative for direct reuse of biologically treated wastewater. *Journal Water Supply: Research Technology*, 62 (7), 442–451.
- Huang, W.J., Fang, G.C., Wang, C.C. (2005). The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Science Total Environment*, 345, 261–272.
- Kim, S., Ghafoor, K., Lee, J., Feng, M., Hong, J., Lee, D.U., Park, J. (2013). Bacterial inactivation in water, DNA strand breaking, and membrane damage induced by ultraviolet-assisted titanium dioxide photocatalysis. *Water Research*, 47:4403-4411.
- Kim, T.Y., Lee, Y.H., Park, K.H., Kim, S.J., Cho, S., (2005). A study of photocatalysis of TiO<sub>2</sub> coated onto chitosan beads and activated carbon. *Research on Chemical Intermediates*, 31, 343-358.
- Lima, A.A.M., Moore, S.R., Barboza, M.S., Soares, A.M., Schlepner, M.A., Newman, R.D., et al., (2000). Persistent diarrhea signals a critical period of increased diarrhea burdens and nutritional shortfalls: a prospective cohort study among children in northeastern Brazil. *Journal of Infectious Diseases*, 181, 1643–1651.
- Zhang M., Chen T., Wang Y. (2017). Insights into TiO<sub>2</sub> polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorphdependent properties. *RSC Advances*, 7, 52755-52761
- McGuigan, K.G., Conroy, R.M., Mosler, H.J., du Preez, M., Ubomba-Jaswa, E., Fernandez-Ibañez, P. (2012). Monitoring Health for the SDGs Sustainable Development Goals, World Health Organization, *Journal of Hazardous Materials*, 235–236:29–46.
- Montgomery, M.A., Elimelech, M. (2007). Water and sanitation in developing countries: including health in the equation. *Environment Science Technology*, 41, 17–24.
- Morgade C.I.N., Cabeza G. F. (2017). First-principles study of codoping TiO<sub>2</sub> systems capable of improving the specific surface area and the dissociation of H<sub>2</sub>O to generate H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Computational Materials Science* 127, 204–210.
- Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J., Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, 301–310.
- Sichel, C., Blanco, J., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P. (2007). Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 239–246.
- Singh, P., Bengtsson, L. (2005). Impact of warmer climate on melt and evaporation for the rainfed, snowfed and glacierfed basins in the Himalayan region. *J. Hydrol.* 300 (1-4), 140–154.

**Docencia. Trabajos finales.**

**Tesis de Maestría.**

**DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS ODORÍFERAS EN AGUA DE BEBIDA POR SPME/GC/MSMS  
(TRIPLE CUADRUPOLO)**

**Trangoni, Cecilia; Pepino Minetti, Roberto y Allende García, Ma. Carla**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)

Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba

e-mail: ctrangoni@ciqa.com.ar

**Resumen.** *Esta investigación resume los primeros avances en el marco de un trabajo de tesis de Maestría relacionado con el abatimiento de sustancias odoríferas en plantas de tratamiento de agua de bebida. Las principales ciudades de la Provincia de Córdoba, se abastecen del agua de diferentes lagos que se encuentran en su mayoría en estados avanzados de eutrofización. Siendo el agua de los embalses la materia prima de plantas potabilizadoras, si disminuye su calidad se puede ver afectada la calidad del agua que llega al consumidor. Esto provoca que las propiedades organolépticas del agua varíen según la época del año y el nivel de eutrofización del embalse. Debido a las características de nuestros lagos, es común encontrar Geosmina y 2-Metilisoborneol en agua generados principalmente por cianobacterias. Estos compuestos poseen un olor y sabor característico a tierra y moho, respectivamente; y se pueden percibir en concentraciones de 10 ng/L (ppt). Para los proveedores de agua resulta importante investigar cómo se comportan estos compuestos en una planta potabilizadora, en especial en épocas de floraciones algales. Para poder llevar a cabo este tipo de estudio es necesario contar con determinaciones analíticas que permitan alcanzar niveles de detección inferiores a los umbrales de olor, es por ello que se ha desarrollado un método basado en una micro extracción en fase sólida (SPME) con headspace, la cual ha demostrado ser una técnica de preparación de muestra rápida con buena sensibilidad y repetitividad, que no necesita emplear solventes ni grandes volúmenes de muestra. El adsorbido en la fibra se analiza por cromatografía gaseosa con detector de masas de triple cuadrupolo. Inicialmente se identificaron los iones precursores y las energías de colisión más favorables para cada ion, y luego se obligó al último cuadrupolo que trabaje monitoreando las múltiples reacciones (MRM) logrando niveles de detección de 1 ppt.*

**Palabras clave:** Geosmina, 2-MIB, SPME/GC/MSMS, Agua Potable, Cianobacterias.

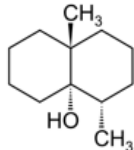
## 1. INTRODUCCIÓN

La eutrofización (del griego eú= bien, y trophé= alimentación), se puede explicar cómo la presencia excesiva de materia orgánica en el agua. Este proceso puede ser de origen natural, un proceso muy lento que se da en todos los lagos del mundo debido al enriquecimiento de nutrientes a un ritmo que no puede ser compensado por la mineralización; aunque si el origen es antropogénico, este proceso se va a acelerar considerablemente por los desechos que son vertidos por el hombre.

El problema radica en que la descomposición del exceso de materia orgánica, produce la disminución del oxígeno disuelto en las aguas profundas, provocando un alto nivel de productividad primaria y de biomasa; proliferan algas y plantas acuáticas dándole un aspecto impuro y descuidado al espejo de agua, el cual disminuye su calidad.

En la provincia de Córdoba, las principales ciudades se abastecen de agua de los diferentes lagos que se encuentran en su mayoría en estados avanzados de eutrofización. Al ser el agua de los embalses la materia prima de las plantas potabilizadoras, si disminuye su calidad se verá afectada la calidad del agua que llega al consumidor. Esto provoca que las propiedades organolépticas del agua varíen según la época del año y el nivel de eutrofización del embalse. La alteración de estas características en el agua pueden ser debido a la presencia de toxinas producidas por algas verdeazuladas (cianobacterias) como la anabaena y streptomyces coelicor (actinobacteria) y hongos como actinomicetos que causan olor a tierra y moho en el suministro de agua. Uno de los compuestos que generan estos olores es la geosmina.

**Tabla 1.** Características de la Geosmina

	Estructura Molecular	Fórmula	CAS N°	Peso Molecular (g/mol)	Olor característico
GEOSMINA		C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	2371-42-8	182.3	Tierra

Este compuesto puede ser percibido por el ser humano en concentraciones de 10 ng/L, es por esto, que es importante poder realizar determinaciones analíticas que permitan detectar concentraciones inferiores al umbral de olor.

La micro extracción en fase sólida (SPME), con headspace, permite realizar una extracción del compuesto en agua, de forma simple, rápida y con buena sensibilidad, sin la necesidad de utilizar algún tipo de solvente. Esta extracción es analizada por cromatografía gaseosa con detector de masas de triple cuadrupolo, el cual permite llegar a niveles de detección de 1ppm.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### Método desarrollado

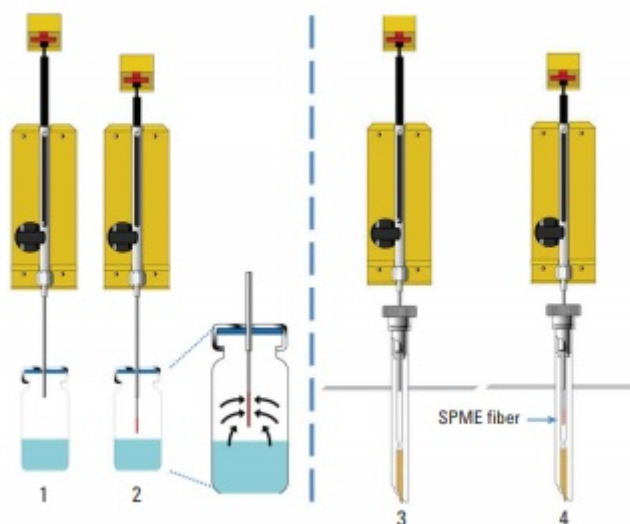
Se desarrolló un método para la extracción y determinación de Geosmina presente en muestras líquidas, realizando una micro extracción en fase sólida (SPME) en el espacio de

cabeza (headspace), para luego analizar el extracto por GC-MS/MS que permite detectar y cuantificar esta toxina en muy bajas concentraciones. El área del pico está directamente relacionada con la concentración del compuesto en la muestra, para cuantificar se utiliza la técnica de estándar interno.

### Selección del método de extracción

La micro extracción en fase sólida (SPME), es una forma de extracción simple, rápida con buena sensibilidad, de fácil automatización, tiene la ventaja con respecto a otros métodos de extracción tradicionales que no necesita solvente, ni grandes volúmenes de muestra. La fibra a utilizar está compuesta por los siguientes adsorbentes, (DVB/CAR/PDMS) Divinilbenceno /carboxen/polidimetilsiloxano 50/30  $\mu\text{m}$ , marca Supelco.

Al ser un compuesto volátil, se realiza la extracción en espacio de cabeza donde la fibra no se introduce directamente en la muestra, sino que se deja expuesta en el volumen gaseoso del vial durante un tiempo y temperatura establecida y se adsorben los analitos. Luego los analitos son desorbidos en el inyector del cromatógrafo, el tiempo de desorción depende de la temperatura del inyector y el flujo de gas portador que rodea la fibra.

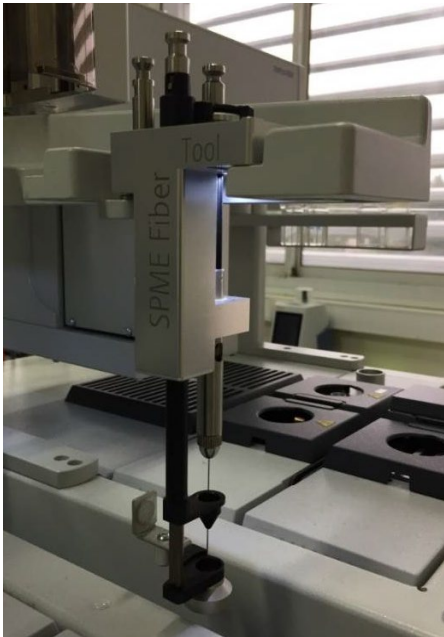


**Figura 1.** Funcionamiento de SPME. Fuente: Sensitive detection of 2MIB and Geosmin in drinking wáter. Agilent Technologies.

- (1) La fibra cuenta con una protección metálica que sirve para perforar el septum sin que se rompa la fibra.
- (2) Al bajar el embolo de la jeringa queda al descubierto la fibra, la cual empieza a adsorber los analitos.
- (3) Luego del tiempo de incubación, se suelta el embolo, para que la fibra quede recubierta nuevamente y se introduce en el inyector del GC.
- (4) Se presiona nuevamente el embolo para que la fibra quede al descubierto, así los analitos son desorbidos en el inyector del cromatógrafo.

Antes de realizar la extracción, se puede agregar sal (cloruro de sodio) a la muestra para incrementar el coeficiente de partición entre la fase acuosa y gaseosa, favoreciendo la vaporización de los compuestos de interés.

La extracción por SPME se realiza automáticamente en un automuestreador que cuenta con un horno con agitación constante y la jeringa con la fibra con que se hace la extracción, tal como se puede observar en las figuras a continuación.



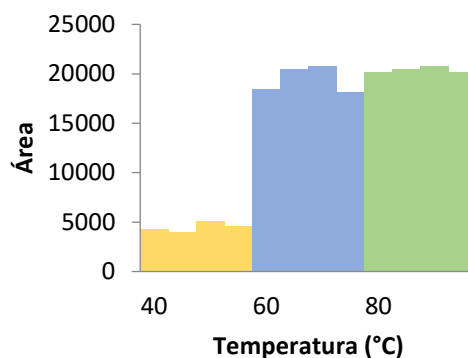
**Figura 2.** Porta fibra SPME en automuestreador Thermo Scientific Triplus RSH



**Figura 3.** Extracción de muestra en horno con agitación en automuestreador Thermo Scientific Triplus RSH.

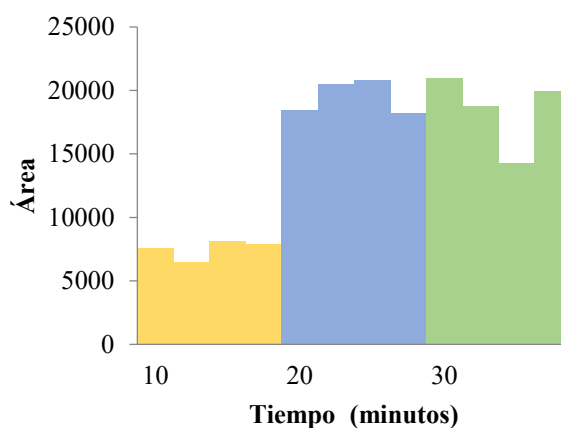
El volumen de extracción está reducido a no más de 10 ml ya que el horno del automuestreador, permite utilizar viales de 20 ml nada más. Es por esto que se optimizó la extracción analizando diferentes temperaturas y tiempos de trabajo.

Se analizaron muestras de igual concentración extrayéndolas a 40°C, 60°C y 80°C, durante 20 minutos. Como se observa en el Figura 4, prácticamente no hay diferencia entre 80°C y 60°C, por lo que se optó por trabajar a la menor temperatura, es este caso 60°C.



**Figura 4.** Áreas obtenidas para Geosmina

Posteriormente, se analizaron muestras de igual concentración extrayéndolas a 60°C durante 10, 20 y 30 minutos. En el Figura 5 se observa que al igual que con las temperaturas, a mayor tiempo se obtienen mayores áreas de los analitos, pero si se analiza la relación tiempo de extracción – área, no se justifica extender el tiempo de trabajo. Finalmente se optó por extraer la muestra durante 20 minutos a 60°C con agitación permanente.

**Figura 5.** Áreas obtenidas para Geosmina

### Selección de la columna

Los factores que fueron considerados en la selección de la columna para el análisis de Geosmina son los siguientes:

1. **tipo de columna:** debido que el analito a analizar está formado principalmente por compuestos cíclicos es necesario contar con una columna que posea un elevado número de platos teóricos, por este motivo *se seleccionó una columna del tipo capilar*.
2. el **analito** a analizar: se trata compuestos cíclicos de baja polaridad, los enlaces que predominan son los enlaces simples C-C, y un simple enlace con un grupo hidroxilo.
3. **tipo de fase estacionaria:** la característica de la fase estacionaria de mayor importancia es la polaridad, la cual define su selectividad o habilidad para separar los componentes de la mezcla. Por las características del analito se seleccionó una *columna con baja polaridad*.
4. **diámetro interno de la columna y espesor de la fase estacionaria:** el diámetro interno de la columna debe balancear la eficiencia (debido que influye en el N° de platos teóricos) y la capacidad de muestra. Columnas de diámetros más pequeños (diámetros internos del rango *0,10 mm – 0,32 mm*) proveen mejor resolución. Otro factor a tener en cuenta fue la velocidad del gas portador. En lo que respecta al espesor de la fase estacionaria de la columna, incrementos del mismo producen picos más anchos (esto reduce la eficiencia de la columna), incrementa los tiempos de retención y limita la temperatura máxima de trabajo debido a un mayor sangrado. Por otro lado, incrementa la cantidad de muestra. En general, espesores de entre *0,1 μm a 0,25 μm* para análisis de muestras relativamente simples con alto punto de ebullición.

5. **longitud de la columna:** a mayor longitud de columna se obtendrá mayor resolución, sin embargo, esto repercute en el costo de la columna y en los tiempos de análisis.

La columna capilar seleccionada para trabajar fue una TG-5SILMS de 60 m de longitud, diámetro interno de 0,25 mm, espesor de fase estacionaria de 0.25  $\mu\text{m}$ . Esta es una columna de baja polaridad que posee un bajo sangrado y cuya temperatura máxima de trabajo está señalada entre los 325°C a 350°C. La fase estacionaria es un polímero de silarileno con selectividad comparable a la fase de 5% de difenil/95% de dimetil polisiloxano. La inclusión del arileno en el polímero de siloxano fortalece la cadena principal del polímero, lo cual se traduce en una reducción de la degradación de la fase estacionaria y sangrado de la columna.

### **Selección del detector**

La espectrometría de masas es una herramienta muy versátil, que es capaz de suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos en muestras complejas, las relaciones isotópicas de los átomos de las muestras, o la estructura de una amplia variedad de especies moleculares complejas.

Esta herramienta implica varias etapas:

- Introducción de la muestra en fase gaseosa (átomos o moléculas).
- Conversión de una fracción de los átomos o moléculas en iones (carga positiva o negativa) mediante una fuente de ionización.
- Separación de los iones formados según su relación  $m/z$  mediante un analizador de masas.
- Recuento de iones de cada tipo o medida de la corriente iónica producida cuando los iones inciden en el detector.
- Procesamiento de datos para obtener un espectro de masas del compuesto de interés.

En este caso se utiliza un detector de masas de triple cuadrupolo, el cual tiene mayor sensibilidad a la hora de detectar bajas concentraciones, ya que se produce una doble ionización de la molécula. La molécula se ioniza y pasa por el primer cuadrupolo, el cual tiene barras cilíndricas que se conectan eléctricamente, un par único al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro al polo negativo. A cada par de barras se le aplican potenciales variables de corriente alterna que están desfasados 180°. Las tensiones de corriente continua y alterna se incrementa simultáneamente manteniendo constante su relación, por lo que sólo aquellos iones que tienen una adecuada relación  $m/z$  consiguen tener una trayectoria estable y pasan al segundo cuadrupolo. Este tiene características especiales y se lo denomina celda de colisión, donde se introduce una pequeña cantidad de gas (Ar), de modo que los iones choquen entre si fragmentándose y para luego pasar al tercer cuadrupolo que funciona igual que el primero. Los iones que logran pasar el tercer cuadrupolo, pasan al detector el cual mide la corriente eléctrica proporcional al número de iones que llegan, la detección de los iones está basada en su carga, en su masa o en su velocidad. La eficiencia de un detector disminuye con la masa del ion, así los detectores están limitados a iones de  $m/z$  no muy grandes.





**Figura 6.** Cromatógrafo GC-MS/MS. Thermo Scientific TSQ8000EVO

### **Selección de estándar interno**

El estándar interno es una sustancia en una cantidad constante a una muestra, en blanco y estándar en el análisis. Este puede compensar errores sistemáticos y aleatorios. Debe tener una señal similar al analito, pero lo suficientemente diferentes como para que se pueda distinguir en el cromatograma, no debe estar presente en la matriz de la muestra para que su concentración sea solo la concentración conocida que se agregó. Además, el estándar no debe suprimir o mejorar la señal del analito en estudio. Un compuesto que cumple con estas condiciones es el Fluorobenceno.

### **Reactivos y materiales**

Para la preparación de muestras y puntos de calibración se necesitan los siguientes reactivos y materiales.

Reactivos:

- Metanol, para uso en espectrometría.
- Cloruro de sodio grado P.A.
- Agua destilada ultra pura (UPW)
- Estándar para calibración de (+/-) Geosmina – 100 µg/ml en Metanol – Supelco Analytical
- Fluorobenceno, 99%, Aldrich.

Materiales:

- Recipientes Viales de 20 mL con tapas que tengan septum de Teflón, para headspace.
- Balanza analítica con una resolución mínima de 0.0001 g.
- Espátula de acero inoxidable.
- Dispensador automático fijo de 1000 µl para estándares.
- Dispensador automático fijo de 10 ml para UPW.
- Vial de cromatografía de 2 ml con septum de Teflón.

- Microjeringa para cromatografía de 10 y 100  $\mu\text{l}$ .
- Cromatógrafo gaseoso con detector de masas de triple cuadrupolo.marca Thermo Scientific modelo Trace 1310 y detector TSQ8000 EVO.
- Automuestreador con horno y agitador para viales de 20 mL marca Thermo Scientific modelo Triplus RSH.

### Condiciones de uso del GC-MS/Ms

La extracción por SPME se realiza automáticamente en un automuestreador que cuenta con un horno con agitación constante y la jeringa para colocar la fibra con que se hace la extracción.

**Tabla 2.** Condiciones de trabajo del auto muestreador

Temperatura agitador	60°C
Agitación	20 minutos
Tiempo de extracción	20 minutos
Profundidad de inyección	54 mm
Velocidad de inyección	20 mm/s
Tiempo de desorción	5 minutos
Acondicionamiento de la fibra	
Temperatura	250°C
Tiempo pre adsorción	1 minuto
Tiempo de post desorción	10 minutos

El flujo de gas portador está condicionado por la columna que se escogió para este análisis, es por eso que se debe tener un buen controlador de flujo y un sistema splitless. La temperatura del inyector es de 250°C y el flujo de la columna de 1,5 ml/min.

La programación lineal de temperatura hace que los compuestos se separen correctamente, y es la que define el tiempo de la corrida cromatográfica. La temperatura inicial del horno es de 60°C.

**Tabla 3.** Programación de temperatura

	Tiempo de retención (min)	Velocidad (°C/min)	Temperatura objetivo (°C)	Holding time (min)
1			60	1.00
2	11.00	10	150	1.00
3	17.50	20	220	3.00
	18.00	Fin de la corrida		

El detector de masas con tecnología de triple cuadrupolo posee la capacidad de actuar como un filtro de masa para monitorizar selectivamente un ion molecular específico (modo SRM), en este caso el ion precursor y iones productos de la Geosmina. Para esto el detector debe trabajar con las siguientes características:

**Tabla 4.** Características del detector

Temperatura de línea de transferencia	250°C
Temperatura de fuente de iones	230°C
Polaridad	positiva
Electron Lens	15 V
Electron energy	70 eV
Emission Current	50 $\mu\text{A}$

Tabla 5. Características modo SRM

Tiempo de Retención (min)	Ventana (min)	Compuesto	Ion precursor	Ion producto	Energía de colisión (V)
5.20	0.30	Fluorobenceno	96.1	57.1	15
				70	15
15,55	0.20	Geosmina	112.1	83	10
				97.1	10

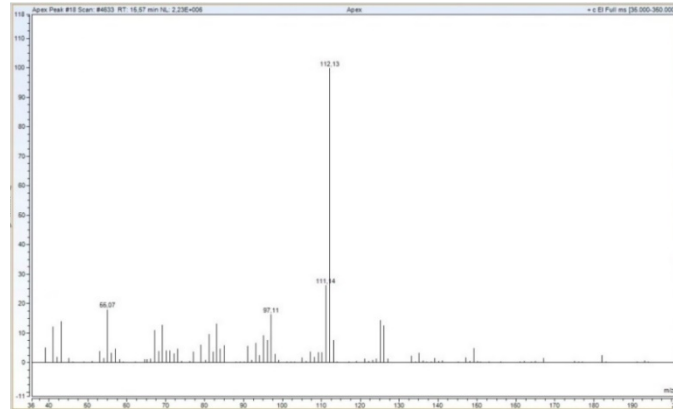


Figura 5. Espectro de masas, Geosmina

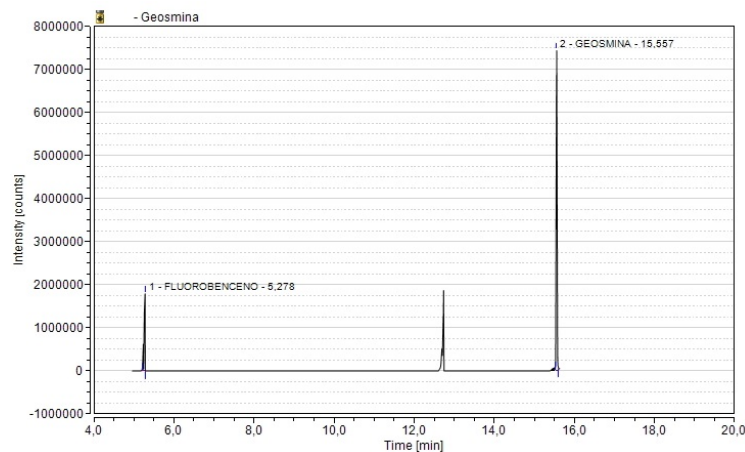


Figura 6. Cromatograma de Fluorobenceno y Geosmina

## Calibración

Se entiende por calibración al conjunto de operaciones que establece, bajo condiciones específicas, la relación entre las señales producidas por un instrumento analítico y los correspondientes valores de concentración o masa del juego de patrones de calibrado.

La calibración por estándar interno implica la comparación de la respuesta del cromatógrafo al analito en estudio y la del estándar interno que es adicionado a la muestra previo a la inyección. La relación del área del pico de la Geosmina en la muestra y el área del Fluorobenceno es comparada con la relación similar derivada de cada estándar de calibración. Esta relación se llama "Factor de Respuesta".

$$Factor\ de\ respuesta = \frac{\text{Área del analito} \times \text{Conc estándar interno}}{\text{Conc del analito} \times \text{Área del estándar interno}} \quad (1)$$

Se usa como Patrón Interno una solución de fluorobenceno en metanol, con una concentración de 17,9 ppm.

Para la curva de calibración es conveniente usar 5 o más concentraciones diferentes que cubran el rango de trabajo del instrumento, es por esto que se preparan 8 puntos en 10 ml de UPW con 0, 1, 3, 5, 10, 50 y 100 ng/L de Geosmina. A los cuales se les agregan 1µl de la solución de patrón interno, el cual va a tener una concentración de 1790 ppt de fluorobenceno y los 3 gr de Cloruro de sodio.

Una vez preparados todos los puntos se realiza la extracción de cada uno de ellos con SPME, y luego se inyectan en el cromatógrafo en modo splitless, registrando el área obtenida por integración del pico de cada compuesto. Luego se grafican los puntos obtenidos en un gráfico en donde en el eje de las X se represente la relación de concentración del analito y la concentración del estándar interno, y en el eje de las Y la relación de área del analito y del fluorobenceno.

Para evaluar la linealidad de la curva de calibración se deben calcular los factores de respuesta de cada estándar de calibración y su promedio que se calcula como sigue:

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (2)$$

Paso siguiente, se calcula la Desviación Estándar Relativa (RSD) para lo cual es necesario calcular la Desviación Estándar (SD) de la siguiente manera:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

La RSD expresada en porcentaje es:

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100 \quad (4)$$

Si el valor de RSD obtenido es menor o igual al 15% se puede asumir una linealidad a través del origen y el factor de respuesta puede utilizarse para la determinación de la concentración de las muestras. Si el RSD es superior al 15% no se puede emplear la linealidad a través del origen y en este caso se podrá emplear la ecuación de regresión (mínimos cuadrados) que no pase por el origen, en cuyo caso deberán replicar los múltiples puntos de la calibración.

La linealidad a veces se examina a partir del coeficiente de correlación, considerando lineal el calibrado si  $r > 0.999$ .

Para calcular el límite de detección (LDM) y de cuantificación (LQM) se deben analizar 7 blancos y 7 porciones de una solución enriquecida cerca la concentración mínima de calibración. En este caso 0,5 ppt para la Geosmina, esto se debe realizar durante  $\geq 3$  días en lugar de todos en un solo lote. Luego calcular la desviación estándar de la muestra estimada de las 7 repeticiones y multiplicar por 3,14 para calcular el LDM (límite de detección mínimo). Para calcular el LDM de los blancos se procede de la siguiente manera:

- Si ninguno de los blancos del método da un resultado numérico, entonces el  $LDM_{blanco}$  no es aplicable y  $LDM = LDM_{muestra}$ .

- Si algunos de los blancos dan resultados numéricos, entonces el  $LDM_{blanco}$  es igual al resultado de blanco más alto.
- Si todos los blancos del método dan resultados numéricos, calcular  $LDM_{blanco}$  como:

$$LDM_{blanco} = X + 3,14 \times S_b \quad (5)$$

X: media de los blancos (los negativos se establecen como cero)

$S_b$ : Desviación estándar de los resultados de los blancos.

Finalmente, el LIMITE DE DETECCION MINIMO es igual al que sea mayor:  $LDM_{blanco}$  o  $LDM_{muestra}$   
El límite de cuantificación (LQM) se define como la cantidad de analito presente derivada de la menor señal analítica que puede ser medida con precisión y exactitud. Se calcula de la siguiente forma:

$$LQM = \frac{10 \cdot S_0}{b} \quad (6)$$

Siendo  $S_0$  la desviación estándar de los resultados de las muestras; y  $b$  es la ordenada al origen de la ecuación de la recta de calibración.

La precisión es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando se replica una muestra. Se obtiene de calcular la desviación estándar de todas las réplicas.

La exactitud es un parámetro que mide el grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real de una muestra. También se puede expresar como el porcentaje de recuperación del analito en la muestra.

$$\% \text{ Recuperacion} = \frac{Y \cdot X_i}{X_a} \quad (7)$$

Dónde:

Y: Concentración de la muestra más el patrón añadido.

$X_i$ : Concentración inicial de la muestra.

$X_a$ : Concentración del patrón añadido.

### 3. RESULTADOS

#### Curva de calibración

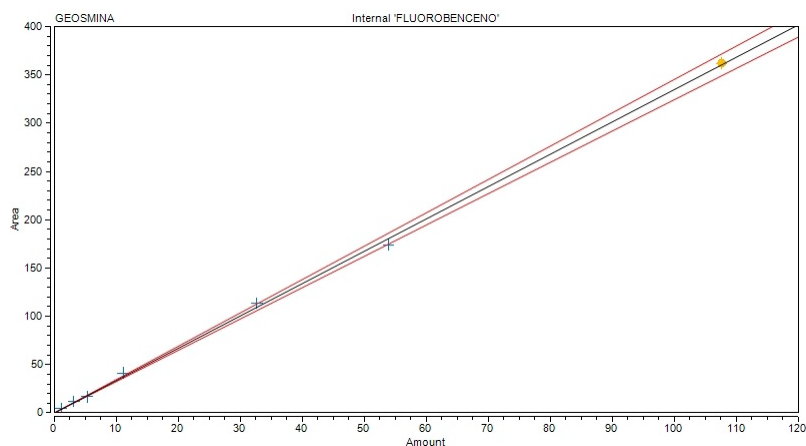


Figura 7. Curva de calibración de Geosmina.

Ecuación de la recta:  $y = 3,3486 x$

Linealidad:  $r = 0,999$

Límite de detección: 0,5 ppt

Límite de cuantificación: 1,5 ppt

Rango de trabajo: 1,5 a 100 ppt

%RSD: 9,4 % (al ser menor al 15% se cumple la linealidad a través del origen y se puede utilizar el factor de respuesta para determinar la concentración de las muestras)

#### Precisión del método

Tabla 6. Precisión y recuperación del método

Rango de trabajo	Media	Desvió estándar	% Coef. de variación.	% Recuperación
Bajo (10 ppt)	9,49	0,80	8,48	94,93
Medio (50 ppt)	47,85	3,06	6,40	93,16
Alto (100 ppt)	101,96	4,41	4,33	97,43

### 4. CONCLUSIONES

- El método de extracción SPME no requiere solventes, es sencillo y rápido,
- Se necesita poco volumen de muestra.
- La cantidad de patrón interno necesario es muy baja.
- El límite de detección y cuantificación están por debajo del umbral de olor.
- Se obtienen muy buenos resultados en la precisión y exactitud de la técnica.
- Se optimizan los tiempos tanto de extracción como de análisis.
- En el rango de trabajo, no hay diferencias significativas en el porcentaje de recuperación y los valores de precisión son adecuados para el método.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Curso de Cromatografía Gaseosa, Centro de Investigación y Tecnología Química “Prof. Dr. Oscar A. Orio”.

SUURNÄKKI, S; GOMEZ-SAEZ, G; RANTALA-YLINEN, A; JOKELA, J; FEWER, D; SIVONEN, K. 2014. Identification of geosmin and 2-methylisoborneol in cyanobacteria and molecular detection methods for the producers of these compounds. *Water research*. 56-66

CHANG, J; HARKEY, G; BINIAKEWITZ, R. 2007. Determination of geosmin and 2-MIB in drinking water by SPME-PTV-GC/MS. Thermo Scientific.

LOYD, S; LEA, J; ZIMBA, P; GRIMM, C. 1997. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. Pergamon. S00043-1354(97)00444-2

YEAN WOONG. Sensitive Detection of 2-MIB and Geosmin in drinking water. Agilent Technologies, Inc.

R. BAIRD, A. EATON, E. RICE. 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23<sup>rd</sup> Edition. American Public Health Association – American Water Works Association – Water Environment Federation.

**REÚSO DE AGUA CLOACAL PARA RIEGO DE FLORES ORNAMENTALES EN TUCUMAN**

**Moya, Norma S.<sup>1</sup>; Graieb, Oscar J.<sup>1</sup> y González, Carmen<sup>1</sup>.**

1: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán - Tucumán  
susana\_moya2004@yahoo.com.ar

**Resumen.** *La práctica del riego con aguas residuales sin tratar data del siglo XVI, lo que demuestra la importancia del uso de estas aguas. Los nutrientes presentes en las aguas residuales tienen valor como fertilizantes y aumentan el rendimiento de los cultivos. El alcance del presente trabajo de tesis comprende la maximización de la cantidad de agua residual cloacal para riego en flores ornamentales. La metodología de desarrollo es del tipo de desarrollo experimental con un enfoque cualitativo y cuantitativo de tipo descriptivo y de modo combinado, dado que se ha trabajado con conceptos teóricos y tareas de laboratorio. El universo de estudio fue de 12 plantines de flores ornamentales (rosas), Para llevar a cabo el ensayo se han conformado 2 grupos de 6 plantines cada uno, el agua, usada para el riego son las siguientes: Agua residual cloacal tratada con tratamiento primario y secundario incluida la cloración. Agua del Río Salí de tres puntos de muestreos. Agua calidad A: proveniente de planta de tratamiento, no apta para riego, DBO5 promedio 150 mg/L; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L las muestra poseen 2 huevos de helmintos (Trichiuris–Trichiuris)/L, Agua calidad B: Punto 1 BDO5 230mg/L; T 19°C; pH 7; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L; alcalinidad 356,50 mg/L y sulfatos 209,25 mg/L. Punto 2 DBO<sub>5</sub> 180mg/L; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L; alcalinidad 350,00 mg/L. Punto 3 BDO5 34,1mg/l;; alcalinidad 348,20 mg/L. El suelo se mantuvo durante el tiempo del ensayo en alcalino, cuyo valor al inicio fue de 10,01 y al final 7,49. Altura del cultivo al inicio del ensayo 25,83 cm, a la mitad 49,08 cm y al final 54,33. La cantidad de flores fue de 0,83 y al final en promedio una por cultivo.*

**Palabras clave:** Agua Residual, Reutilización, Riego, Flores Ornamentales.



## **1. INTRODUCCION**

El uso de agua residual cloacal para riego, previamente tratada para su estabilización con tratamiento primario y secundario con cloración, constituye una alternativa utilizada en varios países del mundo, evitando de esta manera volcar las mismas en crudo a los espejos de agua donde generan problemas de contaminación ambiental. Por otro lado, es una importante alternativa ante la escasez de recurso hídrico para riego de productos agrícolas, forestales o frutales. La práctica del riego con aguas residuales sin tratar data del siglo XVI, lo que demuestra la importancia del uso de estas aguas. Y si se planifica y explota correctamente, no constituye de por sí un problema epidemiológico para los animales ni para la salud de las personas (Calvo, 1995). Las soluciones no se pueden generalizar, hay que examinar la influencia de los ámbitos geográfico, social, económico y jurídico. Los nutrientes presentes en las aguas residuales tienen valor como fertilizantes y aumentan el rendimiento de los cultivos (Calvo, 1995). El alcance del presente trabajo de tesis está dado por los objetivos propuestos, que comprenden la maximización de la cantidad de agua residual cloacal para riego en flores ornamentales. Utilizando el agua de río para riego en las plantas testigos de flores ornamentales. Lo que indudablemente lleva a determinar por un lado la calidad del agua residual cloacal en los valores físicos, químicos y biológicos, para la posterior reutilización del recurso. Y por el otro la determinación de la calidad del agua del río para riego. En este estudio también se tiene en cuenta el suelo, desde el punto de vista de la facilidad de circulación del agua residual cloacal. La duración del estudio fue de 108 días, iniciando el último día del mes de julio y finalizando a mediados de diciembre.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

La metodología de desarrollo de este trabajo es del tipo de desarrollo experimental con un enfoque cualitativo y cuantitativo de tipo descriptivo y de modo combinado, dado que se ha trabajado con conceptos teóricos y tareas de laboratorio. El universo de estudio originalmente fue de 12 plantines de flores ornamentales (rosas), que fueron adquiridas en el vivero denominado Jardín Exótico sito en Calle 14 N°68 Villa Mariano Moreno del municipio de Las Talitas. Para llevar a cabo el ensayo se han conformado 2 grupos de 6 plantines cada uno. La materia prima, el agua, usada para el riego son las siguientes: Agua residual cloacal tratada con tratamiento primario y secundario y cloración; Agua potable de la red de suministro domiciliario y Agua del Río Salí de tres puntos de muestreos. En una primera instancia el ensayo se realizó en el Laboratorio del Centro de Investigación de Ingeniería Ambiental de la Universidad Tecnológica Nacional Facultad de la Regional Tucumán (CEDIA-UTN-FRT). Los plantines se mantuvieron en los recipientes de material plástico (macetas) originales que aportó el vivero. Luego se trasladaron los plantines a un predio particular sito en Av. Independencia 2800 para continuar con el ensayo. El agua residual cloacal tratada fue denominada agua calidad A y el agua de los 3 puntos de muestreos del Río Salí agua calidad B.

