


Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina

Tomo VI

 VIII PROIMCA
VI PRODECA | 2022

 **UTN**
FACULTAD REGIONAL
VILLA MARÍA

 Secretaría de
**Ciencia,
Tecnología y
Posgrado**

 Programa de Medio Ambiente,
Contingencias y
Desarrollo Sustentable

Compilación: **Marcelo O. Cejas - Javier N. Gonella**



CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA E HÍDRICA EN ARGENTINA

TOMO VI

2022

Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina : tomo VI / Gabriela Alejandra Abril ... [et al.] ; compilación de Javier Nicolás Gonella ; Marcelo Oscar Cejas. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2022.

Libro digital, PDF
Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-4998-93-4

1. Atmósfera. 2. Contaminación. 3. Contaminación Atmosférica. I. Abril, Gabriela Alejandra. II. Gonella, Javier Nicolás, comp. III. Cejas, Marcelo Oscar, comp.

CDD 577.276



Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Rubén Soro

Vicerrector: Ing. Haroldo Avetta

Secretaría Cultura y Extensión Universitaria: Ing. Federico Olivo Aneiros



Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María

Decano: Ing. Norberto Gaspar Cena

Vicedecano: Ing. Franco Martín Salvático



edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Coordinador General a cargo: Fernando Cejas

Dirección General: Mg. Claudio Véliz

Dirección de Cultura y Comunicación: Ing. Pablo Lassave

Queda hecho el depósito que marca la Ley Nº 11.723

© edUTecNe, 2022

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



ISBN 978-987-4998-93-4



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.

Comité Organizador PROIMCA-PRODECA 2022

Presidente

Ing. Gaspar Cena

Vicepresidente

Ing. Franco Salvático

Secretarios Ejecutivos

Ing. Marcelo Cejas

Ing. Javier Gonella

Coordinadores Generales

Dra. Ma. Cecilia Panigatti

Dr. Roberto Pepino Minetti

Coordinadores

Ing. David Belamate

Ing. José Luis Catalano

Dr. Jorge Elía

Ing. Huber Fernández

Cr. Sergio Gilabert

Sr. Gonzalo Giorgis

Ing. Sebastián Mussetta

Ing. Paola Simieli

Integrantes

Mg. Graciela Marín

Mg. Silvia Moyano

Dra. Fernanda Biolé

Ing. Bibiana Proietti

Ing. Fernando Serassio

Ing. Joel Coria

Lic. Alexis Aguilar

Comité Científico

Dr. Adrián Javier Acuña
Dra. Virginia Alonso Roldán
Mg. Mario Edelmiro Antunez
Dr. Juan Ignacio Ardenghi
Mg. Adrián Azzurro
Dra. María Cecilia Baldo
Dra. Nancy Florentina Balsamo
Dra. Tamara Belén Benzaquen
Dra. Fernanda Gabriela Biolé
Ing. María Luisina Biondi
Lic. Rosana Boglione
Dr. Alberto Gustavo Camacho
Dra. Mónica Elsie Crivello
Ing. Eliana Paola Dagnino
Dr. Pablo Roberto Dalmaso
Dr. Oscar Carlos Duarte
Dra. Verónica Elías
Ing. Leonardo Carlos Ferrari
Mg. Guillermo Friedrich
Dr. Jose Gere
Lic. Carina Andrea Griffa
Dra. Anabela Guadalupe Guilarducci
Dra. Angelica Constanza Heredia
Dra. Laura Carolina Lerici
Esp. Ing. Eduardo Gabriel López

Dr. Marcelo Lucero
Dra. María Alejandra Maine
Mg. Graciela Nilda Marin
Dr. Jorge Martin Meichtry
Dra. Silvia Nazaret Mendieta
Dra. Cecilia Ines Nora Morgade
Mg. Silvia Moyano
Dr. Juan Nittmann
Dra. Ma. Cecilia Panigatti
Dr. Roberto Pepino Minetti
Mg. Raquel Perahia
Mg. Jorge Perez Villalobo
Mg. Andrea Pojmaevich
Dr. Marcelo Martín Raponi
Dra. María Soledad Renzini
Dra. Corina Iris Rodriguez
Mg. Gabriela Cristina Sanchez
Mg. Aloma Sartor
Dra. Clara Saux
Dr. Martín Sequeira
Mg. Magalí Valeria Soria
Dra. María Florencia Tames
Dra. Silvana Cecilia Tourn
Dra. Eliana Gabriela Vaschetto

Declaraciones de interés

Consejo Superior Universidad Tecnológica Nacional

Resolución N.º 305/2022 CSU

Concejo Deliberante de la Ciudad de Villa María

Declaración N.º 954/2022

Facultad Regional Villa María

Resolución N.º 279/2021 CD

Apoyan



Presentación

Presentamos el sexto libro sobre *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina*, que es la compilación de trabajos presentados en VIII Proyecto Integrador sobre Mitigación de la Contaminación Atmosférica (PROIMCA) y VI Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA), realizado en Villa María, Córdoba, Argentina los días 22, 23 y 24 de junio de 2022,

Estos proyectos se vienen desarrollando en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) desde hace más 12 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 volumen complementa las contribuciones de los artículos de las ediciones anteriores. 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 Biental de referencia en ambas temáticas.

En el año 2022 se desarrolla el VIII Congreso PROIMCA y VI Congreso PRODECA en la sede de la Facultad Regional Villa María. El principal objetivo de este evento es 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.

Es esta edición se han presentado 58 trabajos, 17 dedicados a estudios de contaminación atmosférica, 34 a recursos hídricos y 7 a otras temáticas ambientales

Es necesario destacar y agradecer a empresas, instituciones y a la Regional Villa María que han colaborado de una u otra manera.

Los invitamos a leer el libro.

El equipo editorial

Instituciones participantes (por orden alfabético)

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica

Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba (CEPROCOR)

Centro de Investigaçãõ de Montanha (CIMO). Instituto Politécnico de Bragança. Portugal

Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

Comisión Nacional de Actividades Espaciales

Gerencia de Vinculación Tecnológica

Comisión Nacional de Energía Atómica

División Química de la Remediación Ambiental, GQ. CONICET

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agroalimentaria y Biotecnológica

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)

Estación Experimental Rafaela

Instituto Nacional del Agua

Subgerencia Centro de la Región Semiárida. Córdoba

Ministerio de Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba

Administración Provincial de Recursos Hídricos

Municipalidad de Córdoba

Observatorio Ambiental Municipal

Dirección de Evaluación de Impacto Ambiental y Cambio Climático

Universidad Autónoma del Estado de México

Centro de Investigación en Arquitectura y Diseño

Universidad de Buenos Aires

Inst. de Investigaciones en Biociencias Agrícolas y Ambientales

Facultad de Agronomía

Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Instituto Superior de Estudios Ambientales (ISEA)

Facultad de Ciencias Químicas

Escuela de Fonoaudiología, Facultad de Ciencias Médicas

Universidad Nacional de Cuyo

Facultad de Ciencias Agrarias

Universidad Nacional de La Pampa

Facultad de Agronomía

Universidad Nacional de Quilmes**Universidad Nacional de Río Cuarto**

Instituto de Biotecnología Ambiental y Salud, INBIAS-CONICET.

Universidad Nacional de Villa María.

Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agro-alimentaria y Biotecnológica, IMITAB-CONICET.

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química (FIQ), CONICET

Universidad Nacional del Nordeste

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

Universidad Nacional del Sur

Departamento de Ingeniería Química

Departamento de Química

Universidad Nacional General Sarmiento-CONICET**Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.**

Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación.

Universidad Tecnológica Nacional

FR Bahía Blanca

FR Mendoza

FR Buenos Aires

FR Rafaela

FR Concepción del Uruguay

FR Resistencia

FR Concordia

FR San Nicolás

FR Córdoba

FR Santa Cruz

FR Delta

FR Venado Tuerto

FR La Rioja

FR Villa María

FR Mar del Plata

University of York

Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories

Índice de Contenido (por área temática y orden de inscripción)

Artículos completos	18
Proyecto Integrador sobre Mitigación de la Contaminación Atmosférica (PROIMCA)	19
Monitoreo de calidad del aire. Métodos e instrumentación. Estudio de casos	20
INCERTIDUMBRE DE AOD SATELITAL EN CIUDADES SUDAMERICANAS	21
Urquiza, J.; Scagliotti, A.; Diez, S.	
EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI) EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN PREDIOS LECHEROS	29
Panigatti, M.; Tieri, M.; Gere, J.; Charlon, V.; Pepino Minetti, R.; Fonseca, J.; Ceron Cucchi, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.	
NUEVOS PRODUCTOS PARA LA CALIDAD DEL AIRE EN ARGENTINA, DERIVADOS DE INFORMACIÓN SATELITAL: PM10 + ICA	41
García Ferreyra, M.; Represa, N.; Della Ceca, L.; Clemoveki, K.; Vargas Calderón, L.; Scavuzzo, C.	
Meteorología y modificación artificial del clima	53
IMPACTO DE LA ASIMILACIÓN DE DATOS SATELITALES DE HUMEDAD DE SUELO Y DE LA SIEMBRA DE NUBES SOBRE TORMENTAS CONVECTIVAS SEVERAS DE GRANIZO DEL CENTRO-OESTE DE ARGENTINA EN SIMULACIONES DE WRF	54
Berná, L.; Lopez-Noreña, A.; Tames, M.; Urquiza, J.; Puliafito, S.	
Cambio Global Climático. Huella de Carbono	66
EVOLUCION DE LAS EMISIONES ARGENTINAS 1995-2020. DESAFÍO DE MITIGACIÓN	67
Puliafito, S.	
LA INCIDENCIA DE LA LOGÍSTICA DE CARGA Y LA MODALIDAD DE TRANSPORTE EN LA HUELLA DE CARBONO. CASO PUERTO DE BAHÍA BLANCA	77
Friedrich, G.; Sartor, A.	
Transporte	88
ASIGNACION OPTIMA DE TRÁFICO URBANO PARA MINIMIZAR EMISIONES VEHICULARES	89
Cortínez, V.; Dominguez, P.; Stoklas, C.	
Contaminación acústica	101
ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDICIONES ACÚSTICAS EN AMBIENTES URBANOS CONTEMPLANDO DISTINTAS UBICACIONES DEL MICRÓFONO	102
Sequeira, M.; Azzurro, A.; Di Giorgio, L.	
MITIGACIÓN DE RUIDO IMPULSIVO MEDIANTE TÉCNICAS DE CONTROL ACTIVO CON FILTRO ADAPTATIVO BASADO EN KERNEL	111
Baldini, P.	
ACTUALIZACIÓN DE LA EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EFECTIVIDAD PARA MITIGAR LA CONTAMINACIÓN SONORA DEL PARQUE O'HIGGINS DE LA CIUDAD DE MENDOZA-ARGENTINA	123
Boschi, C.; Martínez, C.; Robles, M.	
RELEVAMIENTO Y DESARROLLO DE MAPA DE RUIDO DE UN AREA CON PREDOMINANCIA RESIDENCIAL Y HOSPITALARIA DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA	135
Perez Villalobo, J.; Bodoira, R.; Lamas, M.; Gaetán, S.; Romero, L.; Hinalaf, M.	
CONTAMINACIÓN ACÚSTICA POR TRÁFICO VEHICULAR EN ÁREAS SENSIBLES DE LA CIUDAD DE LA RIOJA	143
Agüero, C.; Baldo, M.; Ávalos, Á.; Lucero, E.; Mercado Ramos, J.; Britez, C.	
Calidad de aire urbano y salud	151
EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE PM2.5 AÉREO Y LA INCIDENCIA DE ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN EL AREA METROPOLITANA DE MENDOZA	152
Tames, M.; Urquiza, J.; Puliafito, S.	