### **2.1 Agua calidad A**

Se ha trasladado en bidones de 5 L al laboratorio del Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental (CEDIA). Previo a la recogida de la muestra se lavan los bidones tres veces con la misma agua que se va a recoger a continuación se los lleno y tapo herméticamente. Se agregan a cada uno cloro activo en una concentración de 55 g Cl/L en una proporción de 10 ml/L para proteger al personal de posibles infecciones. El agua se tomó de la salida de la planta de tratamiento del Barrio Los Señaleros de la localidad San Ramón, y se han realizado, en laboratorio, las siguientes determinaciones físicas: sólidos totales, sólidos fijos, sólidos volátiles, conductividad. La temperatura fue registrada al momento de la toma de la muestra a la salida de la planta. Y las determinaciones químicas todas realizadas en laboratorio fueron: salinidad, sulfato, fosfato, hierro, nitrito, fluoruro, amonio<sup>3</sup>, cloro libre, cloro total, potencial hidrogeno, demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días y demanda química de oxígeno. Y las determinaciones biológicas han sido huevos de helmintos. El transporte de las muestras fue bajo refrigeración con gel refrigerante de uso medicinal en conservadoras propias del laboratorio del CEDIA, luego al ingresar al mismo las muestras se colocaron en heladera para mantener su refrigeración, efectuando las determinaciones entre las 24 y 48 horas posteriores a la toma de las muestras.

### **2.2 Agua calidad B**

Para el agua de calidad B que es de un tramo del Rio Salí, que comprende tres puntos de muestreos, siendo sus ubicaciones respectivamente: 26.61788LS 65.18671 LO; 26.61947 LS 65.18621 LO y 26.62043 LS 65.1857 LO, rotulando cada punto como B1, B2 y B3 respectivamente, y se continuó su conservación en frío de igual forma que las muestras para el agua de calidad A. Los parámetros medidos en cada punto se corresponden a determinaciones físicas: sólidos totales, sólidos fijos, sólidos volátiles, temperatura in situ y conductividad. Las determinaciones químicas: salinidad, sulfato, fosfato, hierro, nitrito, fluoruro, amonio 3, cloro libre, cloro total, potencial hidrogeno, demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días y demanda química de oxígeno. Y biológicas huevos de helmintos. Los reactivos utilizados para la determinación de los parámetros físicos y químicos son viso color ECO, para los dos tipos de agua, adquiridos en un proveedor de la provincia de Tucumán, para determinar DBO<sub>5</sub>, solidos totales, salinidad, sulfato, fosfato, hierro, fluoruro, amonio, cloro libre y total. Con estos reactivos se preparó los tubos de ensayos (5 mL) para cada una de las determinaciones y su correspondientes muestra blanco.

### **2.3 Suelo**

Para la aplicación de aguas residuales urbanas a suelos agrarios, Se debe tener en cuenta el cultivo, el tipo de suelo, los factores climáticos, la calidad del líquido disponible, el tipo de tratamiento previo, la forma de riego. Esto permitirá conocer la evolución de las características físico-ecológicas del medio en que se vierten las aguas y aproximarse de este modo a una previsión sobre la posible problemática futura a mediano y largo plazo. El cultivo bajo estudio necesita de un suelo de fácil drenaje, y evitar el encharcamiento al momento del riego. El vertido de aguas residuales sobre el suelo le provoca alteraciones que pueden ser beneficiosas, como la mejora de la fertilidad por los nutrientes. Y puede llegar a producir un

aumento en la salinidad del suelo. Al inicio del ensayo se ha determinado la temperatura a 5 cm y 10 cm, la humedad en % de agua que consume el cultivo y el coeficiente de permeabilidad. Al inicio y final del ensayo se ha trabajado con los parámetros: pH y conductividad eléctrica. Las macetas M1, M2, M3, M4, M5 y M6 se regaron con agua de calidad A y las macetas M7, M8, M9, M10, M11 Y M12 se regaron con agua de calidad B. Para la humedad en el suelo las muestras fueron tomadas a 10 cm de profundidad, porque se trabaja con macetas de una altura promedio de 26 cm. Luego las muestras fueron trasladadas al laboratorio. Se ha procedido a pesar aproximadamente 45 g de tierra de cada maceta, fueron colocadas en cazuelas de porcelana para estufa, durante 24 h a una temperatura de 110 °C. Las que fueron previamente pesadas vacías y por otro lado las muestras de tierra, a las que se les separó ramitas, pedacitos de madera, hojarasca, etc. Luego de las 24 h, se ha procedido a pesar nuevamente las muestras secadas. El pH modifica los nutrientes de los cultivos, se considera que el valor óptimo es entre 5,5 y 7,0. El valor ideal de pH en suelo para cultivo de rosas se encuentra entre 6.8 y 7.2. Para determinar pH del suelo, se ha tomado una muestra compuesta con parte de tierra de las doce (12) muestras. Se ha procedido a diluir una porción de tierra en dos de agua destilada al inicio y final del ensayo. En la misma muestra que se preparó para medir pH se midió conductividad eléctrica. Para el cultivo de rosas se necesita que se encuentre entre 2.5 y 3.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El coeficiente de permeabilidad K obtenido es de 10 cm/s en todas las macetas. El nitrógeno que se aporta al suelo con el agua de calidad A y calidad B, es sometido a un proceso natural que lo convierte en un producto asimilable por el cultivo. Donde los compuestos orgánicos nitrogenados se convierten a forma inorgánica como los amonios. Este proceso se lleva a cabo por la actividad de ciertos hongos, bacterias y actinomicetos. Las condiciones ambientales optimas son que el pH se encuentre 5,0 y 10,2, la temperatura entre 34°C y 42°C para completar el proceso de nitrificación. El fosforo es también aportado al suelo a través de las aguas de calidad A y B durante el riego. Para un suelo acido, se forman compuestos insolubles con el hierro. La insolubilidad del fosforo se modifica cuando se reduce el hierro y se presenta más fosfato. Los análisis del suelo comprenden la permeabilidad y granulometría. Las muestras de suelo se trasladaron en bolsas de plástico y fueron analizadas en el Laboratorio de Suelos y Materiales Viales del Departamento de Ingeniería Civil de la Facultad Regional Tucumán de la Universidad Tecnológica Nacional. El riego se ha realizado con frasco medidor con una frecuencia de cuatro veces por semana, recibiendo cada planta 100 cm<sup>3</sup> por vez, durante un periodo de cinco meses.

## **2.4 Cultivo**

Con respecto a los parámetros de control en las plantas se analizó en forma cuantitativa tamaño, cantidad de hoja, botones, flores, altura de la planta y diámetro de los tallos en las distintas etapas de crecimiento producido durante el periodo de riego. Y en forma cualitativa los colores de hoja y flores. Considerándose en la provincia de Tucumán, de acuerdo a lo indicado por el Programa de Riego de la provincia de Tucumán (PROSAP), que la determinación de la calidad del agua es un requisito indispensable entre otros usos para el riego. Indica que la calidad del agua establece un conjunto de condiciones que se expresan como los niveles aceptables que se deben cumplir para asegurar la debida protección del recurso hídrico y la salud de la población circundante. Las variedades comerciales de rosa son híbridos de especies desaparecidas. Las flores de cortes son las llamadas variedades Híbrida

Té luego le siguen las Floribunda y las que se producen de su entrecruzamientos llamadas Grandifloras. Las híbridas presentan tallos largos y flores dispuestas individualmente o con capullos laterales, de tamaño mediano o grande y numerosos pétalos que forman un cono central visible. Las floribunda presentan flores en racimos. Los colores pueden ser rojos, blancos, rosas, amarillos, anaranjados entre otros. El cultivo tiene tallos espinosos y verticales y de acuerdo a la zona de cultivo el largo del mismo es entre cincuenta y setenta cm, con follaje verde brillante, que las flores tengan una apertura lenta lo cual permite una mejor conservación en florero. En cuanto al requerimiento climático la temperatura óptima de crecimiento entre los 17°C a 25°C con una mínima de 15°C en la noche y una máxima en día de 28°C. Los tipos y variedad de cultivo de rosal con los que se trabajó son: **Floribundas** que es un arbusto erguido, florecen en ramilletes con varias flores por tallo, y las variedades son: Farandole (Catálogo de Rosas, 2016) (Arroyo y col. 2015); Jubilé Du Prince De Monaco (Monaco Nature Encyclopedia, 2007); Tocade (Catálogo de Rosas, 2016) y Anna (Arroyo y col. 2015). **Híbridas de Té** arbusto de hábito erguido, reflorecente. Los tallos son largos, con una flor por tallo o dos pimpollos laterales. Las flores típicas son de tamaño grande o media no de varios pétalos que forman un cono central visible, de hermosa forma, por eso son las preferidas para corte, y la variedad: Pascali (Catálogo de Rosas, 2016) (Arroyo y col., 2015). **Grandifloras**, descendientes del cruzamiento entre Híbridas de Té y Floribundas, es una denominación moderna aparecida en EEUU para identificar rosales de flores grandes, de 15 cm o más, tanto unifloras como plurifloras, cuya flor, una vez abierta, tiene forma de cáliz (Asociación de Jardicultura, 2011), variedad: Montezuma (Arroyo y col., 2015). La disposición inicial fue modificada por que las muestras nro. 4, 7 y 10 han demostrado un bajo % de humedad, grafico 1 – pág. nro. 9. Se evaluaron doce cultivos conformando en forma aleatoria 2 grupos de 6 denominando a cada maceta con los números del 1 al 12. El primer grupo compuesto de las muestras del 1 al 6 que fueron regados con agua de calidad A (planta de tratamiento), y el segundo grupo con las muestras del 7 al 12 que se regaron con agua de calidad B (agua del Río Salí). Se han tenido tres (3) cultivos sin etiquetas de identificación del vivero en cuanto a variedad y color y fueron identificados como muestra nro. 3, 7 y 12. Se registró los datos para control de parámetros al recibir los cultivos del vivero, considerándose que se corresponde al día 1 del ensayo. Los mencionados parámetros han sido: La variedad del cultivo, que fueron obtenidos de las etiquetas adosadas a cada planta. El color del cultivo al igual que la variedad es obtenido de las etiquetas correspondientes. La altura del cultivo fue medida en cm desde la base de la superficie de la maceta hasta la terminación del tallo principal. El diámetro del tallo principal fue medido en cm. La cantidad de hojas que fueron contadas en base a un conjunto de cinco (5) hojas por brotes. El tamaño de hoja fue obtenido mediante la longitud en cm de la lámina de la hoja, identificando la más grande, luego la de tamaño mediano y al final la más pequeña. En cuanto al color se ha establecido que para control en las hojas del cultivo son verdes, rojo y verde rojizos. Al ser los colores naturales que presentan los respectivos cultivos.

## 2.5 Equipamientos utilizados

Para las determinaciones de los parámetros mencionados del agua calidad A y calidad B se ha utilizado Fotómetro compacto F-12 de filtro mono haz, controlado por microprocesador con rutina de revisión y calibración automática, cuyo rango de longitud de onda se encuentra entre

340-860 nm. Para determinar pH se ha trabajado con equipo marca Adwa modelo As 110 con rango de medición -2,00 a 16,00. Para la determinación de conductividad eléctrica y salinidad se utilizó conductímetro marca Sper Scientific, modelo 850038 con rango de medición  $\mu\text{S}/\text{cm}$ : 0-19,9; 0-199,9; 0-1999. Se utilizó termómetro de suelo, marca Luft Germany, modelo ST630. Además se necesitó de material de vidrio, como ser cajas de Petri, tubos de ensayos con tapa rosca y material de cerámica. Además de agua destilada para lavado de tubos de ensayos y preparación de blancos de muestras para fotómetro y muestras de suelo para peachímetro. Para los sólidos fijos, se determinó a partir de la diferencia de pesada, previo decantación en cono de imhoff; siendo la balanza de marca Pionner con dos decimales. La determinar huevos de Helminthos como parámetro biológico se efectuó estudio parasitológico usando el Método de Enriquecimiento de Barthelemy Modificado. La temperatura del agua a la salida de la planta de tratamiento y los 3 puntos de muestreos del Rio Salí fue tomada en el lugar y puntos de muestreos correspondientes con termómetro de vidrio. Se usó estufa marca San Jor cuya temperatura máxima es de 200°C y horno de secado. Los mencionados equipos son propios del laboratorio del CEDIA.

## **2.6 Composición y parámetros de calidad del agua**

Las relaciones que van a posibilitar la estimación de calidad son los parámetros físicos, químicos y biológicos en una situación real. Los valores obtenidos de los parámetros facilitaran la conclusión de las distintas clasificaciones de calidad del agua de acuerdo al uso que se destinara que en el presente caso es para riego. Los niveles de calidad del agua serán los indicados para los parámetros físicos y químicos de acuerdo a los establecidos en el Anexo I de la Resolución Nro. 030 de la Secretaria de Estado de Medio Ambiente (SEMA) de la provincia de Tucumán.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSION**

### **3.1 Agua calidad A**

Los parámetros analizados al comparar sus valores con los de la Resolución 030/2009 de la Secretaria de Estado de Medio Ambiente de la provincia de Tucumán, Niveles de Calidad de los Efluentes Industriales y Cloacales, se muestran en la Tabla 1. Al comparar los valores obtenidos con los de la Resolución 030/2009 de la Secretaria de Estado de Medio Ambiente de la provincia de Tucumán, Niveles de Calidad de los Efluentes Industriales y Cloacales, se tiene:

- pH y la temperatura dentro de los valores de referencia para cuerpo de agua superficial y para absorción por suelo.
- Conductividad eléctrica es superior al valor indicado para cuerpo de agua, pero no está establecido su valor referencial para absorción por suelo.
- Sólidos totales se encuentran dentro del rango de valores para cuerpo de agua y absorción por suelo.
- Sulfato se encuentra dentro de los valores para cuerpo de agua y absorción por suelo.
- Fosfato y el Amonio están por encima del valor de cuerpo de agua y por debajo de absorción de suelo.
- $\text{DBO}_5$  es 3 veces superior al límite de descarga para cuerpo de agua superficial y por debajo del límite de absorción de suelo.

- Cloro libre, hierro, y fluoruro se encuentra por debajo de los límites de referencia del cuerpo de agua y absorción por suelo.

Con respecto a la composición típica, Calvo, del agua residual se tiene:

- Sólidos totales (TDS) y solidos fijos se encuentran muy por debajo del valor mínimo del rango de 350 mg/L y 1200 mg/L.
- DBO<sub>5</sub> se encuentra en el punto medio del rango de 100 mg/L a 300 mg/L.
- DQO se encuentra se encuentra muy cercana a las mitad del valor mínimo del rango de 250 mg/L a 1000 mg/L.
- Amonio se encuentra por encima del punto medio del rango de 12 mg/L a 50 mg/L.
- Fosfato se encuentra muy por debajo del valor mínimo del rango de 6 mg/L a 20 mg/L.

En relación a la riqueza de nutrientes, fosfato, tiene mucho menos que 7 mg/L que indica Calvo.

**Tabla 1.** Análisis de los resultados de parámetros, Resolución 030/2009 SEMA.

Parámetros	Unidades	Valores obtenidos	Resolución SEMA 030/2009	Cuerpo Agua	Cuerpo Suelo
Potencial Hidrógeno (pH)		7,8 / 7,3 en dilución (*)	>6 y <=9,5	Dentro de los valores de referencia	Dentro de los valores de referencia
Temperatura (T°)	°C	18	<=45	Dentro de los valores de referencia	Dentro de los valores de referencia
Conductividad eléctrica (Ce)	µS/cm	1100	<=1000 (<=300)	Superior al valor de referencia	Sin valor de referencia
Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	150	<=50 - <=200	3 veces superior al valor referencia	Por debajo del valor referencia
Solidos totales (TDS)	ppm	0,271	<=0,1 10` <=1,0 2`	Dentro de los valores de referencia	Dentro de los valores de referencia
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	mg/L	209,250	<=400-<=1000	Dentro de los valores de referencia	Dentro de los valores de referencia
Fosfato (PO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	mg/L	4	<=1-<=10	Por encima del valor de referencia	Por debajo del valor de referencia
Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	28	<=25-<=75	Por encima del valor de referencia	Por debajo del valor de referencia
Cloro libre (Cl)	mg/L	0,220	<=0,5 y <= 0,5	Por debajo del valor referencia	Por debajo del valor referencia
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	110	<=250 y <= 500	Por debajo del valor de referencia	Por debajo del valor de referencia
Hierro (Fe)	mg/L	<0,04	<=2 y <= 0,1	Por debajo del valor referencia	Por debajo del valor referencia
Fluoruro (F <sup>-</sup> )	mg/L	<0,10	<= 1,5	Por debajo del valor referencia	Por debajo del valor referencia

Para caracterización del agua residual se obtuvo: -Solidos disueltos por ser un valor traza es contenido mínimo -Conductividad es muy superior al contenido máximo -Fosfato es el doble que el contenido mínimo -Sulfato es muy superior al contenido máximo -Cloro por ser un valor traza es contenido mínimo -Alcalinidad es muy superior al contenido máximo. Los valores de pH en el agua residual sin diluir y diluida indican agua alcalina.

### 3.2 Agua calidad B

Los valores de las determinaciones del agua de calidad B que proviene del Rio Salí se realizaron en forma mensual durante 5 meses.

En cuanto a los parámetros de calidad de agua para regadío de cultivos que permite estimar la posibilidad que el agua pueda causar algún problema en el suelo y la planta y evaluar la idoneidad del agua para riego nos muestra:

- pH y la conductividad eléctrica, estarían indicando una calidad moderada y se puede usar para cultivo tolerante y suelo neutro o alcalino de texturas finas, con riego discontinuo.
- DBO<sub>5</sub>, y los sulfatos obtenidos mostrarían una calidad mala y sería sólo para plantas muy tolerantes y suelos de textura fina muy bien drenados con riego discontinuo con mucha precaución.
- Sólidos fijos, alcalinidad, amonio, cloro libre, DQO, hierro y fluoruro indican una prevalencia de agua de calidad buena para cualquier suelo y cultivos entendiéndose plantas y vegetales con riego continuo en cualquier tipo de suelo.

Los parámetros analizados de calidad de agua para regadío de cultivos, fueron los mostrados en Tabla 2 – pág. Nro. 10:

Para los parámetros de calidad de agua para regadío de cultivos, se tiene que pH, Ce, DBO<sub>5</sub> y sólidos fijos indica agua de calidad moderada lo que implica riego discontinuo y suelo neutro o alcalino de textura fina.

La DQO nos dice que es agua de mala calidad solo para plantas muy tolerantes suelos de textura fina muy drenados con riego discontinuos.

Los sulfatos, el hierro y fluoruro califican en agua calidad buena para cualquier suelo y planta.

### 3.3 Suelo

Las temperaturas a la profundidad de 5 cm y 10 cm no han mostrado variaciones considerables. Y se tuvo una temperatura ambiente con un valor mínimo de 8,2 °C y luego hasta 14,5°C. Siendo la humedad del suelo, la cantidad de agua por volumen de tierra que contiene cada maceta. Se determinó la humedad por método gravimétrico y se expresa en porcentaje

Por lo que se puede ver el cultivo 7 consumirá menos agua que el cultivo 5.

Las muestras nro. 4, 7 y 10 han demostrado un bajo % de humedad. De ha estimado que es por la posición de las muestras dado que han recibido la luz del sol desde las 10.00 hs. de la mañana hasta las 17.00 hs., por lo que se ha cambiado las posiciones de las muestras.

Después de los 54 días de ensayo se ha rotado nuevamente la posición de las macetas debido a que se tuvo temperaturas ambientes mayores a los 30° C y el cultivo recibía luz solar en forma continua desde las 13.00 hs hasta las 18:00 hs, presentando un aparente estrés hídrico.

El valor de pH del suelo al inicio del ensayo es 10.01 por lo que estamos frente a un suelo alcalino. Y al final del ensayo 7.49 sigue alcalino. El pH ha descendido durante el tiempo del ensayo. El coeficiente de permeabilidad K en ambos tipos de riego: 10 cm/s. Para conductividad eléctrica cuyo valor al inicio fue de 165.2 y al final 5.42.

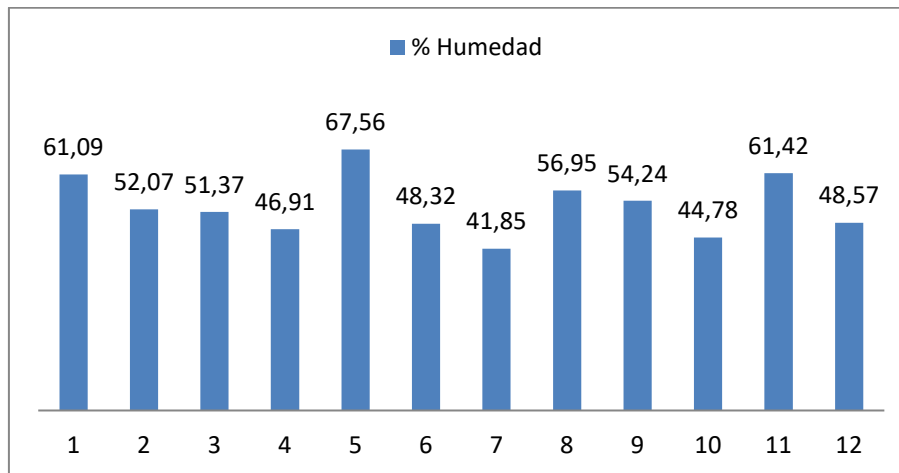


Figura 1. Porcentajes de humedad en suelo.

La conductividad eléctrica, al igual que el pH ha descendió durante el tiempo del ensayo. El cultivo necesita una conductividad eléctrica entre 2.5 y 3.0.

### 3.4 Cultivo

De todas las variedades empleadas se observó: variación altura de tallo principal osciló: inicio (0 días): 25,83 cm; mitad (54 días): 49,08 cm y final (108 días): 54,33 cm. Por lo tanto el incremento observado fue: 200% por cultivo. La variación cantidad de hojas osciló: inicio (0 días): 88,75 cm; mitad (54 días): 86,25 cm y final (108 días): 101,58 cm. Por lo tanto el incremento en cantidad de hojas fue: 100% por cultivo. Y variación tamaño de hojas osciló: inicio (0 días): 3,43 cm; mitad (54 días): 5,38 cm y final (108 días): 6,00 cm. Por lo tanto el incremento en tamaño de hojas fue: 175% por cultivo. Cuya variación cantidad de botones osciló: inicio (0 días): 0,1; mitad (54 días): 0,3 y final (108 días): 0,8. Variación cantidad de flores osciló: mitad (54 días): 0,83; final (108 días): 1. Por lo que se pudo estimar que hubo un incremento del 120 %. Ya que solo florecieron la mitad del cultivo del ensayo. El diámetro de los tallos fue el mismo durante el ensayo. El diámetro de la flor osciló: mitad (54 días): 3,0 cm y final (108 días): 4,6 cm. El aumento fue: 160 % por cada pieza floral. La variación cantidad de flores osciló: mitad (54 días): 0,83 y final (108 días): 1. Por lo que se pudo estimar que hubo un incremento del 120 %. Ya que solo florecieron la mitad del cultivo del ensayo. El diámetro de los tallos fue el mismo durante el ensayo. El diámetro de la flor osciló: mitad (54 días): 3,0 cm y final (108 días): 4,6 cm. El aumento fue: 160 % por cada pieza floral. El largo de los pétalos osciló: mitad (54 días): 1,2 cm y final (108 días): 1,8 cm. El crecimiento del largo de los pétalos fue: 55 % por cultivo.

Tabla 2. Análisis de los resultados de los parámetros calidad de agua para regadío



Parámetros	Unidades	Valores obtenidos	Valores de referencia	Análisis de Resultados
Potencial Hidrógeno (pH)		7,8 / 7,3 en dilución	6,500-9	Calidad moderada. Cultivo tolerante. Suelo neutro o alcalino. Riego discontinuo.
Temperatura (T°)	°C	18	-	-
Conductividad eléctrica (Ce)	µS/cm	1100	700->3000	Calidad moderada. Cultivo tolerante. Suelo neutro o alcalino. Riego discontinuo.
Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	150	15->15	Calidad mala. Plantas muy tolerantes. Suelos bien drenados. Riego discontinuo.
Solidos totales (TDS)	ppm	0,271	15->120	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	mg/L	209,250	200->400	Calidad mala. Plantas muy tolerantes. Suelos bien drenados. Riego discontinuo
Alcalinidad	mg/L	356,500	-	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	28	5->30	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Cloro libre (Cl <sub>2</sub> )	mg/L	0,220	1->5	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	110	120->300	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Hierro (Fe)	mg/L	<0,04	5 - >20	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Fluoruro (F <sup>-</sup> )	mg/L	<0,10	1->15	Calidad buena. Cualquier suelo. Todo tipo de cultivo. Riego continuo.
Huevo de Helminetos	L	2	< 1	No apta para riego

#### 4. CONCLUSIONES

- Hay mayor prevalencia que el agua residual es de buena calidad para riego continuo.

- El valor de la DBO<sub>5</sub> y del sulfato mostraría una calidad severa por lo que el riego debería ser discontinuo.
- La Ce se encuentra por arriba del rango de referencia para cuerpo de agua de la Resolución 30/2009 de la SEMA.
- El fosfato y el amonio por encima del límite de referencia para cuerpo de agua y por debajo del límite de absorción de suelo de la Resolución 30/2009 de la SEMA.
- El valor de DBO<sub>5</sub> es 3 veces superior al límite de referencia para cuerpo de agua y es apta para absorción de suelo de la Resolución 30/2009 de la SEMA.
- El pH, la temperatura, los TDS, el sulfato, el cloro libre, el hierro y el fluoruro cumplen con la Resolución 30/2009 de la SEMA.
- El agua calidad A con respecto a la composición típica de las aguas residuales de 7 parámetros, se han determinado 6 y muestra que no cumple en 5 con la composición mencionada, y solo lo hace el parámetro DBO<sub>5</sub>.
- Para la riqueza de los nutrientes del agua residual se evaluó fosfato que representa un 12,5 % del total de nutrientes.
- Los valores de los parámetros de Ce, fosfato, sulfato y alcalinidad no han permitido caracterizar en contenido (normal, máximo y mínimo) del agua residual.
- El pH del agua potable se estima que ha permitido disminuir el valor del pH del agua residual, mintiéndola como alcalina.
- El agua del Río Salí califica como agua de calidad moderada para riego discontinuo.
- El pH del suelo se mantuvo de acuerdo a los requerimientos del cultivo no siendo así con Ce que durante el ensayo fue alta.
- Los resultados en el cultivo regado se determinaron teniendo presente longitud de tallos, en flores de corte, obteniéndose tamaño de tallo en rango 50-60 cm, calificado en mercado como calidad tercera y 40- 50 cm como calidad corta.
- Los resultados son generalizados para otros tipos de plantas, especialmente las de tallo de calidad de mercado.
- Es totalmente factible trasladar la experiencia a otros cultivos (árboles y cespitosas principalmente).

## 5. BIBLIOGRAFIA

Almeida De Souza, M. 1997. Hoja de Divulgación Técnica CEPIS HDT 68: Metodología de análisis de decisiones para seleccionar alternativas de tratamiento y uso de aguas residuales. Universidad de Brasilia.

Asano, T y Levine A.D. 1996. Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present and future. *Water Science and Technology*, 33 (10/11). 1-14.

ATLAS MUNDIAL DEL MEDIO AMBIENTE – Preservación de la Naturaleza. 1996. Contaminación química y biológica del medio marino, 4. 14-15.

Barrenetxea, C. O. y col. 2003. Contaminación Ambiental Una Visión de la Química. Thomson. 263-293.

BISWAS, T. K., HIGGINSON F. R. Y SHANNON I., Effluent nutrient management and resource recovery in intensive rural industries for the protection of natural water. *Water Science and Technology*, 40 (2). 19-27.

Blum, D. y Feachem, R.G. Health aspects of nightsoil and Sludge use in agricultura and aquaculture. Part III.-an epidemiological perpective. Dübendorf, Centro internacional de Referencia sobre Evacuacion de Desechos, 1985 (Informe N-05/85).

Botto, J. y col. Diciembre 2013 – Enero 2014. Revista Ciencia Hoy. Investigación Científica y plantas ornamentales. Volumen 23, Numero 136.37-43.

Calvo, M. S. 1995. Aguas Residuales Urbanas. Tratamientos Naturales de Bajo Costo y Aprovechamiento. Antecedentes y Bases Técnicas Generales. Ediciones Mundi-Prensa.11-12,21-23,27-29,34-35,39-15-11.

CEPIS/OPS. Directrices Sanitarias sobre el uso de Aguas Residuales en Agricultura y Acuicultura. Informe de un Grupo Científico de la OMS/Organización Mundial de la Salud, Ginebra 1989. Serie de Informes Técnicos 778.

El papel de la agricultura en el desarrollo de los países ma y su integracion en la economia mundial. 2001. Documento preparado para la Tercera Conferencia de las Naciones Unidas sobre los países menos adelantados. Bruselas. Organización de las Naciones Unidas por la Agricultura y la Alimentación. Roma.139-140.

Feigin, A., Ravina I. y Shalhevet J., 1991. Irrigation with treated Sewage effluent: Management for Environmental protection. Springer-Verlag, Berlín.

Graíño, J. G .1998. Economía y racionalización de los usos del agua: Seminario de la Universidad Internacional Menéndez Pelayo de Santander, 29 de agosto al 2 de septiembre de 1.994, 1996, ISBN 84-498-1998-9, págs. 211-218

Graíño, J. G., Magnavacca. 1998. Sewage Sludge Irradiation Plant in Argentina. Environmental Applications of Ionizing Radiations. COOPER, CURRY, O'SHEA Edit. John Wiley & Sons. Pág. 557 – 567.

Hillel, D. The efficient use of water in irrigation. Washington, DC, Banco Mundial, 1987 (Banco Mundial, Documento Técnico N° 64).

Mihelcic, J. R., y col. 2014. Ingeniería Ambiental. Fundamentos. Sustentabilidad. Diseño. Alfaomega.2, 44-46,7, 259-291.11, 463-464.

Miller, G. T. 2003. Ciencia Ambiental: Preservemos la Tierra. Thomson. 5ta Edición.2, 54-55.

Moya, N. S. y col. 2004. Revista de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente de la Secretaria de Ciencia y Tecnología de la FRT. Análisis de sistema de tratamiento de aguas residuales.

Neme, N. y col. 2001. Revista de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente de la Secretaria de Ciencia y Tecnología de la FRT. Planteo del estado de contaminación de la cuenca Río Salí – Dulce. Año I.

EVALUACIÓN DEL ESTADO TRÓFICO DE LAGUNAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES  
LÁCTEOS

Alarcón, Mariana<sup>1</sup>; Cazzaniga, Diego S.<sup>1</sup>, Pirola María B.<sup>1</sup> y Schmidt, Érica L.<sup>1</sup>

1: Laboratorio de Ambiente  
Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Lácteos (sede Rafaela)  
Ruta Nac. N° 34 km 227,6 (2300) Rafaela (Santa Fe) Argentina  
malarcon@inti.gob.ar

**Resumen.** *El fenómeno eutrófico responde a un crecimiento masivo de algas fotosintéticas y cianobacterias, en cuerpos de aguas, como consecuencia de la elevada concentración de nutrientes fosforados y nitrogenados, con un impacto negativo en el ecosistema donde se produce. Puede ser natural o antropogénico. En este trabajo se evaluó el estado trófico, en época estival, de lagunas aeróbicas de una planta de tratamiento de efluentes lácteos, en las cuales se procesan fundamentalmente aguas de lavado de equipos. Para tal fin y como parte de un muestreo programado, se procedió a caracterizarlas en parámetros fisicoquímicos habituales de control in situ (oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica, temperatura, potencial rédox), mientras que en laboratorio se determinó la DQO, la DBO, los Sólidos Sedimentables, Totales, Fijos y Volátiles, el perfil aniónico inorgánico por cromatografía, los componentes fosforados/nitrogenados y el contenido de clorofila-a de modo tal de tener una colección de datos representativos para correlacionarlos estadísticamente. Como parte de la actividad se optimizaron dos ensayos: la determinación de clorofila-a por espectrofotometría y de la DBO por respirometría, tomando con referencia de aplicación las normas ISO 10260:1992 (E) y APHA-SM (2012) 5210 D, respectivamente. Se compararon los resultados obtenidos con los valores para la clasificación trófica establecidos por la OECD (1982), centrados en el contenido de clorofila-a y de fósforo total de las aguas. Se concluyó que, para el período en estudio, el estado trófico de las lagunas correspondió al de hipereutrofia. Se propuso continuar la investigación durante el resto de las estaciones del año para determinar su evolución y proponer soluciones para su control. Este trabajo formó parte de una tesina de licenciatura en química y aportó dos ensayos nuevos a la Oferta Tecnológica de INTI-Lácteos (sede Rafaela).*

**Palabras clave:** eutrofización, efluentes lácteos, clorofila-a, componentes fosforados.

## 1. INTRODUCCIÓN

La eutrofización se produce como consecuencia del crecimiento de organismos acuáticos fotosintéticos, fundamentalmente algas, debido a una elevada concentración de nutrientes, principalmente especies químicas asociadas a fósforo y nitrógeno, que favorecen su desarrollo y alteran desfavorablemente el ecosistema que habitan. Su origen puede ser natural o antropogénico.

El presente trabajo se llevó a cabo con el objetivo analítico químico-ambiental de estudiar las aguas residuales de una planta de tratamiento, y determinar su estado trófico.

Para caracterizar un sistema acuático se puede determinar su estado trófico, directamente ligado a su productividad biológica. Los dos indicadores más importantes son el contenido de fósforo total y de clorofila-a; el primero incide directamente en la proliferación de algas fotosintéticas y cianobacterias, y el segundo se asocia con la abundancia de las mismas.

Este proceso se favorece por la acumulación de sedimentos que van disminuyendo profundidad y volumen del cuerpo de agua.

A continuación (Tabla 1) se describen las fases de la evolución de los estados tróficos, estableciendo límites para estos dos indicadores:

**Tabla 1.** Valores límites para la clasificación trófica (OECD, 1982)

Categoría trófica	Características principales	PT Medio (µg/L)	Cl-a máx. (µg/L)
Ultraoligotrofia	Muy bajas concentraciones de nutrientes y muy baja producción biológica.	< 4,0	< 2,5
Oligotrofia	Bajas concentraciones de nutrientes y baja producción biológica.	< 10,0	< 8,0
Mesotrofia	Niveles intermedios de concentración de nutrientes y de producción biológica.	10,0 a 35,0	8,0 a 25,0
Eutrofia	Elevadas concentraciones de nutrientes y alta producción biológica.	35,0 a 100	25,0 a 75,0
Hipereutrofia	Muy altas concentraciones de nutrientes y muy alta producción biológica.	> 100	> 75,0

PT Medio: Media de la concentración de fósforo total de un lago;  
 Cl-a Media: Media de la concentración de clorofila-a en aguas superficiales;  
 Cl-a Máx.: Máxima concentración de clorofila-a en aguas superficiales.

Lo deseable es un estado oligotrófico, indicio del funcionamiento óptimo de la planta y un estado de equilibrio en el propio ecosistema de las lagunas, mantenido por una buena y uniforme disolución de oxígeno, bajos niveles de sedimentos y caudales de entrada y salida de nutrientes condescendiente con una aceptable depuración biológica de la materia orgánica.

### Tratamiento y toma de muestras

El complejo industrial donde se llevó a cabo parte del presente trabajo es un gran generador de efluentes líquidos, variables en cantidad y composición, por lo que posee una planta para su tratamiento, que combina importante tecnología con un sistema biológico de lagunas aeróbicas. Se ha demostrado su eficiente remoción de material orgánico e inorgánico, alcanzando de manera satisfactoria los requerimientos establecidos por la normativa vigente.

Consta de 3 etapas:

- 1) Tratamiento primario: cribado, ecualización, DAF (flotación por aire disuelto).
- 2) Tratamiento secundario (biológico): tres lagunas con aporte de aireación mecánica forzada. "1" y "2" con 4,5 m de profundidad cada una, y "3" con 2,5 m de profundidad.
- 3) Tratamiento terciario: al efluente depurado se le dosifica una solución de hipoclorito de sodio, pasa por una cámara toma muestras y es descargado a un canal pluvial abierto. Se realizaron tres tomas de muestras en meses de verano, reproduciendo puntos y horarios de muestreo. Cabe aclarar que en una de las tomas se encontraron las lagunas fuera de régimen por una falla imprevista de una bomba. Mientras se mantuvo el desperfecto, en la laguna 2 se observó coloración rosada y olores no deseados. Sin embargo, las otras dos lagunas presentaron aspecto condescendiente con un régimen óptimo, pero el sistema no lo estuvo por un mes. Se tomaron muestras compensadas de las entradas correspondientes a las lagunas "1" y "2", y además muestras puntuales de las salidas de cada una de las tres lagunas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestreo

Se siguieron los lineamientos de la Norma IRAM 29012-3. Calidad ambiental – Calidad de agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de muestras. Las muestras se trasladaron el mismo día de la toma hacia el laboratorio, refrigeradas.