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS NIVELES DE EXPOSICIÓN A BTEX EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA. Oliva Migotti, M.; Fonseca, J.; López, E.; Pepino Minetti, R.	163
Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA)	175
Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación	176
APLICACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA CCME WQI EN LA CUENCA DEL EMBALSE LOS MOLINOS EN EL PERIODO 2001-2016 Shoijet, V.; Cossavella, A.; Cioccale, M.; Bazán, R.	177
ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE MODELOS DE CALIDAD DE AGUA DEL RÍO CRUZ DEL EJE, PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA Lubrina, E.; Roque, M.; O'Mill, P.; Rodríguez, I.; Calvimonte, H.; Carnicelli, G.; Herrero, H.; Siner, C.; Montachini, G.	188
TECNICA 9308 (FILTRACIÓN POR MEMBRANA) DE Escherichia coli EN AGUA. ANÁLISIS DE LA ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN (2016) Moyano, S.; Biolé, F.; Bellotti, C.	199
PROCESAMIENTO Y DIFUSION DE LA INFORMACION DE CALIDAD DE AGUAS DEL RÍO URUGUAY MEDIANTE GOOGLE DATA STUDIO Zabalett, A.; Cardini, J.; Magnin Tessadri, N.; Bidal, K.; Demus, B.	206
OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS Cáceres Ferroni, F.; Pepino Minetti, R.; Brito, P.; Ribeiro, A.; Queiroz, A.	216
DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS (PROVINCIA DE SANTA FE). Panigatti, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.; Asforno, M.	228
Comparación de normas y ensayos. Intercomparación de laboratorios	238
REGATAS DE MEDICIÓN DE CALIDAD Y CAUDAL DE AGUA DEL RÍO PRIMERO (SUQUÍA). Pepino Minetti, R.; Bazán, R.; Trucchi, A.; Roque, M.; García Ferreira, C.; Luna, A.; Heredia Ligorria, A.; Herrero, H.; García, C.; Rovetto, L.	239
Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial	251
DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO 20 5) Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN DESCARGAS ANTRÓPICAS VERTIDAS A UN ESTUARIO (PERÍODO 2013-2017) González, M.; Cifuentes, O.; Castro, L.; Fernández, R.; Kapluk, G.	252
ESTIMACIÓN DE LA DINÁMICA DE EROSIÓN-SEDIMENTACIÓN EN ESTUARIOS MEDIANTE UN MODELO SIMPLIFICADO Stoklas, C.; Cortínez, V.; Dominguez, P.	264
Calidad del agua y actividades contaminantes (Minería, petróleo, complejos industriales y portuarios, agropecuarios, etc.)	275
MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES Tomas, G.; Acuña, A.	276
ANÁLISIS COMPARATIVO DE LIXIVIADOS DE DIFERENTES EDADES DEL RELLENO SANITARIO DE LA CIUDAD DE RAFAELA (SANTA FE) Gutierrez, G.; Panigatti, M.; Schierano, M.; Griffa, C.; Monay, S.	286
CALIDAD Y USOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN TAMBOS DE LA CUENCA LECHERA DE VILLA MARÍA, ARGENTINA Urseler, N.; Bachetti, R.; Biolé, F.; Morgante, V.; Agostini, E.; Morgante, C.	295
Remediación de aguas. Humedales	306
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELIMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA UTILIZANDO TiO2 RUTILO Morgade, C.; Vidal, E.; Lehr, I.; Loperena, A.; Meier, L.; Schvval, A.; Neyertz, C.; Lorenzetti, A.; Domini, C.	307

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA DE CONSUMO	317
Morgade, C.; Meier, L.; Schvval, A.; Rossi Fernandez, A.; Fuente, S.	
TECNOLOGÍAS DE CORRECCIÓN DOMICILIARIAS PARA POTABILIZACIÓN DE AGUAS EN ZONAS PERI URBANAS	327
Dominighini, C.; Gottardo, M.; Cataldi, Z.	
REMEDIACIÓN DE AGUA CON DOS TIPOS DE DESCARGAS NO-TÉRMICAS	339
Ferreira, M.; Chamorro, J.; Santamaría, B.; Fina, B.; Milardovich, N.; Balestrasse, K.; Prevosto, L.	
REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE Zr - Fe MOFs	349
Heredia, A.; Bravo Fuchineco, D.; Burgos Gómez, J.; Bernal, J.; Garay, F.; Crivello, M.	
SISTEMA DE TRATAMIENTO DE TRES ETAPAS PARA EFLUENTES DE UNA EMPRESA METALMECÁNICA: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN, CÁMARA SÉPTICA Y HUMEDAL CONSTRUIDO	359
Schierano, M.; Panigatti, M.; Schmelzle, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Rodriguez, E.	
INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA DESORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO COMO ADSORBENTE SUELO DE MISIONES.	371
Schierano, M.; Boglione, R.; Griffa, C.; Panigatti, M.; Asforno, M.; Carrel, M.	
MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS APLICADOS A LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN MATRICES ACUOSAS	381
Ochoa Rodríguez, P.; Cuello, N.; Vaschetto, E.; Eimer, G.; Elías, V.	
APLICACIÓN DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO	387
Gutierrez, G.; Schierano, M.; Panigatti, M.; Boglione, R.; Pagaburu, A.	
Tratamiento de efluentes industriales y cloacales. Reuso	399
METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD ENERGÉTICA EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES URBANOS	400
Blazquez, P.; Escudero, D.; Cifuentes, O.	
EVALUACIÓN DE LA REOLOGÍA EN ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO DE LOS HORMIGONES SUSTENTABLES OBTENIDOS; EMPLEANDO EL AGUA DE LAVADO DE LOS CAMIONES MIXERS DE PLANTA.	411
Caballero, C.; Palacio, A.; Alsogaray, M.; Avid, F.; Sota, J.	
BIOSORCIÓN DE IONES ZINC SOBRE CÁSCARAS DE MANÍ VARIANDO LOS PARÁMETROS DEL PROCESO	423
Mazzola, C.; Pelozo, G.; Quaranta, N.	
EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR LAGUNAS FACULTATIVAS SECUNDARIAS. EVALUACION ESTACIONAL.	432
Marin, G.; Biolé, F.; Moyano, S.; Bruno, S.; Murialdo, E.; Carabajal, S.	
Huella hídrica	444
EVALUACIÓN DE HUELLA HIDRICA Y HUELLA DE AGUA EN TAMBOS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS, PROVINCIA DE SANTA FE	445
Jennerich, L.; Panigatti, M.; Schierano, M.; Griffa, C.; Boglione, R.	
Otras temáticas ambientales	457
Contaminación y remediación de suelos	458
ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS DE GLICEROL ETIL ACETAL	459
Caglieri, S.; Manca, M.; Trangoni, C.	
AISLAMIENTO DE BACTERIAS AUTÓCTONAS DE SUELOS DE CULTIVOS DE ARROZ CON APLICACIONES PERIÓDICAS DE AGROQUÍMICOS	465
Cuadra, P.; Fontana, G.; Farias, A.; Jorge, N.; Vullo, D.	
Tratamiento y valorización de residuos sólidos	477
EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGETICO DEL BIO-OIL Y EL BIO-CHAR DE BIOMASA RESIDUAL DE LAS INDUSTRIAS FORESTALES DEL NEA	478
Tourn, S.; Dagnino, E.; Sequeira, A.; Morales, W.; Chamorro, E.	

REUTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS INERTES Y MATERIALES NATURALES EN BIOCONSTRUCCIONES	490
Parente, J.; Moretti, A.; Bosani, A.; Pereira, M.; Solano Meneses, E.	
ANÁLISIS DE BARRERAS Y OPORTUNIDADES EN EL MERCADO DE LOS MATERIALES RECUPERADOS DE LOS RSU	502
Epulef, R.; Bohn, A.; Sartor, A.	
LADRILLOS DE CERÁMICA ROJA A PARTIR DE MEZCLAS DE ARCILLA COMERCIAL Y CENIZAS DE BIOMASA	514
Pelozo, G.; Unsen, M.; Lopez, H.; Barbaro, L.; Mazzola, C.; Quaranta, N.	
Economía Circular	521
ANÁLISIS DEL NEXO AGUA-ENERGÍA-ALIMENTOS EN EL CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE PERA PARA CONSUMO EN FRESCO EN LOS VALLES IRRIGADOS DE LA NORPATAGONIA ARGENTINA	522
Piastrellini, R.; Curadelli, S.; Martínez, C.; Algañaraz, R.; Arena, A.	
Resúmenes	530
Proyecto Integrador sobre Mitigación de la Contaminación Atmosférica (PROIMCA)	531
Monitoreo de calidad del aire. Métodos e instrumentación. Estudio de casos	532
INCERTIDUMBRE DE AOD SATELITAL EN CIUDADES SUDAMERICANAS	533
Urquiza, J.; Scagliotti, A.; Diez, S.	
EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI) EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN PREDIOS LECHEROS	534
Panigatti, M.; Tieri, M.; Gere, J.; Charlon, V.; Pepino Minetti, R.; Fonseca, J.; Ceron Cucchi, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.	
NUEVOS PRODUCTOS PARA LA CALIDAD DEL AIRE EN ARGENTINA, DERIVADOS DE INFORMACIÓN SATELITAL: PM10 + ICA	536
García Ferreyra, M.; Represa, N.; Della Ceca, L.; Clemoveki, K.; Vargas Calderón, L.; Scavuzzo, C.	
Meteorología y modificación artificial del clima	537
IMPACTO DE LA ASIMILACIÓN DE DATOS SATELITALES DE HUMEDAD DE SUELO Y DE LA SIEMBRA DE NUBES SOBRE TORMENTAS CONVECTIVAS SEVERAS DE GRANIZO DEL CENTRO-OESTE DE ARGENTINA EN SIMULACIONES DE WRF	538
Berná, L.; Lopez-Noreña, A.; Tames, M.; Urquiza, J.; Puliafito, S.	
ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA CIUDAD DE CÓRDOBA	539
López, E.; Leonés, P.; Pepino Minetti, R.	
Cambio Global Climático. Huella de Carbono	540
EVOLUCION DE LAS EMISIONES ARGENTINAS 1995-2020. DESAFÍO DE MITIGACIÓN	541
Puliafito, S.	
LA INCIDENCIA DE LA LOGÍSTICA DE CARGA Y LA MODALIDAD DE TRANSPORTE EN LA HUELLA DE CARBONO. CASO PUERTO DE BAHÍA BLANCA	542
Friedrich, G.; Sartor, A.	
Transporte	543
ASIGNACION OPTIMA DE TRÁFICO URBANO PARA MINIMIZAR EMISIONES VEHICULARES	544
Cortínez, V.; Dominguez, P.; Stoklas, C.	
Contaminación acústica	545
ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDICIONES ACÚSTICAS EN AMBIENTES URBANOS CONTEMPLANDO DISTINTAS UBICACIONES DEL MICRÓFONO	546
Sequeira, M.; Azzurro, A.; Di Giorgio, L.	
MITIGACIÓN DE RUIDO IMPULSIVO MEDIANTE TÉCNICAS DE CONTROL ACTIVO CON FILTRO ADAPTATIVO BASADO EN KERNEL	547
Baldini, P.	

ACTUALIZACIÓN DE LA EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EFECTIVIDAD PARA MITIGAR LA CONTAMINACIÓN SONORA DEL PARQUE O'HIGGINS DE LA CIUDAD DE MENDOZA-ARGENTINA Boschi, C.; Martínez, C.; Robles, M.	548
RELEVAMIENTO Y DESARROLLO DE MAPA DE RUIDO DE UN AREA CON PREDOMINANCIA RESIDENCIAL Y HOSPITALARIA DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA Perez Villalobo, J.; Bodoira, R.; Lamas, M.; Gaetán, S.; Romero, L.; Hinalaf, M.	549
CONTAMINACIÓN ACÚSTICA POR TRÁFICO VEHICULAR EN ÁREAS SENSIBLES DE LA CIUDAD DE LA RIOJA Agüero, C.; Baldo, M.; Ávalos, Á.; Lucero, E.; Mercado Ramos, J.; Britez, C.	550
Calidad de aire urbano y salud	551
EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE PM2.5 AÉREO Y LA INCIDENCIA DE ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN EL AREA METROPOLITANA DE MENDOZA Tames, M.; Urquiza, J.; Puliafito, S.	552
AIRES NUEVOS PARA LA PRIMERA INFANCIA Carreras, H.; Lacabana, M.; Nittmann, J.; Mendez, M.; Puliafito, S.	553
EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS NIVELES DE EXPOSICIÓN A BTEX EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA. Oliva Migotti, M.; Fonseca, J.; López, E.; Pepino Minetti, R.	554
MODELADO DE CASOS DE COVID-19 EMPLEANDO VARIABLES METEOROLÓGICAS, ATMOSFÉRICAS Y RESTRICCIONES ASOCIADAS A LA PANDEMIA PARA LA CIUDAD DE CÓRDOBA. Carreras, H.; Mateos, A.; Abril, G.; Tavera Busso, I.	555
Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA)	556
Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación	557
APLICACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA CCME WQI EN LA CUENCA DEL EMBALSE LOS MOLINOS EN EL PERIODO 2001-2016 Shoijet, V.; Cossavella, A.; Cioccale, M.; Bazán, R.	558
ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE MODELOS DE CALIDAD DE AGUA DEL RÍO CRUZ DEL EJE, PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA Lubrina, E.; Roque, M.; O'Mill, P.; Rodríguez, I.; Calvimonte, H.; Carnicelli, G.; Herrero, H.; Siner, C.; Montachini, G.	559
TECNICA 9308 (FILTRACIÓN POR MEMBRANA) DE Escherichia coli EN AGUA. ANÁLISIS DE LA ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN (2016) Moyano, S.; Biolé, F.; Bellotti, C.	560
PROCESAMIENTO Y DIFUSION DE LA INFORMACION DE CALIDAD DE AGUAS DEL RÍO URUGUAY MEDIANTE GOOGLE DATA STUDIO Zabalett, A.; Cardini, J.; Magnin Tessadri, N.; Bidal, K.; Demus, B.	561
OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS Cáceres Ferroni, F.; Pepino Minetti, R.; Brito, P.; Ribeiro, A.; Queiroz, A.	562
DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS (PROVINCIA DE SANTA FE). Panigatti, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.; Asforno, M.	563
Comparación de normas y ensayos. Intercomparación de laboratorios	564
COMPARACIÓN DE TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN EL RÍO TERCERO (CTALAMOCHITA), CÓRDOBA, ARGENTINA. Calvimonte, H.; Bazán, R.; O'Mill, P.; Rodríguez, I.; Roque, M.; Lubrina, E.; Carnicelli, G.; Siner, C.; Herrero, H.	565
REGATAS DE MEDICIÓN DE CALIDAD Y CAUDAL DE AGUA DEL RÍO PRIMERO (SUQUÍA). Pepino Minetti, R.; Bazán, R.; Trucchi, A.; Roque, M.; García Ferreira, C.; Luna, A.; Heredia Ligorria, A.; Herrero, H.; García, C.; Rovetto, L.	566

Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial	568
CARACTERIZACIÓN ESTACIONAL DE LA CALIDAD AMBIENTAL DE PLAYAS RECREACIONALES AFECTADAS POR VERTIDOS NATURALES (GENERAL PUEYRREDÓN, BS. AS.)	569
Lucero, M.; Saicha, A.; Millet, P.; Espinosa, M.; Bonamigo, C.	
DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO 20 5) Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN DESCARGAS ANTRÓPICAS VERTIDAS A UN ESTUARIO (PERÍODO 2013-2017)	570
González, M.; Cifuentes, O.; Castro, L.; Fernández, R.; Kapluk, G.	
NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS: SÍNTESIS GREEN Y APLICACIÓN EN PROCESOS DE DESINFECCIÓN BACTERIANA DE AGUAS SUPERFICIALES.	571
Viada, B.; Arrivodino, S.; Piccioni, M.; Silva, M.; Gómez, F.; Páez, P.; Pascualone, M.; Dalmaso, P.	
ESTIMACIÓN DE LA DINÁMICA DE EROSIÓN-SEDIMENTACIÓN EN ESTUARIOS MEDIANTE UN MODELO SIMPLIFICADO	573
Stoklas, C.; Cortínez, V.; Dominguez, P.	
Modelos hidrológicos. Gestión Integrada de Recursos Hídricos	574
EVALUACIÓN DE LA VULNERABILIDAD DEL ACUÍFERO PAMPEANO FRENTE A DIFERENTES ESCENARIOS CLIMÁTICOS EN LA CIUDAD DE RAFAELA, SANTA FE (ARGENTINA)	575
Márquez, M.; Tascón, L.; Nittmann, J.	
Gestión del Agua y la Energía. Abastecimiento de agua	576
DESARROLLO DE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACION CONTINUO PARA LA REMOCION DE ARSENICO Y FLUOR DE AGUAS SUBTERRANEAS	577
Enrico Cuniolo, A.; Belmonte, M.; Fioriti, M.; Mediate, L.; Lan, L.; Reina, F.; De Seta, G.; Meichtry, J.	
Calidad del agua y actividades contaminantes (Minería, petróleo, complejos industriales y portuarios, agropecuarios, etc.)	579
MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES	580
Tomas, G.; Acuña, A.	
ANÁLISIS COMPARATIVO DE LIXIVIADOS DE DIFERENTES EDADES DEL RELLENO SANITARIO DE LA CIUDAD DE RAFAELA (SANTA FE)	581
Gutierrez, G.; Panigatti, M.; Schierano, M.; Griffa, C.; Monay, S.	
CALIDAD Y USOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN TAMBOS DE LA CUENCA LECHERA DE VILLA MARÍA, ARGENTINA	582
Urseler, N.; Bachetti, R.; Biolé, F.; Morgante, V.; Agostini, E.; Morgante, C.	
Remediación de aguas. Humedales	583
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELIMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA UTILIZANDO TiO2 RUTILO	584
Morgade, C.; Vidal, E.; Lehr, I.; Loperena, A.; Meier, L.; Schvval, A.; Neyertz, C.; Lorenzetti, A.; Domini, C.	
ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA DE CONSUMO	585
Morgade, C.; Meier, L.; Schvval, A.; Rossi Fernandez, A.; Fuente, S.	
TECNOLOGÍAS DE CORRECCIÓN DOMICILIARIAS PARA POTABILIZACIÓN DE AGUAS EN ZONAS PERI URBANAS	586
Dominighini, C.; Gottardo, M.; Cataldi, Z.	
REMEDIACIÓN DE AGUA CON DOS TIPOS DE DESCARGAS NO-TÉRMICAS	587
Ferreyra, M.; Chamorro, J.; Santamaría, B.; Fina, B.; Milardovich, N.; Balestrasse, K.; Prevosto, L.	
REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE Zr - Fe MOFs	589
Heredia, A.; Bravo Fuchineco, D.; Burgos Gómez, J.; Bernal, J.; Garay, F.; Crivello, M.	
SISTEMA DE TRATAMIENTO DE TRES ETAPAS PARA EFLUENTES DE UNA EMPRESA METALMECÁNICA: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN, CÁMARA SÉPTICA Y HUMEDAL CONSTRUIDO	590
Schierano, M.; Panigatti, M.; Schmelzle, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Rodriguez, E.	

INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA DESORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO COMO ADSORBENTE SUELO DE MISIONES. Schierano, M.; Boglione, R.; Griffa, C.; Panigatti, M.; Asforno, M.; Carrel, M.	591
MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS APLICADOS A LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN MATRICES ACUOSAS Ochoa Rodríguez, P.; Cuello, N.; Vaschetto, E.; Eimer, G.; Elías, V.	592
APLICACIÓN DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO Gutierrez, G.; Schierano, M.; Panigatti, M.; Boglione, R.; Pagaburu, A.	593
Tratamiento de efluentes industriales y cloacales. Reuso	594
METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD ENERGÉTICA EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES URBANOS Blazquez, P.; Escudero, D.; Cifuentes, O.	595
EVALUACIÓN DE LA REOLOGÍA EN ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO DE LOS HORMIGONES SUSTENTABLES OBTENIDOS; EMPLEANDO EL AGUA DE LAVADO DE LOS CAMIONES MIXERS DE PLANTA. Caballero, C.; Palacio, A.; Alsogaray, M.; Avid, F.; Sota, J.	596
NANOPARTÍCULAS DE HIERRO SINTETIZADAS A PARTIR DE EXTRACTOS VEGETALES PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES DE AGUAS Mehri, M.; Ferrero, A.; Vitola, L.; García, F.; Senn, A.; Litter, M.; Meichtry, J.	597
TRATAMIENTO POR ELECTRODEPOSICIÓN METÁLICA DE MEZCLAS DE Cu-Pb-Zn González Mercado, G.; Llinares, A.; Brunetti, V.; Eimer, G.	599
BIOSORCIÓN DE IONES ZINC SOBRE CÁSCARAS DE MANÍ VARIANDO LOS PARÁMETROS DEL PROCESO Mazzola, C.; Pelozo, G.; Quaranta, N.	601
SÍNTESIS FITO-ASISTIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MCM-41 DE ORIGEN RENOVABLE: REMOCIÓN VÍA REDUCCIÓN AVANZADA DE AZUL DE METILENO. Vaschetti, V.; Wismer, K.; Carraro, P.; González, V.; Dalmasso, P.	602
EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR LAGUNAS FACULTATIVAS SECUNDARIAS. EVALUACION ESTACIONAL. Marin, G.; Biolé, F.; Moyano, S.; Bruno, S.; Murialdo, E.; Carabajal, S.	604
Huella hídrica	605
EVALUACIÓN DE HUELLA HIDRICA Y HUELLA DE AGUA EN TAMBOS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS, PROVINCIA DE SANTA FE Jennerich, L.; Panigatti, M.; Schierano, M.; Griffa, C.; Boglione, R.	606
Otras temáticas ambientales	607
Contaminación y remediación de suelos	608
ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS DE GLICEROL ETIL ACETAL Caglieri, S.; Manca, M.; Trangoni, C.	609
AISLAMIENTO DE BACTERIAS AUTÓCTONAS DE SUELOS DE CULTIVOS DE ARROZ CON APLICACIONES PERIÓDICAS DE AGROQUÍMICOS Cuadra, P.; Fontana, G.; Farias, A.; Jorge, N.; Vullo, D.	610
Tratamiento y valorización de residuos sólidos	612
EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGETICO DEL BIO-OIL Y EL BIO-CHAR DE BIOMASA RESIDUAL DE LAS INDUSTRIAS FORESTALES DEL NEA Tourn, S.; Dagnino, E.; Sequeira, A.; Morales, W.; Chamorro, E.	613
REUTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS INERTES Y MATERIALES NATURALES EN BIOCONSTRUCCIONES Parente, J.; Moretti, A.; Bosani, A.; Pereira, M.; Solano Meneses, E.	614

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE UN SECTOR DE LA CIUDAD DE MAR DEL PLATA A PARTIR DE LA IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROBASURALES (GENERAL PUEYRREDÓN, BS. AS.) Saicha, A.; Lucero, M.; Millet, P.; Comesaña Britos, M.; La Palombara, M.	615
ANÁLISIS DE BARRERAS Y OPORTUNIDADES EN EL MERCADO DE LOS MATERIALES RECUPERADOS DE LOS RSU Epulef, R.; Bohn, A.; Sartor, A.	616
LADRILLOS DE CERÁMICA ROJA A PARTIR DE MEZCLAS DE ARCILLA COMERCIAL Y CENIZAS DE BIOMASA Pelozo, G.; Unsen, M.; Lopez, H.; Barbaro, L.; Mazzola, C.; Quaranta, N.	617
Economía Circular	619
ANÁLISIS DEL NEXO AGUA-ENERGÍA-ALIMENTOS EN EL CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE PERA PARA CONSUMO EN FRESCO EN LOS VALLES IRRIGADOS DE LA NORPATAGONIA ARGENTINA Piastrellini, R.; Curadelli, S.; Martínez, C.; Algañaraz, R.; Arena, A.	620



ARTÍCULOS COMPLETOS



**PROYECTO INTEGRADOR PARA LA MITIGACIÓN DE LA
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA (PROIMCA)**



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

**Monitoreo de calidad del aire. Métodos e instrumentación.
Estudio de casos**

INCERTIDUMBRE DE AOD SATELITAL EN CIUDADES SUDAMERICANAS

Urquiza, Josefina^{1,3}; Scagliotti Ariel^{2,3}; Diez, Sebastián^{1,4}

1: Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
jurquiza@conicet.gov.ar

2: Universidad Nacional de General Sarmiento
Juan María Gutiérrez 1150 (1613), Buenos Aires
ascagliotti@campus.ungs.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

4: Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories
University of York
Heslington, York, Reino Unido
sebastian.diez@york.ac.uk

Resumen. *El algoritmo de Implementación Multi-Ángulo de Corrección Atmosférica (MAIAC) ha sido desarrollado para cuantificar el Espesor Óptico de Aerosoles (AOD) a partir de mediciones MODIS (AOD_{MAIAC}) combinando un enfoque de series de tiempo y procesamiento de imágenes. Este producto es validado empleando mediciones superficiales, siendo los fotómetros solares de la red AERONET ($AOD_{AERONET}$) el método de referencia más utilizado. Sin embargo, esta validación presenta algunos aspectos que deben ser considerados: (i) las longitudes de onda que emplean ambos productos son diferentes (550 nm MAIAC vs 500 nm AERONET), (ii) las mediciones de AERONET corresponden a una ubicación específica con una frecuencia de muestreo de 15 minutos, mientras que MAIAC proporciona datos pocas veces al día para un área más amplia (resolución 1x1 km), entre otras. El uso de esta metodología de validación sin considerar las incertidumbres asociadas puede llevar a conclusiones inapropiadas sobre la estructura del error mientras que los intervalos de confianza estimados pueden variar dependiendo de la magnitud de los aerosoles, por ejemplo, cuando se usa para ajustar el material particulado a nivel superficial. Este trabajo tiene como objetivo evaluar las incertidumbres asociadas a MAIAC utilizando como casos de estudio 3 sitios en ciudades sudamericanas: San Pablo, Santiago y Buenos Aires. Para ello se han empleado herramientas típicas y otras más detalladas para estudiar la estructura del error. Los resultados obtenidos muestran que para valores bajos de AOD_{MAIAC} (0.05 - 0.15), la incertidumbre relativa expandida (REU, por sus siglas en inglés) es siempre mayor al 30%. A valores cercanos al límite de detección la REU toma magnitudes muy grandes mientras que, a valores más altos, la REU se hace asintótica, con patrones similares en las 3 ciudades.*

Palabras clave: MAIAC, AERONET, AOD, Validación, Incertidumbre

1. INTRODUCCIÓN

Aerosol Optical Depth (AOD), es un indicador que cuantifica cuánta luz solar directa se evita que llegue al nivel del suelo provocado por la dispersión y/o absorción de los aerosoles (Liu et al., 2019). La red global de fotómetros solares, AEROSOL ROBOTIC NETWORK (AERONET), proporciona este indicador a nivel superficial con una frecuencia de muestreo de 15 minutos. Sin embargo, el número limitado de estaciones restringe su uso para estudios regionales (Liu et al., 2019; Martins et al., 2017). Por el contrario, las imágenes satelitales (por ejemplo, productos MODIS) ofrecen una cobertura global, pero con una resolución temporal mucho más pobre (Martins et al., 2017; Zhang et al., 2019). Este es el caso del algoritmo de Implementación Multi-Ángulo de Corrección Atmosférica (MAIAC por sus siglas en inglés) que proporciona AOD con una resolución espacial de 1km^2 y una resolución temporal diaria (Lyapustin et al., 2018). Este producto ha sido validado a nivel global (Lyapustin et al., 2018) y en diversos sitios de estudio (Falah et al., 2021; Martins et al., 2017; Mhawish et al., 2019; Z. Zhang et al., 2019) considerando a la red de AERONET como método de referencia más utilizado. En general, los resultados indican buena concordancia de MAIAC, pero puede variar según el uso del suelo y el nivel de la carga.