### Metodologías analíticas – Indicadores ambientales

Todos los parámetros ambientales utilizados en este trabajo se corresponden con técnicas de análisis normalizadas para el estudio en aguas y aguas residuales (Tabla 2). Cuando los mismos son determinados, se está caracterizando una matriz ambiental. De allí que estas magnitudes, intrínsecamente, constituyen indicadores cuya significancia aquí se detalla:

**Tabla 2.** Metodologías de análisis

Parámetro	Método	Carácter indicador
Temperatura	Termométrico. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 2550 B	Carga térmica de la muestra. Se expresa en °C.
Oxígeno disuelto	Electrodo de membrana. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 4500 O, G	Disponibilidad de oxígeno disuelto en medio acuoso para las actividades biológicas y químicas que lo requieran.
pH	Potenciometría. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 4500 – H+ B	Mide la acidez o alcalinidad de una muestra.
Conductividad	Conductimetría. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 2510 – B	Es una medida de la capacidad de la solución para transportar la corriente eléctrica y permite conocer la concentración de especies iónicas presentes. Se expresa en mS/cm
Sólidos totales	Gravimetría. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 2540 B	Brinda información cuantitativa y cualitativa general de la porción sólida presente en la muestra. Se expresan en mg/L.

Fósforo total	Espectrofotometría. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 4500-P (modificada)	El contenido de fósforo total es un indicador de la cantidad de fósforo orgánico (unido a moléculas orgánicas). Se expresa en mg P/L.
Nitrógeno total Kjeldhal	Digestión/titulación. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 4500 B	Representa la fracción orgánica nitrogenada y el amonio presente en la muestra.
Demanda Química de Oxígeno	Digestión/espectrofotometría. <sup>1</sup> APHA – SM, 22 th ed., 2012 – 5220 D	Indicador del contenido de materia orgánica y sustancias oxidables por ácidos fuertes en caliente. Se expresa en mg O <sub>2</sub> /L.
Clorofila-a	Filtración / Extracción / espectrofotometría. ISO 10260:1992 (E)	Su presencia en efluentes de vuelco revela presencia de algas filamentosas y cianobacterias (fitoplancton).
Cloruro Sulfato Nitrato	Cromatografía de aniones. IRAM 29039 -1:2016	Correlacionado con la conductividad eléctrica permite determinar qué anión inorgánico prevalece en la muestra. Las concentraciones se expresan en mg/L.

<sup>1</sup>American Public Health Association - Standard Methods, 22 th edition

### Equipos

- ✓ HPLC Prominence 20A de Shimadzu
- ✓ Espectrofotómetro Metrolab 1700 UV-Vis
- ✓ Multiparamétrico HORIBA serie U-51
- ✓ Centrífuga HERMLE Modelo Z 206 A
- ✓ Termorreactor HANNA HI 839800
- ✓ Conductímetro SANXIN MPS13
- ✓ pHmetro de mesada HANNA HI 2216
- ✓ BODTrak™ II – Hach

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En los casos que se consideran a continuación, para cada parámetro en particular, se compararon 12 columnas de datos:

- Entrada 1 y 2, 2 horas: lag\_1\_2 2 hr
- Entrada 1 y 2, 7 horas: lag\_1\_2 7 hr
- Entrada 1 y 2, 16 horas: lag\_1\_2 16 hr
- Salida 1, 2 horas: lag\_1 2 hr
- Salida 1, 7 horas: lag\_1 7 hr
- Salida 1, 16 horas: lag\_1 16 hr
- Salida 2, 2 horas: lag\_2 2 hr
- Salida 2, 7 horas: lag\_2 7 hr
- Salida 2, 16 horas: lag\_2 16 hr
- Salida 3, 2 horas: lag\_3 2 hr
- Salida 3, 7 horas: lag\_3 7 hr
- Salida 3, 16 horas: lag\_3 16 hr

Se describen los siguientes tests y gráficos:

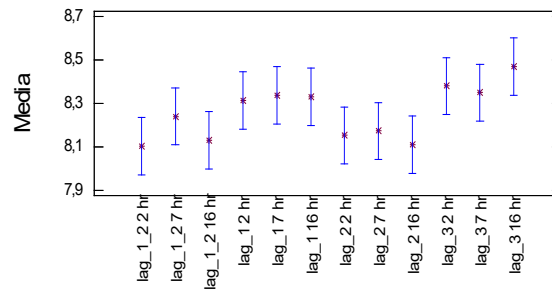
\* Tabla de ANOVA: con el F-test se comprueba si hay diferencias significativas entre medias. Se descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo. El F-ratio es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos. Si el p-valor del test F es superior o igual a 0,05, no hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 12 variables a un 95 %.

\* Gráfico de medias con 95,0 % intervalos LSD: estos intervalos se utilizan para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras.

**pH**

**Tabla 3. ANOVA pH**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	0,490142	11	0,0445583	1,84	<b>0,1035</b>
Intra grupos	0,582733	24	0,0242806		
Total (Corr.)	1,07287	35			

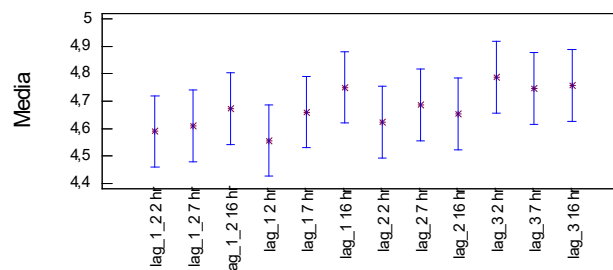


**Figura 2. Medias de pH**

**Conductividad**

**Tabla 4. ANOVA Conductividad**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	0,176556	11	0,0160505	0,67	<b>0,7500</b>
Intra grupos	0,572733	24	0,0238639		
Total (Corr.)	0,749289	35			



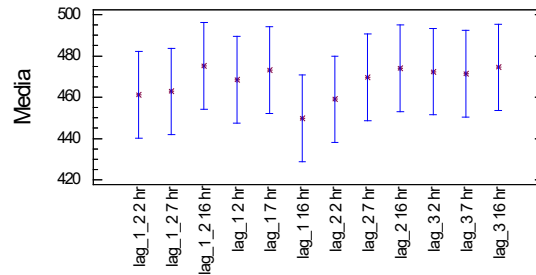
**Figura 3. Medias de conductividad**



**Cloruro**

**Tabla 5. ANOVA cloruro**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	2034,96	11	184,997	0,30	<b>0,9798</b>
Intra grupos	14906,3	24	621,096		
Total (Corr.)	16941,3	35			

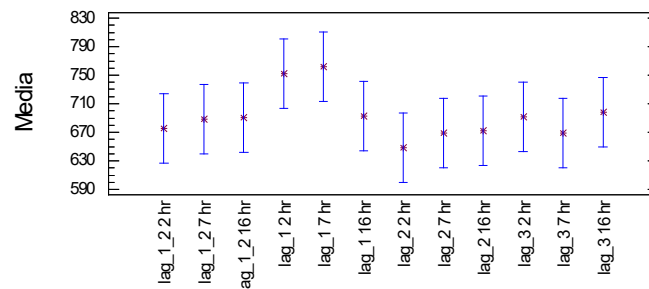


**Figura 4. Medias de cloruros**

**Sulfato**

**Tabla 6. ANOVA sulfato**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	36644,0	11	3331,27	1,00	<b>0,4767</b>
Intra grupos	80195,8	24	3341,49		
Total (Corr.)	116840,0	35			

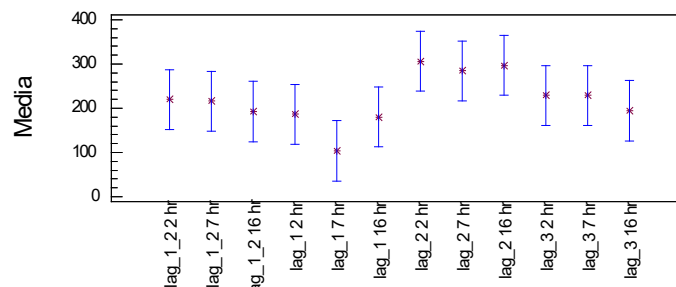


**Figura 5. Medias de sulfato**

**DQO**

**Tabla 7. ANOVA DQO**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	105760,0	11	9614,53	1,48	<b>0,2049</b>
Intra grupos	156402,0	24	6516,77		
Total (Corr.)	262162,0	35			

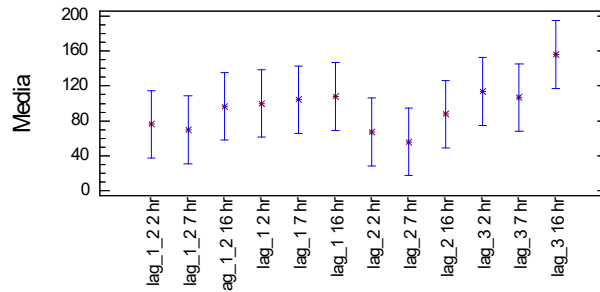


**Figura 6. Medias de DQO**

**Fósforo total**

**Tabla 8.** ANOVA fósforo total

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	23496,3	11	2136,03	1,01	<b>0,4675</b>
Intra grupos	50806,7	24	2116,94		
Total (Corr.)	74303,0	35			

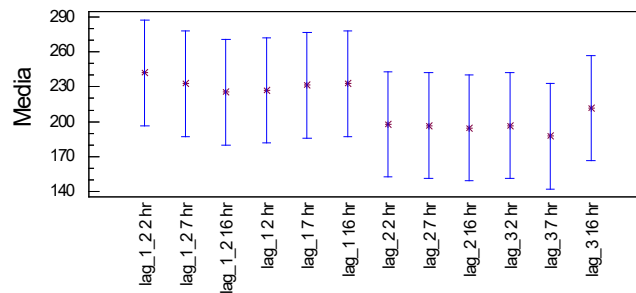


**Figura 7.** Medias de fósforo total

**Nitrógeno**

**Tabla 9.** ANOVA nitrógeno

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	12041,3	11	1094,67	0,38	<b>0,9524</b>
Intra grupos	69558,7	24	2898,28		
Total (Corr.)	81600,0	35			

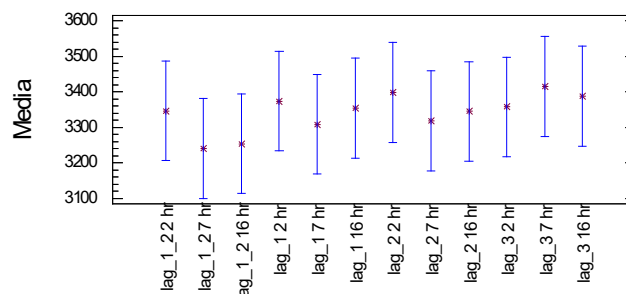


**Figura 8.** Medias de nitrógeno total

**Sólidos totales**

**Tabla 10.** ANOVA Sólidos totales

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	94929,0	11	8629,91	0,31	<b>0,9758</b>
Intra grupos	663027,0	24	27626,1		
Total (Corr.)	757956,0	35			

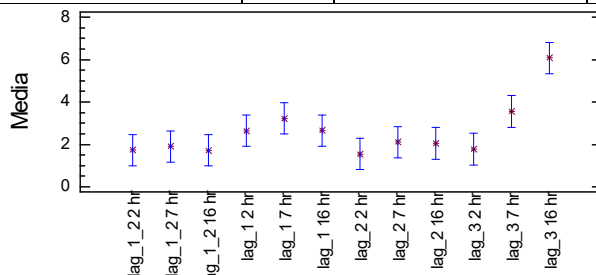


**Figura 9.** Medias de sólidos totales

### Oxígeno disuelto

**Tabla 11. ANOVA OD**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	53,0805	11	4,8255	6,30	<b>0,0001</b>
Intra grupos	18,3877	24	0,766153		
Total (Corr.)	71,4682	35			

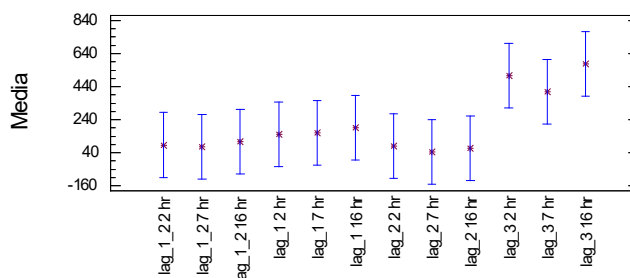


**Figura 10. Medias de OD**

### Clorofila-a

**Tabla 12. ANOVA Clorofila-a**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	1,13259E6	11	102962,0	1,90	<b>0,0912</b>
Intra grupos	1,29988E6	24	54161,6		
Total (Corr.)	2,43246E6	35			

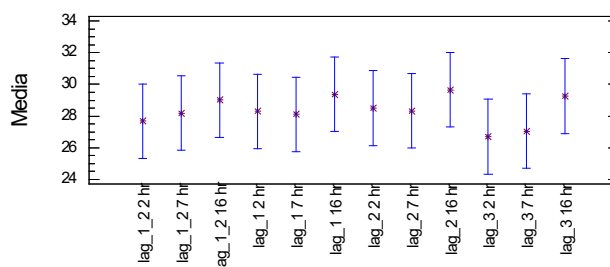


**Figura 11. Medias de clorofila-a**

### Temperatura

**Tabla 13. ANOVA T**

Fuente	Sumas de cuad	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	26,9271	11	2,44792	0,31	<b>0,9754</b>
Intra grupos	187,242	24	7,80177		
Total (Corr.)	214,169	35			



**Figura 12. Medias de T**

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

No se pudo realizar ANOVA porque arrojaba error el software.

**Tabla 14.** Promedios de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Ingreso a lagunas	-
Laguna 1 salida	11,2 mg/L
Laguna 2 salida	9,5 mg/L
Laguna 3 salida	-

Según los gráficos de medias, se observa variabilidad en muchas de las determinaciones, encontrándose constancia en las lagunas 1 y 2 para clorofila, laguna 3 para cloruro, lagunas 2 y 3 para sulfato y en las tres lagunas para la temperatura. Para nitrógeno se ve constancia entre los valores de entrada y la laguna 1. En DQO se observa una disminución de la laguna 2 a la 3. Sin embargo, el p-valor de casi todos los parámetros analizados es mayor a 0,05, por lo que no evidencia diferencias estadísticamente significativas al 95 %. El único caso en el que arrojó un valor estadísticamente significativo por ser el p-valor menor que 0,05 es el oxígeno disuelto.

#### 4. CONCLUSIONES

- Haciendo referencia a la Tabla 1, en la que se detallan las categorías tróficas, y debido a los elevados valores obtenidos de fósforo y de clorofila-a presentes en las lagunas, se concluye que durante el período de estudio (verano), el sistema de tratamiento atravesó un estado de hipereutrofia.
- El hecho de no observar diferencias significativas (p-valor < 0,05) para algunos parámetros como pH, T, conductividad es un indicio de estabilidad en el tratamiento, pero para otros como DQO, nitrógeno, fósforo es una señal de problemas en cuanto a la degradación. Esto podría deberse a que durante el período de muestreo, la planta salió de su estado de régimen por un problema mecánico. El único parámetro que arrojó una diferencia significativa fue OD. Se debe a que en la laguna 3 la disposición del aireador es más superficial a las lagunas 1 y 2 y por lo tanto el punto de muestreo está más cercano al sistema de recolección de la muestra.
- A causa de lo expresado anteriormente, la laguna 3 presenta una mayor presencia de sedimentos que las lagunas 1 y 2, factores que reducen el volumen de columna líquida disponible para el tratamiento.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Ledesma, Bonansea, Rodríguez, Sánchez Delgado (2013). Determinación de indicadores de eutrofización en el embalse Río Tercero, Córdoba (Argentina). *Ciência Agrônômica*, 44 (3), 419-425.

Mazzeo N, Clemente J, García-Rodríguez F, Gorga J, Kruk C, Larrea D, Meerhoff M, Quintans F, Rodríguez-Gallego L, Scasso F (2002). Eutrofización: Causas, consecuencias y manejo. *Perfil Ambiental del Uruguay*. Ed. Nordan.

OECD (1982). *Eutrophication of Waters, Monitoring, Assessment and Control*. Cooperative Programmers on Monitoring of Inland Waters (Eutrophication Control), Environment

Directorate, OECD (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), Paris, Final Report. France.

Magnusson, B; Örnemark, U. The fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Segunda Edición, 2014, Eurachem Guide.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SM – APHA) (2012) – 22nd edition.

ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE SÍNTESIS DE ACETATO DE FENILO

Cagliari, Silvana C.<sup>1</sup>; Crema, Diego R.<sup>1</sup>; Manca, María Lorena<sup>1</sup> y Sosa, Mariana B.<sup>1</sup>

1: CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental  
Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional  
Avenida Cruz Roja Argentina esquina Maestro López- Ciudad Universitaria (X5016ZAA), Córdoba,  
República Argentina.  
scagliari@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *Se llevó a cabo un estudio teórico comparativo de la síntesis de acetato de fenilo, mediante la acilación de fenol con anhídrido acético, procedimiento convencional y con ácido acético, método alternativo llamado “síntesis verde”, a través del análisis y comparación de los intermediarios de reacción correspondientes, promoviendo de esta manera la generación de procesos ambientalmente más favorables. El estudio de la acilación de fenoles y alcoholes es de gran interés porque constituye una de las transformaciones más frecuentemente usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente y económico para la protección de grupos hidroxilos en procesos sintéticos, además de la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química. Las energías de reactivos, productos e intermediarios de reacción, como así también las energías de activación de las diferentes reacciones se calcularon con el nivel de teoría funcional de densidad (DFT) con el estándar B3LYP combinado con el conjunto de base 6-31G\* y para realizar dichos cálculos en las reacciones donde intervienen iones metálicos, ácidos de Lewis, se utilizó el método Universal Force Field (UFF). Las acilaciones de fenol con anhídrido acético y con ácido acético, ambas catalizadas por iones  $Zn^{2+}$ , reportaron energías de activación de 25.29 kcal/mol y 25.60 kcal/mol, respectivamente. La diferencia de 0.31 kcal/mol entre dichas energías de activación, permite considerar a la “síntesis verde” una alternativa viable, con ahorro atómico y minimización de subproductos.*

**Palabras clave:** Acetato de fenilo, Acilación, Fenol, DFT, UFF.

## 1. INTRODUCCIÓN

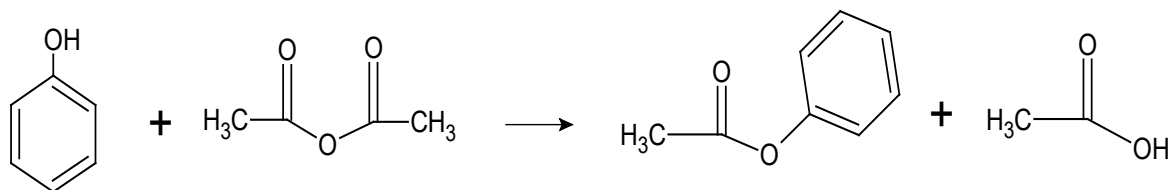
El estudio de la acilación de alcoholes y fenoles es de gran interés por la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química y porque constituye una de las transformaciones más frecuentemente usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente y económico para la protección de grupos hidroxilos en un proceso sintético.

La acilación de un alcohol, tanto con anhídrido acético como con ácido acético, es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo el propio alcohol. El aumento de la velocidad de reacción se puede conseguir con el agregado de una base (Yadav et al., 2001), de un ácido de Brönsted (Esmailpour y Sardarian, 2014) o de un ácido de Lewis (Farhadi y Panahandehjoo, 2010), (Shirini et al., 2003) como catalizador. Para que un catalizador aumente la velocidad de una reacción debe aumentar la velocidad del paso lento o paso determinante de la misma.

El mecanismo de esta reacción consiste en un ataque del alcohol al carbono del carbonilo del anhídrido o del ácido acético, formando un intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción. Se han llevado a cabo estudios teóricos (Kruger, 2002) y trabajos experimentales (Lugemwa et al., 2013) sobre esta reacción y ambos coinciden en que la misma transcurre a través de la formación de un intermediario tetraédrico.

En la acetilación de fenol con anhídrido acético, en presencia de piridina o de un ácido de Brönsted ( $H^+$ ) o de un ácido de Lewis ( $Zn^{2+}$ ), se obtienen como productos de reacción ácido acético y acetato de fenilo.

El esquema general de la acilación convencional de fenol se muestra en la Figura 1.

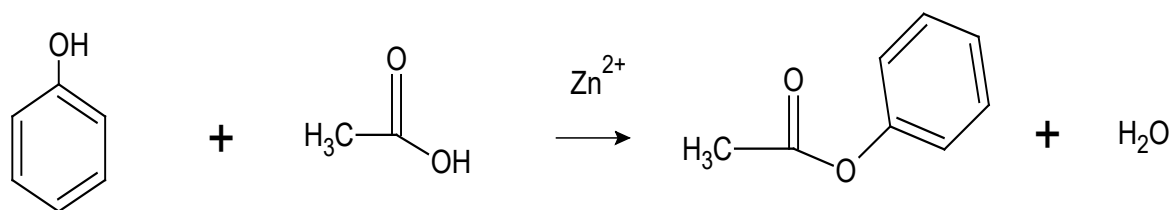


**Figura 1.** Esquema de la Acilación Convencional de Fenol

Un método alternativo es emplear ácido acético en presencia de  $Zn^{2+}$  que actúa como ácido de Lewis, obteniéndose como productos de reacción acetato de fenilo y agua. Se han llevado a cabo estudios experimentales de acilación de alcoholes empleando ácido acético (Akçay, 2004) y estudios cinéticos de acilación de metanol con ácido acético, catalizado por ácidos (Mekala y Goli, 2015).

Los iones metálicos ejercen su efecto catalítico al coordinarse con átomos con pares de electrones no enlazados, es decir formando complejos con el oxígeno del carbonilo haciendo que el carbono del carbonilo quede más susceptible para recibir electrones de un nucleófilo.

El esquema general de la acilación alternativa de fenol se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Esquema de la Acilación Alternativa de Fenol

Este proceso alternativo es ambientalmente favorable porque elimina el uso de sustancias tóxicas como por ejemplo piridina, además de minimizar la formación de subproductos, ya que forma agua, apuntando de esta manera a la economía atómica, uno de los principios de la química verde o sostenible.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para poder comparar las diferentes síntesis de acetato de fenilo, se diseñaron y optimizaron las estructuras de todas las especies que intervienen en las reacciones, determinándose los parámetros geométricos óptimos correspondientes, calculando además las energías mínimas de todos los compuestos, reactivos y productos, que participan en las reacciones como así también, la energía de los respectivos intermediarios.

Para realizar estos cálculos se emplearon métodos de estructura electrónica. Estos métodos dentro de la química computacional, utilizan las leyes de la mecánica cuántica como base para los cálculos.

Para el diseño y optimización de las estructuras de todas las especies que intervienen en ambas reacciones se empleó el método DFT, basado en la teoría de funcionales de densidad, el cual incluye efectos de correlación electrónica y dentro de este se empleó el B3LYP. Este método denominado ab-initio, considera toda la estructura atómica sin introducir parámetros empíricos en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Se optó por la función de base 6-31G\* que indica que se utilizan seis funciones gaussianas para representar los orbitales atómicos internos, mientras que los externos, capa de valencia, se representan mediante tres funciones para la parte contraída y una para la parte difusa, más una función de polarización para átomos pesados, indicada mediante el \*, que representa el efecto de los orbitales tipo d.

Para estudiar la reacción de acilación de fenol catalizada por iones metálicos, actuando como ácidos de Lewis, se empleó el método Mechanics UFF-Universal Force Field, que es útil para sistemas inorgánicos.

Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian 09 (Frisch et al., 2009). El mismo procedimiento se llevó a cabo para identificar los parámetros geométricos y calcular la energía de los intermediarios correspondientes.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

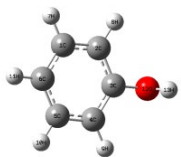
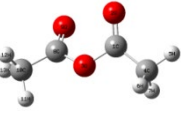
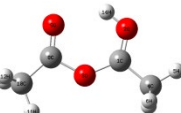
Las Tablas 1 y 2 reportan los resultados obtenidos de la aplicación de los métodos de cálculo mencionados DFT y UFF respectivamente, es decir en las mismas se pueden observar longitudes de enlace, ángulos de enlace y energías de los reactivos de las reacciones motivo de estudio.

La Tabla 3 reporta los valores de energías de los intermediarios tetraédricos y de

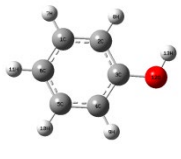
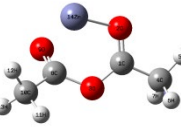
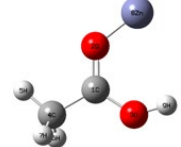


activación de las diferentes acilaciones catalizadas por base y por ácidos, que surgen de la aplicación de los métodos DFT (B3LYP) 6-31G\* y UFF.

**Tabla 1.** Parámetros Geométricos y Entalpías de Formación de Reactivos- DFT

Compuestos	Estructuras	Longitud de Enlace (Å)	Ángulo de Enlace (°)	Energía Reactivos – Er (Hartree)
Fenol		C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub> = 1.10 C <sub>3</sub> -O = 1.39 O-H <sub>13</sub> = 0.97 C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> = 1.40	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub> = 119.84 H <sub>13</sub> -O-C <sub>3</sub> = 106.23 O-C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> = 119.42 O-C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> = 119.43	-307.3790
Anhídrido acético - piridina		C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> = 1.22 C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 1.49 C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 1.39 C <sub>4</sub> -H <sub>5</sub> = 1.12	C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> = 121.83 O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 129.78 O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 118.05 C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>5</sub> = 109.37	-381.6166
Anhídrido acético - ácido Brønsted		C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 1.44 C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 1.48 O <sub>2</sub> -H <sub>14</sub> = 0.99 C <sub>4</sub> -H <sub>5</sub> = 1.12	C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> = 129.13 O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 117.67 O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 124.49 C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>14</sub> = 117.92	-381.8970

**Tabla 2.** Parámetros Geométricos y Entalpías de Formación de Reactivos-UFF

Compuestos	Estructuras	Longitud de Enlace (Å)	Ángulo de Enlace (°)	Energía Reactivos – Er (Hartree)
Fenol		C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub> = 1.08 C <sub>3</sub> -O <sub>12</sub> = 1.39 O <sub>12</sub> -H <sub>13</sub> = 1.01 C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> = 1.40	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub> = 120.05 H <sub>13</sub> -O <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> = 113.21 O <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> = 119.17 O <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> = 121.33	0.0194
Anhídrido acético - ácido Lewis		C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 1.36 C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 1.49 O <sub>2</sub> -Zn = 1.84 C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> = 1.22	C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> = 117.74 O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 117.85 O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 123.80 C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -Zn = 109.00	0.0526
Ácido acético - ácido Lewis		O <sub>3</sub> -H <sub>9</sub> = 1.01 C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = 1.36 O <sub>2</sub> -Zn = 1.57 C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 1.49	C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -H <sub>9</sub> = 131.80 Zn-O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> = 127.96 O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> = 117.85 H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> = 110.65	0.0467

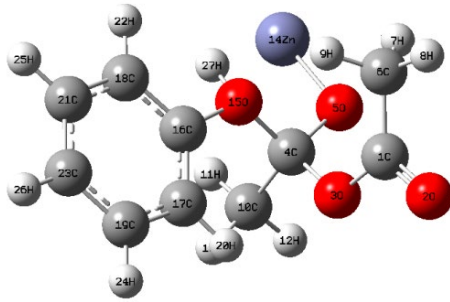
Los valores de energías de activación ( $E_a = E_i - E_r$ ) se calculan de la diferencia entre  $E_i$  (la energía del intermediario tetraédrico) y  $E_r$  (la suma de las energías del fenol y anhídrido acético/ ácido acético correspondiente).

Conversión 1 Hartree equivale a 627.51 kcal/mol.

**Tabla 3.** Energías Activación e Intermediarios de Reacción

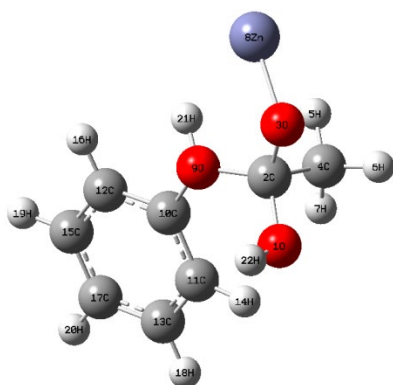
Reacción	Ei (Hartree)	Ea (kcal/mol)
anhídrido acético - piridina	-688.9689	16.75
anhídrido acético - ácido Brønsted (H <sup>+</sup> )	-689.2485	17.26
anhídrido acético - ácido Lewis (Zn <sup>2+</sup> )	0.1123	25.29
ácido acético- ácido Lewis (Zn <sup>2+</sup> )	0.1069	25.60

En la Figura 3 se muestra la estructura del intermediario de la reacción de fenol con anhídrido acético catalizada por iones Zn<sup>2+</sup> y en la Tabla 4 se reportan algunos de sus parámetros geométricos. Para esta reacción se obtuvo una energía de activación de 25.29 kcal/mol.

**Tabla 4.** Parámetros Geométricos Intermediario**Figura 3.** Intermediario Tetraédrico Acilación Convencional

Longitud	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
r (C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	1.40	θ (C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	119.73
r (C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub> )	1.43	θ (C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> -Zn)	109.91
r (O <sub>15</sub> -C <sub>4</sub> )	1.44	θ (O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	117.78
r (C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> )	1.53	θ (C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	107.02
r (C <sub>16</sub> -O <sub>15</sub> )	1.41	θ (C <sub>4</sub> -O <sub>15</sub> -H <sub>27</sub> )	114.46
r (O <sub>15</sub> -H <sub>27</sub> )	0.99	θ (O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>15</sub> )	112.14
r (Zn-O <sub>5</sub> )	1.84	θ (O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> )	109.48
r (C <sub>10</sub> -H <sub>12</sub> )	1.11	θ (H <sub>12</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> )	109.83
r (O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	1.41	θ (C <sub>16</sub> -O <sub>15</sub> -H <sub>27</sub> )	106.34

En la Figura 4 se muestra la estructura del intermediario de la reacción de fenol con ácido acético catalizada por iones Zn<sup>2+</sup> y en la Tabla 5 se reportan algunos de sus parámetros geométricos. Para esta reacción se obtuvo una energía de activación de 25.60 kcal/mol.



**Figura 4.** Intermediario Tetraédrico Acilación Alternativa

**Tabla 5.** Parámetros Geométricos Intermediario

Longitud	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
r (C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	1.43	θ (C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> -Zn)	109.91
r (O <sub>3</sub> -Zn)	1.84	θ (C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>22</sub> )	119.73
r (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	1.53	θ (C <sub>2</sub> -O <sub>9</sub> -H <sub>21</sub> )	114.46
r (O <sub>9</sub> -H <sub>21</sub> )	0.99	θ(C <sub>2</sub> - O <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	122.26
r (C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> )	1.40	θ (O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> )	108.93
r (C <sub>2</sub> -O <sub>9</sub> )	1.44	θ (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> )	109.83
r (O <sub>1</sub> -H <sub>22</sub> )	0.96	θ (O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	109.48
r (C <sub>10</sub> -O <sub>9</sub> )	1.41	θ (O <sub>9</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	110.64
r (C <sub>4</sub> -H <sub>7</sub> )	1.11	θ (C <sub>10</sub> -O <sub>9</sub> -H <sub>21</sub> )	106.34

La acilación de fenol con anhídrido acético, catalizada por iones Zn<sup>2+</sup>, reportó menor energía de activación en comparación con el uso de ácido acético, coincidiendo con trabajos experimentales (Mulla et al., 2012) y con estudios llevados a cabo en el laboratorio CIQA.

Se llevó a cabo en el laboratorio, de manera paralela, la acilación de fenol (95.0%, Cicarelli) con anhídrido acético (97.0%, Sintorgan) cuyos productos de reacción son: ácido acético y acetato de fenilo y la acilación de fenol con ácido acético (99.7%, Biopack)/catalizador Al<sup>3+</sup>, cuyos productos de reacción son: acetato de fenilo y agua. Se trabajó con iguales concentraciones, a una temperatura de 38°C, con agitación durante 20 minutos. Para cuantificar los resultados se realizó una curva de calibración, usando tres soluciones de concentraciones conocidas de fenol en ciclohexano. Dicha curva y la cuantificación de los reactivos y productos de reacción se efectuaron usando un Cromatógrafo gaseoso, Marca Thermo Scientific, Modelo Trace 1310, Columna TR-HTS (Thermo Scientific) de 30 m y Detector FID. Se reportó una conversión (en moles %) de fenol de 29.58 y 14.34, frente a la acilación con anhídrido acético y con ácido acético/Al<sup>3+</sup>, respectivamente, manteniéndose las mismas condiciones de reacción.

Si bien el ácido acético resultó ser un poco menos eficaz que el anhídrido acético para la acilación de fenol catalizada por iones Zn<sup>2+</sup>, constituye un proceso alternativo ambientalmente favorable porque minimiza la formación de productos secundarios, ya que se forma agua. Además emplea condiciones menos agresivas, dando prioridad al uso de catalizadores reutilizables en lugar de reactivos estequiométricos, optimizando un proceso productivo químico preservando el ambiente.

#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y discusión presentados en este trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- El ácido acético resultó ser un poco menos eficaz que el anhídrido acético para la acilación de fenol catalizada por iones Zn<sup>2+</sup>.
- La diferencia de 0.31 kcal/mol entre las energías de activación de ambas reacciones, catalizadas con ácido de Lewis, permite considerar a la "síntesis verde" una alternativa viable, con ahorro atómico y minimización de subproductos.

- La existencia de una marcada concordancia entre los resultados teóricos y datos de literatura y experimentales, valida el empleo del método Mechanics-UFF como herramienta para el estudio de sistemas que involucran enlaces carbono-metal.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

Akçay, M. (2004). The catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays. *Applied Catalysis A: General*, 269, 157-160.

Esmailpour, M., Sardarian, A.R. (2014). Dodecylbenzenesulfonic acid as an efficient, chemoselective and reusable catalyst in the acetylation and formylation of alcohols and phenols under solvent-free conditions at room temperature. *Iranian Journal of Science & Technology*, 38A2, 175-186.

Farhadi, S., Panahandehjoo, S. (2010). Spinel-Type Zinc Aluminate ( $ZnAl_2O_4$ ) Nanoparticles Prepared by the Co-Precipitation Method: A Novel, Green and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions. *Applied Catalysis A: General*, 382 (2), 293-302.

Frisch, M. J., Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT.: Gaussian, Inc.

Kruger, H.G. (2002). Ab initio mechanistic study of the protection of alcohols and amines with anhydrides. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 577, 281- 285.

Lugemwa, F.N., Shaikh, K., Hochstedt, E. (2013). Facile and Efficient Acetylation of Primary Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride Catalyzed by Dried Sodium Bicarbonate. *Catalysts*, 3, 954-965.

Mekala, M., Goli, V.R. (2015). Kinetics of esterification of methanol and acetic acid with mineral homogeneous acid catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 100-105.

Mulla, S.A.R., Inamdar, S.M., Pathan, M.Y., Chavan, S.S. (2012). Highly efficient cobalt (II) catalyzed o-acylation of alcohols and phenols under solvent -free conditions. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 1, 31-35.

Shirini, F., Zolfigol, M.A., Abedini, M., Salehi, P. (2003).  $Al(HSO_4)_3$  Catalyzed Acetylation and Formylation of Alcohols. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24 (11), 1683-1685.

Yadav, V.K., Babu, K.G., Mittal, M. (2001).  $KF-Al_2O_3$  is an Efficient Solid Support Reagent for the Acetylation of Alcohols and Amines. Impeding Effect of Solvent on the Reaction Rate. *Tetrahedron*, 57, 7047-7051.