El análisis de la incertidumbre es un aspecto fundamental para generar confianza en MAIAC que surge del estudio de los errores sistemáticos y aleatorios en relación a las mediciones superficiales (Maggioni et al., 2016). Sin embargo, dado que la teledetección de aerosoles es un problema indeterminado y que las condiciones del entorno (superficiales y atmosféricas) son en general heterogéneas, los errores suelen depender de múltiples factores (Sayer et al., 2020). Las coberturas del suelo y su relación con la reflectancia, las suposiciones del modelo sobre las propiedades microfísicas de los aerosoles y los niveles de carga son algunos de ellos (Falah et al., 2021; Levy et al., 2010). Pequeños errores en las estimaciones de la reflectancia pueden inducir grandes desviaciones en la recuperación de AOD, especialmente durante condiciones donde la carga de aerosoles es baja, ya que son más susceptibles al ruido de fondo (debido a la reflectancia en TOA) (Levy et al., 2010, 2013; Martins et al., 2017). MAIAC realiza suposiciones sobre las propiedades de los aerosoles a nivel regional, presentando mismas características para distintas localizaciones. Sin embargo, las fuentes de emisiones locales pueden ser muy diversas, por lo que estas suposiciones pueden cambiar a una escala menor (por ejemplo, Sudamérica, Rusia y la costa este de EE.UU. y Australia corresponden al mismo modelo) (Lyapustin et al., 2018). También supone que las capas de la atmósfera son homogéneas y estáticas, minimizando las mezclas de aerosoles, las variaciones estacionales y espaciales (Damascena et al., 2021). Por otro lado, este algoritmo obtiene imágenes tanto de Aqua como de Terra para desarrollar un análisis de series de tiempo, con el supuesto de que la reflectancia de la superficie cambia lentamente con el tiempo. Sin embargo, estas plataformas presentan diferencias, principalmente la hora de paso, derivando en una cobertura de nubes, ángulo solar, geometría de observación y altura de paso diferente. Algunos autores, comparan ambas plataformas mientras que otros combinan ambos conjuntos. La disponibilidad de datos continuos de AERONET en Sudamérica, es un aspecto importante a considerar. En algunas ocasiones la faltante es de meses o incluso años, sumado a que el número de estaciones AERONET es limitado o se encuentran en las principales ciudades. A su vez, las metodologías de validación encontradas en la literatura varían según el sitio de estudio, donde se consideran ventanas espacio-temporales diferentes y los enfoques para la evaluación de la precisión del

algoritmo también cambian.

En la literatura no abundan análisis cuantitativos de la incertidumbre en lo que puede conducir a un uso potencialmente inapropiado de MAIAC (Pu & Yoo, 2021). En Sudamérica, los sitios de medición de calidad del aire son escasos y los datos de MAIAC muchas veces son empleados como proxy del material particulado (PM), en la validación de modelos regionales y locales, validación de inventarios, estudios epidemiológicos, entre otros (Damascena et al., 2021; Hammer et al., 2021; Pu & Yoo, 2021). Es por ello que este trabajo tiene como objetivo evaluar las incertidumbres asociadas a MAIAC utilizando como casos de estudio 3 sitios en ciudades sudamericanas: San Pablo, Santiago y Buenos Aires para el período 2015-2020. Se realizará un análisis de las características de los errores y los impactos en este algoritmo, utilizando las métricas típicas de un solo valor y otras más detalladas para estudiar la estructura del error.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Mediciones superficiales: Red AERONET

Las mediciones de AOD superficial se obtuvieron de AERONET, una red global de fotómetros solares automáticos que brinda este producto a distintas bandas (340, 380, 440, 500, 670, 870, 1020 nm) con incertidumbres esperadas de ~0.01 a 0.02. Como una primera aproximación, se consideró a las estaciones ubicadas en Santiago (Chile), San Pablo (Brasil) y Buenos Aires (Argentina). Los datos fueron descargados de la página web (<https://aeronet.gsfc.nasa.gov>) correspondiente a cada sitio de estudio. Las estaciones se encuentran en centros densamente poblados con alta actividad económica, industrial y de transporte, con características topográficas, climáticas y usos de suelo distintivos de cada lugar, donde las principales fuentes de emisiones locales corresponden a fuentes móviles e industriales. En la Tabla 1 se indican los detalles de los sitios seleccionados.

Tabla 1. Sitios de la Red de AERONET seleccionados

ESTACIONES	LATITUD	LONGITUD
San Pablo (Brasil)	23.56°S	46.73°W
Santiago Beauchef (Chile)	33.45°S	70.66°W
Ceilap-BA (Argentina)	34.56°S	58.51°W

Dado que las bandas del espectro empleado por AERONET (500 nm) no coinciden con las proporcionadas por MAIAC (550 nm), se llevó a cabo una interpolación de las mediciones superficiales (de 500 nm a 550 nm). Para esto se aplicó la metodología enunciada por Martins et al., 2017 donde emplea ajustes cuadráticos en una escala logarítmica considerando todas las longitudes de onda provistas por AERONET, utilizando la ecuación:

$$\ln \text{AOD} = \alpha_0 + \alpha_1 \ln(\lambda) + \alpha_2 \ln(\lambda)^2 \quad (1)$$

2.2.MAIAC

Se utilizó el producto satelital MCD19A2 V006, empleando AOD a 550 nm (los detalles completos del algoritmo se pueden encontrar en Lyapustin et al., 2018). Los datos fueron obtenidos de la página web de la NASA (<https://ladsweb.modaps.eosdis.nasa.gov/search/>) correspondiente a los tiles: H13:V11 (San Pablo), H12:V12 (Santiago) y H12:V13 (Buenos Aires). Estos fueron descargados tanto para la misión Terra como Aqua en formato de Hierarchical Data Format (HDF). Seguidamente se llevó a cabo un filtro de las imágenes utilizando la mejor calidad (QA = 0000).

Para analizar las incertidumbres asociadas al algoritmo, se evaluó el desempeño de MAIAC a través de la correspondencia espacio-temporal con las mediciones de superficiales aplicando las mismas ventanas espaciales ($25 \times 25 \text{ km}^2$) y temporales (60 min) utilizadas en el estudio de validación para Sudamérica realizado por Martins et al., 2017. Para este análisis se emplearon métricas tradicionales (R^2 , RMSE y Bias) y la Incertidumbre Relativa Expandida (REU). Esta última corresponde a una alternativa gráfica más completa y detallada que las métricas tradicionales, y que puede proporcionar información adicional sobre la naturaleza de los errores asociados. (EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence, 2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.Variabilidad temporal

La Figura 1 muestra los promedios diarios de la ventana espacio-temporal elegida para cada sitio de estudio considerando el $\text{AOD}_{\text{MAIAC}}$ (colores más claros) y $\text{AOD}_{\text{AERONET}}$ (colores más oscuros). En estos sitios, tanto los niveles de AOD como su rango de variación son relativamente bajos. No obstante, existen diferencia entre ellos, no solo por los niveles de carga, sino también por eventos locales que se manifiestan como picos aislados sobrepasando los niveles medios. San Pablo (media $\text{AOD}_{\text{AERONET}}$ de 0.163) y Santiago (media $\text{AOD}_{\text{AERONET}}$ de 0.158) presentan los picos más altos de aerosoles. Mientras que Buenos Aires posee los niveles más bajos (media $\text{AOD}_{\text{AERONET}}$ de 0.102). En todas las estaciones se distingue un patrón cíclico donde con los mayores niveles en los meses del verano contrario a lo observado en invierno. Además, Buenos Aires muestra un ligero aumento del nivel de AOD a lo largo de los años, siendo el 2020 donde se observan los niveles más altos, por el contrario, en el resto de las ciudades hay una ligera tendencia a la disminución. También se observa que para todas las ciudades MAIAC subestima las mediciones de AERONET.

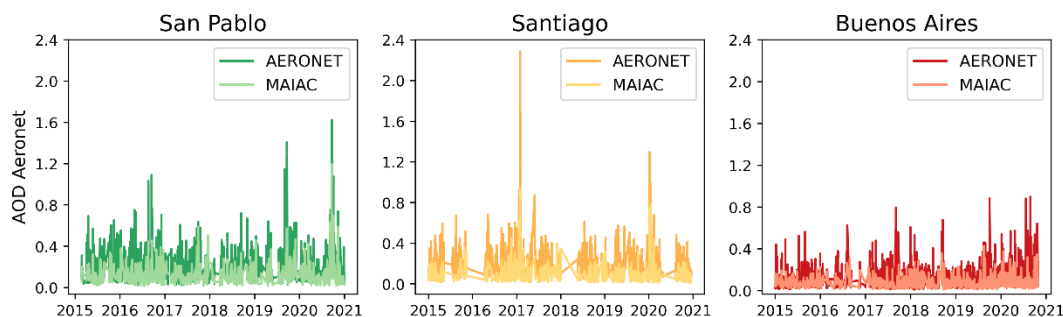


Figura 1. Serie temporal para cada sitio de estudio. A la izquierda San Pablo, al centro Santiago y a la derecha Buenos Aires

3.2. Evaluación de la precisión del AOD_{MAIAC} en ciudades Sudamericanas

La Figura 2 muestra un diagrama de dispersión donde se evalúa la precisión asumiendo el $EE = \pm(0.05 + 0.05 \cdot AOD)$ utilizado por Martins et al., 2017 en la validación para Sudamérica. Solo Buenos Aires cumple el criterio de $EE < 68\%$, mientras que los resultados más pobres se obtuvieron para Santiago, seguidos por San Pablo. Estas ciudades de Sudamérica poseen un $EE = \pm(0.05 + 0.09 \cdot AOD)$ correspondiente al 68% de los datos dentro del EE. Además, en la Figura 2 se proporciona los parámetros de la regresión junto con el R^2 , el RMSE y el Bias. Los parámetros de la regresión, nos dan una idea sobre la fuente de los errores, donde el intercepto está más relacionada con la reflectancia de la superficie, mientras que la pendiente con las suposiciones del modelo (Sayer et al., 2013, Falah et al., 2021). Para los sitios de estudio se muestra una pendiente elevada lo que podría ser causado por las suposiciones en el modelo. Esto podría originarse debido a que los modelos de aerosol de MAIAC son estáticos y no consideran las variaciones temporales (estacionales y diarias) en las propiedades de los aerosoles, lo cual es una limitación conocida de los modelos de aerosoles (Falah et al., 2021; Damascena et al., 2021). Sin embargo, en general, existe una buena concordancia de MAIAC con una leve mejora de R^2 para San Pablo. En cuanto al Bias para estas ciudades se observa que existe una tendencia a subestimar los valores ligeramente, con tendencias similares en los tres sitios, mientras que el RMSE también es pequeño en todos los casos.

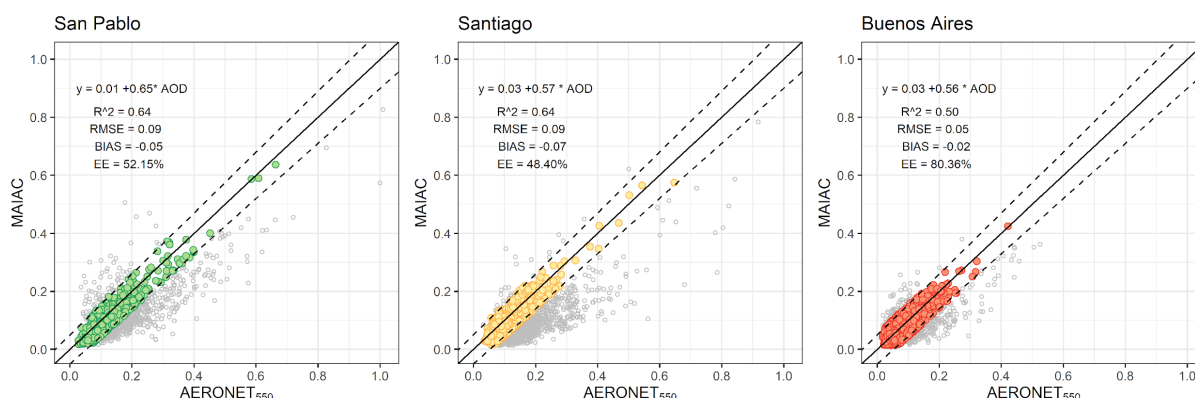


Figura 2. Diagrama de dispersión de AOD_{AERONET} vs AOD_{MAIAC} para todos los sitios de estudio. Línea continua negra corresponde a la línea 1:1; mientras que las líneas discontinuas negras hacen referencia al $EE = \pm(0.05 + 0.05 \cdot AOD)$

3.3. Impactos de los niveles de AOD en la incertidumbre

La magnitud del AOD es un factor clave en la calidad de las recuperaciones ya que a valores bajos, el algoritmo es más susceptible a los ruidos de fondo de la superficie. Esto se debe a que la contribución de los aerosoles a la reflectancia en TOA, mejora con una mayor carga. En sitios con AOD bajo (< 0.1), como ocurre en Sudamérica, el error relacionado con la superficie presenta un aporte importante al error total. La Figura 3 muestra el Bias en función del AOD_{AERONET} (por bin) para cada sitio de estudio. Los resultados presentan una tendencia similar para todas las ciudades, donde a medida que aumentan los niveles de carga, el Bias también crece negativamente. En general, se observa un pequeño Bias positivo o ligeramente negativo hasta valores de $AOD = 0.1$, luego de lo cual aumentando hacia valores negativos para $AOD > 0.1$. Santiago presenta una diferencia mayor, por el contrario, en Buenos Aires debido a que los niveles son muy bajos, el Bias es menor. Posiblemente se deba por estar cerca del límite

de detección de los equipos empleados. Estos resultados son similares a los obtenidos por Martins et al., 2017. considerando diversos usos de suelo.

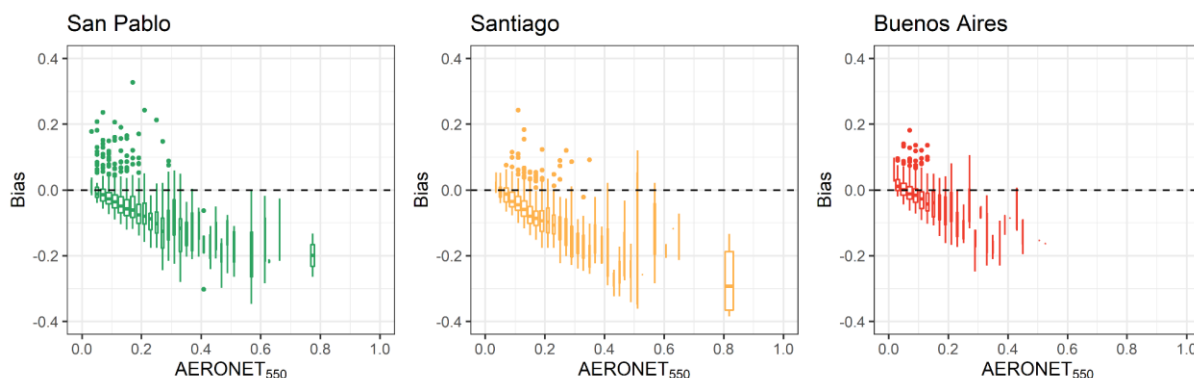


Figura 3. Variabilidad del Bias en función de $AOD_{AERONET}$. El ancho de los bins representa el N en cada uno. La línea negra punteada corresponde a un Bias = 0

3.4.REU

La Figura 4 muestra que, a valores cercanos al límite de detección, la REU crece exponencialmente, lo que indica que las incertidumbres relativas pueden ser bastante altas. La REU en todos los casos es mayor al 30%, teniendo la mayor densidad de puntos entre el 100% - 200% para Sudamérica. Para los casos de San Pablo y Buenos Aires una gran proporción se encuentran por debajo del 100%, indicando que las mediciones se ven afectadas de manera similar por errores en ambos lugares. Mientras que, para Santiago, la densidad de puntos es más heterogénea y dispersa que el resto de las ciudades por lo que existe un aspecto distintivo en este sitio. A valores cercanos al límite de detección la REU toma magnitudes muy grandes mientras que, a valores más altos, la REU se hace asintótica, con patrones similares en las 3 ciudades.

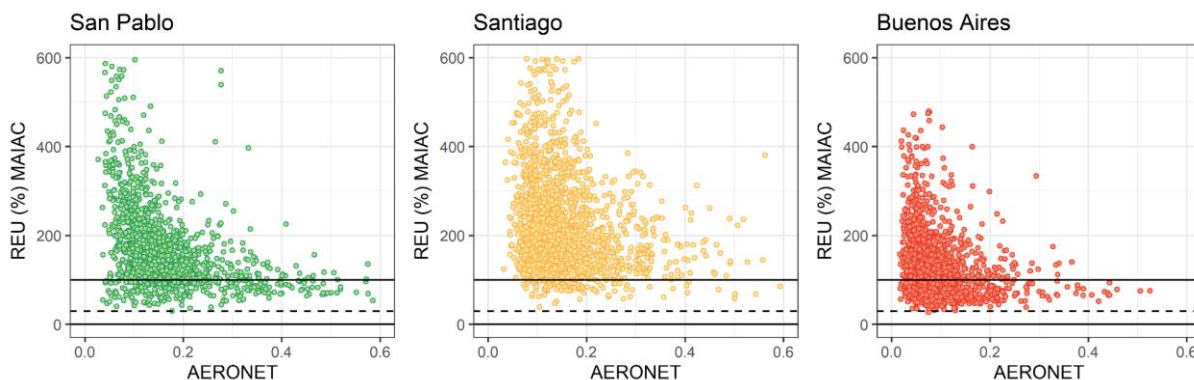


Figura 4. REU para cada sitio de estudio.

4. CONCLUSIONES

- La calidad de las recuperaciones depende de la magnitud del AOD.

- Tanto los niveles de AOD como sus respectivos rangos de variación son bajos en los casos de estudio.
- Hay una regular concordancia entre MAIAC y AERONET en las zonas urbanas estudiadas, con un R^2 intermedio, y un Bias y RMSE relativamente bajo en comparación al rango de variación en cada ciudad.
- El Bias varía según los niveles de AOD: a medida que aumenta la carga de aerosoles, el Bias crece negativamente.
- Para niveles de carga relativamente bajos las incertidumbres relativas aumentan en gran proporción.
- Los errores observados podrían ser provocados por el modelo de aerosoles de fondo de MAIAC en Sudamérica.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Damascena, A. S., Yamasoe, M. A., Martins, V. S., Rosas, J., Benavente, N. R., Sánchez, M. P., Tanaka, N. I., & Saldiva, P. H. N. (2021). Exploring the relationship between high-resolution aerosol optical depth values and ground-level particulate matter concentrations in the Metropolitan Area of São Paulo. *Atmospheric Environment*, 244(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117949>
- Della Ceca, L. S., García Ferreyra, M. F., Lyapustin, A., Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., & Barnaba, F. (2018). Satellite-based view of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 145, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.08.016>
- EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence. (2010). *Guide to the Demonstration of Equivalence*. 92.
- Falah, S., Mhawish, A., Sorek-Hamer, M., Lyapustin, A. I., Kloog, I., Banerjee, T., Kizel, F., & Broday, D. M. (2021). Impact of environmental attributes on the uncertainty in MAIAC/MODIS AOD retrievals: A comparative analysis. *Atmospheric Environment*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118659>
- Hammer, M. S., Van Donkelaar, A., Martin, R. V., McDuffie, E. E., Lyapustin, A., Sayer, A. M., Hsu, N. C., Levy, R. C., Garay, M. J., Kalashnikova, O. V, & Kahn, R. A. (2021). Effects of COVID-19 lockdowns on fine particulate matter concentrations. In *Sci. Adv* (Vol. 7). <http://advances.sciencemag.org/>
- Levy, R. C., Remer, L. A., Kleidman, R. G., Mattoo, S., Ichoku, C., Kahn, R., & Eck, T. F. (2010). Global evaluation of the Collection 5 MODIS dark-target aerosol products over land. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(21), 10399–10420. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10399-2010>
- Liu, N., Zou, B., Feng, H., Wang, W., Tang, Y., & Liang, Y. (2019). Evaluation and comparison of multiangle implementation of the atmospheric correction algorithm, Dark Target, and Deep Blue aerosol

- products over China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(12), 8243–8268. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8243-2019>
- Lyapustin, A., Wang, Y., Korkin, S., & Huang, D. (2018). MODIS Collection 6 MAIAC algorithm. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(10), 5741–5765. <https://doi.org/10.5194/amt-11-5741-2018>
- Maggioni, V., Sapiano, M. R. P., & Adler, R. F. (2016). Estimating uncertainties in high-resolution satellite precipitation products: Systematic or Random Error? *Journal of Hydrometeorology*, 17(4), 1119–1129. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-15-0094.1>
- Martins, V. S., Lyapustin, A., De Carvalho, L. A. S., Barbosa, C. C. F., & Novo, E. M. L. M. (2017). Validation of high-resolution MAIAC aerosol product over South America. *Journal of Geophysical Research*, 122(14), 7537–7559. <https://doi.org/10.1002/2016JD026301>
- Mhawish, A., Banerjee, T., Sorek-Hamer, M., Lyapustin, A., Broday, D. M., & Chatfield, R. (2019). Comparison and evaluation of MODIS Multi-angle Implementation of Atmospheric Correction (MAIAC) aerosol product over South Asia. *Remote Sensing of Environment*, 224, 12–28. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2019.01.033>
- Pu, Q., & Yoo, E. H. (2021). Ground PM_{2.5} prediction using imputed MAIAC AOD with uncertainty quantification. *Environmental Pollution*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116574>
- Sayer, A. M., Govaerts, Y., Kolmonen, P., Lipponen, A., Luffarelli, M., Mielonen, T., Patadia, F., Popp, T., Povey, A. C., Stebel, K., & Witek, M. L. (2020). A review and framework for the evaluation of pixel-level uncertainty estimates in satellite aerosol remote sensing. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(2), 373–404. <https://doi.org/10.5194/amt-13-373-2020>
- Sayer, A. M., Hsu, N. C., Bettenhausen, C., & Jeong, M. J. (2013). Validation and uncertainty estimates for MODIS Collection 6 “deep Blue” aerosol data. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 118(14), 7864–7872. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50600>
- Zhang, Z., Wu, W., Fan, M., Wei, J., Tan, Y., & Wang, Q. (2019). Evaluation of MAIAC aerosol retrievals over China. *Atmospheric Environment*, 202, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.013>

EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI) EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN PREDIOS LECHEROS

Panigatti, M. Cecilia¹; Tieri, M. Paz^{1,2}.; Gere, José³.; Charlon, Veronica²;
Pepino, Roberto⁴; Fonseca, José M.⁴; Ceron Cucchi, Maria³; Griffa, Carina¹;
Boglione, Rosana¹; Schierano, M. Celeste¹

1: Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49 (CP2300) Rafaela, Santa Fe
e-mail: labquimicautn@gmail.com

2: IDICaL
Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).
Estación Experimental Rafaela.
Rafaela, Santa Fe.
e-mail: tieri.maria@inta.gob.ar

3: Unidad de Investigación y Desarrollo de las Ingenierías. Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
e-mail: jgere@frba.utn.edu.ar

4: 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: ciqa@ciqa.com.ar

Resumen. *Las actividades ganaderas son generadoras de diversos gases de efecto invernadero (GEI) como CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso) y CO₂ (dióxido de carbono), que corresponden a los gases de mayor incidencia sobre la disrupción climática actual. Los sistemas de tratamiento de efluentes de los predios lecheros, generalmente conformados por lagunas de estabilización, son una solución al tratamiento de las aguas residuales obtenidas por la actividad, pero a su vez son generadores de dichos GEI. El objetivo del presente trabajo es estudiar las emisiones de GEI en sistemas de tratamiento de efluentes de tambos empleando dos técnicas de monitoreo diferentes y vincularlas con las características de los efluentes. El estudio desarrollado se llevó a cabo en un predio lechero del INTA ubicado en el departamento Castellanos, Santa Fe. Para la toma de muestras de GEI en la interfaz agua-aire, se emplearon por un lado cámaras estáticas flotantes, las cuales se ubicaron en diferentes puntos del sistema de tratamiento de efluentes. De las cámaras se extrajeron muestras de aire con jeringas a distintos tiempos (por ejemplo: 0, 10 y 20 minutos), las mismas fueron trasvasadas a viales (previamente limpiados con N₂ puro) y los gases fueron medidos empleando un cromatógrafo de gases. Los muestreos fueron realizados cada dos meses durante un año, de manera de estudiar la influencia de la temperatura en las distintas estaciones anuales. Por otra parte, se realizaron mediciones empleando un equipo de FTIR (espectroscopia infrarroja por*

transformada de Fourier), de manera de comparar los resultados con ambas técnicas. En cada punto de monitoreo se extrajeron muestras de efluentes a las cuales se le realizaron análisis fisicoquímicos de caracterización. En este trabajo se presentan los procesos metodológicos de análisis de GEI, la variación estacional de los resultados y la relación entre los gases y la calidad de los efluentes.

Palabras clave: Emisiones GEI; efluentes tambo; lagunas.

1. INTRODUCCIÓN

Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), en los últimos años, han ganado la atención internacional, debido a su efecto sobre el clima global. Existen diversas fuentes de GEI, que involucran principalmente metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y óxido nitroso (N₂O) y en menor medida amoníaco (NH₃) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Tras el Acuerdo de París COP21, se espera que todos los sectores de la economía contribuyan a la reducción de dichos gases. Se estima que la actividad agrícola-ganadera contribuye con alrededor del 11 % de todas las emisiones globales (Smith et al., 2014). Actualmente el sector lácteo se enfrenta al doble desafío de aumentar la productividad y al mismo tiempo, reducir sus emisiones de GEI. El metano entérico es la principal fuente de emisiones de GEI de los sistemas de producción lechera (>70 %), seguido del óxido nitroso (13 %) y del metano producido a partir de los desechos animales (12 %) (Eckard y Clark, 2020).

En Argentina, la producción láctea es un sector económico importante con gran diversidad en los diferentes sistemas según sus niveles de producción y gestión. La emisión de GEI tanto en el almacenamiento de estiércol como en los sistemas de tratamiento de efluentes, no está bien estudiada y existen grandes discrepancias entre las estimaciones realizadas a partir de inventarios y las emisiones reales. Los modelos para cuantificar, estimar y evaluar emisiones de GEI pueden variar desde factores de emisión relativamente simples hasta simulaciones muy detalladas a nivel de proceso (Rotz, 2018).