## **Tercera Parte**

# **Resúmenes del VII CONGRESO PROIMCA**

**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE ALDEHÍDOS EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE  
CORDOBA**

**Fonseca, José M.; Pepino Minetti, Roberto y Trangoni, Cecilia.**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba  
e-mail: jfonseca@ciqa.com.ar

**Resumen.** *En la atmósfera existen una gran cantidad de compuestos químicos que determinan la calidad del aire y que pueden afectar al medio ambiente y a la salud humana. Estos compuestos provienen tanto de la actividad antrópica como de la propia naturaleza, y también como resultado de procesos fisicoquímicos que ocurren en la atmósfera. Parte de los compuestos químicos que son importantes a nivel de salud humana, debido a su alta reactividad, son los correspondientes a la familia de los aldehídos. Los aldehídos, más precisamente el formaldehído, pueden provocar irritación en los ojos y de las vías aéreas; pero lo más importante es que está clasificado como cancerígeno (Grupo 1) por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de mediciones de aldehídos, principalmente formaldehído y acetaldehído, en calidad de aire de la Ciudad de Córdoba. El motivo del mismo fue que en la ciudad no existían mediciones de este tipo y no se conocía el comportamiento de esta familia de compuestos orgánicos de forma local. Se realizaron mediciones en distintos puntos de la ciudad y en distintas épocas del año, dichos puntos fueron determinados teniendo en cuenta el tránsito vehicular y la cercanía a zonas industriales. Los métodos de medición utilizados son los aprobados por la US- EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) para los cuales se utilizaron equipos propios de nuestro laboratorio. Los resultados de las determinaciones indican que existen niveles que en muchos casos superan los valores recomendados por organismos internacionales y que la concentración de los mismos es afectada tanto por el tránsito vehicular como por la acción del sol en las propias reacciones de la atmósfera. También se ha logrado identificar las horas del día en las cuales se presentan las mayores concentraciones.*

**Palabras clave:** formaldehído, acetaldehído, calidad de aire, Córdoba

**TECNOLOGÍAS IOT APLICADAS AL MONITOREO DE PM10 Y PM2.5 EN CALIDAD DE AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA.**

**Guanuco, Luis<sup>1</sup>; Guerrero, Pablo<sup>2</sup>; Fonseca, José María<sup>2</sup>; López, Eduardo<sup>2</sup>, Pepino Minetti, Roberto<sup>2</sup> y Riva, Guillermo<sup>1</sup>.**

1: Grupo de Investigación y Transferencia de Electrónica Avanzada (GInTEA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: guanucoluis@gmail.com

2: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: ciqa@ciqa.com.ar

**Resumen.** *El desarrollo industrial en inmediaciones de centros poblados y el notable crecimiento urbano tienen consecuencias directas en la calidad del aire, y por ende, en la salud de las personas. El monitoreo continuo de los contaminantes en diferentes puntos de un área urbana, como ser PM2.5 y PM10, permite tener una estimación cuantitativa y un diagnóstico más real para la toma de acciones correctivas y preventivas. Motivado por intereses comunes entre integrantes del Grupo GInTEA y el Centro CIQA pertenecientes a la Facultad Regional Córdoba de la UTN, ha sido posible el planteo de un trabajo interdisciplinario de interés social que permitirá el desarrollo de tesis de Maestría en Ingeniería de Sistemas Embebidos y en Ingeniería Ambiental. Como caso de estudio, se describe en este trabajo la instalación de sensores de bajo costo en diferentes puntos estratégicos de la Ciudad de Córdoba conformando una red inalámbrica implementada con tecnologías de comunicaciones de gran área y de baja potencia conocidas como LPWANs (Low Power Wide Area Networks). Este tipo de tecnología permite disponer de redes de estaciones para recopilar los datos adquiridos por los sensores y transmitirlos a una estación central de procesamiento cubriendo grandes distancias (~10Km) a un costo energético muy bajo. Si bien existen todavía desafíos a superar en la utilización de sensores de bajo costo, los mismos han mostrado ser una poderosa herramienta para evaluar la variabilidad espacial de la contaminación en sistemas complejos como son los entornos urbanos. Finalmente, se describen los resultados obtenidos entre sensores de diferentes proveedores y equipos de referencia, y se realizan recomendaciones y observaciones para futuras aplicaciones de LPWANs. La posibilidad de contar con sensores de bajo costo y la facilidad en la adición de nuevos sensores en la red propuesta, proporcionan un enorme potencial al desarrollo de este tipo de soluciones.*

**Palabras clave:** Monitoreo de calidad de aire, Contaminantes criterio, Estación de calidad del aire, ICA.

**EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METANO EN ARGENTINA A PARTIR DE LOS DATOS SATELITALES GOSAT Y SCIAMACHY**

**Puliafito, S. Enrique<sup>1,2\*</sup>; Caballero, Gabriel<sup>1</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: enrique.puliafito@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *El metano es un gas de efecto invernadero que produce un importante forzamiento radiativo global, proveniente especialmente de la actividad ganadera, los cultivos de arroz, el uso de gas natural, el tratamiento de los residuos y de los humedales. En este artículo evaluamos la columna total de metano y sus concentraciones en superficie sobre Argentina para los años 2002-2016. Para ello utilizamos datos provenientes de las plataformas satelitales SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography, a bordo del ENVISAT; 2002-2009) y GOSAT (Greenhouse gases observing satellite; disponible desde 2009). Adicionalmente se compararon las mediciones de metano de una estación en Ushuaia. Se realizó una evaluación de los promedios latitudinales / longitudinales a intervalos de 0.5°, y un estudio de las concentraciones oceánicas vs continentales a fin de desacoplar posibles variaciones latitudinales y temporales globales. A partir de estos análisis, se observa que los promedios latitudinales del sector continental aumentan a una tasa de 10 ppb/grado, de sur a norte, mientras que el sector marítimo permanece constante. Desde una perspectiva temporal, los valores de concentración promedio mensual tienen una amplitud de 40-50 ppb, con valores mínimos en marzo y valores máximos en septiembre. Los valores de concentración absoluta han estado aumentando desde 2007, luego de un período de estabilización entre 2002 a 2006, mostrando una tasa promedio de 0.4% por mes para la estación GAW de Ushuaia (54.8S, 68.3W) y una tasa promedio de 0.26% por mes para los datos de superficies GOSAT (a 925 ± 14 mb presión atmosférica). El crecimiento de metano continental podría asociarse con el incremento de las actividades productoras de metano en Argentina.*

**Palabras clave:** Metano, GOSAT, SCIAMACHY, datos satelitales, Argentina



**IMPACTO DE LAS EMISIONES POR QUEMA DE BIOMASA SOBRE LOS PATRONES DE PRECIPITACIÓN EN LA PROVINCIA DE MENDOZA**

**Pascual Flores, Romina<sup>1,2</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás<sup>1,2</sup>; Puliafito, Enrique<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente  
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Mendoza (UTN-FRM)  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: rominapascual@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *La quema de biomasa tiene impactos significativos en la contaminación del aire, el cambio climático y la salud humana. Los incendios son una fuente importante de materia gaseosa y particulada, especialmente partículas finas (PM 2.5) y aerosoles carbonosos. En Argentina se registran alrededor de 1000 focos de incendio por año, producto del desmonte, quemas agrícolas y catástrofes naturales. Mediciones y estudios numéricos recientes demuestran la existencia de un efecto significativo de las partículas de aerosol sobre la cantidad y la distribución espacial de las precipitaciones. Algunos estudios han encontrado que la precipitación se ve reducida en áreas con alto grado de contaminación atmosférica, sin embargo, otros han encontrado aumento de precipitaciones alrededor de estas áreas. Esta controversia en los resultados probablemente se asocie a las condiciones ambientales de cada zona investigada, el grado de afectación ha de depender de la estabilidad atmosférica y, debido a esto, los efectos de los aerosoles sobre la precipitación pueden cambiar de acuerdo al lugar. A fin de reducir la incertidumbre y ampliar el conocimiento existente sobre esta relación material particulado de quemas y lluvias en la provincia de Mendoza, se seleccionaron bases de datos de incendio y precipitación con suficiente longitud, validadas externamente, disponibles para el territorio argentino. Los resultados promedios del análisis de datos satelitales de incendio (MODIS) y precipitación (CHIRPS) durante un período de 10 años (2007/2017) muestran que, a mayores cargas de PM presentes en la atmósfera, como consecuencia de incendios en la zona, menores son los registros de precipitación acumulada. Para atmósferas con elevadas concentraciones de material particulado, producto de la quema, la disminución en las cantidades acumuladas de lluvia es de aproximadamente el 26%.*

**Palabras clave:** quema de biomasa, PM 2.5, precipitaciones, cambio climático

**DESARROLLO DE UNA RUEDA DE OLOR COMO HERRAMIENTA DE GESTIÓN DE  
OLORES EN UN RELLENO SANITARIO**

**Pepino Minetti, Roberto C. y Lisciotta, Fiorella Z.**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba  
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

**Resumen.** *Los olores generados por rellenos sanitarios son una problemática actual debido que estos sitios de disposición de residuos se encuentran cada vez más cerca del escenario urbano. A medida que se expanden los barrios hacia la periferia de las ciudades, las quejas por malos olores se vuelven más frecuentes. Si bien no son necesariamente tóxicos o peligrosos para la salud humana, el bienestar psicofísico y el comportamiento de las personas está influenciado negativamente por la exposición a olores. Esto constituye uno de los desafíos más críticos que debe enfrentar actualmente la gestión de residuos sólidos urbanos. En vista de la mencionada problemática, el presente trabajo tiene como principal objetivo la evaluación tanto cualitativa como cuantitativa de las emisiones gaseosas de uno de los rellenos sanitarios más importantes del interior de Argentina. Para diseñar estrategias adecuadas a fin de reducir las molestias relacionadas con el olor, es necesario contar con métodos específicos para la medición de la emisión de olores y la evaluación de su impacto, desacreditando la creencia común de que la caracterización del olor es más arte que ciencia. Se utilizó como herramienta fundamental una rueda de olores actualizada y modificada para el uso específico de este trabajo. La misma permitió caracterizar los olores y vincularlos con sus correspondientes compuestos químicos, causantes del olor percibido. Rancio, putrefacto, frutal, solvente, etc., son algunos de los olores predominantes que fueron individualizados mediante técnicas sensoriales; mientras que el análisis por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas y precedido por un sistema de desorción térmica indicaron que: o-cimeno, d-limoneno, ácido hexanoico, ácido butanoico, o-xileno, nonano, decano y sulfuro de hidrógeno son los compuestos químicos con mayor presencia en las emisiones. Por último, los análisis cromatográficos y olfativos ponen de manifiesto la existencia de dos tipos característicos de olores relacionados con la edad de los residuos.*

**Palabras clave:** Relleno sanitario, caracterización, emisiones gaseosas, rueda de olor.

**CARACTERIZACIÓN TEMPORAL DE MATERIAL PARTICULADO EN CÓRDOBA: NÚMERO DE PARTÍCULAS DE PM<sub>10</sub> Y FRACCIONES SUBMICROMÉTRICAS**

**Conto Echeverria, Guido R.<sup>1</sup>; Toselli, Beatriz M.<sup>1</sup> y Palancar, Gustavo G.<sup>1</sup>**

1: INFIQC-CNICET/Departamento de Físicoquímica,  
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba  
Haya de la torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina  
e-mail: gconto@fcq.unc.edu.ar

**Resumen.** *El material particulado (PM), o aerosoles, es considerado uno de los principales contaminantes troposféricos. Tanto su composición y tamaño como su distribución espacial y temporal presentan una gran variabilidad, por lo que estas partículas tienen importantes efectos en campos como la salud y la química atmosférica. A pesar de esto, en Córdoba, la distribución de tamaños del PM no ha sido aún estudiada y debidamente caracterizada. En este trabajo se caracterizó temporalmente la variación en el número de partículas (PM) para períodos horarios y mensuales entre agosto de 2018 y marzo de 2019 en la ciudad de Córdoba. Para determinar esto se usó un contador de partículas Met One 212-2 Profiler que determina fracciones de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 10.0  $\mu\text{m}$ , así como también información meteorológica de rosas de vientos y análisis de masas de aire. El material particulado PM<sub>2.5</sub> se estimó por interpolación lineal entre PM<sub>2</sub> y PM<sub>3</sub>. Los máximos y promedios varían con el tamaño siendo respectivamente de  $2.5 \times 10^7$  y  $4.2 \times 10^6$  cuentas/ $\text{m}^3$  para PM<sub>0.5</sub> y de  $6.0 \times 10^4$  y  $1.9 \times 10^4$  cuentas/ $\text{m}^3$  para PM<sub>10</sub>. Se encontró en la variación horaria, que se presentan dos máximos en cantidad de partículas (cuentas/ $\text{m}^3$ ), uno antes de las 8:00 y el otro después de las 18:00, como también un notable aumento en los valores promedios horarios de todas las fracciones entre las 15:00 y 15:30, lo cual se debió a una gran tormenta de viento, mostrando la fuerte influencia de la meteorología en los niveles de PM. La variación mensual muestra una disminución hacia los meses de verano en todas las fracciones. La concentración de las partículas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), se obtuvo suponiendo partículas esféricas y una densidad de  $1.65 \text{ g cm}^{-3}$ , encontrándose que algunos valores superan los estándares de US-EPA para las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>) y gruesas (PM<sub>10</sub>).*

**Palabras clave:** Aerosoles, PM<sub>0.5</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>, Córdoba

**ENVIROSMARTCBA: RELEVAMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DE LA SITUACIÓN  
AMBIENTAL DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA – PARTE 1**

**Allende García, M. Carla; Pepino Minetti, Roberto C.; Pilo, Brenda; González, Virginia;  
Trangoni, C. y López, E.**

Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) - Facultad Regional  
Córdoba. Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina (X5016ZAA) Ciudad Universitaria - Córdoba  
e-mail: callende@ciqa.com.ar

**Resumen.** *El desarrollo de los grandes centros urbanos, potenciado por la movilidad demográfica desde el campo hacia las ciudades, ha generado desbalances en el metabolismo urbano de las principales ciudades de nuestro país y el mundo. Los gobiernos locales se enfrentan a serios desafíos para satisfacer las necesidades de los ciudadanos sin afectar el desarrollo sustentable de las ciudades. El concepto de Smartcities (ciudades inteligentes) puede estar asociado a diferentes factores como ser: economía, movilidad, calidad de vida, acceso a la información pública, entre otros; sin embargo, todos estos factores coinciden en la necesidad de contar con información para gestionar. Este trabajo tiene como finalidad mostrar los primeros avances del proyecto EnviroSmartCba en el cual se encuentra trabajando el Centro CIQA. El proyecto tiene por objetivo generar conocimiento sobre las condiciones ambientales de la Ciudad de Córdoba, lo que permitirá contribuir a la toma de decisiones por parte de los ciudadanos o a través de sus representantes. Inicialmente, se llevó a cabo un relevamiento de la información disponible identificando las áreas carentes de información y se propusieron soluciones inmediatas como ser evaluar la calidad del aire. Para esto, una etapa importante del proyecto involucró la cooperación con el gobierno local, con quien se celebró un convenio específico; allanando el camino para posteriores proyectos de investigación. A su vez, los datos obtenidos sobre los distintos recursos están siendo procesados para el armado de una plataforma web que busca transformarse en una herramienta útil para la población en la toma de decisiones diarias, como ser: salir a correr en un parque. El objetivo final del proyecto consiste en el desarrollo de herramientas de simulación de la calidad de los recursos naturales para poder gestionar predictivamente los mismos y mejorar la calidad de vida de los ciudadanos convirtiendo a Córdoba en una EnviroSmart City.*

**Palabras clave:** SmartCity, calidad de aire, monitoreo, toma de decisiones, cooperación.

**COMPARACIÓN DE LA VARIABILIDAD DE PESOS EN FILTROS SIN DESECADOR Y CON DESECADOR PARA PM10**

**Moya, Norma S.<sup>1</sup>; Murillo, Mario D.<sup>2</sup>; Vázquez, Emmanuel<sup>2</sup>; De La Rosa, Federico<sup>2</sup>; Ronveaux, Marta T<sup>2</sup>; Rojas, Telmo L.<sup>2</sup>; Serrano, Carlos R.<sup>2</sup>; Sosa, Brahian<sup>2</sup> y Vaca, Leandro N.<sup>2</sup>**

1: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán - Tucumán  
susana\_moya2004@yahoo.com.ar

2: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA- Cátedra de Control y de Comunicaciones  
Dpto. Electrónica – Cátedra Paradigmas de Programación Dpto. Sistemas - Laboratorio de Suelos y  
Materiales Viales Dpto. Civil  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán - Tucumán  
mariodanielmurillo@hotmail.com, ingeniero\_vazquez@yahoo.com.ar,  
frdelarosa@hotmail.com

**Resumen.** *La calidad del aire se mide a través de los niveles de concentración de material particulado (PM10). El equipo utilizado para las mediciones es un Impactador de Partículas. Este utiliza un filtro de celulosa de 4,7 cm de diámetro. El objetivo del presente trabajo es establecer la variabilidad de los pesos iniciales y finales de los filtros. El lugar de muestreo es el laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (CEDIA). El tiempo de muestreo es: 2 meses para medición con filtros sin desecador y 2 meses con desecador. La cantidad de muestras es de 24, repartidas en series de 3 mediciones, de 3 días, 2 días y 1 día, todas a las 24hs. La media general (g) para pesos iniciales es mayor que la media general para los pesos finales y el coeficiente de variación (%) para los pesos iniciales es mayor que los finales.*

**Palabras clave:** Variación, Pesos, Filtros, Impactador, PM10

**VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE MONÓXIDO DE CARBONO Y AEROSOL EN CIUDADES LATINOAMERICANAS**

**Sebastián Diez<sup>1,2</sup>, Josefina Urquiza<sup>3</sup>, Anahí Bianco<sup>3</sup> y Abella Ferral<sup>1</sup>**

1: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

2: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

3: Universidad Blas Pascal  
Av. Donato Álvarez 380, Córdoba  
urquiza.josefina@hotmail.com  
ani\_bianco@hotmail.com

**Resumen.** *Las emisiones atmosféricas naturales, pero principalmente las antropogénicas, representan una amenaza para la salud pública de dos maneras interconectadas: el riesgo directo de contaminación del aire y la acción indirecta pero despiadada del cambio climático. Los incendios naturales y la actividad fotosintética son importantes contribuyentes a la calidad del aire que respiramos. Sin embargo, los niveles de actividad humana como el transporte, la industria, la agricultura, etc. son la causa principal del deterioro de la calidad del aire y del cambio climático. En términos de contaminación del aire, casi 7 millones de personas mueren cada año, principalmente en los países en desarrollo. Por el contrario, el monitoreo de la calidad del aire en América del Sur sigue siendo escaso, incluso en las grandes ciudades en las que existe una tendencia a concentrar los recursos económicos de un país. Por ejemplo, (i) Buenos Aires (Argentina) tiene 13 millones de hab., pero solo cuenta con 3 estaciones de monitoreo de calidad del aire, (ii) Asunción (Paraguay) y Montevideo tienen más de 2 millones de inh., pero no hay monitoreo de calidad del aire y (iii) Córdoba (Argentina), con casi 2 millones de habitantes desde 2003 los niveles de contaminación del aire no han sido monitoreados sistemáticamente. En este trabajo, caracterizamos la variabilidad temporal y espacial, de dos contaminantes relevantes para la salud pública: aerosoles atmosféricos y monóxido de carbono (CO). Se empleó información adquirida por el satélite EOS-TERRA en el periodo de 2000 al 2015 cubriendo casi todo Latinoamérica. Como resultados obtenidos, los valores más altos de CO y de espesor óptico de aerosoles ocurrieron en el período de agosto a octubre. La correlación entre el producto de CO e incendios activos fue muy alta (0.89,  $p < 0.05$ ), asociada a la quema de biomasa y al predominio de la estación seca.*

**Palabras clave:** Aerosoles, monóxido de carbono, remote sensing, Latinoamérica.

**ANÁLISIS DE AGUAS POR ESPECTROMETRÍA DE MASA CON PLASMA ACOPLADO  
INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)**

**Schlotthauer, Jonatan<sup>1</sup>; Brusa, Lucila<sup>1</sup>; Sigrist, Mirna<sup>1</sup>**

1: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos PRINARC  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2654  
e-mail: jonatanschlo@gmail.com  
e-mail: l\_brusa@yahoo.com.ar  
e-mail: msigrist@fiq.unl.edu.ar

**Resumen.** *Las legislaciones ambientales requieren progresivamente de niveles máximos permitidos cada vez más bajos para los contaminantes. La espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) permite la determinación simultánea de elementos químicos a nivel ultratrazas, abarcando un rango lineal de concentraciones de hasta 10 órdenes de magnitud. Actualmente, en nuestro laboratorio se realiza la determinación de hasta 30 elementos, comprendiendo metales, metaloides y algunos no metales, como halógenos y fósforo. El uso de solución de estándares internos para la corrección de la deriva instrumental y de los efectos de matriz permite obtener una elevada exactitud y estabilidad en la medición. También se llevan a cabo análisis semicuantitativos en muestras de aguas, los cuales consisten en un escaneo rápido y completo del espectro de masas, permitiendo estimar la concentración de prácticamente todos los elementos, incluso sin disponer de los estándares correspondientes. Esto ha permitido identificar en las aguas subterráneas de la región centro de la provincia de Santa Fe elementos químicos nunca antes estudiados. El equipamiento consume un promedio de 17 L min<sup>-1</sup> de argón ultra puro, siendo este el insumo que más impacto tiene en el costo de los análisis. No obstante, cuanto mayor es el número de elementos a determinar, o menores son los límites de detección requeridos, ICP-MS resulta más conveniente tanto económica como analíticamente. La posibilidad de acoplamiento con HPLC permite llevar a cabo la cuantificación de las distintas especies de un mismo elemento. El análisis de especiación de arsénico en muestras de agua de la región centro acoplando cromatografía líquida (HPLC) con una columna de intercambio aniónico fuerte (Hamilton PRP-X100) permite obtener límites de detección en el orden de los ng L<sup>-1</sup> para las especies inorgánicas y orgánicas de arsénico. Los resultados muestran el predominio casi exclusivo de la especie inorgánica As(V).*

**Palabras clave:** Elementos Químicos, Agua, ICP-MS, Especiación

**INVENTARIO DE ALTA RESOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE METANO DEL SECTOR  
AGRICULTURA Y GANADERÍA**

**Puliafito, S. Enrique<sup>1,2\*</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>; Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2</sup>López-Noreña, Ana I.<sup>1,2</sup>;**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTON – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: enrique.puliafito@gmail.com

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

**Resumen.** *El metano en la atmósfera es un potente gas de efecto invernadero, ya que absorbe más energía por unidad de masa que el dióxido de carbono produciendo un efecto importante en el forzamiento radiativo global. Dado el creciente interés en caracterizar estas emisiones a nivel global con mayor precisión, presentamos un inventario de emisiones de metano de alta resolución (0,025° lat/long) para Argentina para el sector agrícola-ganadero. Argentina es un importante productor de ganado que emite un promedio de 2700 Gg/año de CH<sub>4</sub> de un total para todos los sectores de 3500 Gg/año, lo que representa el 75% de las emisiones nacionales de metano y el 23% de las emisiones nacionales de GEI. Otras emisiones de metano derivadas del sector son la quema de residuo agrícola 0,9% (31 Gg/año); el cultivo de arroz 0,9% (30 Gg/año) el resto proviene de los incendios naturales o provocados, el tratamiento de los residuos y la explotación/uso del gas natural como fuente de energía. En este artículo se muestra el proceso metodológico para la asignación espacial de las emisiones de CH<sub>4</sub> y otras emisiones derivadas del sector agrícola-ganadero, tomando el año 2014 como referencia. Las emisiones de metano y de amoníaco por manejo del estiércol y las emisiones de amoníaco proveniente de residuos agrícolas encabezan los impactos más significativos del sector agrícola ganadero. Se muestran además las variaciones anuales de los últimos 25 años.*

**Palabras clave:** Metano, Inventario de emisiones, agricultura, ganadería, Argentina



**ESPECIACION DE INVENTARIOS DE EMISIONES DE AEROSOLES Y COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES PARA EL MODELO WRF-CHEM, APLICADO A LOS ESQUEMAS CBMZ Y MOZART**

**Lopez Noreña, Ana I.<sup>1,2,3</sup>; Fernandez, Rafael P.,<sup>1,2,3</sup> y Puliafito, Salvador E.<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodriguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: ailopezn@unal.edu.co

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

3. FCEN-Uncuyo-Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Cuyo Padre Jorge Contreras 1300, M5502 JMA, Mendoza

**Resumen.** *El modelo WRF-Chem, es ampliamente utilizado para la modelación de la calidad del aire a escala local y regional. La obtención de una simulación con una apropiada caracterización del área y periodo de estudio correspondientes, depende tanto de la configuración seleccionada para las simulaciones (parametrizaciones), así como de los datos de entrada que se utilicen, tales como las condiciones iniciales y de contorno (químicas / meteorológicas) y/o de los diferentes inventarios emisiones de gases y aerosoles (naturales y antropogénicos). Dada la gran variedad de inventarios de emisión y mecanismos químicos disponibles, es preciso realizar un pre-procesamiento que permita acoplar de manera consistente los datos de entrada a la configuración que se quiera utilizar, de tal modo que el formato en el cual se proporcionan las emisiones sea compatible con el esquema químico seleccionado. El propósito de este trabajo es presentar las especificaciones técnicas y metodológicas que fueron necesarias para la incorporación simultánea de los inventarios de emisiones antropogénicas global (EDGAR-HTAP) y regional (inventario elaborado por el grupo GEAA) en el modelo WRF-Chem. Puntualmente se describen los esquemas de especiación aplicados a dichos inventarios para insertarlos como variables de entrada al modelo mediante herramientas de pre-procesamiento disponibles (anthro\_emis y fire\_emis), de manera tal de poder realizar simulaciones de calidad de aire utilizando los esquemas químicos RADM-2, CBM-Z y MOZART-4. Finalmente son presentadas las Tablas de especiación obtenidas con su correspondiente mapa de distribución de especies para Argentina.*

**Palabras clave:** Aerosoles atmosféricos, WRF-Chem, Inventario de emisiones, Calidad de aire, Especiación química.

**DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y PATRONES DE POPS EN LA ATMÓSFERA DEL GRAN MENDOZA UTILIZANDO EL SISTEMA DE MODELADO WRF/CALMET/ CALPUFF**

**M.F. Ruggeri<sup>1,2</sup>, N.B. Lana<sup>1,4</sup>, S.E. Puliafito<sup>2,3</sup>, J.C. Altamirano<sup>1,4\*</sup>**

1: Laboratorio de Química Ambiental, Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IANIGLA, CCT-CONICET), P.O. Box 131 Mendoza 5500, Argentina.

2: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza, Rodriguez 273, Mendoza, Argentina.

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

4: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.

**Resumen.** *El monitoreo global de contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés) en la atmósfera ha permitido conocer sus niveles y distribución en todo el mundo. Sin embargo, existen vacíos en el conocimiento de su comportamiento a nivel local. Este es el caso del área del Gran Mendoza, un área urbana de tamaño mediano ubicada en el centro oeste de Argentina. En este trabajo, se utilizó el sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF para estimar los niveles en el aire de cuatro familias de POPs (PCBs, PBDEs, DDT y HCB) en el área de estudio. El modelo se validó utilizando concentraciones atmosféricas medidas en once sitios durante 2011. Considerando ambos conjuntos de datos, concentraciones medidas y simuladas, se calcularon cinco métricas de rendimiento estadístico para cada familia de POP [error de sesgo medio (MBE), sesgo fraccional (FB), Error medio cuadrático normalizado (NMSE), Factor de dos (Fa2) y Coeficiente de correlación de Pearson (r)]. Los resultados mostraron una buena concordancia entre los datos modelados y medidos, mostrando que el sistema de modelado WRF/CALMET/CALPUFF predice las concentraciones de POPs en el aire con una precisión razonable a escala local. Además, el patrón espacial obtenido en las simulaciones mostró que, tanto los niveles más bajos como los más altos pronosticados por el modelo, ocurrieron en áreas donde no se tomaron muestras, lo que sugiere que el gradiente real en las concentraciones de aire de los POPs sería mucho mayor que el reflejado por los datos medidos. Este trabajo destaca la utilidad de la implementación de un modelo de dispersión atmosférica, no solo en el estudio de la calidad del aire y los niveles de exposición, sino también como una herramienta para el diseño adecuado de las redes de monitoreo, teniendo en cuenta el tiempo y el costo que requieren las campañas de muestreo, y las conclusiones que se pretenden desprender del análisis de los datos obtenidos.*

**Palabras clave:** POPs, modelo de dispersión atmosférica, CALPUFF, Gran Mendoza.

**AVANCES EN EL ESTUDIO DEL IMPACTO DE PARTÍCULAS ABSORBENTES DE LUZ EN LA REDUCCIÓN DE ALBEDO EN NIEVE EN LOS ANDES CENTRALES**

**Bolaño-Ortiz, Tomás R.<sup>1,2,\*</sup>; Pascual-Flores, Romina M.<sup>1,2</sup>; López-Noreña, Ana I.<sup>1,2,3</sup>; Ruggeri, María F.<sup>1,2</sup>; Lakkis, Susan G.<sup>4,5</sup> y Puliafito, S. Enrique<sup>1,2</sup>**

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales  
FRM - Facultad Regional Mendoza  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Rodríguez 273, Mendoza (Mendoza)  
\*e-mail: tomas.bolano@utn.frm.edu.ar

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Mendoza (Mendoza)

3: FCEN - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
UNCuyo – Universidad Nacional de Cuyo  
Padre Jorge Contreras 1300, Mendoza (Mendoza)

4: PEPACG - Equipo Interdisciplinario para el Estudio del Cambio  
Facultad de Ciencias Agrarias  
PUCA - Pontificia Universidad Católica Argentina  
Av. Alicia Moreau de Justo 1600, C1107AFF CABA

5: FRBA – Faculta Regional Buenos Aires  
UTN – Universidad Tecnológica Nacional  
Mozart 2300 C1407IVT CABA

**Resumen.** *La criósfera en los Andes Centrales entre Argentina y Chile es un importante reservorio y fuente de agua para más de 8 millones de personas. En los últimos años, varios estudios muestran que el albedo en nieve está disminuyendo, esto implica un oscurecimiento de las superficies niveas ocasionado por cambios físicos y a la deposición de partículas absorbentes de la luz (LAP, por su sigla en inglés), por ende, una menor cantidad de agua disponible debido a que se está derritiendo más rápido las capas de nieve. Por esta razón, hemos desarrollado una metodología que combina un análisis espacio temporal de albedo en nieve con imágenes MODIS durante 17 años en la primavera austral, con la simulación de la dispersión de LAP usando el modelo WRF-Chem. Los resultados parciales muestran que LAP, como el Black Carbon o Negro de Humo están llegando a zonas cubierta con nieve y están relacionadas con variaciones diarias de albedo de hasta 33% observadas en las imágenes satélites MODIS para algunas cuencas, teniendo así un relevante impacto en los recursos hídricos disponibles en los Andes Centrales.*

**Palabras clave:** albedo en nieve, MODIS, WRF-Chem, LAP

**HUELLA DE CARBONO: CAPTACIÓN DE AGUA VERSUS ALUMBRADO PÚBLICO**

**Cifuentes, Olga I.<sup>1</sup>; Escudero, Daniela K.<sup>1</sup>; Medus, María S.<sup>1</sup>;  
De Paola, Agustina<sup>1</sup> y Cardín, Agustina<sup>1</sup>**

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)

Facultad Regional Bahía Blanca

Universidad Tecnológica Nacional

11 de Abril 461 – Bahía Blanca

e-mail: ocifuentes@speedy.com.ar; daniela\_escudero@yahoo.es

**Resumen.** *La Huella de Carbono (HC) es un indicador del impacto que provocan las actividades del ser humano en el medioambiente. Se determina en unidades de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), según la cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI) producida. Conocido su valor, se pueden planificar medidas para su disminución. Monte Hermoso, ubicado sobre el litoral marítimo del Sudoeste bonaerense (República Argentina), presenta un aumento en la demanda de agua durante el período estival, producido por el número de habitantes que, en esa época del año, suele ser 10 veces superior a la población estable. En dicha temporada, los 53 pozos de captación de agua subterránea funcionan simultáneamente las 24 horas del día, provocando mayor generación de GEI debido al aumento en la utilización de energía eléctrica para el bombeo. Por otro lado, el alumbrado público está constituido por unas 2446 lámparas distribuidas en toda la localidad, con mayor concentración en la zona centro y costanera. Las mismas, varían las horas de funcionamiento de acuerdo a los distintos períodos del año. A partir de la facturación del servicio de energía correspondiente al año 2017, se evalúan los consumos eléctricos de las bombas de extracción de agua, así como de las luminarias de alumbrado público, con el objetivo de estimar la HC (por período y anual) de dichas actividades, presentando una metodología para la recolección y análisis de información, de aplicación en otros servicios similares, comparando la HC de ambos. Surge como una de las conclusiones, que la HC anual generada durante el proceso de captación de agua subterránea es de unas 562 tCO<sub>2</sub>/año versus 1.367 tCO<sub>2</sub>/año que genera el alumbrado público. Esto significa que la HC generada por las luminarias es 2,4 veces la generada por las bombas de captación de agua. Siendo la sumatoria de las HC de ambas actividades de unas 1.929 tCO<sub>2</sub>/año.*

**Palabras clave:** Huella de Carbono, Captación de Agua Subterránea, Alumbrado Público.

**HUELLA DE CARBONO DE BICICLETA ELÉCTRICA Y SU COMPARACIÓN CON SISTEMAS DE TRANSPORTE EN ARGENTINA**

**Blatter, Franco.<sup>1</sup>; Routier, María A. y Schmelzle, Manuel.<sup>2</sup>**

1: UNRaf – Tec. Universidad Nacional de Rafaela  
Bv. Roca 989  
e-mail: francoblatter@unraf.edu.ar

2: UNRaf – Tec. Universidad Nacional de Rafaela  
Bv. Roca 989  
e-mail: aneleyroutier@unraf.edu.ar, manuelschmelzle@unraf.edu.ar

**Resumen.** *Se presenta un análisis de la Huella de Carbono de la movilidad Urbana, con especial foco en bicicletas eléctricas como medio de transporte innovador y sustentable. Este trabajo se desarrolló en el marco de un convenio de vinculación y transferencia entre la Universidad Nacional de Rafaela y el Instituto para el Desarrollo Sustentable de Rafaela a los fines de generar una política de movilidad eléctrica. Desde la perspectiva del desarrollo sustentable, uno de los puntos más discutidos de la movilidad urbana, es el impacto ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero (G.E.I.). La Huella de Carbono resulta una herramienta de análisis de impacto ambiental indicada, dado que cuantifica la emisión de G.E.I. en todas las etapas del ciclo de vida de un producto, desde la fabricación y obtención de materiales hasta la comercialización, uso, mantenimiento y disposición final. Existen importantes estudios realizados sobre la huella de carbono de bicicletas eléctricas y de medios de transporte en general, el presente trabajo recopila antecedentes en la materia, valida dichos antecedentes y transforma o modifica aquellos parámetros que requieran una adaptación local y/o nacional. Las emisiones de la bicicleta eléctrica dependen de su tipo de recarga, pero en promedio por kilómetro y por pasajero presentan una emisión de CO<sub>2</sub> doce veces menor que la de un automóvil naftero, trece veces menor que la de un automóvil diésel, siete veces menor que la de un automóvil impulsado a GNC, cinco veces menor que la una motocicleta y tres veces menor que la de transportarse en colectivo. La Huella de Carbono de una bicicleta tradicional representa el cincuenta por ciento de la Huella de Carbono de la bicicleta eléctrica. Se presentan recomendaciones respecto a la formulación de una política de movilidad.*

**Palabras clave:** Huella de Carbono, Movilidad Eléctrica, Bicicleta Eléctrica, Impacto Ambiental

**DETECCIÓN DE REGIONES DE PROCEDENCIA DE DIÓXIDO DE AZUFRE FRENTE A  
EVENTOS, EN GRAN LA PLATA**

**Mellado, Daniela<sup>1, 2</sup>; Bali, Juan L.<sup>2</sup>; Colman Lerner, Jorge E.<sup>3</sup>; Reyna Almandos, Jorge<sup>4, 5</sup>;  
Sacchetto, Victor<sup>4</sup>; Jacovkis, Pablo M.<sup>6</sup>; Porta, Atilio A.<sup>1</sup>; Sanchez, Erica Y.<sup>1</sup>**

1: *Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM). CONICET - UNLP*  
Calle 115 esq. 47.

e-mail: melladodaniela11@gmail.com

2: *Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF-CONICET)*  
San Juan Bautista de La Salle 4397 (B1603ALO).

e-mail: jwali@citedef.gob.ar, web: <http://citedef.gob.ar/>

3: *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA). CONICET – UNLP – CICPBA.*  
Calle 47 N° 257.

e-mail: jecolman@quimica.unlp.edu.ar, web: <http://cindeca.quimica.unlp.edu.ar/>

4: *Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata.*

Av. del Petróleo Argentino 417.

e-mail: vss@frlp.utn.edu.ar

5: *Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP). CONICET-UNLP - CIC.*

Camino Centenario y 506.

e-mail: jreyna@ciop.unlp.edu.ar

6: *Universidad Nacional de Tres de Febrero, Argentina. Sede Caseros IV.*

Av. San Martín 2508 (B1678GQO).

pjacovkis@untref.edu.ar

**Resumen.** *La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece que la contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud. La población bonaerense (ARG) constituye una de aquellas que viven en lugares donde no se respetan las directrices de la OMS sobre la calidad del aire, y las escasas políticas de monitoreo impiden abordar esta problemática con seriedad. Un paso inicial implica reconocer la calidad del aire que respiramos y detectar los factores que contribuyen a la mala calidad del mismo (meteorología local y fuentes de emisión). Este trabajo propone una metodología capaz de detectar eventos donde la calidad del aire es insalubre según niveles guía propuestos por organismos competentes, y determinar así las zonas potenciales de procedencia mediante la aplicación del modelo de receptor híbrido NTA (Nonparametric Trajectory Analysis). Para su implementación, se analizó una base de datos meteorológicos y de concentraciones atmosféricas de dióxido de azufre, registrados en la UTN-FRLP, para el período 1999-2003. Los resultados muestran los eventos considerados insalubres acorde al Índice de calidad de aire (ICA) de la U.S.EPA, asociados a las potenciales zonas geográficas de procedencia, siendo el polo petroquímico la fuente areal principal de emisión. La fortaleza de la metodología radica en visualizar en tiempo real, la región potencial de emisión frente a la detección de una mala calidad del aire en un sitio de monitoreo. Asimismo, su capacidad de relacionar emisión y condiciones meteorológicas locales, para señalar a aquellas fuentes potenciales de aporte que no necesariamente deben ser las que más emisiones presentan en la región estudio.*

**Palabras clave:** Eventos, Modelos de Receptor, Calidad del Aire, Dióxido de Azufre.

**ESTUDIO DE INSERCIÓN DE VEHÍCULOS ELÉCTRICOS EN UNA RED DE DISTRIBUCIÓN SEGÚN DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE CARGADORES Y HÁBITOS DE CONSUMO DEL USUARIO**

**Manassero, Ulises<sup>1</sup>; Marelli, Pablo<sup>1</sup>, Acosta, Javier<sup>1</sup>, López, Diego<sup>1</sup>, Perdomo, Mariano<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Eléctrica y Sistemas Energéticos (CIESE),  
Facultad Regional Santa Fe  
Universidad Tecnológica Nacional  
Lavaise 610, CP 3000  
ulisesmanassero@hotmail.com, pamarelli@frsf.utn.edu.ar,  
jaacosta@frsf.utn.edu.ar, dclopez@frsf.utn.edu.ar, perdomomariano@hotmail.com

**Resumen.** *A los efectos reducir la contaminación en el sistema de transporte, los vehículos eléctricos surgen como el medio de locomoción que reemplazará progresivamente a los tradicionales motores de combustión interna. Este trabajo presenta un análisis del nivel de inserción de vehículos eléctricos en una red de 13,2 kV, a partir de la evaluación de diferentes tecnologías de cargadores y distintos hábitos de consumo del usuario. La metodología consistió en modelar una red urbana estándar. A partir de bases de datos del INDEC y la Asociación de Fabricantes de Automotores, fueron estimados el número de automóviles por usuario eléctrico. Según los hábitos cotidianos de los usuarios se establecieron diferentes patrones de carga de los vehículos eléctricos. Se analizaron sistemas de carga lenta y sistemas de carga semi-rápida. Se realizaron sucesivos flujos de carga diarios, incrementando el número de vehículos eléctricos, y con ello la demanda de la red. Los resultados obtenidos evidencian que la red urbana admite un reemplazo del 100% de los autos de combustión interna de los usuarios de la red sin comprometer las condiciones de operación de las líneas eléctricas estudiadas, esto se cumple para tanto para el sistema de carga lenta como para el sistema de carga semi-rápida. La inserción de vehículos eléctricos no provoca una variabilidad significativa en los perfiles de tensión de los nodos de la red. En cambio, se puede afirmar que impacta apreciablemente sobre la cargabilidad de las líneas, con incrementos notables de entre un 2% a un 18%. Si se aplican políticas energéticas y concientización eficientes sobre la conexión de los vehículos eléctricos a la red se puede mejorar el factor de carga en todos los casos generando una mejor utilización del sistema de distribución.*

**Palabras clave:** Cargador, Inserción, Red de Distribución, Vehículo eléctrico

**TRANSPORTE PRIVADO DE PASAJEROS COMO SERVICIO PÚBLICO, APORTES PARA LA GESTIÓN AMBIENTAL URBANA, EL CASO DE TANDIL, ARGENTINA**

**Achaga, Lucía V.<sup>1</sup>; Sosa, Beatriz S.<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias Humanas –UNCPBA.Campus Universitario.  
luciaachaga@gmail.com

2: Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales –  
Facultad de Ciencias Humanas – UNCPBA. Campus Universitario.  
beatrizsosa33@gmail.com

**Resumen.** *A fin de minimizar el riesgo que la contaminación atmosférica representa para la salud y el cambio climático, los países latinoamericanos están tratando de establecer estructuras institucionales y técnicas que mejoren las acciones de control y prevención en el cuidado de este recurso. El sector transporte tiene un papel protagonista en las emisiones contaminantes, al igual que resulta clave para atender las necesidades sociales crecientes. Los enfoques de planificación para el aprovechamiento del suelo que promueven el uso del transporte público y desalientan el uso de vehículos privados son medidas de largo plazo atractivas y efectivas en función de los costos. Normalmente, las medidas más aceptadas socialmente incluyen incentivos para desarrollar y usar el servicio de transporte público (ómnibus, el metro y las bicicletas), pero la dinámica del transporte privado no siempre es abordado con suficiente detalle. Ciudades intermedias a chicas tienen sistemas de transporte público (colectivos) poco eficientes, al mismo tiempo que propician, como consecuencia, un importante uso de taxis y remises para el traslado de pasajeros. Debido a ello, este trabajo hace un diagnóstico de la situación actual del transporte privado de pasajeros taxi-remís como servicio público. Se utiliza una metodología cuali-cuantitativa y el indicador de cantidad de taxis recomendados a nivel mundial; se trabaja con entrevistas a informantes calificados, y con el Modelo IVE para el cálculo del inventario de contaminantes de la flota. A través de los resultados del trabajo, se llegó a la conclusión que existe una sobreoferta del servicio para el año 2016 en Tandil. Existen 15 remiserías en funcionamiento que sumado a los taxis dan cuenta de un total de 607 vehículos prestando servicio. Finalmente, se espera que la disponibilidad de información sobre esta categoría vehicular sea tenida en cuenta en las estrategias que fomentan el transporte público de pasajeros*

**Palabras clave:** transporte público (colectivo), servicio de transporte público (taxi-remís), contaminación atmosférica.



**EMISIONES ATMOSFERICAS GENERADAS POR LA ACTIVIDAD AEROPORTUARIA. CASO DE ESTUDIO: AEROPUERTO INTERNACIONAL CÓRDOBA**

**Josefina Urquiza<sup>1</sup>, Anahí Bianco<sup>1</sup>, Lucia Movsesian<sup>1,2</sup> y Sebastián Díez<sup>3,4</sup>**

1: Universidad Blas Pascal  
Av. Donato Álvarez 380, Córdoba  
urquiza.josefina@hotmail.com  
ani\_bianco@hotmail.com

2: Administración Nacional de Aviación Civil (ANAC)  
Av. la voz del interior 8500, Córdoba  
luciamov@gmail.com

3: Facultad Regional Córdoba. Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

4: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

**Resumen.** *Las emisiones antropogénicas de contaminantes atmosféricos representan una amenaza para la salud pública tanto debido al riesgo directo por la exposición a la contaminación del aire como a la acción indirecta debido a la disrupción del clima. Entre las causas principales del deterioro de la calidad del aire y de la alteración climática se encuentran el transporte, la industria, la agricultura, todas actividades que a su vez se ven influenciadas por el crecimiento de la población. Por un lado, los principales responsables del deterioro de la calidad del aire son el material particulado (PM), el ozono troposférico (O<sub>3</sub>), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el monóxido de carbono (CO). Por otro lado, los gases de mayor incidencia sobre la disrupción climática son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y el metano (CH<sub>4</sub>), todos ellos denominados Gases de Efecto Invernadero (GEI's). Las emisiones debidas a los combustibles fósiles usados para el suministro de energía y el transporte, tanto terrestre como aéreo, son de los de mayor incidencia sobre la contaminación del aire y del cambio climático. Los aeropuertos, y la actividad aeroportuaria en general, tienen un gran impacto a nivel local, regional y global, no sólo debido al tráfico aéreo sino también debido al transporte terrestre (i) de los pasajeros y (ii) de las mercancías para el abastecimiento del aeropuerto. En este trabajo se presenta un inventario de los gases de efecto invernadero y otros contaminantes atmosféricos, empleando como caso de estudio al Aeropuerto Internacional de Córdoba. Los resultados del inventario indican que las emisiones de fuentes móviles (movimiento de personas, carga por aire y movimiento de aeronaves) asociadas al Aeropuerto Córdoba fueron de 70713.65 toneladas de CO<sub>2</sub>e equivalente para el año 2016, mientras que las emisiones de material particulado fueron de 12.8 toneladas.*

**Palabras clave:** cambio climático, calidad del aire, actividad aeroportuaria.

**EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO Y CONTAMINANTES DEL AIRE  
GENERADAS POR EL PARQUE VEHICULAR DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA**

**Sebastián Diez<sup>1,2</sup>, Josefina Urquiza<sup>3</sup>, Anahí Bianco<sup>3</sup> y Martina Villanova<sup>4</sup>**

1: Instituto Gulich

Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

2: Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

3: Universidad Blas Pascal

Av. Donato Álvarez 380, Córdoba  
urquiza.josefina@hotmail.com  
ani\_bianco@hotmail.com

4: Facultad de Ciencias de la Salud

Universidad Nacional de Entre Ríos  
Lorenzo Sartorio 2160, Concepción del Uruguay, Entre Ríos  
villanovam@fcs.uner.edu.ar

**Resumen.** *En los últimos años las emisiones gaseosas se han incrementado en gran medida principalmente por el crecimiento de la población urbana y el acceso a vehículos de menor costo. Numerosos autores afirman que las fuentes vehiculares son en gran medida responsables de la declinación de la calidad del aire y del aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en las zonas urbanas. El objetivo de este trabajo fue estimar las emisiones de contaminantes atmosféricos (aquellos que tienen la capacidad de afectar negativamente la salud de la población expuesta) y los gases de efecto invernadero (aquellos que tienen la capacidad de producir alteraciones en el equilibrio térmico planetario) considerando la flota vehicular la ciudad de Córdoba. La estimación se llevó a cabo mediante el modelo IVE, donde previamente se caracterizó la flota vehicular considerando diversos aspectos tales como: (i) la distribución de la tecnológica vehicular, (ii) los flujos vehiculares, (iii) cantidad de vehículos por categoría; para posteriormente (iv) estimar las emisiones de Córdoba. Los resultados hallados indican que la flota de autos particulares domina las emisiones para los contaminantes considerados, excepto para el material particulado, donde los camiones y los buses son los contribuyentes mayoritarios. En el caso de los GEI's, los vehículos particulares dominan las emisiones de CO<sub>2</sub>, pero no así para el caso del N<sub>2</sub>O y el CH<sub>4</sub>, donde los buses y la flota de taxis y remises son respectivamente los mayores emisores.*

**Palabras clave:** Fuentes vehiculares, Gases de efecto invernadero, Modelado emisiones.

**EVALUACIÓN DEL IMPACTO ACÚSTICO GENERADO POR LA AMPLIACIÓN A GRAN ESCALA DE UNA PLANTA INDUSTRIAL EN LA CIUDAD DE BAHÍA BLANCA**

**Sequeira, Martin<sup>1</sup>; Cortinez, Victor<sup>1,2,3</sup>; Azzurro, Adrian<sup>1</sup> y Dominguez, Patricia<sup>2</sup>**

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada  
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Bahía Blanca  
11 de Abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca, Bs. As., Argentina  
e-mails: martins@frbb.utn.edu.ar; vcortine@hotmail.com; azzurro@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Argentina.  
email: pdoming@uns.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

**Resumen.** *En este artículo se presenta un estudio de impacto acústico generado por la ampliación a gran escala de una planta petroquímica en la localidad de Ingeniero White de la ciudad de Bahía Blanca. Dicho estudio tiene como objetivo la predicción del campo acústico generado por los equipos de la nueva configuración de la planta, así como la evaluación de la posible molestia sobre la zona comunitaria lindante. Inicialmente, los niveles de emisión de las fuentes existentes son estimados a partir de una metodología inversa de identificación que contempla mediciones "in situ" de niveles de presión sonora y la utilización de un modelo matemático de propagación correctamente calibrado. A partir de esto, se predicen los niveles sonoros existentes en puntos receptores ubicados en la zona urbana circundante. Estos niveles se corresponden con la situación acústica de base. Luego, se incorporan al modelo acústico las fuentes de la nueva configuración de la planta y se estima el impacto en la zona urbana. Los resultados obtenidos muestran que la configuración actual de la planta, en condiciones normales de operación, no produce un impacto negativo en la zona urbana desde un punto de vista indicativo de la normativa vigente. Sin embargo, los niveles sonoros generados por la ampliación podrían ser significativos dependiendo de la ubicación exacta de los nuevos equipos y de sus niveles de potencia sonora.*

**Palabras clave:** Impacto acústico, Ruido industrial, Modelo computacional

**ANÁLISIS DE LA DINÁMICA TEMPORAL DE LA CONTAMINACIÓN ACÚSTICA EN UN PUNTO FIJO DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA**

**Perez Villalobo, Jorge A.<sup>1</sup>; Bodoira, Raúl A.<sup>1</sup> y Contrera, Horacio H.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Acústica, CINTRA, Unidad Asociada del CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.  
Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina.  
jorgeperezvillalobo@gmail.com

**Resumen.** *Elevados niveles de ruido presentes en una zona determinan un alto grado de contaminación acústica en dicho sector, por lo que, en estos casos, es importante analizar y caracterizar la evolución en el tiempo de los niveles sonoros en un punto dado. Con esta finalidad, se realizaron mediciones continuas a lo largo de varias semanas en un punto fijo ubicado en una vivienda unifamiliar del microcentro de la ciudad de Córdoba (Argentina). Se determinó el parámetro sugerido por la normativa de ruido internacional, es decir, el nivel sonoro continuo equivalente para distintos intervalos de tiempo. El relevamiento contempló tanto días laborables como no laborables. Los resultados muestran que durante el horario diurno los niveles sonoros son elevados en la semana completa, y que en horario nocturno si bien los niveles son inferiores con respecto a los diurnos, exceden los niveles máximos recomendados por las guías internacionales. También es importante destacar que de los resultados se infiere que la noche acústica es corta en los días laborables y casi inexistente los fines de semana.*

**Palabras clave:** contaminación sonora, parámetros de ruido, dinámica temporal del ruido, Córdoba.

REDUCCION DE LA CONTAMINACION POR MERCURIO CON LA APARICION DE LA  
TECNOLOGIA LED

Luján, Juan C.

CEDIA – Laboratorio de Química General, Facultad Regional Tucumán UTN  
Rivadavia 1050 (4000) Tucumán, jcquimica53@gmail.com

**Resumen.** *Todavía existen en numerosas instituciones públicas una gran cantidad de lámparas con vapor de mercurio, para las cuales al momento de su agotamiento no se dispone de una metodología segura de retiro y disposición final. Se construyó un prototipo experimental para triturar tubos fluorescentes y lámparas de bajo consumo agotadas, con el objeto de reducir su volumen y evitar la dispersión de la contaminación ambiental causada por las roturas y emanaciones de mercurio durante su transporte y disposición final como residuo sólido urbano (RSU), o si fuera posible como residuo peligroso. El advenimiento de la tecnología led redujo notablemente el riesgo ambiental de algunos residuos electrónicos, cambiando la toxicidad del mercurio por muy bajas concentraciones de arsénico. El triturador procesa lámparas agotadas y tubos de descarga reduciéndolos a partículas finas de polvo y vidrio conteniendo mercurio, la fase vapor se captura en un filtro de celulosa carbon activado y sulfuro de sodio coloidal, luego el material sólido cae en una doble bolsa para ser entregada a la empresa recolectora como residuo peligroso. El prototipo cuenta con tomas para el muestreo del aire antes y después del filtro, que permiten monitorear la eficiencia en la remoción de mercurio. Además se analizó el aporte de arsénico causado por los diodos led de las modernas luminarias, como así también cobalto, plomo y estaño de soldaduras en otros dispositivos electrónicos. Por ahora la posibilidad de recuperar estos elementos químicos no resulta económicamente viable. Actualmente se está trabajando con autoridades gubernamentales para estudiar la posibilidad de legislar sobre el triturado y retiro de lámparas agotadas en organismos públicos y privados que sean grandes descartadores de estos elementos.*

Palabras clave: Mercurio, Arsénico, Lámparas, Triturado, Residuos Electrónicos.

**FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA PARA LA INACTIVACIÓN DE BIOAEROSOL EN  
AMBIENTES INTERIORES**

**Flores, M.<sup>1</sup>; Rossenberg, N.<sup>2</sup>; Brandi, R.<sup>1,2</sup>; Labas, M.<sup>1,2</sup>**

1: Grupo de Fotorreactores  
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)  
UNL-CONICET  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe  
e-mail: mflores@intec.unl.edu.ar

2: Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas  
Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria, Paraje el Pozo, 3000 Santa Fe  
e-mail: mlabas@santafeconicet.gob.ar  
e-mail: rbrandi@santafeconicet.gob.ar

**Resumen.** *La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud y es un problema creciente, especialmente en países en desarrollo. La Organización Mundial de la Salud estimó que una de cada nueve muertes en todo el mundo es el resultado de condiciones relacionadas con la contaminación atmosférica. Últimamente, ha crecido el interés en aspectos que hacen a la contaminación del aire interior, principalmente los que involucran contaminantes de origen microbiológico, conocidos como "bioaerosoles" debido al riesgo que implican para la salud al encontrarse presentes en la mayoría de los entornos cerrados. Este problema ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, que reemplacen o complementen a los procesos tradicionales de tratamiento. Un proceso atractivo de inactivación de bioaerosoles, es la fotocatalisis heterogénea. Estos procesos se basan en la irradiación con luz UV de suspensiones de óxidos semiconductores como el dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, en presencia de las especies contaminantes a degradar. El objetivo principal de este trabajo es el estudio y desarrollo de procesos de inactivación de microorganismos aerotransportados patógenos utilizando filtros de aire absolutos con un fotocatalizador soportado en combinación con radiación UV. Para tal fin se utiliza un fotorreactor de configuración simple de laboratorio. Se aplicaron distintas variantes para determinar el número adecuado de depósitos sobre el soporte filtrante, la duración del ensayo, la dispersión del microorganismo utilizado y el método de recuento de los mismos. Se obtuvieron altas tasas de inactivación (99,9%) en bajos tiempos de contacto (25 minutos). Los resultados demuestran que la fotocatalisis es un proceso viable para la desinfección del aire interior. La utilización de esa técnica permitirá realizar ensayos en los que se puedan determinar los parámetros cinéticos de la desinfección, los que pueden ser utilizados para el desarrollo de dispositivos que posibiliten la descontaminación del aire de espacios interiores.*

**Palabras clave:** Fotocatálisis, Inactivación, Bioaerosoles, Radiación UV

**ESTADO DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA: ACTUALIZACIÓN A CASI DOS DÉCADAS DE SU ÚLTIMA EVALUACIÓN.**

**Pepino Minetti, Roberto C.<sup>1</sup>; López, Eduardo<sup>1</sup>; Fonseca, José María<sup>1</sup>, Balcaza Pizzi, Natalí<sup>1</sup>, Allende García, M. Carla<sup>1</sup> y Poncio, Carlos<sup>2</sup>.**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA, Córdoba  
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Observatorio Ambiental  
Municipalidad de Córdoba  
Laprida 854, Bº Observatorio, 5000, Córdoba  
e-mail: carlosponcio1965@gmail.com

**Resumen.** *Las condiciones de la calidad de aire ambiental impactan sobre la salud de la población y el medioambiente. El Estado (municipal y provincial), como autoridad de protección ambiental, ha fijado estándares de calidad de aire basados en niveles guía internacionales debido, entre otras cosas, a la falta de mediciones locales y periódicas. Mediciones continuas posibilitarían el cálculo de índices de calidad del aire (ICA) que permitirían inicialmente identificar de manera cualitativa el estado del recurso y los riesgos asociados para la salud de los habitantes. En el marco del convenio celebrado entre la Municipalidad de Córdoba y la UTN-Facultad Regional Córdoba, el centro CIQA ha montado e instalado una estación de calidad de aire en la zona céntrica de la ciudad que comenzó a funcionar en septiembre de 2018. Dicha estación analiza los siguientes contaminantes criterio: PM10, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y ozono; empleando equipos de referencia aprobados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Gracias a esta iniciativa, Córdoba vuelve a contar con este tipo de mediciones que habían sido desarrolladas en el período 1995-2000. El análisis estadístico de las mediciones correspondientes al primer semestre de monitoreo reveló que el ICA fue “bueno” para el 96% de los datos horarios y que el PM10 fue el principal contaminante en presentar valores elevados de ICA. Además, se encontró una correlación importante ( $R^2 \approx 0,8$ ) entre CO y NOx, lo que permitiría decir que el mayor aporte de estos compuestos se debe a emisiones de fuentes móviles confirmado por el hecho de que los mayores niveles registrados son durante horas pico de tráfico vehicular. Por último, se destaca que los valores promedio de concentración de cada uno de los contaminantes evaluados han resultado significativamente menores a los obtenidos en el pasado; sin embargo, la variación horaria media permanece intacta.*

**Palabras clave:** Monitoreo de calidad de aire, Contaminantes criterio, Estación de calidad del aire, ICA.

**ACCIONES DE SANEAMIENTO AMBIENTAL EN LA PROMOCIÓN DE LA SALUD RESPIRATORIA: EXPERIENCIA EN EL JARDIN MUNICIPAL DE ALTO VERDE**

**Stringhini, Gabriela A.<sup>1</sup>; Sagardoy, María E.<sup>1</sup>; Petroli, Lorena<sup>2</sup>; Cáneva, Ana<sup>3</sup>; Aró, Carolina<sup>1</sup> y Cabagna Zenklusen, Mariana<sup>1</sup>**

1: Proyecto de Extensión de Interés Social (PEIS) 2018  
Escuela Superior de Sanidad "Dr Ramón Carrillo"  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria  
e-mail: stringhi@fbc.unl.edu.ar

2: Becaria-Estudiente del Proyecto PEIS 2018  
Facultad de Ciencias Médicas. Universidad Nacional del Litoral  
Ciudad Universitaria  
e-mail: lore\_p\_5@hotmail.com

3: Subsecretaría de Gestión Educativa  
Gobierno de la ciudad de Santa Fe  
25 de Mayo 2708 – 2º Piso  
e-mail: gestión.educativa@santafeciudad.gov.ar

**Resumen.** *El asma infantil es una enfermedad crónica con alta prevalencia. Su desarrollo está íntimamente relacionado con la educación y se puede disminuir la posibilidad de una crisis aguda con acciones domiciliarias sencillas. A esto se le suma la falta de programas de salud específicos para la prevención de enfermedades respiratorias en niños, lo que motivó la propuesta del proyecto de extensión de interés social "Asma infantil: Acciones de promoción de la salud destinadas a conocer, prevenir y colaborar en el diagnóstico de la enfermedad". Para contextualizar las tareas de promoción de la salud respiratoria, representadas por talleres con docentes y padres de niños que concurren al Jardín Municipal de Alto Verde (Santa Fe, Argentina), se recorrió el jardín para relevar las condiciones edilicias y ambientales interiores y el área de emplazamiento, describiendo las características urbano-ambientales. En el interior, se observaron buenas condiciones de iluminación y ventilación naturales y en el área de emplazamiento, se identificó la presencia de material particulado en suspensión proveniente de las calles de tierra circundantes y humo de quema de residuos y un ambiente húmedo favorecido por la cercanía de espejos de agua. En los talleres se brindó información acerca de los síntomas del asma infantil, se reconocieron los factores ambientales que pueden desencadenar las crisis asmáticas y se ejemplificó como sanear ambientes. Finalmente, se discutieron saberes populares, centrando la atención en la ventilación, el tabaquismo y el uso de aerosoles para modificar hábitos y mejorar la calidad del aire. Estas acciones pretenden ser el punto de inicio de cambios sociales pequeños que contribuyan a mejorar la calidad de vida de nuestros niños, a la disminución de los costos económicos del sistema de salud y costos productivos, al promocionar una vida saludable de los futuros adultos.*

**Palabras clave:** Asma Infantil, Saneamiento, Calidad del aire, Salud respiratoria, Alto Verde



**ESTUDIO DEL SISTEMA PLATA/TITANIA COMO POSIBLE CATALIZADOR DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO**

**Schvval, Ana B.<sup>1</sup>; Morgade, Cecilia I. N.<sup>2</sup> y Cabeza Gabriela F.<sup>1</sup>**

1: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET,  
Departamento de Física - UNS  
Av Alem 1253  
aschvval@ifisur-conicet.gob.ar, gcabeza@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, Departamento de Física - UNS  
Av Alem 1253  
Universidad Tecnológica Nacional, FRBB  
11 de abril 461, Bahía Blanca  
cmorgade@uns.edu.ar

**Resumen.** Debido a los efectos nocivos ya conocidos de los óxidos de nitrógeno, el control y la eliminación de las emisiones de NO<sub>x</sub> se han convertido en un tema crítico que atrae una mayor atención en las últimas décadas. Las moléculas de NO<sub>x</sub> que forman parte del aire contaminado pueden ser descompuestas en su interacción con titania. Los estudios computacionales de sistemas involucrados en reacciones químicas, brindan una herramienta complementaria a la investigación experimental. En este trabajo utilizamos un método de cálculo ab initio encuadrado en la teoría de la funcional densidad para estudiar las superficies estequiométricas de anatasa TiO<sub>2</sub>(101) y rutilo TiO<sub>2</sub>(110) dopadas con un átomo de plata (Ag) o bien, utilizando un cluster de plata de configuración geométrica tetraédrica (Ag<sub>4</sub>T) y su influencia en la adsorción y disociación de NO y NO<sub>2</sub>. Se evaluaron propiedades estructurales, electrónicas y efectos de transferencia de carga para la adsorción de los óxidos de nitrógeno en los sistemas Ag/TiO<sub>2</sub> y Ag<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos indican que el dopado con plata en ambas fases estudiadas, mejora la capacidad catalítica cuando se la coloca superficialmente. Además, se observa que el NO y el NO<sub>2</sub> se adsorben efectivamente en la titania con el átomo de N orientado hacia la superficie en cercanías al átomo de Ag. Ambas superficies dopadas eliminarían de esta manera los NO<sub>x</sub> del aire. Con respecto a los casos estudiados de nanoclusters de Ag<sub>4</sub>, los resultados indican que el nanocluster con geometría tetraédrica depositado sobre la superficie de anatasa es el más estable para la adsorción de NO y aún más favorable para la de NO<sub>2</sub>. Mientras que en el caso del cluster de plata depositado sobre la superficie de rutilo sólo se ve favorecida la adsorción del dióxido de nitrógeno.

**Palabras clave:** Adsorción, Titania, Plata, NO<sub>x</sub>, DFT

**EVALUACIÓN DE RIESGO AMBIENTAL POR EXPOSICIÓN A EMISIONES DE FUNDICIÓN SECUNDARIA DE PLOMO**

**Villanova, Martina.<sup>1</sup>; Orcellet, Emiliana E.<sup>1</sup> y Díez, Sebastián C.<sup>2</sup>**

1: Grupo de Investigación en Ambiente  
Facultad de Ciencias de la Salud - Universidad Nacional de Entre Ríos  
Lorenzo Sartorio 2160, Concepción del Uruguay (3262) Entre Ríos  
villanovam@fcs.uner.edu.ar

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

**Resumen.** *Al momento de analizar alternativas para la localización de una industria cuyo proceso genere emisiones gaseosas, es necesario evaluar y cuantificar el impacto que éstas podrían tener sobre la salud de las personas, evitando de este modo problemas ambientales y sociales vinculados a la actividad. En este contexto, el objetivo de este trabajo es proponer un lineamiento para abordar una situación como la planteada a partir de un caso de estudio, evaluando el riesgo que implicaría para la salud de la población la radicación de una industria de fundición secundaria de plomo en la ciudad de Villa Elisa, Entre Ríos, Argentina. Para ello se utilizaron factores de emisión y datos de actividad proyectados para la planta de fundición, conociendo las emisiones de plomo, se aplica el modelo de dispersión ISCST3 de la United States Environmental Protection Agency (EPA) un modelo de pluma gaussiana apto para evaluar las concentraciones de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas con un complejo industrial, aplicado en este caso a una fuente puntual, con el propósito de conocer la mayor concentración de plomo sobre la zona urbana de Villa Elisa. Una vez obtenida la concentración de plomo sobre el área urbana, se realizó una Evaluación de Riesgo Ambiental (ERA) siguiendo las fases promulgadas por la metodología de la EPA, dentro de las cuales se mencionan: planificación, identificación del peligro, evaluación dosis- respuesta, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo, utilizando información epidemiológica de diferentes fuentes. Como resultado, se obtuvo una metodología adecuada para evaluar el potencial impacto de la radicación de una industria que genere emisiones gaseosas, a partir de la aplicación de diferentes herramientas como ser el uso de factores de emisión, simulación de transporte y dispersión de emisiones gaseosas y la aplicación de la ERA.*

**Palabras clave:** Industrias- Emisiones gaseosas- Evaluación de riesgo ambiental.

**INFLUENCIA DE LA NUBOSIDAD EN LA ATENUACIÓN DE RADIACIÓN UV EN SITUACIONES DE TRANSPORTE DE MASAS DE BAJO OZONO EN LATITUDES MEDIAS**

**Lusi, Anabela<sup>1,2</sup>; Orte, Facundo<sup>2</sup>; Carmona, Facundo<sup>2,3</sup>; Wolfram, Elian<sup>1,4</sup> y Rivas, Raúl<sup>2</sup>**

1: UNIDEF-CEILAP (MINDEF-CONICET)

Juan Bautista de La Salle 4397 – (B1603ALO) Villa Martelli

e-mail: anabelalusi@gmail.com; pfacundo.orte@gmail.com; ewolfram@gmail.com

2: Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA)

Paraje Arroyo Seco, Campus Universitario – (B7000) Tandil

e-mail: facundo.carmona@rec.unicen.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científica y Técnica (CONICET)

4: Facultad Regional Buenos Aires – Universidad Tecnológica Nacional (UTN)

Medrano 951 – (C1041AAJ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**Resumen.** *Durante la primavera de los años '80, se detectaron evidencias claras del adelgazamiento de la capa de ozono sobre la Antártida. Este cambio sin precedente en la columna total de ozono incentivó una gran cantidad de investigaciones sobre la química y dinámica de la atmósfera. En el presente trabajo se estudian eventos de transporte de masas de bajo ozono hacia latitudes medias y el efecto que generan los mismos sobre la radiación solar ultravioleta (UV). Se analiza el impacto en superficie teniendo en cuenta la influencia de la nubosidad a través de la comparación del Índice Ultravioleta (IUV) calculado para diferentes condiciones. Para ello, se utilizaron mediciones de satélite (OMI, CERES), y un modelo paramétrico que se aplicó en 4 sitios de Argentina a diferentes latitudes (Río Gallegos ~51°S, Comodoro Rivadavia ~45°S, Trelew ~43°S y Buenos Aires ~34°S). Se identificaron 23 situaciones de transporte de masas de bajo ozono y se determinó un impacto potencial de las mismas sobre la radiación solar en superficie de 40%, 26%, 24% y 14% para Río Gallegos, Comodoro Rivadavia, Trelew y Buenos Aires respectivamente. Por otro lado, se determinó la importancia de la cobertura nubosa en la atenuación de los efectos sobre la radiación solar UV en superficie, disminuyendo en un 38% los valores para la mayor latitud estudiada (~51°S).*

**Palabras clave:** Ozono, IUV, OMI, CERES

**CONTROL DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO AMBIENTAL RESPIRABLE EN EQUIPOS SECADORES DE ARROZ**

**Jorge Martínez<sup>1</sup> y Sebastián Diez<sup>2,3</sup>**

1: Facultad Regional Concordia  
Universidad Tecnológica Nacional  
Salta 277, Concordia, Entre Ríos.  
jamartinez63@gmail.com

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

3: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *El crecimiento de la producción agrícola ocurrido en las últimas décadas en nuestro país trajo aparejada la necesidad de contar con plantas industriales capaces de acopiar, clasificar, acondicionar, conservar los distintos granos obtenidos de la cosecha. Por este motivo la emisión de material particulado proveniente de los establecimientos agroindustriales ha ido creciendo en todas las provincias productoras de granos de la Argentina. Debido a las características propias del cultivo del arroz, la emisión de material particulado (PM) es de mayor magnitud a la proveniente de otros cereales. Esto es provocado por el alto grado de humedad con que el arroz llega a las plantas de procesamiento y la necesidad de secarlo como paso previo a su procesamiento. Pero para la industrialización de este grano es necesario contar con infraestructura: energía eléctrica, vías de comunicación, insumos, etc. Por ello las plantas arroceras generalmente se ubican cercanas e incluso en el ejido urbano de muchas localidades. Tal es el caso de la ciudad de San Salvador, donde existen actualmente 73 secadoras de arroz instaladas, las cuales generan altos niveles de descargas en la época del secado. Es por ello que el presente trabajo evalúa los distintos métodos y tecnologías existentes para la captación de particulado proveniente de los equipos de secado, a fin de establecer criterios para toma de decisiones a la hora de tener que instalar un dispositivo para controlar la emisión de PM. Como resultado de esta evaluación, y para los casos en que las tasas de emisión de las secadoras se encuentran próximas a los límites permisibles, se sugiere adoptar al ciclón húmedo como dispositivo de control, mientras que para los casos en que dichas tasas se encuentren cercanas al 80% de los límites máximos, se sugiere adoptar el método combinado de ciclón y cortina de agua.*

**Palabras clave:** Arroceras, material particulado, control de emisiones

**TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NOX) EN PLANTA DE ENERGÍA  
TÉRMICA CON HORNOS DE PARRILLA INCLINADA MÓVIL**

**Ancarola, Emiliano<sup>1</sup> y Diez Sebastián<sup>2,3</sup>**

1: Facultad Regional Concordia  
Universidad Tecnológica Nacional  
Salta 277, Concordia, Entre Ríos.  
emilianoancarola@hotmail.com

2: Instituto Gulich  
Comisión Nacional de Actividades Espaciales-Universidad Nacional de Córdoba  
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete, (5187) Córdoba  
sdiez@ig.edu.ar

3: Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.  
sdiez@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más severos a nivel mundial. Independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico, está presente en todas las sociedades y tiene particular incidencia sobre la salud del hombre. Los óxidos de nitrógeno (NOx) no son los únicos causantes de la contaminación atmosférica, pero sí uno de los principales, ya que contribuyen a la disrupción climática, a la lluvia ácida y a la formación del conocido smog fotoquímico. La principal fuente de estos gases son la quema de combustibles fósiles y biomasa, la fabricación de ácido nítrico y ácido sulfúrico, así como en diversos procesos industriales. Las técnicas para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno en instalaciones de combustión se dividen en primarias y secundarias. Las medidas primarias, han sido desarrolladas para controlar la formación de NOx en el quemador, mientras que las secundarias emplean sistemas para el tratamiento de los humos de combustión. El presente trabajo explora las distintas metodologías para la reducción de NOx, para luego poder recomendar técnicas que sean aplicables a plantas térmicas de biomasa con hornos de parrilla inclinada móvil. Como resultado de este análisis preliminar se encontró que la técnica de reducción selectiva no catalítica (RSNC) podría ser la adecuada, teniendo en cuenta que los costos de capital y de operación están entre los más bajos en comparación con otros métodos de reducción, siendo además que la instalación del sistema es relativamente simple y requiere poco tiempo de parada de planta. Por este motivo la RSNC es, entre los sistemas analizados, la técnica de reducción recomendada para los hornos de parrilla inclinada móvil.*

**Palabras clave:** NOx, Plantas térmicas, RSNC.

**CONTAMINACIÓN DE AIRE EN PLANTA COMPRESORA DE GAS NATURAL**

**Murillo, Mario D.<sup>1</sup>; Moya, Norma S.<sup>2</sup>; Vázquez, Emmanuel<sup>2</sup>; De La Rosa, Federico<sup>2</sup>;  
Ronveaux, Marta T<sup>2</sup>; Rojas, Telmo L.<sup>2</sup>; Serrano, Carlos R.<sup>2</sup>; Sosa, Brahian<sup>2</sup> y Vaca, Leandro  
N.<sup>2</sup>**

1: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán - Tucumán  
mariodanielmurillo@hotmail.com

2: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA- Cátedra de Control y de Comunicaciones  
Dpto. Electrónica – Laboratorio de Suelos y Materiales Viales Dpto. Civil  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán – Tucumán  
susana\_moya2004@yahoo.com.ar, ingeniero\_vazquez@yahoo.com.ar, frdelarosa@hotmail.com

**Resumen.** *El presente trabajo se ha orientado a la evaluación de los efectos contaminantes de las emisiones proveniente de fuente estacionaria de contaminación de estación compresora de gas localizada en el Departamento Graneros de la provincia de Tucumán. Las emisiones se corresponden a los contaminantes primarios: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y monóxido de carbono (CO) ya que representan un riesgo medioambiental para la salud pública. Fueron estudiadas por medio de puntos de muestreo, determinación de velocidades y caudales en conductos. Los parámetros a considerar para la medición de contaminantes gaseosos son velocidad y salida de gases, temperatura de salida de gases y condiciones meteorológicas. La determinación de los parámetros analíticos se realizó con ajuste a normas internacionales. Se analiza la importancia de los contaminantes y se evalúa su proyección futura, dando un ordenamiento de prioridades de los mismos por su valor inmediato y la necesidad de ampliación en la investigación de determinados contaminantes, como aportes para futuros trabajos. También se focaliza en el contaminante de mayor significación. Comparados los valores determinados para 1 hora y 1 año, en los años 2013 y 2015 se superaron los valores máximos horario y anual de óxidos de nitrógeno y durante el trienio 2016 - 2018 los valores de las emisiones de los contaminantes respetaron los valores máximos vigentes a nivel provincial.*

**Palabras clave:** Contaminantes, Primarios, Actividad, Industrial, Gas

## **Cuarta Parte**

# **Resúmenes del V Congreso PRODECA**

**ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS**

**Vallejos, Daniela<sup>1</sup>; Schlotthauer, Jonatan<sup>2</sup>; Sigrist, Mirna<sup>2</sup>**

1: Cátedra Química Analítica Instrumental  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2829  
e-mail: vallejos.dani.s@gmail.com

2: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos PRINARC  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2654  
e-mail: jonatanschlo@gmail.com  
e-mail: msigrist@fiq.unl.edu.ar

**Resumen.** *Las especies inorgánicas de arsénico en muestras de agua subterránea se separaron mediante cromatografía líquida (HPLC) con una columna de intercambio aniónico fuerte (Hamilton PRP-X100) y se detectaron utilizando un sistema de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HGAFS) (Rayleigh AF-640A). Una solución tampón de  $K_2HPO_4 / KH_2PO_4$  30 mM a pH 6 se usó como fase móvil. Un caudal de muestra de  $1,2 \text{ ml min}^{-1}$  permitió la separación de arsenito [As (III)] y arsenato [As (V)] en un tiempo de cromatográfico de 11 minutos. Se utilizó un diseño compuesto central para optimizar los parámetros del sistema HGAFS. Se seleccionaron las concentraciones y velocidades de flujo óptimas de la solución de HCl [12,5% (v/v),  $2,3 \text{ ml min}^{-1}$ ] y la solución de borohidruro de sodio [ $NaBH_4$ , 1,4% (m/v),  $5,1 \text{ ml min}^{-1}$ ] para lograr la máxima sensibilidad para ambas especies. Se usó ácido monometilarsónico [MMA (V)] como un estándar interno. Se agregó MMA (V) a las soluciones estándar y muestras a un nivel de concentración de  $75 \mu\text{g L}^{-1}$ . El uso de estándar interno permitió la corrección de la deriva instrumental, lo que resultó en una mejora significativa de la precisión del método. Se logró una excelente resolución entre los picos cromatográficos con límites de detección inferiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada especie, los que resultaron compatibles con la normativa vigente según el Código Alimentario Argentino para As en agua de bebida. La metodología analítica se validó y se aplicó a muestras de agua subterránea de la provincia de Santa Fe, Argentina. Las muestras analizadas mostraron una presencia exclusiva de la especie As (V) a niveles de concentración de  $604 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $687 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $511 \mu\text{g L}^{-1}$ . La determinación del contenido de As total fue realizada en todas las experiencias a los fines de verificar el balance de masas.*