Las tasas de emisión de metano en sistemas lecheros, reportadas en la literatura, corresponden a estudios realizados en Canadá, Nueva Zelanda y principalmente Estados Unidos y varían ampliamente, con valores entre 12 y 2030 kg de CH₄/ha por día y 4,7 a 1028 g CH₄/cabeza por día (Leytem et al., 2017). Este amplio rango de concentraciones indica la diversidad de los diferentes sistemas de gestión tanto del manejo del estiércol como de los efluentes. La variación se puede atribuir a factores como la alimentación animal, fracción de estiércol separada, duración y forma de almacenamiento y tratamiento, variaciones de temperaturas tanto diarias como estacionales, agitación, y formación de costras en los sistemas de lagunas de estabilización, entre otros.

En la práctica, la ingeniería de tratamiento de aguas residuales se ha centrado en la eficiencia de eliminación de contaminantes sin prestar atención a las emisiones de GEI. Claramente, en nuestro país hay una necesidad de establecer no sólo una estimación sino una cuantificación más rigurosa de las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O de los tratamientos de efluentes de tambo,

no sólo para contabilidad nacional de GEI, sino también para desarrollar estrategias efectivas de mitigación. Un método muy utilizado para el monitoreo de emisiones en lagunas es el de las cámaras estáticas o cámaras de acumulación (Parkin y Venterea, 2010) el cual consiste en cajas o cilindros abiertos en la parte superior en los que, luego de colocar una tapa, se conforma un volumen cerrado. Los flujos de GEIs en el entorno de la interfaz agua-atmósfera se determinan mediante la medición de la concentración del gas en cuestión, a corto plazo.

Otro método para determinación de GEI es la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de ruta abierta (OP-FTIR). Este tipo de técnica permite detectar múltiples componentes simultáneamente, adquirir datos en tiempo real con una resolución temporal relativamente alta (de segundos a minutos) y proporcionar concentraciones de gas promediadas en un trayecto (Russwurm y Childers, 1996). OP-FTIR se ha aplicado a la medición de gases atmosféricos desde la década de 1970 (Herget y Brasher, 1980; 1988; Russwurm et al., 1991). Más recientemente, OP-FTIR se ha utilizado para medir los GEI y otros gases traza en la agricultura, principalmente en instalaciones para animales. En la literatura se reportan mediciones de N₂O, CO₂, CH₄ y NH₃ de la producción porcina y lechera (Childers et al., 2001; Loh et al. al., 2008; Bjerneberg et al., 2009; Barrancos et al., 2013; Naylor et al., 2016).

El objetivo del presente trabajo es estudiar las emisiones de GEI en sistemas de tratamiento de efluentes de tambos empleando dos técnicas de monitoreo diferentes y vincularlas con las características de los efluentes.

2. METODOLOGÍA

2.1. Zona de estudio

El trabajo desarrollado se llevó a cabo en un sistema lechero del INTA Rafaela (Santa Fe) denominado Tambo de Ordeño Voluntario (VMS®), ubicado en la Estación Experimental INTA Rafaela (EEA). El mismo cuenta con un sistema de tratamiento de los efluentes generados a partir de la limpieza de corrales y sala de ordeño (Figura 1). Las aguas residuales generadas corresponden a una mezcla de heces, orina, suelo, alimentos, leche y agua. Las mismas se bombean hasta una zaranda (tamiz) que separa sólidos, luego ingresan a una primera laguna, anaeróbica, y continúan a una laguna facultativa. En la Tabla 1 se resumen las características del sistema de lagunas empleado en el estudio.

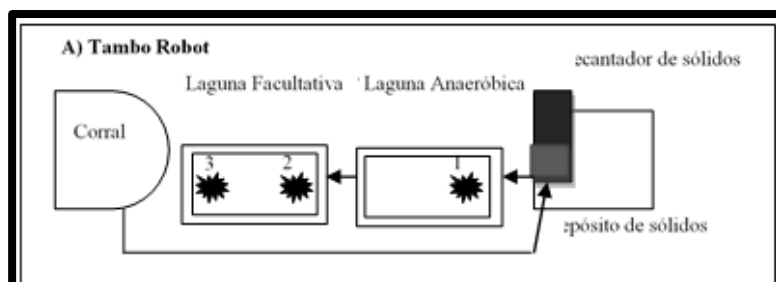



Figura 1. Esquema del sistema de tratamiento de efluentes en el tambo en estudio. El símbolo  representa el lugar de muestreo.

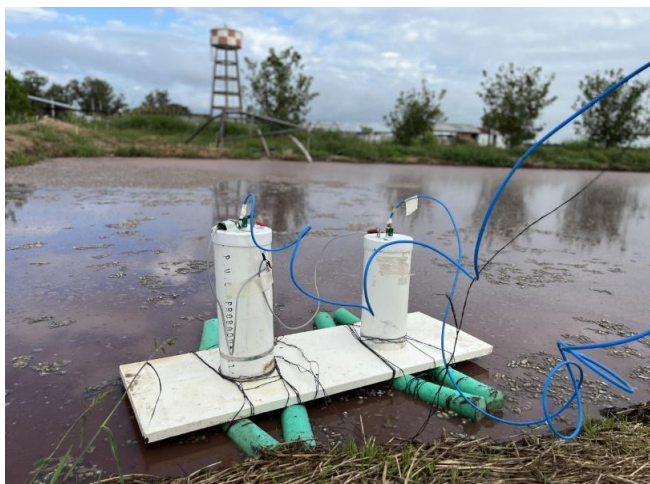
Tabla 1. Características del sistema de lagunas empleado para las mediciones de GEI

Tambo	Vacas en ordeño (VO)	Lagunas	Ancho (m) x largo (m)	Superficie (m ²)	Profundidad (m)
INTA Rafaela	60-66	Anaeróbica	10 x 40	400	3,5
Robot		Facultativa	12 x 60	720	1,5

2.2. Medición de gases empleando cámaras estáticas

La emisión de CH₄, N₂O y CO₂ en la interfaz agua-aire se determinó mediante el uso de un par de cámaras estáticas flotantes (Matthews et al., 2003) en 3 puntos del sistema de tratamiento del VMS®: 1. Entrada a la laguna anaeróbica, 2. Entrada a la laguna facultativa y 3. Salida de la laguna facultativa (Figura 1). Los tubos de PVC (de 16 cm de diámetro) constituyen el cuerpo de las cámaras, cuyo espacio de cabeza está limitado en el fondo por la superficie del agua de la laguna y en la parte superior por una tapa extraíble. Las tapas desmontables de PVC están provistas de una válvula para muestreo y un pequeño ventilador acoplado en el interior de las tapas (Fusé et al., 2016). Tras el cierre de la cámara, se extraen tres muestras de aire al tiempo 0, 10 y 20 minutos (primavera, verano) y 0, 20, 40 minutos (otoño, invierno) (Figura 2). Las muestras de gas se recogen con jeringas de 25 ml y luego son trasvasadas a viales de 12 ml que se encuentran al vacío y previamente limpiados con N₂ puro. Los mismos son almacenados hasta su inyección en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmers Clarus 600) para medir la concentración de CH₄, N₂O y CO₂.

Se realizaron 5 muestreos entre marzo y diciembre 2021. En cada punto donde se hizo la medición de GEI con las cámaras estáticas, se realizó la medición de temperatura del agua, velocidad del viento y temperatura ambiental con una estación meteorológica marca Davis modelo Advantage II.

**Figura 2.** Equipo de medición de GEI con cámaras estáticas (izq.) e inyección de muestra en vial (der.)

2.3. Medición de gases empleando FTIR

En los meses de julio y diciembre 2021, se realizaron mediciones de CH_4 , amoníaco (NH_3), óxido de nitrógeno (N_2O) y hexafluoruro de azufre (SF_6) empleando un equipo de Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier de camino abierto (OP-FTIR) marca Cerex Monitoring Solutions Inc., Modelo AirSentry, de manera de comparar los resultados con las mediciones realizadas con las cámaras estáticas. El equipo fue ubicado en un arreglo monoestático de manera de medir los gases a lo largo de las lagunas, con una altura del sensor a 1,2 m y longitudes de paso óptico que van desde 90 - 120 m (Figuras 3 y 4). En cada punto de muestreo, se realizaron 3 barridos espectrales desde 600 a 4200 cm^{-1} obteniendo los respectivos espectros durante intervalos de 7 minutos/espectro. Las concentraciones de fondo se midieron, al inicio del estudio a campo abierto en un lugar no afectado por la actividad lechera ni la agricultura para ser considerados como espectros de background. La metodología de referencia aplicada fue el método US-EPA TO-16 “Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring Of Atmospheric Gases” (US-EPA, 1999).

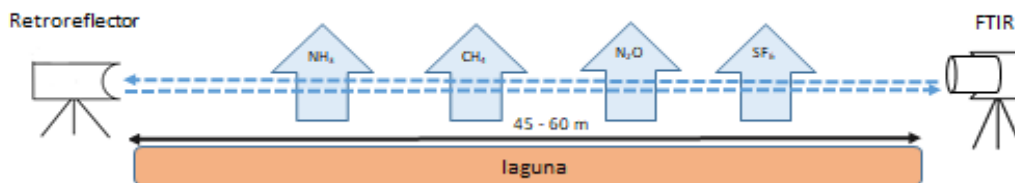


Figura 3. Arreglo de monitoreo monoestático del OP-FTIR sobre la laguna



Figura 4. Equipo de medición de GEI por FTIR

2.4. Muestreo y Análisis de efluentes

En forma simultánea a la medición de gases, se ha llevado a cabo el muestreo de los efluentes líquidos de las lagunas, de manera de buscar variaciones temporales y espaciales que se puedan correlacionar con los resultados de emisiones de gases. Las muestras fueron tomadas en los mismos puntos donde se realizó la medición con cámaras estáticas. Sobre las mismas se analizaron los siguientes parámetros: pH (in situ), conductividad eléctrica (in situ), sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV), demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), nitrato, nitrito, amonio, nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y sulfuros. En todos los casos se emplearon las técnicas sugeridas por APHA (2017).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los rangos de temperatura y velocidad del viento medidos en los diferentes muestreos en los puntos de medición establecidos. Las menores temperaturas, tanto ambientales como del efluente medido en las lagunas, corresponden al mes de julio mientras que las más elevadas se han registrado en el mes de diciembre.

Tabla 2. Rangos de temperaturas de agua, ambiental y velocidad de viento en el periodo de muestreo

Punto de muestreo	Temperatura efluente (°C)	Temperatura ambiental (°C)	Vel. Viento (km/h)
VMS 1	7,8-27,6	5,2- 26,5	3,9-17
VMS 2	8,1-29,0	5,2-28,7	5,2-18
VMS 3	9,5-30,2	5,2-31,2	1,2-13

3.1. Medición de gases empleando cámaras estáticas

En el presente trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos de metano. La densidad de flujo media de CH₄ en la interfaz agua-aire, osciló entre 0,12 y 6,35 g/m²/h (equivalente a 28,4 y 1523,7 kg/ha/día). En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos en los diferentes muestreos en ambas lagunas. Los valores obtenidos estuvieron dentro de los rangos encontrados por diferentes autores (Todd et al., 2011; Leytem et al., 2017). Craggs et al. (2008) han reportado concentraciones promedio anuales de emisión de metano de 170 kg/ha/día, realizando mediciones en una laguna anaeróbica de un predio lechero en Nueva Zelanda, capturando el metano con una cubierta flotante de polipropileno de 25 m². Minato et al. (2013) midieron emisiones en un tanque de almacenamiento en un predio lechero en Japón, empleando una cámara dinámica flotante, hallando valores entre 340 y 548 kg/ha/día para metano entre primavera y otoño, reduciéndose a una cuarta parte en invierno.

Se ha verificado la variabilidad de las emisiones de CH₄ de las lagunas en los diferentes puntos de muestreo y a través de las diferentes estaciones. Analizando la relación entre la concentración de metano medido en las lagunas con la temperatura se ha encontrado un coeficiente de determinación $R^2 = 0,84$ para la laguna anaeróbica, mientras que para la laguna facultativa se obtuvo un coeficiente menor de $R^2 = 0,33$. La variabilidad estacional asociada a

la temperatura en fuentes biogénicas es un resultado esperable (Wang et al., 1996) y concuerda con lo obtenido en la laguna anaeróbica. Sin embargo, Leytem et al (2017) han obtenido una relación $R^2 = 0,02$ para mediciones realizadas a lo largo de un año, poniendo en evidencia que, aunque la temperatura influye en la actividad química y biológica que genera CH_4 , hay otros factores que pueden tener efecto en estas emisiones, como por ejemplo la agitación de la superficie por el viento, cambio en las características de los efluentes y la formación de costras. Llama particularmente la atención un valor excepcionalmente alto en el mes de mayo, por lo cual es necesario verificar que responde a un patrón de comportamiento habitual en este sistema.

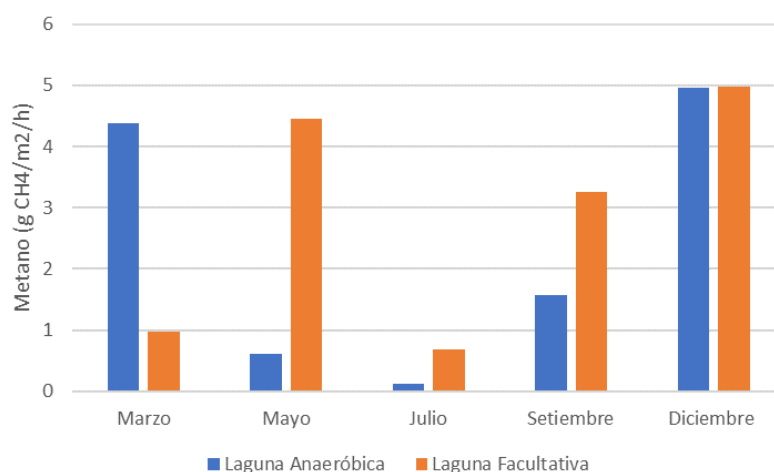


Figura 5. Mediciones de metano en las lagunas anaeróbica y facultativa durante el periodo de muestreo empleando cámaras estáticas.