**Palabras clave:** Especiación Arsénico, Agua, HPLC-HGAFS, Validación.



## HIDROARSENICISMO – ACTUALIZACIÓN DEL MAPA DE ARSENICO DE LA RIOJA

**Calbo, Vicente<sup>1,5</sup>; Soulé, Rubén<sup>3,5</sup>; Alitta, Mónica<sup>3,5</sup>; Baldo, Cecilia<sup>1,4,5</sup>; Díaz, Esteban<sup>1,5</sup>; Mercado, Manuel<sup>2,5</sup>; Munuce, Cecilia<sup>2,5</sup>; Julián, Silvia<sup>2,5</sup>; Morzán, María Laura<sup>5</sup> y Bruculo, Romina<sup>5</sup>**

1: Departamento de Ingeniería Civil

2: Departamento Materias Básicas

3: Departamento Ingeniería Electromecánica

4: Departamento Ingeniería Electrónica

5: GAIA: Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales

Facultad Regional La Rioja – UTN

San Nicolás de Bari (E) 1100 – La Rioja

e-mail: vicentecalbo@yahoo.com.ar

**Resumen.** *El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una concentración media de 2 mg/kg. Está presente en cantidades ínfimas en todo tipo de rocas, suelos, agua y aire. El arsénico se acumula en los tejidos produciendo la enfermedad que se conoce con las siglas HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico) que afecta seriamente la salud de las personas. La presencia de arsénico en del agua subterránea es un problema mundial, puesto que este elemento tiene poder carcinógeno y neurotóxico. El propósito de este trabajo surge frente a la demanda concreta planteada por el IPALaR (Instituto Provincial del Agua de La Rioja), dada la necesidad de detectar la cantidad de arsénico presente en aguas subterráneas de la provincia de La Rioja. Con los datos nuevos y los ya existentes, se pretende actualizar el mapa de arsénico de la provincia. En el caso puntual de La Rioja, se dan tres situaciones diferentes en cuanto al abastecimiento de agua: agua de red gerenciada por organismos específicos (Aguas Riojanas), agua de red administrada por el IPALaR o por los municipios y agua abastecida directamente de las fuentes subterráneas en zonas rurales. En los dos primeros casos hay controles sistemáticos y tratamiento del agua y en el tercero generalmente no. Debido al conocimiento parcial de la situación de las perforaciones en zonas rurales, se comenzó con lo planificado para el año 2019. En forma conjunta con el IPALaR y el IRePCySA (Instituto Regional de Planificación, Control y Servicios Ambientales) se procedió a la toma de muestras de perforaciones ubicadas sobre Ruta Provincial N°5, su análisis y evaluación de resultados. En base a los resultados obtenidos hasta el momento, se puede concluir que, en las perforaciones evaluadas, el contenido de Arsénico total se encuentra dentro de los límites permitidos por la normativa nacional vigente, en la mayoría de los casos.*

**Palabras clave:** Arsénico, Mapa, Aguas Subterráneas, La Rioja.

**DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DE AGUAS POR CROMATOGRAFÍA CATIONICA:  
COMPARACIÓN METODOLÓGICA POR PARES**

**Cazzaniga, Diego S.<sup>1</sup>; Alarcón, Mariana<sup>1</sup> y Guanchiale César J.<sup>1</sup>**

Laboratorio de Ambiente  
Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Lácteos (sede Rafaela)  
Ruta Nac. N° 34 km 227,6, (2300) Rafaela, Santa Fe, Argentina  
diegoc@inti.gob.ar

**Resumen.** *La cromatografía catiónica posibilita determinar en aguas los perfiles de los iones sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio, en un solo análisis. El contenido de estos dos últimos cationes puede expresarse también como dureza total, cálcica o magnésica, según sea lo determinado. El objetivo de este trabajo fue cuantificar calcio y magnesio, en aguas, por el método complejométrico tradicional y simultáneamente por cromatografía de iones, para evaluar si ambos métodos son comparables según sean los resultados obtenidos. Es así que se analizó la dureza total y la debida al calcio por el método volumétrico del EDTA, con indicadores de NET y calcón carboxílico, respectivamente, por decuplicado, en una muestra de agua subterránea de la zona. La dureza debida al magnesio se calculó por diferencia. En paralelo, se realizó la cromatografía catiónica de la muestra, siendo inyectada 10 veces. Para las determinaciones volumétricas de complejos se aplicó la norma APHA-SMWW 2340 (2012) y para la cromatografía catiónica, la norma ISO 14911 (1998). Con los datos obtenidos se realizó un estudio comparativo por pares de métodos, aplicando la prueba t con las diferencias individuales y referenciando a valores de Tablas. Las diferencias entre los métodos comparados no fueron significativas ya que recayeron en el intervalo de confianza del 50 al 80%. De este modo, la aplicación de la cromatografía catiónica, no solo aporta datos satisfactorios sobre el contenido de sodio, amonio y potasio de una muestra de matriz acuosa, sino también, del de calcio y magnesio, expresado como dureza, en mg CaCO<sub>3</sub>/L.*

**Palabras clave:** Dureza Total, Cromatografía Catiónica, Calcio, Magnesio.

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TÉCNICAS PARA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS**

**Asforno, Melina, Boglione, Rosana, Panigatti, María C.,  
Griffa, Carina, Schierano, María C.**

Grupo de Estudios Medio Ambiente.  
Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.  
\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.  
Email: labquimicautn@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación del agua subterránea provocada por el arsénico (As) es un problema de salud pública de importancia a nivel mundial. La ingestión permanente de aguas con altas concentraciones de este metaloide provoca la aparición de la enfermedad denominada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Por esta razón, es fundamental conocer las concentraciones de este contaminante en aguas destinadas a consumo humano. Para esto, existen numerosas técnicas, siendo una de las más utilizadas, Espectrofotometría de Absorción Atómica con generación de hidruros, la que se toma como referencia ya que es un método normalizado por APHA (American Public Health Association). Éste requiere de un equipamiento que no está disponible en todos los laboratorios, por lo tanto, se propone utilizar un método semicuantitativo Kit Merck (117927) Test Arsénico MQuant™, el cual resulta más versátil, simple, menos costoso y se puede emplear en relevamiento de campo. El objetivo del presente trabajo es medir las concentraciones de arsénico en muestras de agua subterránea en el departamento Castellanos, Provincia de Santa Fe, utilizando el método de Absorción Atómica y el Kit Merck, para luego realizar la comparación de resultados obtenidos en ambas técnicas. Se realizaron muestreos de agua subterránea en distintas localidades y se efectuaron, por duplicado, las determinaciones con el kit semicuantitativo, analizando posteriormente por la técnica de referencia. Se realizó un estudio comparativo, a través de un análisis estadístico que consistió en la prueba t de Student para muestras pareadas. Trabajando con un nivel de confianza del 95 %, se ha concluido que no existen diferencias significativas entre las mediciones realizadas a través de las dos técnicas comparadas. Por lo tanto, el uso del Kit Merck resultó eficiente ya que implica un tiempo de ensayo rápido y factible de ser utilizado a campo.*

**Palabras clave:** Arsénico, Aguas subterráneas, Kit semicuantitativo.

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA USO RECREATIVO DEL RÍO  
CTALAMOCHITA**

**Moyano, Silvia A.; Marín, Graciela N.; Huerta, Sofía B.; Bellotti, Camila; Tavella, Florencia <sup>(1)</sup>.**

1- Laboratorio de Química y Microbiología de Aguas y Efluentes  
Facultad Regional Villa María.  
Universidad Tecnológica Nacional  
Av. Universidad 450 – Villa María, Córdoba - Argentina 0353-4537500.  
silmoiano@hotmail.com

**Resumen.** *El Río Ctalamochita (Río Tercero) a la altura de la ciudad de Villa María, Córdoba, es utilizado masivamente con fines recreacionales. El objetivo de este trabajo es evaluar su calidad, como uso recreativo en dicho tramo. Para ello se realizan cinco muestreos en tres puntos ubicados en la entrada, zona media y salida de la ciudad entre octubre de 2017 y septiembre de 2018. Se determina coliformes totales, coliformes termotolerantes y Escherichia coli, de acuerdo por lo establecido por “Directrices sanitarias para uso seguro de aguas recreativas”, emitido por el Ministerio de Salud de la Nación Argentina (Resolución Ministerial 125/2016). Para complementar el análisis, como índice de contaminación de materia orgánica, se efectúan Demanda Química de Oxígeno y Demanda Biológica de Oxígeno y el Oxígeno Disuelto. Las técnicas analíticas utilizadas son las especificadas por el Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater (Ed. 21th). Los resultados muestran que para coliformes totales el 33% de las muestras se encuentran por debajo de 1000 NMP/100ml recomendado por Organización Mundial de la Salud (OMS) y los coliformes termotolerantes el 100% de las muestras se encuentran dentro del límite establecidos por la Normativa . En la determinación de E. coli, el 99 % de los resultados están por debajo del límite permitido. Además los parámetros indicadores de contaminación no revelaron un grado de contaminación de materia orgánica significativo. Se concluye que en las zonas analizadas el agua del Río Tercero, en el período muestreado, la recreación no está asociada a riesgo para la salud de la población.*

**Palabras clave:** Evaluación, uso recreativo, Río Tercero o Ctalamochita.

**PRIMERA ETAPA DEL DISEÑO Y DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO DE MONITOREO  
REMOTO DE CALIDAD DE AGUA**

**Hervot, Elsa I.<sup>1</sup>; Farías, Alejandro R.<sup>1</sup>; Tenev, María D.<sup>1</sup>; Utgés, Enid M.<sup>1</sup>; Filippini, Marisa<sup>1</sup> y  
Torres Carlos<sup>2</sup>**

1: Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos  
Facultad Regional Resistencia  
Universidad Tecnológica Nacional  
French 414, ResistenciaCP: 3500, Chaco, Argentina  
e-mail: elshervot@yahoo.com.ar

2: Servicio de Bioingeniería  
Hospital Dr. Julio C. Perrando.  
Av. 9 de Julio 1100, Resistencia CP 3500, Chaco, Argentina  
e-mail: carlos.ing.2013@gmail.com

**Resumen.** *En la provincia de Chaco, en las ciudades de Resistencia y Barranqueras, existían 70 lagunas originadas en antiguos meandros del Río Negro. Actualmente sólo quedan 29. Algunas de ellas han sufrido rellenos parciales y asentamientos en sus márgenes, produciendo una contaminación con descargas clandestinas de aguas servidas. La instalación de un dispositivo con sensores remotos en un cuerpo de agua, permitiría establecer una relación entre los parámetros más relevantes que definen la calidad de dicho cuerpo y su repercusión sobre la salud del ambiente. Asimismo, ello podría facilitar la toma de decisiones en el manejo de recursos hídricos. Este trabajo es parte de un proyecto multidisciplinario que tiene como objetivo diseñar y calibrar un prototipo de medición de parámetros fisicoquímicos alimentado con energía solar y basado en un microcontrolador Arduino para la obtención de datos de temperatura, pH, conductividad y nitratos. Se adquirieron tres sensores: conductividad, pH-temperatura y nitratos y se conectaron a un Arduino encargado de procesar los datos y transmitirlo a un programa para hacer uso de los mismos. Cada sensor se calibró con patrones primarios y se determinó las fórmulas que relacionan las lecturas de los sensores con los parámetros a medir. Se midieron los parámetros de distintas muestras y se validaron los resultados obtenidos con métodos normalizados (Standard Methods, APHA, AWWA, WPCF, Edición en español, Madrid, 2005) usados en el laboratorio. El laboratorio participa desde el año 2010 de ensayos de aptitud organizados por la Fundación Química Argentina. Los tres sensores conectados al microcontrolador funcionan correctamente y se puede continuar con el proyecto diseñando el prototipo que contemple flotabilidad, robustez, capacidad de camuflaje, facilidad de mantenimiento y seguridad. También se evaluarán alternativas de almacenamiento y transferencia de datos para el monitoreo en línea de los parámetros.*

**Palabras clave:** Agua, Calidad, Sensores

**INTERLABORATORIO DE ARSÉNICO EMPLEANDO MUESTRAS REFERENCIA Y AGUAS SUBTERRÁNEAS DE RAFAELA (SANTA FE) Y CINTRA (CÓRDOBA)**

**Heredia, Angélica C.<sup>1</sup>; Gómez Avila, Jenny<sup>1</sup>; Crivello, Mónica E. <sup>1</sup>; Schierano, M. Celeste<sup>2</sup>; Griffa, Carina<sup>2</sup>; Boglione, Rosana<sup>2</sup>; Panigatti, M. Cecilia<sup>2</sup>.**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química- CONICET – UTN - FRC  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria.  
e-mail: angelicaheredia@gmail.com

2: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)  
Facultad Regional Rafaela  
Universidad Tecnológica Nacional  
Acuña 49 (2300) Rafaela, Santa Fe  
e-mail: labquimicautn@gmail.com, cecipanigatti@hotmail.com

**Resumen.** *En el marco del Proyecto Integrador de determinación de la calidad de agua (PRODECA) de la UTN, se conformó una comisión con la finalidad de realizar un interlaboratorio para determinar Arsénico(III), Arsénico(V) y Arsénico total tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas. Como material de referencia se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas de As(III) y As(V). Las muestras de agua subterráneas recolectadas pertenecieron, a la ciudad de Rafaela (Santa Fe) y la localidad de Cintra (Córdoba). Las mismas se preservaron empleando tres medios diferentes (ácido clorhídrico, ácido ascórbico y ácido nítrico). De la actividad participaron 12 laboratorios que utilizaron métodos analíticos de propia elección, conforme a sus procedimientos de rutina. Las técnicas aplicadas fueron: ICP-AES, HG-AAS, TXRF, AAS-horno de grafito, voltimetría de onda cuadrada, HPLC-HG-AFS y colorimetrías empleando dietilditiocarbamato de plata y la técnica de azul de molibdeno modificada. La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score”. En la determinación de arsénico total de las soluciones referencia, todos los laboratorios, excepto uno, tuvieron desempeño satisfactorio ( $|z| \leq 2$ ). En cuanto a la cuantificación de Astotal en las muestras de agua subterránea se obtuvo un promedio de  $160,3 \pm 24,4 \mu\text{g/L}$  para Rafaela y  $2571,0 \pm 540,1 \mu\text{g/L}$  para Cintra, descartando valores informados como no detectado o mayores a un valor. En cuanto a la cuantificación de As(V) y As(III), no fue realizada por todos los laboratorios en las muestras de agua subterránea, obteniéndose diferencias según la técnica empleada y el modo de conservación. La diferencia entre los valores obtenidos por la misma técnica puede ser atribuida a la variación en la composición de las matrices acuosas, encontrándose altas concentraciones de sólidos y sulfato en el agua de Cintra, mientras que en la de Rafaela es mayor la dureza y el contenido de nitratos.*

**Palabras clave:** Interlaboratorio, Arsénico, Especiación, Agua subterránea.

**ANÁLISIS BIDIMENSIONAL DE LA CALIDAD DE AGUA DEL RÍO URUGUAY AGUAS  
ABAJO DE LA REPRESA DE SALTO GRANDE MEDIANTE EL MODELO NUMÉRICO  
MOHID**

**Cardini, J.<sup>1</sup>; Zabalett, A.<sup>2</sup>; Reguero, G.<sup>3</sup>**

Grupo de Estudio de la Contaminación del Río Uruguay (GECRU)  
Facultad Regional Concepción del Uruguay (FRCU) - Universidad Tecnológica Nacional,  
Ingeniero Pereira 676 (CP 3260)

1: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

2: e-mail: zabaleta@frcu.utn.edu.ar

3: e-mail: gpsouto@gmail.com

**Resumen.** *Se presentan los avances alcanzados en una investigación sobre la evolución de nutrientes, la concentración algal y la dispersión transversal de coliformes, en el tramo del río Uruguay comprendido entre las localidades de Colón y Concepción del Uruguay, teniendo en cuenta descargas puntuales provenientes de aguas residuales que son vertidas al sistema acuático. Se trata de la continuación de una investigación sobre la calidad de agua del río, apoyada en una modelación matemática unidimensional, que fue publicada previamente. En esta etapa se implementó el software MOHID para el río Uruguay en modo bidimensional, con el objetivo de poder explorar los distintos fenómenos sin promediar en la sección del río. La calibración del módulo hidrodinámico se realizó con datos medidos de nivel del río y velocidad del agua, y se estimó la respuesta a variaciones de parámetros tales como temperatura del curso de agua y la concentración algal, de nutrientes y de coliformes fecales. Se concluyó que es factible reproducir las tendencias de crecimiento algal, calibrar la temperatura del agua con datos medidos, y representar correctamente el perfil transversal medido, de concentraciones de bacterias coliformes. Para realizar estudios detallados de tramos fluviales seleccionados, se ha elaborado un plan de muestreo y determinación de los principales parámetros necesarios a los efectos de calibrar el módulo de calidad de aguas del MOHID, el cual será implementado cuando las condiciones hidrológicas y de temperatura sean favorables.*

**Palabras clave:** Calidad de agua, Río Uruguay, Modelación Matemática, MOHID.

**SALUD DE POBLACIONES CON ARSÉNICO EN AGUA SUBTERRÁNEA, GENERANDO ESTRATEGIAS DE COMUNICACIÓN DE RIESGOS**

**Leonarduzzi, Emilia<sup>1</sup>; Lunguni, Ivana<sup>1</sup>; Amherdt Leandro<sup>2</sup>; Lucila Brusa<sup>3</sup>; Mirna Sigrist<sup>3</sup>; Cabagna Zenklussen, Mariana<sup>2</sup>; Simoniello, M. Fernanda<sup>1</sup>**

1: Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral  
e-mail: fersimoniello@yahoo.com.ar

2: Cátedra de Morfología Normal  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral  
e-mail: mcabagna@fbc.unl.edu.ar

3: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos -PRINARC-Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero Santa Fe, Argentina  
e-mail: msigrist@fiq.unl.edu.ar

**Resumen.** *La presencia de arsénico (As) en las aguas subterráneas es de origen natural y constituye un problema de salud pública debido a que se trata de un evento de alta frecuencia en determinadas regiones de la Provincia de Santa Fe. El objetivo fue valorar el estado de salud de poblaciones rurales con cantidades variables de As en agua. El trabajo incluyó 308 voluntarios que aceptaron participar mediante la firma del consentimiento informado, pertenecientes a: Providencia (n=43); Humboldt (n=40); Santa Clara de Sagüer (n=60); Presidente Roca (n=34); Lehmann (n= 37); Nelson (n= 46) y Laguna Paiva (n=48). Se les realizó una entrevista y se valoró el estado nutricional. Se evaluaron cambios bioquímicos a través hemograma, alteraciones en hematíes y sus patrones de agregación, glucemia, uremia, uricemia, colesterolemia, uricemia, creatininemia y creatininuria, junto a marcadores de daño genotóxico. Del análisis de la encuesta se pudo observar que un 35% sigue consumiendo agua de pozo con contenidos variables de As, y un 22% solo consume agua segura. El resto de los participantes sigue utilizando el agua con As para cocinar sus alimentos, lo que explica los resultados obtenidos de excreción As en orina. Los participantes no cumplen los requerimientos nutricionales de micronutrientes antioxidantes, consumen carne con frecuencia diaria (62%) y lácteos que aseguran un consumo adecuado de proteínas. No se detectaron cambios en los marcadores hematológicos. Si bien el elevado consumo de proteínas podría tener efecto protector, los resultados del daño oxidativo al ADN demuestra la relación entre As y alteraciones en la fragmentación del ADN. Los resultados fueron comunicados a los pacientes y al personal del SAMCo para generar estrategias de acción en salud en estas localidades. La Comunicación de los resultados al resto de las poblaciones rurales de la provincia puede colaborar en el manejo del riesgo.*

**Palabras clave:** Hidroarsenicismo, Salud rural, Comunicación del riesgo.



**CRECIMIENTO URBANO Y SU INFLUENCIA SOBRE LOS IONES MAYORITARIOS Y NITRATO ANTROPOGÉNICO EN RÍOS DE MONTAÑA**

**López, Claudia G.<sup>1</sup>**

1: NANOTEC

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba  
Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina S/N  
CP: ZZA5016X  
e-mail: clau1\_lopez@yahoo.com.ar

**Resumen.** *La contaminación de arroyos y ríos de montaña afectados por el crecimiento urbano y la ausencia de infraestructura sanitaria alcanza niveles preocupantes en el mundo. Esta situación también se observa en las zonas donde discurren los arroyos Cabana, Saldán y el río Ceballos en Córdoba. Las cuencas por las que fluyen estas aguas se caracterizan por presentar un fuerte gradiente de cambio de uso del suelo desde las cabeceras hasta las zonas medias y bajas. Con el objetivo de analizar la influencia espacial y temporal de este aumento urbanístico en las propiedades hidroquímicas de estas aguas, se realizaron muestreos entre abril del 2018 y abril del 2019; en las cuencas alta, media y baja del arroyo Cabana, en la cuenca baja del río Ceballos y en el arroyo Saldán formado por la confluencia de los anteriores. Se midieron pH, concentraciones de iones mayoritarios, anión nitrato y bacterias coliformes fecales. Se encontró que las aguas son alcalinas y que evolucionan de bicarbonatadas cálcicas a mixtas a medida que discurren hacia las zonas bajas y atraviesan los centros urbanos. La presencia de grandes concentraciones de anión nitrato (> 45mg/L) y de bacterias coliformes (hasta 9200 NMP) y la alta relación molar entre los iones Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> medidas en el paso del arroyo Cabana por la ciudad de Unquillo, podrían relacionarse al desarrollo urbanístico y a la falta de infraestructura sanitaria adecuada. Desde el punto de vista temporal, las mayores concentraciones de anión nitrato y de algunos iones relacionados al mismo se presentaron durante el período más seco de la etapa de muestreo y luego de las primeras precipitaciones que se registraron en la zona, la calidad de estas aguas mejoró, probablemente por la dilución de las mismas. Además de lo expuesto, este trabajo aporta datos inéditos respecto al arroyo Cabana.*

**Palabras clave:** agua de río, calidad de agua, iones mayoritarios y nitrógeno inorgánico, crecimiento urbano.

**AVANCES EN LA REGIONALIZACIÓN DE CURVAS DE DURACIÓN DE CAUDALES PARA LA PROVINCIA DE ENTRE RÍOS**

**Cardini, Julio<sup>1</sup>; Zabalett, Alejandro<sup>2</sup> y Reguero, Gimena<sup>3</sup>**

Grupo de Estudio de la Contaminación del Río Uruguay (GECRU)  
Facultad Regional Concepción del Uruguay (FRCU) - Universidad Tecnológica Nacional,  
Ingeniero Pereira 676 (CP 3260)

1: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

2: e-mail: zabaleta@frcu.utn.edu.ar

3: e-mail: gpsouto@gmail.com

**Resumen.** *Se presentan los avances alcanzados en una investigación sobre la regionalización de caudales de estiaje para diferentes subcuencas aforadas en la provincia de Entre Ríos. En ésta etapa se analizaron y procesaron datos históricos de caudales, correspondientes a 14 estaciones hidrológicas, generando índices estadísticos. Se adoptó inicialmente como parámetro de referencia el Q10 (pertinente al caudal definido por el percentil 10% de los caudales medios diarios). Para calcular los datos morfométricos se consideró cada estación como punto de concentración o desfogue, y se delimitó la subcuenca que la contiene. A partir de análisis de correlaciones se concluyó que es factible encontrar relaciones entre los distintos parámetros morfométricos y la estadística de caudales mínimos de las cuencas. El objetivo final del estudio es desarrollar una metodología que permita considerar la hidrología de las cuencas en estudios de calidad del agua y estimar caudales ambientales en cuencas no aforadas, a los efectos de generar un modelo de análisis replicable a otros cursos de agua de la provincia. Ello permitiría mejorar las normativas ambientales de vuelco, que actualmente no consideran la relación entre el caudal descargado y el caudal del curso de agua.*

**Palabras clave:** Regionalización, Curvas de duración de Caudal, Morfometría, Entre Ríos.

**HUELLA HÍDRICA DE UN CULTIVO PARA ALIMENTACIÓN ANIMAL EN EL CENTRO OESTE DE LA PROVINCIA DE SANTA FE (RAFAELA)**

**Jennerich, Luciana Belén<sup>1</sup>; Panigatti, Ma. Cecilia<sup>1</sup>**

1: Grupo Estudio Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe.  
lucijennerich@gmail.com, cecipanigatti@hotmail.com

**Resumen:** *Tradicionalmente los sistemas lecheros en la zona pampeana argentina, producían alimentación animal a partir del aprovechamiento de grandes extensiones de pasturas naturales o mejoradas. Luego, el proceso de agriculturización, ganó espacio obligando a muchos tambos a reducir sus hectáreas destinadas a la actividad y tentando a productividades por vaca cada vez mayores. Muchos productores debieron adoptar prácticas más intensivas mediante suplementación con alto valor energético a las dietas (maíz, avena, sorgo o concentrados), aumentando la presión sobre los recursos naturales, entre ellos el agua. El objetivo de este trabajo es estimar la huella hídrica -HH-verde (HHve) y la azul (HHaz) del maíz empleado para alimentación animal identificando las variaciones en las procedencias de su consumo de agua según modificaciones en las condiciones agrometeorológicas, y distinguir posibles consecuencias sobre la actividad que surgen a partir del propio impacto que estas prácticas generan sobre el ciclo natural del agua. La metodología de HH de un cultivo permite conocer las procedencias de cada consumo de agua realizado por el mismo, lo cual puede transformarse en una herramienta útil para concientizar a productores sobre el manejo de sus cultivos. Se evalúan dos escenarios: 1-año con precipitaciones escasas y 2-año en condiciones edafoclimáticas óptimas. Para su determinación, se empleó el software introducido por la FAO (CROPWAT 8.0) e informes técnicos y agrometeorológicos de INTA Experimental Rafaela. Los resultados arrojan que, en el primer escenario con un rendimiento del cultivo de 3288 kg/ha, la HHve es 0,22 m<sup>3</sup>/kg y la HHaz 0,88 m<sup>3</sup>/kg. En el segundo caso el rendimiento fue de 10571 kg/ha, la HHve es 0,18 m<sup>3</sup>/kg y 0,16 m<sup>3</sup>/kg la azul. Se observa claramente cómo en el escenario óptimo, los rendimientos fueron sustantivamente mayores con un menor impacto sobre el consumo de agua presente en el suelo (HHaz). Distinto ocurre en el escenario 1, donde el nivel de agotamiento de humedad del suelo debió ser mucho mayor para que el cultivo pueda realizar su ciclo productivo.*

**Palabras clave:** Huella hídrica; Maíz; agua; Cropwat; rendimiento.

EVALUACIÓN MEDIANTE ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS DE ARROYOS DE “CUENCA DE LA ZONA SUR” DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

**Coppo, Gabriela F.; Speltini, Cristina T.; Idarraga, Juana, M.**

Departamento de Ingeniería Química  
Facultad Regional Avellaneda  
Universidad Tecnológica Nacional  
Ramón Franco 5050  
e-mail: gcoppo@fra.utn.edu.ar  
gabriela.coppo@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación de las aguas de cursos superficiales constituye una de las causas principales de amenaza de la calidad ambiental del conurbano bonaerense. La denominada Cuenca de la Zona Sur forma parte del sistema de cuencas sobre la que se asienta la Región Metropolitana de Buenos Aires. Dicha cuenca está conformada por las subunidades de los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Las Conchitas, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, El Gato, Maldonado y el Pescado. Todos ellos se encuentran posicionados espacialmente entre sí en forma paralela, en los tramos inferiores se hallan a cielo abierto en zonas de muy bajas pendientes; y desaguan directamente en el Río de la Plata. La Gestión Integrada del Recurso Hídrico (GIRH) ha sido la base de las reformas del sector hídrico en muchos países y se ha propuesto como un proceso y un enfoque para guiarlos hacia una gestión más sostenible de los recursos. La GIRH considera a la cuenca como la unidad territorial más adecuada para su implementación y recomienda el uso de indicadores para evaluar el progreso y rendimiento de las gestiones realizadas. En razón de ello, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la calidad de agua de los arroyos en estudio por medio del Índice de Calidad de Agua de la National Sanitation Foundation para estimar evolución y ampliar la base de datos generada en sucesivas etapas de investigación que tuvieron inicio en el año 2010. Los resultados obtenidos mostraron que, al igual que en estudios anteriores, los arroyos Sarandí y Santo Domingo mantuvieron sus clasificaciones (mala/muy mala) y (mala). Para el caso de los ocho arroyos incorporados a la investigación, seis obtuvieron clasificaciones de calidad “mala” en la mayoría de los casos y sólo los arroyos Pereyra y El Pescado clasificaron con calidad “media”.*

**Palabras clave:** Agua Superficial, Gestión Integrada del Recurso Hídrico, Índices de Calidad de Agua.

**SIMULACIÓN DEL FLUJO DE AGUA SUBTERRANEAS DEL ACUÍFERO PAMPEANO EN LA CIUDAD DE RAFAELA, SANTA FE (ARGENTINA)**

**Nittmann Juan J., Boidi Marco A., Thailinger Orlando**

Universidad Tecnológica Nacional  
Facultad Regional Rafaela  
Acuña 49, S2300 Rafaela  
juannittmann@hotmail.com, marco.boidi@geotecniaycimientos.com.ar,  
ing.thailinger@hotmail.com

**Resumen.** *La Problemática hídrica en zonas urbanas es uno de los principales desafíos actuales que merece un estudio profundo para evitar desastres naturales futuros. El enfoque de análisis y solución del problema se debe abordar desde el estudio de sistemas, en donde el ciclo hidrológico y particularmente los procesos de infiltración, recarga y flujo del subsistema subterráneo adquieren mayor relevancia. En el entorno urbano el ascenso del nivel freático provoca el colapso del suelo, daños en infraestructura vial y la imposibilidad de evacuar los líquidos cloacales con la consecuente transmisión de enfermedades. El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento hidrodinámico del acuífero Pampeano y cuantificar los procesos que intervienen en el mismo para prevenir impactos ambientales negativos que afectan de manera directa e indirecta a la sociedad. El área de estudio comprende la ciudad de Rafaela la cual está ubicada geográficamente en el centro oeste de la provincia de Santa Fe. Los registros de precipitación anual muestran una tendencia de crecimiento por lo que entender la relación de la precipitación con la recarga del acuífero freático (fm. Pampeano) son de principal interés para analizar el funcionamiento hidráulico y luego establecer medidas de acción. La metodología utilizada para el desarrollo del trabajo comprende dos etapas. La primera consiste en la elaboración de un modelo conceptual hidrogeológico del funcionamiento hidráulico del acuífero Pampeano y la segunda etapa comprende la validación del modelo conceptual mediante la utilización de herramientas de simulación numérica (código MODFLOW). El modelo primero es calibrado en estado estacionario y sometido a un análisis de sensibilidad de los parámetros contrastando diferentes escenarios reales e hipotéticos logrando de esta manera el mejor ajuste del modelo numérico para su futura operación en régimen transiente. Para cada caso planteado se analiza el balance de masas detallando las entradas y salidas del modelo.*

**Palabras clave:** Simulación Numérica, Agua Subterránea, Acuífero Pampeano, Hidrogeología, MODFLOW.

**APLICACIÓN DEL MODELO QUAL2K PARA LA PREDICCIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO SUQUÍA BAJO DIFERENTES ESCENARIOS DE GESTIÓN**

**Zannier, Marianela P.; Pepino, Roberto C. y Allende García, María C.**

Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria - X5016ZAA - Córdoba  
e-mail: mzannier@ciqa.com.ar, rpm@ciqa.com.ar, callende@ciqa.com.ar

**Resumen.** *El río Suquía es uno de los ríos más importantes de la provincia de Córdoba. Éste atraviesa la ciudad capital de oeste a este. En su recorrido recibe aportes de diferente índole, los cuales generan exceso de nutrientes y la presencia de sustancias que deterioran la calidad de su agua. El objetivo de este trabajo es modelar la calidad de agua del río Suquía y analizar el impacto de los principales aportes que recibe cuando atraviesa el ejido municipal. Se analizan las dos principales descargas al río: el arroyo La Cañada, cuyo caudal se debe principalmente a aportes antrópicos, y los efluentes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la ciudad. La herramienta utilizada para este análisis es el modelo matemático de calidad de agua QUAL2K, el cual permite analizar la variación de diferentes parámetros a lo largo del río y predecir su composición bajo escenarios hipotéticos simulados. Se tomaron datos de dos campañas de monitoreo publicados por la Municipalidad de Córdoba con los que se calibró y validó el modelo. Posteriormente se plantearon dos escenarios hipotéticos en los cuales se modificaron los parámetros de calidad de agua de los efluentes descargados y de la calidad del cuerpo receptor al ingreso a la ciudad. Los resultados evidencian la alta degradación que presenta el río en la actualidad y el gran impacto que generan las descargas que recibe en su paso por la ciudad. Se demuestra que es posible mejorar considerablemente el estado de sus aguas estableciendo valores objetivos de calidad del recurso hídrico superficial y controlando rigurosamente los efluentes volcados. Este trabajo es la base para el desarrollo de un plan de monitoreo tendiente a establecer metas de reducción de aportes de contaminantes y proveer una herramienta para la gestión de la calidad del agua de este río.*

**Palabras clave:** Calidad de agua, Modelado de calidad de agua, QUAL2K, Río Suquía, gestión de recursos hídricos.

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO USANDO DISTINTAS FUENTES DE INÓCULO

**Pascualone, María J.<sup>1\*</sup>; Gómez Costa, Marcos B.<sup>2,3</sup>; Dalmaso, Pablo R.<sup>1,3</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.  
\*E-mail: mariapascualone@gmail.com

2: Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.

**Resumen.** *El calentamiento global y sus impactos ambientales relacionados requieren la investigación de combustibles ecológicos alternativos. El hidrógeno es una opción prometedora debido a su alto rendimiento energético y ausencia de emisiones dañinas durante su combustión. Su producción por métodos biológicos resulta interesante por sus características de bajo consumo energético y amigable con el ambiente. En este trabajo se investigó el efecto de la temperatura en la producción de biohidrógeno usando cultivos mixtos de distintos orígenes, mediante fermentaciones batch. Se evaluaron tres fuentes de inóculo: tierra de campo, vermicompost y barro anaeróbico. Los inóculos fueron pre-tratados mediante shock térmico y se cultivaron a pH 5,5 en un medio definido rico en glucosa a 20, 35 y 45 °C. El biogás producido estuvo libre de metano, constituido por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En condiciones mesófilas, con los inóculos provenientes de tierra y vermicompost se logró mayor cantidad y calidad de gas hidrógeno. La tasa de producción más alta para cada inóculo se obtuvo a 45 °C. Sin embargo, esta temperatura afectó negativamente la duración de la fase lag. El vermicompost resultó ser la fuente de inóculo más adecuada para el bioproceso a 35 °C, dado que permitió obtener la mayor producción de hidrógeno (445 mL/L) y contenido del mismo en el biogás (34% v/v), conjuntamente con una alta eficiencia de degradación del sustrato (98%). Estos resultados propician la aplicación del proceso en concomitancia con el tratamiento de desechos para la obtención de biohidrógeno como potencial fuente de energía renovable.*

**Palabras clave:** Biohidrógeno, Fermentación, Temperatura, Inóculo, Vermicompost.

**EQUIPOS PARA ABATIMIENTO DE ARSÉNICO EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO  
POR COMBINACIÓN DE TECNOLOGÍAS: FILTROS DE ARENA, PROCESOS DE  
OXIDACIÓN AVANZADA Y ELECTROCOAGULACIÓN.**

**Muscia, L A. Dominighini, C. Cataldi, Z. Kim, M R., Belmonte, M. Álvarez, G. Benítez, G. Espinosa, C.**

Facultad Regional Buenos Aires.  
Universidad Tecnológica Nacional  
Medrano 951 (C1179AAQ) C.A.B.A

e-mail: lmuscia@frba.utn.edu.ar; cdominighini@frba.utn.edu.ar; textil@cedi.frba.utn.edu.ar

**Resumen.** *El agua potable es un recurso escaso, vital para el ser humano y esencial para el desarrollo social y económico. Muchos habitantes alejados de las grandes ciudades y centros urbanos, no tienen un suministro de agua potable. Inclusive algunos municipios y barrios cerca de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires no cuentan con redes de agua potable, ni redes cloacales, con lo cual, deben realizar pozos sin poder garantizar la calidad óptima para el consumo. En algunas regiones del país, la provisión de agua para consumo humano se ve seriamente afectada por la existencia elevados contenidos de arsénico y flúor, lo que la vuelve tóxica. La presencia de arsénico en aguas para consumo ha ocasionado en todo el planeta la diseminación de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Por lo antedicho, los objetivos son: diseñar y construir un equipo para tratamiento de aguas con altos contenidos de arsénico, a fin de poder potabilizar agua, a un bajo costo, orientado a las necesidades de las comunidades más vulnerables. Para ello, se combinarán las tecnologías de abatimiento de arsénico empleadas a niveles industriales tales como: filtros de arena, procesos de oxidación avanzada y electrocoagulación, entre otras, con el fin de poder construir un equipo, que permita llevar los niveles de contaminación de arsénico a niveles admisibles para el consumo humano. El desafío que se presenta a la hora de la selección y combinación de tecnologías, radica en el costo y la vida útil de los componentes. Hasta el momento, se ha experimentado con electrocoagulación, procesos de oxidación avanzada por UV a fin de optimizar los recursos y componentes. Los estudios realizados indican que es posible bajar los límites de este metal pesado hasta valores admisibles, a su vez reduciendo otros contaminantes. Los costos se pueden bajar hasta un 30% usando materiales alternativos.*

**Palabras clave:** Equipos, potabilización, agua, consumo, humano.



**CONCENTRACIONES DE FLUORUROS Y DE ARSÉNICO EN LOCALIDADES DE LA PROVINCIA DE LA RIOJA**

**Díaz, Esteban O.<sup>1-2-3</sup>; Quintero, Claudia N.<sup>1-2-3</sup> y Personal de la DAPyS<sup>3</sup>.**

1: Docentes Ingeniería Sanitaria - Carrera Ingeniería Civil – FRLR.UTN y UNLAR.  
e-mail: esteban28963@yahoo.com.ar; ingclaudiaquintero@yahoo.com.ar

2: Grupo GAIA

Facultad Regional La Rioja - Universidad Tecnológica Nacional  
San Nicolás de Bari (E) 1100 La Rioja (5300)

3: DAPyS.