3.2. Medición de gases empleando FTIR

Las mediciones realizadas en el mes de julio arrojaron resultados menores a los niveles de detección del equipo para todos los gases analizados. Esto coincide con las bajas concentraciones halladas en el mes de julio empleando las cámaras estáticas y puede deberse a las bajas temperaturas registradas. Otro factor observado en campo que puede haber interferido durante el monitoreo fue la diferencia entre el camino abierto que se produjo entre la medición del background y de muestreo, situación que fue corregida en la segunda campaña de muestreo de diciembre.

En el mes de diciembre, con temperaturas cercanas a los 30°C, humedad ambiente del 55 % y una velocidad de viento de 11 km/h, se ha medido CH_4 y NH_3 pero no se ha detectado la presencia de N_2O y SF_6 (Tabla 4). En cuanto al metano se han encontrado concentraciones superiores en la laguna anaeróbica, a diferencia del amoníaco que las concentraciones mayores se hallaron en la laguna facultativa. Los resultados de metano se pueden relacionar con las condiciones de anaerobicidad en la primera laguna, con mayores concentraciones de STV y en consecuencia materia orgánica que se encuentra en degradación. Para el caso del amoníaco, a medida que avanza el efluente en el sistema de tratamiento se produce la degradación de la

materia orgánica nitrogenada aumentando en consecuencia la concentración de amonio, lo que trae aparejado, de acuerdo a las condiciones de pH y temperatura liberación de amoníaco.

Tabla 4. Resultados de GEI medidos con el equipo de OP-FTIR en diciembre 2021 en el sistema de lagunas de tratamiento de efluentes

Punto de muestreo	CH ₄ (ppb)	NH ₃ (ppb)	SF ₆ (ppb)	N ₂ O (ppb)	Paso óptico (m)
Laguna Anaeróbica	624,7	127,6	< 10	< 10	102
Laguna Facultativa	229,1	203,1	< 10	< 10	108

Leytem et al. (2017), realizando mediciones de emisión en 6 lagunas de predios lecheros de USA, con un equipo de OP-FTIR a lo largo de un año encontraron valores de metano en un rango de 30 a 126 kg/ha o 22 a 517 kg/día.

Los estudios realizados deben considerarse preliminares y fueron valiosos para la puesta a punto de la metodología empleada. La estimación de flujos para la comparación con el método de cámaras estáticas requiere otro diseño experimental que permita evaluar la dinámica temporal, o realizar varias mediciones a lo largo del año que permitan correlacionar el flujo medido a través del método de cámaras estáticas con la concentración de metano en la superficie.

3.3. Muestreo y Análisis de efluentes

En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de los efluentes. Los valores de pH en todos los casos oscilaron entre 7,4 y 8,3 para ambas lagunas del VMS. Analizando los datos de ST y STV obtenidos, en todos los puntos muestreados, las concentraciones de STV corresponden a un rango entre 20-40 % del contenido de ST, vinculándose esta fracción con la materia orgánica presente en los efluentes.

Tabla 5. Rango de concentraciones correspondiente a parámetros fisicoquímicos analizados en los efluentes de las lagunas de tratamiento

Punto de muestreo	pH	ST (mg/L)	STV (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	NTK (mg N/L)	Sulfuros (mg S/L)
VMS 1	7,4-7,8	4704-5880	976-2326	1795-3175	184,3-631,4	8,3-52,3
VMS 2	8,0-8,3	4622-5782	874-2408	1254-2819	176,4-389,2	3,7-36,2
VMS 3	8,1-8,3	4772-6146	774-2168	1641-2971	176,6-385,0	2,8-25,8

Analizando los resultados en cada uno de los puntos monitoreados en las lagunas, a lo largo de todo el año, no se han encontrado remociones importantes comparando las concentraciones de entrada y salida de cada sistema de lagunas. En las lagunas facultativas se han encontrado en la mayoría de los casos concentraciones elevadas de sulfuro, lo que podría relacionarse con condiciones de anaerobicidad o falta de oxígeno.

Yan et al. (2012) y Zhao et al. (2014) informaron que una relación C/N óptima de alrededor de 5 podría lograr simultáneamente la eliminación de nutrientes y los menores flujos de emisión de CO₂ y CH₄. En el estudio presente estudio, se han encontrado en los muestreos de mayo (otoño) y julio (julio) las mayores relaciones de C/N y cercanas a 5 en casi todos los puntos de muestreo, pudiendo relacionarlo con las bajas concentraciones de metano detectadas.

Si bien el flujo de metano parece tener una clara conducta estacional, no sucede lo mismo con la concentración de STV (Figura 6). Esta, sufre una ligera disminución en los meses de mayo y julio y se mantiene aproximadamente constante en marzo, septiembre y diciembre.

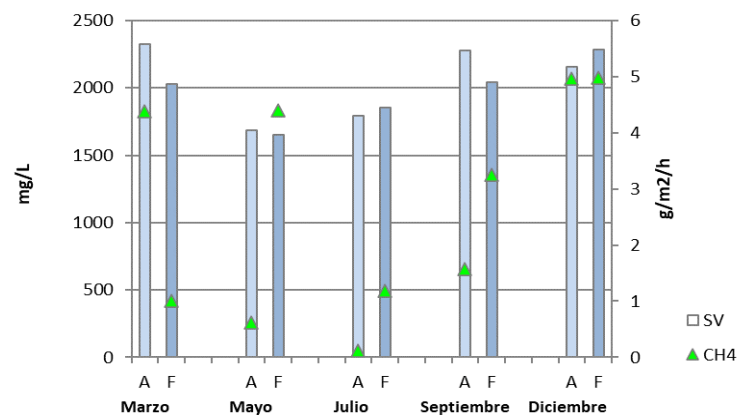


Figura 6. Concentraciones de STV y metano medidas en la laguna anaeróbica (A) y facultativa (F) en distintas épocas del año.

4. CONCLUSIONES

- Los valores de emisiones de metano obtenidos en los diferentes muestreos están estrechamente relacionados a las temperaturas promedio de cada estación del año y se encuentran en los rangos de mediciones reportados por autores de otras partes del mundo.
- Respecto a los contaminantes fisicoquímicos analizados en los efluentes líquidos, demuestran que el desempeño del sistema de tratamiento no es óptimo, y esto también podría incidir sobre la producción de GEI.
- Las condiciones de anaerobiosis en la laguna facultativa inciden no sólo en su desempeño sino también en una elevada producción de metano, en algunos casos superior a la de la laguna anaeróbica.
- Si bien se presentan resultados preliminares, el conocimiento de las fuentes de emisión de GEI en los predios lecheros y los procesos involucrados conduce a mejores oportunidades para la mitigación, razón por la cual se continuará con las actividades de monitoreo buscando optimizar las técnicas de medición de gases.

5. BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (2017). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition American Public Health Assoc.
- Barrancos, J., Briz, S., Nolasco, D., Melian, G., Padilla, G., Padron, E., Fernandez, I., Perez, N., Hernandez, P. A. (2013). A new method for estimating greenhouse gases and ammonia emissions from livestock buildings, *Atmos. Environ.*, 74, 10–17.
- Bjorneberg, D. L., Leytem, A. B., Westermann, D. T., Griffiths, P. R., Shao, L., Pollard, M. J. (2009) Measurement of atmospheric ammonia, methane, and nitrous oxide at a concentrated dairy production facility in southern Idaho using open-path FTIR spectrometry, *Trans. ASABE*, 52, 1749–1756.
- Childers, J. W., Thompson, E. L., Harris, D. B., Kirchgessner, D. A., Clayton, M., Natschke, D. F., Phillips, W. J. (2001) Multi-pollutant concentration measurements around a concentrated swine production facility using open-path FTIR spectrometry, *Atmos. Environ.*, 35, 1923–1936.
- Craggs, R., J. Park, Heubeck. (2008). Methane emissions from anaerobic ponds on a piggery and a dairy farm in New Zealand. *Aust. J. Exp. Agric.* 48:142–146
- Eckard, R. J., Clark, H. (2020). Potential solutions to the major greenhouse-gas issues facing Australasian dairy farming. In 8th Australasian Dairy Science Symposium (ADSS)-Dairy Science for Profitable and Sustainable Farming Conference Location Palmerston North, NEW ZEALAND (pp. 10-16). CSIRO PUBLISHING Location CLAYTON.
- Fusé, V.S., Priano, M.E., Williams, K. E., Gere, J.I., Guzmán, S.A., Gratton, R., Juliarena, M.P. (2016). Temporal variation in methane emissions in a shallow lake at a southern mid latitude during high and low rainfall periods. *Environmental Monitoring and Assessment* 188(10), 590.
- Herget, W. F., Brasher, J. D. (1980) Remote Fourier transform infrared air pollution studies, *Opt. Eng.*, 19, 194508–194508.
- IPCC (2000). Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Intergovernmental Panel on Climate Change, NGGIP. Chapter 4, Agriculture.
- Leytem, A.B.; Bjorneberg, D.L.; Koehn, A.C.; Moraes, L.E.; Kebreab, E.; Dungan, R.S. (2017). Methane emissions from dairy lagoons in the western United States. *Journal of Dairy Science*. Volume 100, Issue 8: 6785-6803.
- Lin, C.-H., Grant, R. H., Heber, A. J., and Johnston, C. T. (2019) Application of open-path Fourier transform infrared spectroscopy (OP-FTIR) to measure greenhouse gas concentrations from agricultural

- fields, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 3403–3415, <https://doi.org/10.5194/amt-12-3403-2019>.
- Loh, Z., Chen, D., Bai, M., Naylor, T., Griffith, D., Hill, J., Denmead, T., McGinn, S., Edis, R. (2008). Measurement of greenhouse gas emissions from Australian feedlot beef production using open-path spectroscopy and atmospheric dispersion modelling, *Aust. J. Exp. Agric.* 48, 244–247.
- Matthews, C.J. D., St.Louis, V. L., Hesslein, R. H. (2003). Comparison of Three Techniques Used to Measure Diffusive Gas Exchange from Sheltered Aquatic Surfaces. *Environmental Science & Technology*. 37 (4): 772-780
- Minato, K., Y. Kouda, M. Yamakawa, S. Hara, T. Tamura, T. Osada. (2013). Determination of GHG and ammonia emissions from stored dairy cattle slurry by using a floating dynamic chamber. *Anim. Sci. J.* 84:165–177.
- Naylor, T. A., Wiedemann, S. G., Phillips, F. A., Warren, B., McGahan, E. J., Murphy, C. M. (2016). Emissions of nitrous oxide, ammonia and methane from Australian layer-hen manure storage with a mitigation strategy applied, *Anim. Prod. Sci.*, 56, 1367–1375, <https://doi.org/10.1071/an15584>, 2016.
- Parkin, T. B., & Venterea, R. T. (2010). USDA-ARS GRACEnet Project Protocols Chapter 3. Chamber-Based Trace Gas Flux Measurements 4.
- Rotz, C. A. (2018). Modeling greenhouse gas emissions from dairy farms. *Journal of dairy science*, 101(7), 6675-6690.
- Russwurm, G. M., & Childers, J. W. (1996). FT-IR open-path monitoring guidance document (No. PB-96-170477/XAB). ManTech Environmental Technology, Inc., Research Triangle Park, NC (United States).
- Russwurm, G. M., Kagann, R. H., Simpson, O. A., McClenny, W. A., and Herget, W. F. (1991). Long-path FTIR measurements of volatile organic-compounds in an industrial-setting, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1062–1066.
- Safley, L.M., Jr.; Westerman, P.W. (1992). “Performance of a Low Temperature Lagoon Digester”, *Biological Wastes*. 9060-8524/92/S05.00
- Smith, P., M. Bustamante, H. Ahammad, H. Clark, H. Dong, E. Elsiddig, H. Haberl, R. Harper, J. House, M. Jafari, O. Masera, C. Mbow, N. Ravindranath, C. Rice, C. Robledo Abad, A. Romanovskaya, F. Sperling, F. Tubiello. (2014). Agriculture, Forestry and Other Land Use (AFOLU). Pages 811–922 in *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier,

- B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, and J. C. Minx, ed. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Todd, R. W., N. A. Cole, K. D. Casey, R. Hagevoort, and B. W. Auvermann. (2011). Methane emissions from southern High Plains dairy wastewater lagoons in the summer. *Anim. Feed Sci. Technol.* 166–167:575–580.
- US-EPA. (1999). Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. EPA/625/R-96/010b.
- Yan, C., Zhang, H., Li, B., Wang, D., Zhao, Y., Zheng, Z. (2012). Effects of influent C/N ratios on CO₂ and CH₄ emissions from vertical subsurface flow constructed wetlands treating synthetic municipal wastewater. *J. Hazard. Mater.* 203, 188–194.
- Wang, Z., Zeng, D., & Patrick, W. H. (1996). Methane emissions from natural wetlands. *Environmental Monitoring and Assessment*, 42(1-2), 143–161. doi:10.1007/bf00394047
- Zhao, Y.J., Zhang, Y.J., Ge, Z.G., Hu, C.W., Zhang, H. (2014). Effects of influent C/N ratios on wastewater nutrient removal and simultaneous greenhouse gas emission from the combinations of vertical subsurface flow constructed wetlands and earthworm ecofilters for treating synthetic wastewater. *Environ. Sci.-Process Impacts* 16 (3), 567–575.