Dirección de Agua Potable y Saneamiento del Ente Único de Control  
San Martín 117 2º P. La Rioja (5300)  
e-mail: eucop\_dapys@yahoo.com.ar

**Resumen.** *En este estudio de diagnóstico se retoma y se usa como antecedente el trabajo “Evaluación de las Concentraciones de Fluoruros y de Arsénico en la Provincia de La Rioja”, con la información histórica disponible sobre análisis fisicoquímicos en las fuentes de aguas superficiales y subterráneas de la provincia y representado las áreas geográficas de riesgo potencial, y específicamente en cuanto a las concentraciones de fluoruros y de arsénico. Se cotejaron los datos históricos correspondientes a análisis fisicoquímicos que corresponden al periodo año 2010 – 2018, y se agregó una muestra parcial de cinco localidades, que serían a priori las más potencialmente afectadas por la calidad de agua, y en ellas se realizaron análisis fisicoquímicos actualizados, para sumarlos a la muestra general. Para profundizar sobre el tema los parámetros analizados no solo son de concentraciones de Flúor y Arsénico sino también de otros como pH, Conductividad, Sólidos Disueltos Totales, Dureza, Alcalin./Bicarb., Sodio, Cloruros, Sulfatos y Nitratos; para cotejar la evolución de la calidad en aguas de las fuentes de provisión para el consumo humano. Se pretende con este estudio ser parte y contribuir a la consecución de un diagnóstico de situación preliminar de la provincia; y obtener mapas de concentraciones que sirvan de sustrato a futuros estudios epidemiológicos que se realicen sobre la incidencia de los parámetros de calidad de agua en la salud pública con énfasis en flúor y arsénico. Y también sea utilizado como base para darle viabilidad al planteo de propuestas sobre las posibles tecnologías de tratamiento de las aguas para consumo y la disposición de efluentes, que resultaría indispensable prever según el caso.*

**Palabras clave:** agua, calidad, flúor, arsénico, La Rioja.

**MODELO REGRESIVO LINEAL A TRAMOS BASADA EN LA DETECCIÓN AUTOMÁTICA DE PUNTOS DE CAMBIO EN SERIES DE TIEMPO DE CALIDAD DE AGUA**

**Coppo, Ricardo J.<sup>1</sup>; Baldini, Patricia N.<sup>1</sup>; Bambill, Héctor R.<sup>1</sup>; y Jakomín, Luz M.<sup>2</sup>**

1: Departamento de Ingeniería Electrónica  
Facultad Regional Bahía Blanca  
Universidad Tecnológica Nacional  
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina  
e-mail: rcoppo@frbb.utn.edu.ar

2: Dirección de Cuencas  
Dirección Nacional de Política Hídrica y Coordinación Federal  
Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica  
Ministerio del Interior  
Esmeralda 255 piso 11, C1035ABE, Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**Resumen.** *La regresión lineal es frecuentemente utilizada para aproximar las características temporales de series de muestras de parámetros de análisis químicos de calidad de agua. Esta práctica conduce a modelos que no contemplan variaciones estacionales y tienden a simplificar en demasía la aproximación del parámetro a predecir. En series prolongadas que además presentan períodos de muestreo no uniformes y con grandes interrupciones entre las sucesivas campañas, dividir los intervalos de muestreo en segmentos de características lineales semejantes obtiene una aproximación por tramos que reduce significativamente el error de aproximación total. El problema es determinar la cantidad de segmentos y ubicación de los puntos de quiebre necesarios para obtener un error de aproximación mínimo. En este trabajo se investiga la aplicación de algoritmos estadísticos automatizados de detección de puntos de cambio en series temporales con ruido, basados en la detección de cambios estructurales abruptos en los parámetros del modelo de regresión. Una vez determinados los extremos de cada segmento se construye la recta aproximante para cada tramo. La efectividad del algoritmo se comprueba sobre un conjunto de datos simulados y con series de calidad de agua proveniente de la base de datos del estudio de efluentes líquidos industriales y urbanos en el área portuaria de Bahía Blanca.*

**Palabras clave:** Regresión lineal a tramos. Detección de puntos de cambio. Calidad de agua.

**CONTROL DE TURBIDEZ EN ESTUARIOS MEDIANTE LAGUNAS DE ABSORCIÓN  
DINÁMICA**

**Stoklas, Cecilia I.<sup>1</sup>; Cortínez, Víctor H.<sup>1,2,3</sup> y Domínguez, Patricia N.<sup>1,2</sup>**

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada (CIMTA)  
Facultad Regional Bahía Blanca  
Universidad Tecnológica Nacional  
11 de abril 461 – Bahía Blanca – Argentina  
e-mail: stoklas@frbb.utn.edu.ar; vcortine@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería  
Universidad Nacional del Sur  
Av. Alem 1253 – Bahía Blanca – Argentina  
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

3: CONICET

**Resumen.** *Las zonas costeras semicerradas, son ambientes naturales conectados con el mar. En su interior coexisten corrientes de marea, que ingresan y egresan de forma periódica, y drenajes de agua dulce procedentes del continente. Por sus cualidades morfológicas y dinámicas, son espacios ideales para la instalación de puertos e industrias. Cuando la construcción de estos emplazamientos altera significativamente la morfología e hidrodinámica del estuario se puede generar un efecto negativo conocido como resonancia. Este fenómeno ocurre en general cuando las frecuencias naturales propias del sistema coinciden con las frecuencias de las ondas externas de las olas que lo excitan. Cuando esto ocurre, se producen oscilaciones sobre-amplificadas de marea y aumento en la turbidez del agua. Por otra parte, los efectos mareales también causan alteraciones en las corrientes periódicas, y con ello en el transporte de sedimentos. Esto puede ocasionar niveles de turbidez superiores a los ambientalmente aceptables, afectando a la ecología del sistema. Un concepto nuevo que ha surgido, tendiente a controlar tales condiciones adversas, consiste en la construcción de reservorios vinculados al estuario, ubicados en determinadas zonas del continente, conocidos como lagunas de absorción. En tal sentido, se propone una metodología de diseño óptimo, basada en una solución mediante el método de elementos finitos del modelo de transporte del sistema estuario-laguna combinado con una técnica de optimización, con el objeto de reducir las amplitudes mareales producidas por resonancia y controlar, de forma simultánea, los niveles de turbidez.*

**Palabras clave:** Modelo de Transporte de Sedimentos, Lagunas de Absorción, Método de Elementos Finitos, Simulated Annealing.

**DESINFECCIÓN DE AGUA CON UV-C: ESTUDIO DEL DAÑO AL ADN DE DOS INDICADORES DE CALIDAD DE AGUA MEDIANTE ERIC-PCR**

**Cristiani Mariana<sup>1</sup>, Brandi Rodolfo<sup>1,2</sup>, Tedeschi Fabián<sup>3</sup>, Zalazar Fabián<sup>3</sup> y Labas Marisol<sup>1,2</sup>**

1: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET.  
e-mail: mcristiani@intec.unl.edu.ar

2: Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas  
Universidad Nacional del Litoral  
e-mail: mlabas@santafeconicet.gob.ar, rbrandi@santafeconicet.gob.ar

3: Cátedra de Práctica Profesional de Bioquímica  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.  
e-mail:tedeschi@fbc.unl.edu.com, fzalazar@fbc.unl.edu.ar

**Resumen.** *Es muy importante proveer a la población agua segura para el consumo y así disminuir la transmisión de enfermedades a través de la misma. Para ello se utilizan biocidas para la desinfección. Un método bien desarrollado y estudiado es la aplicación de luz UV. La radiación UV afecta directamente el material genético de las células. Su principal efecto es la formación de dímeros de timina. Un método muy utilizado para el estudio del ADN es la amplificación en cadena de la polimerasa (PCR). En este trabajo utilizamos una técnica denominada ERIC-PCR para establecer su utilidad en la detección del daño producido por la radiación UV-C hacia dos indicadores bacterianos de calidad de agua: Escherichia coli y Pseudomonas aeruginosa. Para ello se hicieron corridas experimentales en un reactor batch anular de 2 L, con una lámpara UV-C (Philips, 15w) en el centro. Se realizaron diferentes experiencias con dos intensidades diferentes de radiación. Los experimentos consistieron en irradiar con UVC la suspensión de trabajo cuya concentración fue de 107 UFC/cm<sup>3</sup> de microorganismos. Se tomaron muestras a distintos tiempos. Posteriormente las muestras fueron sembradas en medios de cultivo sólido para determinar la concentración de microorganismos viables. A continuación, se procedió con las extracciones de ADN para su estudio. Para ambos microorganismos los procesos de desinfección mediante UV fueron muy efectivos alcanzándose un 99,99% de inactivación en el rango de los 12 a 30 segundos para todas las condiciones estudiadas. Por otra parte, a partir de los resultados de los geles de ERIC-PCR, evidenciamos que el daño se presentó como la desaparición de las bandas de mayor tamaño molecular para ambas cepas estudiadas. Nuestros resultados indican que la técnica de ERIC-PCR es útil para detectar el daño global al ADN proporcionando información sobre el mecanismo de acción intrínseco de la desinfección por UV-C.*

**Palabras clave:** Desinfección, ADN, ERIC-PCR, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli.

**VARIACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN DOS BALNEARIOS PÚBLICOS**

**Maero, Ivana S.**

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de San Luis  
Campus Universitario, Ruta Prov. N° 55 Extremo norte, (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina  
e-mail: ismaero@unsl.edu.ar

**Resumen.** *El deterioro de las aguas de uso recreativo incide directamente en el nivel de riesgo sanitario presente y en el tipo de tratamiento que se necesita para mitigar los efectos. En el presente trabajo se trata de caracterizar de forma general la calidad del agua para fines recreativos, realizando un análisis comparativo de indicadores de calidad del agua entre el Embalse de Villa Mercedes que está ubicado en la zona adyacente al tramo del Río Quinto de coordenadas geográficas 33°41'53.0"S 65°28'26.8"W y el balneario público que se ubica en las inmediaciones del Puente Monseñor Miranda, aproximadamente a 2 kilómetros aguas arriba del embalse con coordenadas geográficas 33°41'02.6" S 65°29'19.2"W. Se emplea el índice de calidad del agua, WQINSF, que propone la National Sanitation Foundation (NSF), evaluados con resultados de análisis realizados in situ y en laboratorios físico-químico y microbiológico, siguiendo la metodología de cálculo que proponen la Universidad de Pamplona (2016) y Patricia Torres et al. (2009). Los valores obtenidos para el primer balneario son: WQINSF (diciembre 2016) = 50.47, WQINSF (enero 2017) = 57.14, WQINSF (febrero 2017) = 52.29 y para el segundo: WQINSF (diciembre 2016) = 56.2, WQINSF (enero 2017) = 54.5, WQINSF (febrero 2017) = 55.5. De acuerdo con ellos se pueden clasificar a los dos balnearios de mediana calidad para los tres meses que están habilitados, no se aconsejan las actividades que implican inmersión en ninguno de los dos balnearios.*

**Palabras clave.** Agua de Uso Recreativo, Indicadores de Calidad, Río Quinto.

**INDICADORES DE LA CALIDAD DEL AGUA MEDIANTE LOS INDICES DE CONTAMINACIÓN**

**Ivana Silvia Maero**

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de San Luis  
Campus Universitario, Ruta Prov. Nº 55 Extremo norte, (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina  
e-mail: ismaero@unsl.edu.ar

**Resumen.** *Un número importante de componentes se encuentran en el agua de río, ya sean de origen natural como antrópico, que lo limitan para las diferentes utilidades que ofrece. El embalse Villa Mercedes, inaugurado en diciembre de 2016, es una represa con fines turísticos y recreativos con características únicas, su espejo de agua se encuentra frente al Parque Provincial Costanera Río Quinto y se ubica prácticamente dentro de la ciudad e integrado paisajísticamente al parque. El área de estudio se sitúa entre 33°41'52.5"S 65°28'25.5"W y 33°42'08.4"S 65°27'54.1"W. El aprovechamiento de sus aguas para fines recreativos incluye el baño y diferentes actividades deportivas, la natación es una actividad permitida que involucra la posibilidad de ingestión de agua y también la inmersión como parte de los juegos infantiles. El objetivo de este trabajo es evaluar los índices de contaminación por minerales (ICOMI), contaminación por materia orgánica (ICOMO), contaminación trófica (ICOTRO) y contaminación por pH (ICOpH), en los meses de verano donde se concentra la mayor concurrencia de visitantes y está habilitado para uso recreativo. La metodología consiste en evaluar y cuantificar la contaminación existente basándose en una serie de fórmulas que relacionan parámetros físico-químicos y biológicos, que se obtienen de análisis realizados in situ y en laboratorios. Los resultados obtenidos indican contaminación media-alta por minerales, contaminación media por materia orgánica, el índice de contaminación trófica indica oligotrófico y se observa contaminación baja por pH. El uso de estos indicadores permite realizar una evaluación integral del agua y conocer el nivel de riesgo sanitario que presenta para tratarlo.*

**Palabras claves.** Embalse - índices de contaminación - Río Quinto.

**EVALUACIÓN DE RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN AGUA  
SUBTERRÁNEA DE COLONIA CAROYA, CÓRDOBA.**

**Reyna<sup>1</sup>, María V.; Marchetti<sup>1</sup>, M.; Angulo<sup>2</sup>, Eduardo; Bracamonte<sup>2</sup>, Enzo R.**

1: Carrera Esp. en Criminalística y Actividades Periciales.  
FAMAF  
Universidad Nacional de Córdoba.  
Ciudad Universitaria. Córdoba. CP 5010  
e-mail: vickyreyna79@gmail.com; maria.marchetti@me.cba.gov.ar.

2: Ecotoxicología  
Facultad de Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de Córdoba  
Av. Valparaíso S/N, Ciudad Universitaria. CP 5010.  
e-mail: eduardoangulo@agro.unc.edu.ar; ebracamo@agro.unc.edu.ar

**Resumen.** *El agua subterránea es un recurso importante como fuente de agua potable y para actividades productivas. En las últimas décadas la intensificación de los ecosistemas agropecuarios, la deforestación y el incremento poblacional han incrementado el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por nitrógeno. El nitrato en agua permite evidenciar este problema debido a que su presencia es producto de la descomposición de residuos orgánicos que ingresan a cursos de agua por escorrentía o se infiltran hacia los acuíferos. El objetivo del presente trabajo fue evaluar los niveles de nitrato de aguas subterráneas de la localidad de Colonia Caroya, Córdoba, que consume la población y es utilizada en actividades industriales y producción agrícola. Para tal fin se recopilieron datos, en el periodo 2013 a 2018 de 6 perforaciones entre 120 y 180 m de profundidad. Los resultados mostraron que los niveles de nitrato aumentaron en todas las perforaciones, observándose valores que superan el límite establecido por el Codex Alimentario Argentino y la Legislación de Córdoba, de 45 mg/L y por la EPA que indica como límite 10 mg/L.. Se observó un patrón espacial disminuyendo de oeste a este, conforme la dirección del flujo del agua subterránea e indicando contaminación del acuífero debido a la explotación agropecuaria, la deforestación y los incendios en la cuenca del Río Carnero. También se observó que el aumento de las concentraciones de dos perforaciones de uso industrial en el área urbana podría ser el resultado de presión invertida producto de sobreexplotación del acuífero debido a la proximidad de ambas perforaciones y promoverían la infiltración vertical del nitrato desde la capa freática. Los resultados obtenidos generan la necesidad de implementar medidas de manejo y control sobre la zona evaluada para evitar riesgos toxicológicos sobre la población y animales como metamoglobinemia, cáncer gástrico, mutagénesis, alteraciones congénitas, cáncer de próstata, ovarios y otros.*

**Palabras Clave:** Contaminación por nitratos, toxicología, contaminación hídrica, evaluación toxicológica, evaluación ambiental.

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL USO DEL AGUA Y EL RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR AGROQUÍMICOS EN PRODUCCIONES HORTICOLAS PERIURBANAS DEL NORTE DE CÓRDOBA.**

**Bracamonte<sup>1</sup>, Enzo R.; Angulo<sup>2</sup>, Eduardo; Reyna<sup>2</sup>, M. y Marchetti<sup>2</sup>, M.**

1: Ecotoxicología

Facultad de Ciencias Agropecuarias  
Universidad Nacional de Córdoba

Av. Valparaíso S/N, Ciudad Universitaria. CP 5010.

e-mail: ebracamo@agro.unc.edu.ar; eduardoangulo@agro.unc.edu.ar

2: Carrera Esp. En Criminalística y Actividades Periciales. FAMAFA

Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. Córdoba. 5010

e-mail: vickyreyna79@gmail.com; maria.marchetti@me.cba.gov.ar.

**Resumen.** *El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia en el uso del agua mediante indicadores ambientales y el riego de contaminación por agroquímicos utilizados en sistemas con y sin cobertura en producciones agrícolas periurbanas del cinturón norte de Córdoba. Para evaluar la eficiencia de riego en las producciones de vid, hortalizas de hoja, duraznero y papa se realizó utilizando el Marco de Evaluación MESMIS en el periodo 2017/18. Para evaluar el riesgo de contaminación por agroquímicos se utilizó los indicadores propuestos por el software AgroEcoIndex, considerándose los Sistema productivo 1 (S1): Riego por goteo, bajo cubierta y con utilización de plaguicidas (imidacloprid, carbendazim, zineb, lambdacialotrina y S-metolaclor); Sistema productivo 2 (S2): Riego por surco a campo, con utilización de plaguicidas y Sistema productivo 3 (S3): Riego por surco, cultivos a campo y sin utilización de plaguicidas. Los resultados obtenidos mediante el enfoque MESMIS mostraron que los cultivos vid, duraznero y hortalizas de hoja son ineficientes en el uso del agua de riego y alejado de un valor óptimo regional. Los cultivos duraznero y vid poseen valores más bajos de sustentabilidad hídrica, mientras que el cultivo de papa, considerando el consumo de agua y las precipitaciones en el período evaluado, es muy ineficiente en el uso del agua disponible. Los cultivos hortícolas bajo cubierta, a campo con y sin uso de plaguicidas no poseen riesgos de contaminación por nitrógeno y fosforo. Los cultivos hortícolas de hoja bajo cubierta con riego selectivo poseen menor riesgo de contaminación por plaguicidas, mayor consumo de energía total y menor ingreso por unidad de energía utilizada en relación a las producciones a campo. La metodología basada en el uso de indicadores permitió obtener información confiable para valorar las prácticas de manejo del agua en producciones periurbanas de Córdoba.*

**Palabras clave:** MESMIS, AgroEcoIndex Periurbano, Eficiencia hídrica agrícola, contaminación por agroquímicos.



## TRATAMIENTO TERCIARIO DE EFLUENTES DE UNA EMPRESA LÁCTEA UTILIZANDO WETLANDS CONSTRUIDOS

Schierano, María C.<sup>1,2</sup>; Maine, María A.<sup>1</sup>; Panigatti, María C.<sup>2</sup>; Griffa, Carina A.<sup>2</sup>; Melidoro, Javier<sup>2</sup>; Gaggiotti, Mónica<sup>3</sup> y Gutierrez, Gonzalo<sup>2</sup>

1: Grupo e Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe  
e-mail: celeste\_schierano@hotmail.com

2: Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL)  
Química Analítica, Facultad de Ingeniería Química.  
Universidad Nacional del Litoral.

Santiago del Estero 2829. Santa Fe, Santa Fe.  
3: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).  
Estación Experimental Rafaela.  
Rafaela, Santa Fe.

**Resumen.** Tanto en Rafaela como en localidades cercanas se encuentran emplazadas importantes empresas lácteas que generan un considerable volumen de efluentes. Estos efluentes, si bien son tratados por diversos métodos, en muchas ocasiones exceden los límites de vertido impuestos por la legislación. Es necesario incorporar entonces un tratamiento de afino para mejorar la calidad del líquido previo a su vertido. Los wetlands construidos son sistemas en donde se aprovecha la capacidad de retención de contaminantes por parte de sustratos y plantas acuáticas para la depuración de aguas residuales, por lo que podrían ser una alternativa para el tratamiento terciario de efluentes de estas instalaciones. Se ha diseñado y construido un wetland de flujo subsuperficial horizontal (WFSSH) a escala piloto con el objeto de verificar su eficiencia para el tratamiento terciario de los efluentes de una empresa láctea. El WFSSH es de fibra de vidrio y sus dimensiones son 0,95 m de ancho, 2,5 m de largo, 0,70 m de profundidad. El sustrato utilizado fue canto rodado y la especie vegetal escogida fue *Typha domingensis*. Se realizó el monitoreo de diversos parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos en un período de cuatro meses. Con una frecuencia semanal, se tomaron muestras a la entrada y a la salida del sistema y se calcularon eficiencias de remoción para los diferentes contaminantes. Se aplicó la prueba de T pareada a fin de evaluar si existían diferencias significativas entre las medias de las concentraciones iniciales y finales de los contaminantes analizados. Se obtuvieron altas eficiencias de remoción para los parámetros DQO, DBO, Nitritos y Sólidos Suspendidos. Los porcentajes de eliminación de NTK si bien fueron inferiores, resultaron satisfactorios, aunque el nitrógeno amoniacal no ha podido eliminarse del sistema. El fósforo total y los contaminantes microbiológicos tuvieron un comportamiento variable, presentando eficiencias de remoción aceptables en algunos casos.

**Palabras clave:** wetland, láctea, tratamiento terciario, *Typha domingensis*.

**ESTUDIO FOTOCATALÍTICO COMPARATIVO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> PARA LA REMEDIACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS**

**Morgade Cecilia I. N.<sup>1</sup> Ulacco Sandra. B.<sup>2</sup>**

1: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. alem 1253  
cmorgade@frbb.utn.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

2: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. alem 1253  
sandraulacco@frbb.utn.edu.ar

**Resumen.** *En diversas partes del mundo, entre ellas el sudoeste de la provincia de Buenos Aires, han sido reportadas aguas subterráneas y superficiales contaminadas con alto contenido de arsénico (As). En la bibliografía es posible hallar información de experiencias de remediación tanto por procesos de adsorción como de oxidación-reducción pero aún sin la efectividad deseada. El sistema TiO<sub>2</sub>/UV (titania/radiación ultravioleta) permite combinar tanto la actividad fotocatalítica como la adsorptiva. De las publicaciones académicas se desprende que la cinética oxido-reducción/ adsorción no es aún bien comprendida siendo muchos de los resultados contradictorios. A la fecha no han sido reportados a nuestro entender estudios realizados en TiO<sub>2</sub>, en su estructura 100% rutilo a pesar de ser este, un polimorfo más económico y requerir menor energía para su activación que la estructura anatasa. Considerando que la especie As<sup>+3</sup>, de mayor toxicidad y complejidad reductiva, puede ser removida a través de procesos oxidativos y que el As<sup>+5</sup> así generado admite ser retirado del medio por adsorción sobre la misma titania, nuestro trabajo se basa en estudiar la eficiencia en la remediación química utilizando TiO<sub>2</sub> estructura rutilo, en presencia y en ausencia de radiación ultravioleta, cuantificando de este modo, además, las contribuciones relativas de los procesos de adsorción y fotocatalisis. Por otro lado este trabajo compara la eficiencia del sistema TiO<sub>2</sub> 100% rutilo con un sistema TiO<sub>2</sub> 100% anatasa. Los resultados muestran que TiO<sub>2</sub> rutilo presenta mayor eficiencia reductiva que TiO<sub>2</sub> anatasa y amerita ser estudiado en profundidad.*

**Palabras clave:** Arsénico, TiO<sub>2</sub>. Oxidación avanzada, Polimorfos.

**ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DE UNA PLANTA DE DESALACIÓN DE AGUA CON  
TECNOLOGÍA DE HUMIDIFICACION Y DESHUMIDIFICACION EN LA PROVINCIA DE  
SANTA CRUZ**

**Brunini, Adrián.<sup>1,2</sup>, García, María del Carmen.<sup>1</sup>, Rodríguez, Roberto G.<sup>1</sup>**

1: Instituto de Tecnología Aplicada  
Unidad Académica Caleta Olivia  
Universidad Nacional de la Patagonia Austral  
Ruta 3 Acceso Norte (9011)  
e-mail: abrunini@yahoo.com.ar

2: CONICET  
Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA  
e-mail: abrunini@yahoo.com.ar

**Resumen.** *Se construyó un prototipo de una planta de desalación de agua por el sistema de humidificación y deshumidificación. Se comprobó el funcionamiento de la torre de humidificación. Se realizaron tres corridas de prueba, calentando agua a 80 °C y rociándola sobre la torre rellena de anillos Pall. Los resultados arrojados son alentadores, en el sentido de que se logró una buena tasa de producción de vapor, cercana al 5%. El intercambiador de calor de coraza de acero y tubos de cobre instalado, es capaz de condensar por completo el vapor que genera la torre y producir agua dulce.*

**Palabras clave:** Desalinización de agua.

**DISEÑO DE UN BIORREACTOR ANAERÓBICO PARA EL TRATAMIENTO DE EXCRETAS DE BOVINOS Y GENERACIÓN DE BIOGAS EN UNA COMUNIDAD AGROPECUARIA**

**Molina, Carlos. A<sup>1</sup>; Quaia, Eugenio A.<sup>2</sup>; Graieb, Oscar. J<sup>3</sup>**

1: Magister Grupo en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
carlosandresjcm@gmail.com

2: Docente Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
eaquaia@gmail.com

3: Director Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional Tucumán.  
vvdgraieb@yahoo.com.ar

**Resumen.** *El presente trabajo resume la tesis de maestría de Ingeniería Ambiental de Carlos Andrés Molina y que fue realizada en beneficio a un grupo de personas organizadas de manera auto-sustentada en base al trabajo de la tierra y los derivados que ella les brinda y donde una de las principales preocupaciones que surge en el día a día es el consumo de leña, utilizada para la cocina y otros quehaceres. Una manera de conferirle una solución al problema en lo relativo al consumo de leña y la degradación de los bosques nativos, además de repercutir positivamente sobre la gestión en tambo y vertidos de efluentes, es el diseño y construcción de un equipo biodigestor para procesamiento de las deyecciones de las vacas del tambo que, con una generación estimada de 15,31 m<sup>3</sup>/día, les permitiría operar el proceso de cocina (80 personas en promedio) durante desayuno, almuerzo, merienda y cena prescindiendo de un consumo de los 1,5 m<sup>3</sup>/día de leña. En este trabajo se determinan los parámetros de diseño según características energéticas a cubrir., se realiza la selección de material para construcción, se diseña el biorreactor, su sistema de agitación, sistema de calefacción y el sistema de acumulación de biogás. En la actualidad, este biorreactor se encuentra en funcionamiento cumpliendo con todos los objetivos planteados.*

**Palabras clave:** Biogás, Biorreactores, Efluentes, Contaminación, Energía renovable.

## REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS EMPLEANDO COLUMNAS DE ADSORCIÓN

**Griffa, Carina<sup>1</sup>, Boglione, Rosana<sup>1</sup>, Panigatti, María C.<sup>1</sup>, Keller, Susana<sup>2</sup>, Schierano, María C.<sup>1</sup>, Asforno, Melina<sup>1</sup>**

1: Grupo de Estudios Medio Ambiente.  
Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.  
\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.  
Email: labquimicautn@gmail.com

2: Laboratorio de Ingeniería Civil.  
Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.  
\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.

**Resumen.** *El arsénico es uno de los componentes del agua subterránea más tóxico para la salud humana cuando alcanza determinados valores, por lo tanto, se necesitan medidas preventivas para evitar el daño en la población. En países en desarrollo, debido a factores socioeconómicos y de infraestructura, es difícil disminuir la concentración del metaloide. El objetivo del trabajo es evaluar la remoción del arsénico presente en distintas aguas subterráneas de la provincia de Santa Fe, a través del pasaje de las mismas por una columna, con un suelo de la provincia de Misiones y arenas fina y gruesa como medio filtrante, seleccionados para tal fin. En el presente trabajo se ha evaluado la aplicación del sistema en aguas subterráneas, localizadas en distintos puntos de la zona centro oeste de la provincia de Santa Fe. Se estudiaron 30 muestras de agua con un rango de concentración de arsénico de 0,03 – 0,80 mg As/L. Se determinó la concentración inicial del metaloide en cada muestra y luego de pasarlas a través de las columnas con el adsorbente y los medios filtrantes seleccionados. La determinación de arsénico se realizó utilizando el método de espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. Se han obtenido altas eficiencias de remoción, en la mayoría de las muestras estudiadas, obteniéndose concentraciones de arsénico finales inferiores a 0,01 mg As/L, cumpliendo con los límites recomendados por el Código Alimentario Argentino. Estos resultados alientan a seguir profundizando el estudio de este método ya que resulta económico, de fácil instalación y mantenimiento, especialmente para uso doméstico en zonas rurales que no cuenten con agua potable.*

**Palabras clave:** Arsénico, Adsorción, Aguas subterráneas.

**TÉCNICAS ANALÍTICAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X PARA ESTUDIOS IN VIVO DE LA RIZOFILTRACIÓN DE Y ZINC**

**Sbarato Viviana M.<sup>1</sup>; Ruosi Gustavo<sup>1</sup>; Sanchez Elisa<sup>1</sup>; Piedra Dayana<sup>1</sup>; Marques Julián<sup>1</sup>; Aloy Gastón<sup>1</sup>; Errasti Jeremías<sup>1</sup>; Muller Edwin<sup>1</sup>; Olmedo Francisco<sup>1</sup>; Gil Silvia P.<sup>1</sup> y Perez Roberto D.<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias Agropecuarias  
Ing. Agr. Felix Aldo Marrone 746 – Ciudad Universitaria – Córdoba  
e-mail: vsbarato@agro.unc.edu.ar

2: Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación – UNC  
Universidad Nacional de Córdoba  
Av. Medina Allende 2144– Ciudad Universitaria – Córdoba  
e-mail: danperez@famaf.unc.edu.ar

**Resumen.** *La rizofiltración de aguas contaminadas basada en el cultivo de las plantas acuáticas *Salvinia biloba* y *Lemna minor* ha demostrado una gran capacidad para absorber metales pesados de soluciones acuosas. Las plantas aplicadas en el proceso de fitorremediación se convierten en residuos contaminados con metales, por lo que se retiran del lecho de agua y deben recibir tratamiento y disposición adecuados. Los datos sobre la localización del metal en los órganos de las plantas son importantes para la optimización de los procedimientos. El propósito de esta investigación es determinar la ubicación de las partes más contaminadas como así también el tiempo de exposición requerido para la saturación de las plantas empleadas. Se utilizó la microfluorescencia de rayos x (micro-XRF) para la detección in vivo de metales pesados en las dos especies mencionadas anteriormente. Por medio de la técnica micro-XRF con focalización del espectro emitido por un tubo de rayos x con ánodo de molibdeno se realizaron mediciones en hojas, raíces y tallos de ejemplares expuestos a diferentes concentraciones de Cu y de Zn en diferentes períodos de tiempo. Coincidente con resultados aportados por la bibliografía, se encontró una relación de incremento de la concentración con el tiempo de exposición y con la concentración inicial de los metales en las soluciones. Para ambos metales, se aprecia una mayor concentración en las raíces que en las partes aéreas. En la micro-XRF aplicada in-vivo la medición es directa. Los pocos requerimientos de preparación de muestra ya sea por métodos físicos o químicos le da ventajas prácticas frente a otras técnicas analíticas. Además, es factible el análisis in situ con el montaje de los dispositivos de enfoque y de detección con un tubo de rayos x portátil.*

**Palabras clave:** rizofiltración, in vivo, metales, cobre, zinc.

## REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ARCILLAS NATURALES

**Heredia Angélica<sup>1</sup>, Gómez Avila Jenny<sup>1</sup>, Garay Fernando<sup>2</sup>, Crivello Mónica<sup>1</sup>**

1: CITEQ-CONICET.

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional.

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

e-mail: angelicaheredia@gmail.com

2: INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Nacional de Córdoba.

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria. X5000HUA Córdoba, Argentina.

e-mail: fsgaray@gmail.com@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación natural de matrices acuosas por la presencia de arsénico (As) es una preocupación para gran parte de nuestro territorio debido su alta toxicidad para la salud humana. La presencia de hierro en arcillas naturales de diferentes zonas de nuestro país le confiere a estos materiales características apropiadas para el tratamiento de agua contaminada con As. En este trabajo se estudió la capacidad de remoción de As (III) mediante arcillas naturales de Misiones (Puerto Iguazú) y Córdoba (Saldán). Las arcillas se caracterizaron por DRX, Área superficial, MP-AES, UV-VisRD y SEM con mapeo elemental. Los materiales se lavaron y calcinaron a 450 °C antes de ponerlos en contacto con la solución. Mediante análisis elemental se observó la presencia en mayor proporción de Fe, Si, Ti, Al, Na, entre otros. El estudio de remoción se llevó a cabo en un filtro de 1,5 cm de diámetro con un lecho filtrante de 0,8 g de arcilla dispuesto en tres secciones separadas por partículas de vidrio de granulometría 20/30 MESH. La solución de As (III) de concentración 170 ppb se puso en contacto con el sólido a una velocidad de escurrido aproximada de 11 ml/min durante 5 horas. Se tomaron muestras a distintos tiempos y se analizaron mediante tiras reactivas MQuant®. En todos los casos la remoción de As superó el 50 %, siendo la arcilla de Saldán la de mayor capacidad con un porcentaje de 70% de remoción a las 4 hs de filtrado. La presencia de los óxidos de hierro, el área superficial y la morfología de los materiales favorecen la interacción con el As y su remoción de la matriz acuosa.*

**Palabras clave:** Remoción, Arcillas Naturales, Arsénico.

**SISTEMAS WETLANDS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES EN ARGENTINA**

**Maine, María A.<sup>1</sup>, Hadad, Hernán R.<sup>1</sup>, Mufarrije, María M.<sup>1</sup>, Di Luca, Gisela A.<sup>1</sup>, Sanchez, Gabriela C.<sup>1</sup>, Schierano, María C.<sup>1,2</sup>; Panigatti, María C.<sup>2</sup>, Caffaratti, Sandra E.<sup>1</sup>, Pedro, María C.<sup>1</sup>, Nocetti, Emanuel<sup>1</sup>, Campagnoli, Marcelo A.<sup>1</sup>**

1: Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL)  
Química Analítica, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral.  
Santiago del Estero 2829. Santa Fe, Santa Fe.  
e-mail: amaine@fiq.unl.edu.ar

2: Grupo de Medio Ambiente (GEM)  
Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela.  
Acuña 49. Rafaela, Santa Fe.

**Resumen.** *En Argentina, el uso de sistemas wetlands (SWs) para el tratamiento de efluentes es aún limitado, a pesar de que las condiciones para su implementación son ideales. Hemos diseñado y puesto en operación wetlands para el tratamiento final de efluentes de dos industrias metalúrgicas, que están funcionando satisfactoriamente desde hace más de 10 años. Ambos son wetlands de flujo superficial y tratan en forma conjunta los efluentes industriales y cloacales de la planta. Los contaminantes críticos a eliminar son metales, que fueron retenidos en sedimento y en raíces de las plantas. Sin embargo, los mecanismos de retención dependieron de la vegetación dominante. Se produjeron eventos inesperados que permitieron evaluar robustez y perdurabilidad de los SWs. Con la experiencia adquirida, estudiamos su aplicación al tratamiento de efluentes de otras características, como es el caso del humedal híbrido construido para la depuración del efluente de lavado de caniles de un centro para mascotas, que está funcionando desde hace 5 años. También se aplicaron en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (escala micro y mesocosmos, actualmente piloto), en efluentes ricos en nitrógeno de una fábrica de fertilizantes (escala micro, mesocosmos y piloto en el predio de la fábrica), efluentes de tambo (escala microcosmos y piloto), efluentes de industria láctea (escala microcosmos y piloto), efluentes de la industria del papel (escala mesocosmos y piloto), y se evaluaron wetlands flotantes para la depuración de escorrentía urbana. En cada caso se utilizaron distintos tipos de SWs, como subsuperficiales de flujo vertical, subsuperficiales de flujo horizontal, de flujo superficial, flotantes y wetlands híbridos. Un SW será eficiente en la depuración de un efluente, si se utiliza el tipo de SW, el diseño, la especie vegetal y el sustrato adecuados. Se presentarán los resultados de la experiencia adquirida en los mencionados casos.*

**Palabras Claves:** wetlands, efluentes industriales, contaminantes.



**SELECCIÓN DE ESPECIES DE MACRÓFITOS PARA SER UTILIZADAS EN UN HUMEDAL DE FLUJO SUB SUPERFICIAL VERTICAL PARA EL TRATAMIENTO DE LÍQUIDO LIXIVIADO PROVENIENTE DE UN RELLENO SANITARIO CERRADO.**

**Marisa E. Iturria<sup>1</sup>, María Alejandra Maine<sup>2</sup>, Hernán R. Hadad<sup>2</sup>, Gabriela C. Sánchez<sup>2</sup>**

1: Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE) – Complejo Ambiental Villa Domínico.

2: Química Analítica Ambiental, Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe (3000), Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

**Resumen.** *El relleno sanitario es la tecnología más utilizada en el mundo como disposición final de los RSU. Uno de sus principales problemas ambientales es la generación de líquidos lixiviados. Por su origen son matrices acuosas muy complejas que requieren un tratamiento previo a su vuelco para evitar y mitigar la contaminación ambiental. El objetivo de este trabajo fue seleccionar las especies de plantas a utilizar en humedales construidos de flujo subsuperficial vertical (HFSV) para el tratamiento de líquidos lixiviados provenientes de un relleno sanitario, a partir de la eficiencia de remoción de los HFVS a escala laboratorio y de la tolerancia de las especies. Para ello, se utilizaron lixiviados del relleno sanitario de Villa Domínico, ubicado en de Buenos Aires, que finalizó su actividad en 2004. Se estudiaron las siguientes plantas palustres: *Typha dominguensis*, *Scirpus americanus*, *Sagittaria montevidensis*, *Cortaderia seollana*, *Iris pseudacorus*, *Echinodorus grandiflorus*, *Ruelia brittoniana*, *Bambusa vulgaris*, *Bambusa tuldoides*, *Zantedeschia aethiopica* e *Hibiscus striatus*. El experimento se desarrolló en 16 meses, con recipientes de 20 litros, rellenos con arena y piedra partida 30/60, usando diferentes diluciones de lixiviado: 1:10; 1,5:1; 2:10; 2,5:10 y 3:10. Se determinó conductividad eléctrica (EC), pH, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), sólidos disueltos totales (SDT), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y oxígeno disuelto (OD), en la matriz líquido; antes y después de los tratamientos. Todas las especies mostraron elevada tolerancia a dilución 3:10. *Sagittaria*, *Cortaderia* y *Echinodorus* presentaron síntomas de lesión y disminuyeron su crecimiento. *Hibiscus* toleró una dilución de 1:10. En los otros HFSV, a dilución 3:10, las eficiencias de remoción fueron: 40-67% ( $\text{NH}_4^+$ ), 20-35% ( $\text{DBO}_5$ ), 60-70% (DQO), 24-30% (CE). El OD incrementó, siendo el mayor porcentaje para *Scirpus*. No se verificaron diferencias significativas en SDT. *Typha*, *scirpus* e *Iris* presentaron mayor tolerancia y eficiencias de remoción en el tratamiento de lixiviados.*

**Palabras clave:** Humedales construidos, Tratamiento de efluentes, líquido lixiviado, Relleno Sanitario.

## EFFECTO DE LA MATRIZ ACUOSA EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO(V) MEDIANTE COAGULACIÓN QUÍMICA Y ELECTROCOAGULACIÓN

Lan, Luis E.<sup>1</sup>; De Seta, E. Graciela<sup>1</sup>; Espinoza, César J.<sup>1</sup>; Mugarbi, Fernando I.<sup>1</sup>; Stanicio, Facundo<sup>2</sup>; Camilot, Walter J.<sup>2</sup>; Reina, Fernando D.<sup>2</sup>; Halac, Emilia B.<sup>3</sup>; Quici, Natalia<sup>2,4</sup> y Meichtry, Jorge M.<sup>2,4</sup>

1: Departamento de Ciencias Básicas Unidad Química, UTN-FRBA, Mozart 2300, C.A.B.A.  
e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

2: Centro de Tecnologías Químicas, Dto. de Ing. Química, UTN-FRBA, Medrano 951, C.A.B.A  
e-mail: meichtry@cnea.gov.ar

3: Departamento Física de la Materia Condensada, GlyA, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, y Escuela de Ciencia y Tecnología, UnSAM, Irigoyen 3100. 1650 San Martín, Buenos Aires.  
email: halac@cnea.gov.ar

4: División Química de la Remediación Ambiental, GQ, CAC, CNEA, CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Buenos Aires.  
email: nquici@cnea.gov.ar

**Resumen.** *La presencia de arsénico en aguas subterráneas requiere de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo para su potabilización, pero componentes usuales de las aguas subterráneas como bicarbonato, silicato o flúor puede interferir negativamente, con los tratamientos. En este trabajo se evaluaron la coagulación química (CQ) y la electrocoagulación (EC) para remover As de una muestra de agua subterránea, comparando con el tratamiento de una muestra sintética. Se trató un agua real (MR) de Rafaela, que contenía  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de As(V),  $1131 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_3^{2-}$  y pH 8,6, y se comparó con los resultados obtenidos de tratar una solución de As(V) (MS) de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 7. Los coagulantes evaluados fueron  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , hidroxiclورو de aluminio (PAC) y  $\text{FeSO}_4$ , empleándose  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para ajustar el pH; en los experimentos de EC se emplearon ánodos de Fe o Al a pH libre. En el tratamiento de la MR con CQ, las relaciones molares (As:Al ó As:Fe) mínimas fueron 1:35, 1:55, 1:58 y 1:163 para PAC,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{FeSO}_4$ , respectivamente, mientras que para la MS fue de 1:3,5 para PAC y 1:23 para  $\text{FeCl}_3$ ; se detectó la formación de  $\text{CaCO}_3$  en las MR por Raman. En los experimentos de EC para MR se requirió una relación molar As:Fe y As:Al de 1:70 y 1:233, respectivamente, mientras que para MS fue de 1:15 (Fe) y 1:1,6 (Al); en las MS se observó la formación de  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  y de AIs, mientras que en las MR se detectó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La CQ y la EC se ven afectadas por la presencia de bicarbonato y silicato, siendo la CQ con PAC el tratamiento más eficiente. Los análisis de Raman mostraron la formación de  $\text{CaCO}_3$  en la CQ, y la formación de  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y AIs durante la EC.*

**Palabras clave:** Remoción As, Coagulación Química, Electrocoagulación, Interferencias.

**GESTIÓN DE RESIDUOS LÍQUIDOS PELIGROSOS GENERADOS EN LABORATORIO FISCOQUÍMICO DE ANÁLISIS: DESDE UNA SIMPLE DESTILACIÓN A LA PLANTA PILOTO**

**Piccioni, Martín N.<sup>1</sup>; Dalmasso, Pablo R.<sup>1,2</sup>; Guerrero, Pablo A.<sup>1</sup>;  
Baravalle, Fabricio D.<sup>1</sup> y Macaño, Héctor R.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba,  
Universidad Tecnológica Nacional,  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina  
e-mail: mpiccioni@ciqa.com.ar

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.  
e-mail: p-dalmasso@hotmail.com

**Resumen.** *Los residuos líquidos producidos en laboratorios de análisis representan una problemática actual que enfrentan distintas entidades públicas y privadas debido al manejo y la gestión integral que requieren. En tal sentido, el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de la Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, ha establecido un manual de procedimientos para la clasificación y el acondicionamiento de residuos peligrosos caracterizados como Y14 según la Ley Nacional N° 24051 de "Residuos Peligrosos", los cuales son generados tanto en laboratorios de enseñanza como de servicio y/o actividad científica. Sin embargo, tal tratamiento conlleva la colección de grandes cantidades de residuos líquidos neutralizados, principalmente de metales pesados en solución acuosa, y la consecuente búsqueda de nuevas estrategias que permitan disminuir el volumen de este residuo y la recuperación de aguas residuales. En este trabajo se presenta una solución técnica económica y eficiente a escala laboratorio vía el empleo de un sistema de destilación simple, la cual permitió i) obtener 400 mL de agua de calidad aceptable (pH 8,46, color 1,88 UC, conductividad 618  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dureza total 10 mg/L, alcalinidad total 141 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  9,0 mg/L y metales pesados en el orden de los  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) a partir de 500 mL de un residuo acuoso de laboratorio con metales pesados (pH 7,02, color 221,33 UC, conductividad 93.800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dureza total 1.831 mg/L, alcalinidad total 1.760 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  3.238 mg/L), y ii) reducir en un 85% su volumen inicial. Los resultados obtenidos son promisorios y abren la puerta al diseño y escalado de esta técnica en la Planta Piloto del CIQA para el tratamiento de residuos peligrosos Y14 y como fuente no convencional de agua para usos que no requieren agua potable y puedan tolerar una calidad menor, tales como riego de espacios verdes y agua de enfriamiento industrial.*

**Palabras clave:** Residuos líquidos, Metales pesados, Laboratorio de análisis, Destilación, Agua tratada.

**BACILLUS LICHENIFORMIS COMO AGENTE DE BIODEGRADACIÓN DE FURFURAL Y FORMADOR DE BIOFILM**

**Farías, Alejandro R.; Echeverría, Macarena C.; Utgés, Enid M.; Fontana, Gimena L.**

Grupo de Investigación Sobre Temas Ambientales y Químicos.  
Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414.  
alefarias@frre.utn.edu.ar, macarenacecheverría@gmail.com, enidutges@gmail.com,  
gimenalilianfontana@gmail.com

**Resumen.** *El furfural es un aldehído heterocíclico utilizado en la industria química para elaborar variados productos. No obstante su importancia, numerosas investigaciones informan acerca de una serie de problemas ambientales - derivados de su fabricación y uso - que pueden ser contrarrestados mediante técnicas que usan microorganismos para degradar contaminantes como este. Con tal fin, se han aislado e identificado bacterias provenientes de barro en contacto con los efluentes de la fabricación de furfural de una empresa taninera del Chaco. Una de estas cepas aisladas pertenece al género y especie Bacillus licheniformis. El objetivo del trabajo fue determinar la concentración máxima de furfural a la cual crece Bacillus licheniformis, evaluando su capacidad de biodegradarlo; también se estudió la capacidad de esta cepa para formar biofilm sobre cascarilla de arroz como soporte. Se ensayaron por triplicado cultivos líquidos preparados con un medio mineral M9, glucosa como co-sustrato, el inóculo bacteriano y concentraciones crecientes de furfural de 123 a 1433 mg/L. Se usó el mismo cultivo para la formación de biofilm, sin furfural. Se incubaron a 30°C, en oscuridad y con 200 rpm de agitación durante 72 h. Simultáneamente se efectuó un control abiótico en idénticas condiciones que el biótico. El crecimiento bacteriano se monitoreó cada 24 h midiendo la absorbancia a 610 nm con un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25. El biofilm generado se midió por diferencia de peso en la cascarilla antes y después del ensayo. La concentración de furfural se analizó cada 24 h por Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC). Los resultados indican que Bacillus licheniformis puede formar biofilm, crecer y utilizar el furfural como fuente principal de carbono, hasta concentraciones de 1433 mg/L, degradándolo en un 11,8%.*

**Palabras clave:** Furfural, Biodegradación, Bacillus licheniformis, Biofilm.

## DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Sánchez, Pablo<sup>1</sup>; Marchisio, Bettina<sup>1</sup>; Russo, Analía<sup>1</sup>; Di Fraia, Guido<sup>1</sup>; Golubickas, Ariel<sup>1</sup>; Lan, Luis<sup>1</sup>; Belmonte, Micaela<sup>2</sup>; Espinoza, César<sup>1,2,3</sup>; De Seta, Elizabeth<sup>1,3</sup>; Meichtry, Jorge<sup>2,3</sup>

1: Departamento de Ciencias Básicas Unidad Química, UTN-FRBA, Mozart 2300, C.A.B.A.  
e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería Química, UTN-FRBA, Medrano 951, C.A.B.A.  
e-mail: meichtry@cnea.gov.ar

3: Centro de Tecnologías Químicas, UTN-FRBA, Medrano 951, C.A.B.A

**Resumen.** Muchos de los cuerpos de agua receptores están contaminados por la descarga de colorantes utilizados en distintas industrias sin tratamiento previo. La industria textil descarga entre el 10 y el 15 % de los colorantes utilizados en sus efluentes, poniendo en riesgo la seguridad hídrica de las comunidades, dado que contienen contaminantes tóxicos y difíciles de tratar mediante procedimientos convencionales. Estudios previos evaluaron métodos electroquímicos para su tratamiento, resultando simples, eficientes y económicos. Este trabajo compara la electrocoagulación con electrodos de sacrificio (EC) y la electrocoagulación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (EC-Fenton) para la degradación de colorantes, el azul de metileno (AM), y un colorante reactivo (CR) para el teñido de algodón. Los experimentos se realizaron en una celda de 250 cm<sup>3</sup>, con electrodos de hierro de 19,5 cm<sup>2</sup> de superficie, una distancia interelectródica de 9 cm y agitación magnética de 250 rpm. Se trataron soluciones de [AM]<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup> y 50 mg L<sup>-1</sup>, y de [CR]<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>. Las concentraciones fueron determinadas por espectrofotometría a 660 nm (AM) y 574 nm (CR). Para EC se evaluó el efecto de la intensidad de corriente (i, 0,01, 0,02 y 0,05 A) a pH neutro. En EC-Fenton, se trabajó con i = 0,01 A, se realizaron ensayos a pH ácido y neutro, con [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,8 mM, 2,7 mM y 3,5 mM. Se evaluaron los parámetros de reacción, los resultados muestran mayor eficiencia a pH ácido, 2 < pH < 3, con una relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AM igual 1,4 mM mL<sup>-1</sup>. En dichas condiciones a los 30 segundos se observa remoción al 90% del colorante AM, no se detecta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual y se determinaron concentraciones de Fe(II) de 110 ± 30 μM. La remoción del AM resultó más eficiente que la del CR, se requirieron 90 segundos para la remoción del 90% del colorante CR en idénticas condiciones.

**Palabras clave:** Degradación Colorantes, Efluentes Textiles, Métodos Electroquímicos.

**ACONDICIONAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA DE  
CÓRDOBA**

**Gerbaldo, M. Véronica.<sup>1</sup>; Labukcas, Diana O.<sup>2</sup>; Álvarez, Dolores M.<sup>1</sup>; Mendieta, Silvia N.<sup>1</sup> y  
Crivello, Mónica E.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN, CONICET)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina. Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina  
e-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

2: Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
Universidad Nacional de Córdoba  
Av. Velez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**Resumen.** *En Córdoba, Argentina, la olivicultura constituye una actividad económica de relevancia. En la producción de aceitunas verdes se genera gran cantidad de efluentes, que se caracterizan por presentar alta carga orgánica, elevada concentración de cloruros y polifenoles y sales con pH alcalino. Dichas aguas residuales representan un problema ecológico significativo para las regiones donde se concentra la producción. Actualmente, estos efluentes son acumulados en piletas de evaporación, lo cual no representa una solución. Éstos deben ser tratados para su eliminación, según la Normativa vigente. El tratamiento de este tipo de residuos industriales contempla una primera etapa de filtrado para eliminar sólidos de gran tamaño, como hojas y ramas; un segundo tratamiento con la adición de compuestos para la precipitación de sólidos disueltos y el acondicionamiento del pH. Finalmente, se emplean digestores aerobios, anaerobios o procesos oxidativos, entre otros, para el saneamiento definitivo del efluente. El objetivo del trabajo fue caracterizar efluentes provenientes de la elaboración de aceitunas y evaluar materiales adsorbentes y coagulantes (carbón activado y cloruro férrico) para su acondicionamiento. Los efluentes considerados presentaron valores de pH y de concentraciones de fenoles y fósforo totales, sólidos en suspensión y disueltos, que superan a los máximos previstos por la Norma reguladora. Asimismo, los valores de DBO y DQO se encuentran por encima de los límites establecidos. El material que demostró mayor adaptación del pH a los límites exigidos por la Norma vigente, en conjunción con la mayor reducción de la concentración de fenoles totales, DBO y DQO, fue el carbón activado, en concentración adsorbente de 40 g/L. Los resultados obtenidos permiten avanzar en el acondicionamiento del efluente para adecuarlo a la siguiente fase de tratamiento; la cual incluirá procesos catalíticos heterogéneos.*

**Palabras clave:** Aceitunas verdes, efluentes, Tratamiento, Carbón activado.

**PELLETS DE PLÁSTICOS RECICLADOS: SU UTILIZACIÓN COMO MEDIO DE SOPORTE BACTERIANO EN LECHOS PERCOLADORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES**

**Noir, Jorge O<sup>1</sup>; Azario Ricardo R<sup>2</sup>**

1: Facultad de Ciencias de la Salud (UNER)  
Lorenzo Sartorio 2160  
e-mail: noirjorge@hotmail.com

2: Facultad de Ciencias de la Salud (UNER)  
Lorenzo Sartorio 2160  
e-mail: azricardo@gmail.com

**Resumen** *El proyecto fue un estudio experimental, basado en la utilización de pellets de plástico reciclado, como medio de soporte para el crecimiento bacteriano en un biofiltro de un percolador combinado, utilizado como sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. La experiencia se realizó a escala de laboratorio, con el fin de determinar la eficiencia de los pellets como medio de soporte de crecimiento bacteriano, como también la eficiencia de reducción la carga orgánica del líquido a tratar, expresada en DBO5. Los efluentes utilizados para este estudio fueron efluentes de tambo y de frigorífico avícola. Las colonias de microorganismos (zooglea), se formó al cabo de una semana con la siembra de nutrientes N, K, P. En cuanto a la reducción de la materia orgánica en un periodo de 24 horas de funcionamiento fue aproximado al 50 %, esta reducción fue similar para los diferentes efluentes y sus diferentes cargas orgánicas. Si bien se requieren mayores determinaciones para establecer con mayor especificidad valores de eliminación de parámetros contaminantes, se infiere que el material de soporte estudiado, pellets de plástico reciclado, es factible de utilizarse como medio de soporte de crecimiento bacteriano para biofiltros.*

**Palabras clave:** Pellet reciclados, biofiltro, aguas residuales.

**NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS BIOSINTETIZADAS CON EXTRACTOS ACUOSOS DE YERBA MATE: CARACTERIZACIÓN Y DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE COLORANTES INDUSTRIALES**

**Guerrero, Pablo A.<sup>1</sup>; Piccioni, Martín N.<sup>1</sup>; Castagno, Marcelo A.<sup>1</sup>; Fonseca, José M.<sup>1</sup> y Dalmaso, Pablo R.<sup>1,2</sup>**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)  
Dpto. de Ingeniería Química,  
Facultad Regional Córdoba,  
Universidad Tecnológica Nacional,  
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina  
e-mail: pandresguerrero@gmail.com

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.  
e-mail: p-dalmaso@hotmail.com

**Resumen.** *El control de la contaminación del agua ha adquirido una importancia creciente entre los gobiernos y los investigadores a través del progreso de las industrias en la última década. La liberación de aguas residuales y contaminantes como colorantes y metales traza en el ciclo del agua es un tema de relevancia puesto que afectan considerablemente al ecosistema acuático, lo que conlleva efectos nocivos para el medio ambiente. En consecuencia, el desarrollo de nuevas tecnologías de remediación del agua es de gran interés y relevancia. En tal sentido, se ha documentado el potencial uso de nanopartículas metálicas biosintetizadas per se como nanocatalizador para el adecuado tratamiento de aguas contaminadas evaluando la degradación y parámetros cinéticos de sistemas modelo que contienen colorantes de relevancia industrial. En este trabajo se presenta la novedosa síntesis verde de nanopartículas bimetálicas (Ag/Fe) con propiedades magnéticas a partir de un extracto de yerba mate comercial (*Ilex paraguariensis*). La formación del nanomaterial fue monitoreada por espectroscopia UV-vis y el mismo fue caracterizado por microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Además, se evaluó i) la actividad catalítica de las nanopartículas bimetálicas estudiando temporalmente vía espectroscopia UV-vis la degradación reductiva de azul de metileno y azul de toluidina en medio acuoso por borohidruro de sodio bajo condiciones cinéticas de pseudoprimer orden; y ii) la reciclabilidad catalítica de las mismas empleando un campo magnético externo. En resumen, la capacidad reductora y estabilizante del extracto de yerba mate permitió la obtención de nanopartículas bimetálicas de manera eco-amigable y la aplicación de sus propiedades catalíticas y magnéticas para el tratamiento reductivo de sistemas acuosos modelos contaminados con colorantes industriales.*

**Palabras clave:** Nanopartículas bimetálicas, Síntesis verde, Colorantes industriales, Nanocatálisis, Reusabilidad catalítica



PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, INGENIERIA CATALÍTICA PARA LA  
REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Schvval, Ana B.<sup>1</sup>; Cabeza Gabriela F.<sup>1</sup>; Fuente Silvia A.<sup>2</sup> y Morgade Cecilia I. N.<sup>2</sup>

1: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos  
Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
Av. Alem 1253  
aschvval@ifisur-conicet.gob.ar, gcabeza@uns.edu.ar-

2: Grupo de Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
sfuente@uns.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

**Resumen.** *La química computacional es una herramienta eficaz para la predicción de las propiedades electrónicas de materiales químicamente alterados. La comprensión de cómo diferentes tipos de dopado modifican las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el TiO<sub>2</sub> permitiría el desarrollo de nuevos catalizadores para la optimización de reacciones químicas de interés industrial y medioambiental. La presencia de estados aceptores o donores en la estructura electrónica de un semiconductor, producto del dopado, modifican las posiciones relativas del mínimo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia lo que a su vez se relaciona con sus potenciales de reducción y de oxidación. El conocer cómo cada elemento dopante modifica al catalizador permitiría la selección del método de síntesis más adecuado para la catálisis deseada. En este trabajo se presenta un análisis de los desplazamientos relativos de las bandas de valencia y conducción de los polimorfos más estables del TiO<sub>2</sub> (rutilo y anatasa). Se trabajó con un modelo teórico de los polimorfos utilizando el código VASP. Dentro de los elementos metálicos estudiados se encuentran el V, el Fe, la Ag y el Pt, y entre los no metálicos el N, el C y el F. A partir de los resultados obtenidos se puede predecir para cada reacción química deseada cual sería el elemento dopante más apropiado optimizando costos en la investigación experimental.*

**Palabras clave:** Fotocatálisis, Remediación electroquímica, Potenciales redox, Ingeniería catalítica, TiO<sub>2</sub>.

**PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  PARA LA REMEDIACIÓN MICROBIOLÓGICA DE AGUAS**

**Morgade Cecilia I. N.<sup>1</sup>, Sandoval Marisa J.<sup>2</sup> Brugnoni Lorena I.<sup>3</sup>**

1: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (UNS-CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
cmorgade@frbb.utn.edu.ar-cmorgade@uns.edu.ar

2: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
UTN FRBB – Depto. Biología y ciencias biomédicas-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET)  
11 de abril 461-Av. Alem 1253  
msandova@uns.edu.ar

3: Materiales Catalíticos para la remediación ambiental  
Depto. Biología Bioquímica y Farmacia-UNS, INBIOSUR (UNS-CONICET)  
Av. Alem 1253  
brugnoni@uns.edu.ar

**Resumen.** *En los países desarrollados, los patógenos en los suministros de agua potable normalmente se eliminan por filtración en arena seguida de desinfección química. La presencia de microorganismos patógenos tanto en aguas residuales como en aguas de consumo humano amerita la búsqueda de estrategias de control alternativas. La fotocatalisis permite la remediación y la desinfección de aguas como una tecnología de oxidación avanzada "verde". Ésta utiliza la radiación solar como fuente de generación de los precursores químicos implicados en la remediación y desinfección. En particular el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un fotocatalizador estable, económico e inocuo. En la actualidad son necesarios estudios para la optimización de su eficiencia como remediador de aguas tanto en sus estructuras anatasa como rutilo. La fotocatalisis solar mediada por titania podría suplantar de manera más inocua a otros tratamientos en base a desinfectantes, antibióticos u otros productos bactericidas de mayor toxicidad. En el presente trabajo se compara la efectividad de los polimorfos anatasa y rutilo puros en presencia y en ausencia de radiación tanto solar como proveniente de lámparas UV de longitud de onda controlada sobre Escherichia coli. Los resultados muestran disminución apreciable y comparable de la concentración de microorganismos en las muestras tratadas con radiación en presencia de  $\text{TiO}_2$  en sus dos formas polimórficas.*

**Palabras clave:** Fotocatalisis,  $\text{TiO}_2$ , Remediación ambiental, Eficiencia bactericida.

**DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS ODORÍFERAS EN AGUA DE BEBIDA POR  
SPME/GC/MSMS (TRIPLE CUADRUPOLO)**

**Trangoni, Cecilia; Pepino Minetti, Roberto y Allende García, Ma. Carla**

CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental)  
Facultad Regional Córdoba  
Universidad Tecnológica Nacional  
Maestro López esq Cruz Roja Argentina – Ciudad Universitaria – CP 5016ZAA - Córdoba  
e-mail: ctrangoni@ciqa.com.ar

**Resumen.** *Esta investigación resume los primeros avances en el marco de un trabajo de tesis de Maestría relacionado con el abatimiento de sustancias odoríferas en plantas de tratamiento de agua de bebida. Las principales ciudades de la Provincia de Córdoba, se abastecen del agua de diferentes lagos que se encuentran en su mayoría en estados avanzados de eutrofización. Siendo el agua de los embalses la materia prima de plantas potabilizadoras, si disminuye su calidad se puede ver afectada la calidad del agua que llega al consumidor. Esto provoca que las propiedades organolépticas del agua varíen según la época del año y el nivel de eutrofización del embalse. Debido a las características de nuestros lagos, es común encontrar Geosmina y 2-Metilisoborneol en agua generados principalmente por cianobacterias. Estos compuestos poseen un olor y sabor característico a tierra y moho, respectivamente; y se pueden percibir en concentraciones de 10 ng/L (ppt). Para los proveedores de agua resulta importante investigar cómo se comportan estos compuestos en una planta potabilizadora, en especial en épocas de floraciones algales. Para poder llevar a cabo este tipo de estudio es necesario contar con determinaciones analíticas que permitan alcanzar niveles de detección inferiores a los umbrales de olor, es por ello que se ha desarrollado un método basado en una micro extracción en fase sólida (SPME) con headspace, la cual ha demostrado ser una técnica de preparación de muestra rápida con buena sensibilidad y repetitividad, que no necesita emplear solventes ni grandes volúmenes de muestra. El adsorbido en la fibra se analiza por cromatografía gaseosa con detector de masas de triple cuadrupolo. Inicialmente se identificaron los iones precursores y las energías de colisión más favorables para cada ion, y luego se obligó al último cuadrupolo que trabaje monitoreando las múltiples reacciones (MRM) logrando niveles de detección de 1 ppt.*

**Palabras clave:** Geosmina, 2-MIB, SPME/GC/MSMS, Agua Potable, Cianobacterias.

**REÚSO DE AGUA CLOACAL PARA RIEGO DE FLORES ORNAMENTALES EN TUCUMAN**

**Moya, Norma S.<sup>1</sup>; Graieb, Oscar J.<sup>1</sup> y González, Carmen<sup>1</sup>.**

1: Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental CEDIA  
Facultad Regional Tucumán  
Universidad Tecnológica Nacional  
Rivadavia 1050 – San Miguel de Tucumán - Tucumán  
susana\_moya2004@yahoo.com.ar

**Resumen.** *La práctica del riego con aguas residuales sin tratar data del siglo XVI, lo que demuestra la importancia del uso de estas aguas. Los nutrientes presentes en las aguas residuales tienen valor como fertilizantes y aumentan el rendimiento de los cultivos. El alcance del presente trabajo de tesis comprende la maximización de la cantidad de agua residual cloacal para riego en flores ornamentales. La metodología de desarrollo es del tipo de desarrollo experimental con un enfoque cualitativo y cuantitativo de tipo descriptivo y de modo combinado, dado que se ha trabajado con conceptos teóricos y tareas de laboratorio. El universo de estudio fue de 12 plantines de flores ornamentales (rosas), Para llevar a cabo el ensayo se han conformado 2 grupos de 6 plantines cada uno, el agua, usada para el riego son las siguientes: Agua residual cloacal tratada con tratamiento primario y secundario incluida la cloración. Agua del Río Salí de tres puntos de muestreos. Agua calidad A: proveniente de planta de tratamiento, no apta para riego, DBO5 promedio 150 mg/L; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L las muestra poseen 2 huevos de helmintos (Trichiuris–Trichiuris)/L, Agua calidad B: Punto 1 BDO5 230mg/L; T 19°C; pH 7; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L; alcalinidad 356,50 mg/L y sulfatos 209,25mg/L. Punto 2 DBO5 180mg/L; sólidos totales 0,271mg/L; sólidos fijos 0,185 mg/L; sólidos volátiles 0,086 mg/L; alcalinidad 350,00 mg/L. Punto 3 BDO5 34,1mg/l;; alcalinidad 348,20 mg/L. El suelo se mantuvo durante el tiempo del ensayo en alcalino, cuyo valor al inicio fue de 10,01 y al final 7,49. Altura del cultivo al inicio del ensayo 25,83 cm, a la mitad 49,08 cm y al final 54,33. La cantidad de flores fue de 0,83 y al final en promedio una por cultivo.*

**Palabras clave:** Agua Residual, Reutilización, Riego, Flores Ornamentales.

## EVALUACIÓN DEL ESTADO TRÓFICO DE LAGUNAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÁCTEOS

Alarcón, Mariana<sup>1</sup>; Cazzaniga, Diego S.<sup>1</sup>, Pirola María B.<sup>1</sup> y Schmidt, Érica L.<sup>1</sup>

1: Laboratorio de Ambiente  
Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Lácteos (sede Rafaela)  
Ruta Nac. N° 34 km 227,6 (2300) Rafaela (Santa Fe) Argentina  
malarcon@inti.gov.ar

**Resumen.** *El fenómeno eutrófico responde a un crecimiento masivo de algas fotosintéticas y cianobacterias, en cuerpos de aguas, como consecuencia de la elevada concentración de nutrientes fosforados y nitrogenados, con un impacto negativo en el ecosistema donde se produce. Puede ser natural o antropogénico. En este trabajo se evaluó el estado trófico, en época estival, de lagunas aeróbicas de una planta de tratamiento de efluentes lácteos, en las cuales se procesan fundamentalmente aguas de lavado de equipos. Para tal fin y como parte de un muestreo programado, se procedió a caracterizarlas en parámetros fisicoquímicos habituales de control in situ (oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica, temperatura, potencial redox), mientras que en laboratorio se determinó la DQO, la DBO, los Sólidos Sedimentables, Totales, Fijos y Volátiles, el perfil aniónico inorgánico por cromatografía, los componentes fosforados/nitrogenados y el contenido de clorofila-a de modo tal de tener una colección de datos representativos para correlacionarlos estadísticamente. Como parte de la actividad se optimizaron dos ensayos: la determinación de clorofila-a por espectrofotometría y de la DBO por respirometría, tomando con referencia de aplicación las normas ISO 10260:1992 (E) y APHA-SM (2012) 5210 D, respectivamente. Se compararon los resultados obtenidos con los valores para la clasificación trófica establecidos por la OECD (1982), centrados en el contenido de clorofila-a y de fósforo total de las aguas. Se concluyó que, para el período en estudio, el estado trófico de las lagunas correspondió al de hipereutrofia. Se propuso continuar la investigación durante el resto de las estaciones del año para determinar su evolución y proponer soluciones para su control. Este trabajo formó parte de una tesina de licenciatura en química y aportó dos ensayos nuevos a la Oferta Tecnológica de INTI-Lácteos (sede Rafaela).*

**Palabras clave:** eutrofización, efluentes lácteos, clorofila-a, componentes fosforados.

ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE SÍNTESIS DE ACETATO DE FENILO

Caglieri, Silvana C.<sup>1</sup>; Crema, Diego R.<sup>1</sup>; Manca, María Lorena<sup>1</sup> y Sosa, Mariana B.<sup>1</sup>

1: CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental  
Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional  
Avenida Cruz Roja Argentina esquina Maestro López- Ciudad Universitaria (X5016ZAA), Córdoba,  
República Argentina.  
scaglieri@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *Se llevó a cabo un estudio teórico comparativo de la síntesis de acetato de fenilo, mediante la acilación de fenol con anhídrido acético, procedimiento convencional y con ácido acético, método alternativo llamado “síntesis verde”, a través del análisis y comparación de los intermediarios de reacción correspondientes, promoviendo de esta manera la generación de procesos ambientalmente más favorables. El estudio de la acilación de fenoles y alcoholes es de gran interés porque constituye una de las transformaciones más frecuentemente usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente y económico para la protección de grupos hidroxilos en procesos sintéticos, además de la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química. Las energías de reactivos, productos e intermediarios de reacción, como así también las energías de activación de las diferentes reacciones se calcularon con el nivel de teoría funcional de densidad (DFT) con el estándar B3LYP combinado con el conjunto de base 6-31G\* y para realizar dichos cálculos en las reacciones donde intervienen iones metálicos, ácidos de Lewis, se utilizó el método Universal Force Field (UFF). Las acilaciones de fenol con anhídrido acético y con ácido acético, ambas catalizadas por iones  $Zn^{2+}$ , reportaron energías de activación de 25.29 kcal/mol y 25.60 kcal/mol, respectivamente. La diferencia de 0.31 kcal/mol entre dichas energías de activación, permite considerar a la “síntesis verde” una alternativa viable, con ahorro atómico y minimización de subproductos.*

**Palabras clave:** Acetato de fenilo, Acilación, Fenol, DFT, UFF.

**ADAS – DISPENSER DE AGUA CON REMOCIÓN DE ARSÉNICO. PROYECTO DE INVERSIÓN**

**Barbazán, Lucas<sup>1</sup>; Illbele, Luciano<sup>1</sup>; Rojas, Fabián<sup>1</sup>; Schatz, Nicolás<sup>1</sup>;  
Lan, Luis<sup>2</sup>; De Seta, Elizabeth<sup>2</sup>; Belmonte, Micaela<sup>3</sup>; Meichtry, Jorge<sup>3</sup>**

1: Departamento de Ingeniería Química, UTN.BA, Medrano 951, C.A.B.A

2: Departamento de Ciencias Básicas Unidad Química, UTN.BA, Mozart 2300, C.A.B.A.  
e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

3: Departamento de Ingeniería Química, UTN.BA, Medrano 951, C.A.B.A  
e-mail: meichtry@cnea.gov.ar

**Resumen.** *AdAs – Dispenser de agua con remoción de arsénico, es un Proyecto Final presentado para la titulación de Ingeniero Industrial en la UTN.BA. AdAs propone una solución de bajo costo y socialmente responsable para afectados por el agua subterránea contaminada con arsénico. El dispositivo emplea una tecnología basada en el uso de Fe(0) en condiciones operativas que otorguen como producto final agua con menos de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de As. El producto está diseñado para ser colocado sobre la mesada y consta de 4 partes: la base, que soporta el peso de todo el equipo, el depósito que sirve de reservorio para el agua libre de arsénico con capacidad de almacenamiento de hasta 10 litros, el lecho filtrante y el depósito de agua sin tratar con capacidad para almacenar hasta 2 litros, con conexión a la red de agua y a la vez desmontable para llenado manual. Los estudios previos de capacidad y de cinética de remoción de As por Fe(0) permitieron estimar una duración del lecho filtrante de 12 meses o 10.000 litros, para proceder luego al recambio del repuesto. Se estima que AdAs puede salir al mercado con un valor de lista de \$3000.- (USD 75) mientras que el repuesto del lecho filtrante tendrá un valor de \$1000.-. El dimensionamiento técnico estima la localización de la planta de producción, el proceso productivo, las características constructivas y las materias primas para su producción. El dimensionamiento comercial estima abastecer a 25000 familias, las que actualmente adquieren bidones de agua potable. El proyecto requiere una inversión total en millones de pesos de 22,8 distribuidos en 14,9 de capital, 6,2 créditos no renovables y 1,7 en créditos renovables, para lo que propone una asociación público privada con recuperación de la inversión en 3 años, y beneficio de 40,7 millones a los 5 años.*

**Palabras clave:** Remoción Arsénico, Dispenser, Lecho Filtrante



# Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina

## Tomo V

El libro “Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina” es fruto de la compilación de trabajos presentados en el VII Congreso PROIMCA y V Congreso PRODECA realizado en Rafaela, Santa Fe, Argentina, en agosto de 2019.

Estos Congresos son desarrollados en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) en el marco del Programa de Medio Ambiente, Contingencias Climáticas y Desarrollo Sustentable.

En esta oportunidad el Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM) de la Regional Rafaela ha sido el responsable de la organización del evento. El Grupo GEM posee numerosos objetivos, siendo algunos de ellos: contribuir activamente a la preservación del ambiente, ejecutar y promover actividades de I+D+I en el campo de la Química Medioambiental, contribuir en el desarrollo de tecnologías limpias tanto para el sector agropecuario como industrial de la zona de influencia, formar recursos humanos en investigación.



Grupo de Estudios  
de Medio Ambiente



**CiN REUN**  
Red de Editoriales  
de Universidades Nacionales  
de la Argentina



Libro  
Universitario  
Argentino