NUEVOS PRODUCTOS PARA LA CALIDAD DEL AIRE EN ARGENTINA, DERIVADOS DE INFORMACIÓN SATELITAL: PM10 + ICA

García Ferreyra, María F.^{1,2}; Represa, Natacha S.²; Della Ceca, Lara S.²; Clemoveki, Kevin A.²; Vargas Calderón, Luis M.² y Scavuzzo, Carlos M.²

1: Gerencia de Vinculación Tecnológica
Comisión Nacional de Actividades Espaciales
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete (X5187XAC) Córdoba
e-mail: fgarciaferreyra@conae.gov.ar

2: Instituto de Altos Estudios Espaciales Mario Gulich
Comisión Nacional de Actividades Espaciales y
Universidad Nacional de Córdoba
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete (X5187XAC) Córdoba
e-mails: sol.represa@gmail.com; dellaceca.lara@gmail.com; clemoveki.k@gmail.com;
lvc0107@protonmail.com; scavuzzo@conae.gov.ar

Resumen. *La calidad del aire está determinada por la presencia y concentración de contaminantes en la troposfera, que pueden repercutir en la salud de las personas y el ambiente. En este sentido, el material particulado ha sido clasificado como carcinogénico por la Organización Mundial de la Salud, impactando sobre la morbilidad y mortalidad humana. En Argentina, el monitoreo de contaminantes es escaso, ya que se localiza en algunas ciudades y parques industriales, pero no logra captar su variabilidad espacial. En este trabajo se presenta la publicación operativa de nuevos productos de calidad del aire derivados de información satelital, para Argentina: datos diarios y mensuales de material particulado de 10 micrones, PM10, y un índice de calidad del aire, ICA, diario con resolución espacial de 1 km. La obtención de los conjuntos de datos se realiza a partir del modelado Random Forest, utilizando como datos de entrada el espesor óptico de aerosoles estimado con el algoritmo MAIAC y adquirido por el sensor MODIS, a bordo de los satélites Terra y Aqua, datos meteorológicos y de composición atmosférica del modelo atmosférico MERRA-2, la radiancia proveniente de luces nocturnas obtenidas por el sensor VIIRS, a bordo del satélite Suomi-NPP y el modelo de elevación digital GMTED2010. Los objetivos de estos productos son el de complementar la información de las mediciones de estaciones de monitoreo y dar respuesta a la solicitud del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, principal destinatario. Además, se presentan los primeros resultados y observaciones que obtenemos a partir de estos productos de valor agregado, en cuanto a la descripción de distribución espacial y temporal del material particulado en Argentina.*

Palabras clave: Material particulado, MODIS, ICA, Productos operativos, Argentina

1. INTRODUCCIÓN

El material particulado es un contaminante que afecta la salud humana pudiendo causar enfermedades crónicas en el sistema cardiorrespiratorio e incluso es clasificado como carcinogénico de tipo I (IARC, 2016). Los efectos adversos en la salud humana dependen de la composición y del tamaño de las partículas, y varían con la intensidad y duración de la exposición, la edad y la condición sanitaria de las personas. A su vez, contribuye al cambio climático por su interferencia en el balance radiativo.

Mediante la captura de la irradiancia en distintos rangos del espectro electromagnético, los sensores satelitales obtienen información que permite estimar las concentraciones de ciertas especies gaseosas y material particulado. El espesor óptico de aerosoles (AOD, del inglés *aerosol optical depth*) es un parámetro adimensional ampliamente usado que mide la extinción de la luz a determinada longitud de onda debida a su dispersión y absorción por las partículas presentes en la columna atmosférica: a mayor espesor óptico, mayor cantidad de partículas en la atmósfera.

Considerando que los datos generados por las estaciones de monitoreo superficial resultan insuficientes para evaluar la distribución espacio-temporal de los contaminantes, la combinación con datos satelitales posibilita su predicción en sitios donde no hay equipos de muestreo, por ejemplo con el uso de modelos estocásticos de regresión multivariantes (LUR, del inglés *land use regression*) (Hoek et al., 2008 y Cowie et al., 2019).

Entre los modelos LUR, los modelos de regresión *Random Forest* (RF) presentan algunas ventajas tales como una alta precisión en la predicción, son rápidos de entrenar, relativamente robustos a los valores atípicos y difíciles de sobreentrenar (Breiman, 2001). El modelado con RF está basado en la combinación de múltiples árboles de decisión para los cuales se crea un conjunto de entrenamiento diferente mediante el muestreo aleatorio del conjunto de datos.

Adicionalmente, un instrumento de cuantificación del grado de contaminación del aire es el índice de calidad del aire (ICA). Éste es generalmente utilizado por las instituciones públicas de gestión ambiental para realizar un control de la contaminación y definir las condiciones necesarias para la promoción de la salud pública urbana (Wu y Lin, 2019), y para dar alertas a la población según los riesgos a la que está expuesta. Se obtiene a partir de las concentraciones de los contaminantes en el aire medidos por estaciones de monitoreo continuo y por modelado de contaminantes. El índice contempla a los contaminantes criterio y su construcción depende de cuánto se aproximan las concentraciones individuales de cada contaminante a sus valores límite, según la legislación. Según cada contaminante y sus niveles, son afectados ciertos grupos de la población. Para el PM10, los grupos vulnerables son las personas con enfermedades cardíacas o pulmonares, adultos mayores, niños y personas de nivel socioeconómico más bajo (EPA, 2018).

Debido a que en Argentina el PM10 es un parámetro monitoreado por unas pocas estaciones continuas, se desconoce el grado de afección al que está expuesta la población. En este sentido, las tecnologías satelitales permiten visualizar regularmente extensas superficies, facilitando su monitoreo. El desarrollo de mapas de contaminantes atmosféricos es un tema novedoso, aún con poco desarrollo en Latinoamérica. Conocer los niveles de material particulado en el país permitirá una mejor gestión de sus riesgos asociados y proveerá información para la toma de decisiones y monitorear sus efectos.

En este trabajo se presenta la implementación operativa y publicación de los niveles de

material particulado PM10 por órbita de pasada de los satélites Terra y Aqua (NASA), el índice de calidad del aire derivado de PM10 diario y el promedio mensual matutino y vespertino de PM10, para Argentina en archivos interoperables de datos geoespaciales con una resolución de $\sim 1 \text{ km}^2$. Los niveles de PM10 se obtendrán mediante un modelo Random Forest, integrando mediciones satelitales de espesor óptico de aerosoles provistas por el sensor satelital MODIS, 16 variables del modelo de reanálisis atmosférico MERRA-2 y otras variables accesorias. Esta implementación tiene la intención de facilitar el acceso a este tipo de datos a investigadores y técnicos involucrados en el estudio de la calidad del aire y a la toma de decisiones para la gestión ambiental en el país, promover el debate acerca de la calidad del aire que respiramos e impulsar el uso de información satelital de contaminantes atmosféricos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Destinatarios y relevamiento de usuarios encuestados

Este trabajo da respuesta al Convenio Específico entre la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE) y el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Con el objetivo de que los productos de valor agregado puedan ser útiles para distintos perfiles de usuarios, inicialmente fueron convocados con el objetivo de conocer sus requerimientos sobre productos de PM10. Se realizaron dos encuestas que tuvieron un total de 86 respuestas; los resultados fueron los siguientes:

- los encuestados abordan principalmente las temáticas de monitoreo in situ, modelado, impacto en el ambiente, emisiones y química atmosférica; el 65 % ya había utilizado imágenes satelitales, con distinto nivel de conocimiento sobre éstas;
- el 45 % de los encuestados utilizarán los datos para investigación, el 28 % para la gestión ambiental gubernamental, el 22 % para docencia, y el 5 % para uso comercial;
- los datos más interesantes resultaron ser el PM10 para cada pasada de los satélites Terra y Aqua, el promedio mensual de cada satélite, y el ICAPM10 promedio diario;
- para un producto mensual, los estadísticos de mayor interés fueron la media, el desvío estándar y la cantidad de datos considerados;
- el formato de archivo que prefieren utilizar es el GeoTIFF;
- la mayoría de los usuarios accederá a los productos utilizando un sistema de información geográfica (SIG), seguido por un software de procesamiento de datos (R, Python, Matlab, otros) y un servidor de mapas web.

2.2. Modelado Random Forest: Datos geoespaciales de entrada

Espesor óptico de aerosoles: sensor MODIS

Se utilizó el producto diario de espesor óptico de aerosoles del sensor MODIS obtenido con el algoritmo MAIAC (MCD19A2 Versión 006, Lyapustin, et al. 2011). MODIS se encuentra a bordo de los satélites TERRA y AQUA (NASA), cuyos horarios diarios de cruce del ecuador son a las 10:30 y 13:30 h hora local, respectivamente. El producto MCD19A2 es publicado en cuadrículas sinusoidales de $1200 \times 1200 \text{ km}^2$, con una resolución espacial de 1 km^2 en archivos diarios con formato HDF. Para la obtención de los productos de PM10 se utilizan diez cuadrículas, de modo de generar el mosaico de Argentina. El producto es distribuido a través del servidor MOTA (<https://e4ftl01.cr.usgs.gov/MOTA/>) del Centro de archivos LPDAAC de la NASA. En este trabajo se utilizan los datos de AOD a 470 nm y AOD_QA.

Esta última variable brinda información ambiental sobre cada píxel que puede ser relevante para filtrar datos según la superficie de fondo o la presencia de nubes.

Variables atmosféricas: modelo MERRA-2

Dada la importancia de las condiciones meteorológicas y estado de la atmósfera en la determinación del PM10 en la atmósfera, en el presente trabajo se consideraron distintas variables atmosféricas que son obtenidas por el modelo MERRA-2 de la NASA. MERRA-2 es un reanálisis atmosférico que utiliza el sistema de modelos GEOS-5/ADAS a una resolución espacial de $0,5^\circ \times 0,625^\circ$. El análisis se realiza a intervalos de 3 o 6 horas, con asimilación de distintos productos satelitales, incluyendo el AVHRR, MISR, MODIS y AERONET (Gelaro et al., 2017).

Los productos de MERRA-2 utilizados son: `tavg1_2d_aer_Nx`, `tavg1_2d_flux_Nx`, `tavg1_2d_rad_Nx` y `inst3_3d_asm_Nv`, que se distribuyen en formato netCDF desde el sitio web del Centro GES DISC (<https://disc.gsfc.nasa.gov/>) de la NASA. Todos los productos se publican en el sistema de referencias WGS84, y son actualizados con frecuencia mensual.

Luces nocturnas: VIIRS

Las mediciones de luz nocturna son utilizadas como indicador de asentamientos urbanos (Elvidge et al., 2017). Se utilizaron las mediciones del sensor satelital VIIRS/Suomi-NPP (NASA), que proporciona mediciones globales de la luz nocturna VIS e IR cercana.

El producto denominado VNP46A1 (Roman et al., 2018) consiste en un producto con frecuencia diaria de radiancia IR de onda corta y resolución espacial de 500 m. Dicho producto es distribuido en formato HDF-5 a través del sitio web del Centro de distribución de la NASA, LAADS (<https://ladsweb.modaps.eosdis.nasa.gov/>).

Elevación del terreno sobre el nivel del mar

Otra de las variables consideradas para la obtención de los productos que aquí se presentan es la elevación del terreno sobre el nivel del mar. Para ello, se utilizó el modelo de elevación digital del año 2010 del Servicio Geológico (USGS) y la Agencia Nacional de Inteligencia Geoespacial (NGA) de Estados Unidos denominado GMTED2010 (Danielson y Gesch, 2011), que presenta una resolución espacial de 30 arc seg (1 km^2 aprox.) y se distribuye en formato GeoTIFF. Dicho producto se encuentra disponible en el sitio web del USGS (https://topotools.cr.usgs.gov/gmted_viewer/viewer.htm). Este producto corresponde a la última actualización disponible.

2.3. Modelado Random Forest: entrenamiento del modelo

El modelo Random Forest se entrenó con los datos de entrada anteriores y mediciones de monitoreo continuo de PM10. El entrenamiento se realizó para el período 2010 - 2019, utilizando los datos horarios de las estaciones y 2-4 datos satelitales diarios. Finalmente el modelo obtenido es llamado ARGeoPM10.

Sitios de entrenamiento y período de tiempo

Los sitios de entrenamiento corresponden a las estaciones de monitoreo de calidad del aire que fueron: a) La Boca; Parque Centenario y Córdoba en la ciudad de Buenos Aires, b) La Matanza, y Dock Sud, estaciones de ACUMAR y c) ECMBBI y ECMBBII en Ingeniero White. Las mediciones de PM10 fueron obtenidas en formato de archivos tipo tabla. Dado que las mediciones de la base de datos del Gobierno de CABA se brindan como media móvil de 24 horas, se calculó el valor de PM10 de los datos de ACUMAR y Bahía Blanca como media móvil de 24 horas. De esta forma se homogeneizó la variable de entrada al modelo. Las unidades del PM10 fueron de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Procesamiento de imágenes satelitales para entrenamiento

Para el ingreso de todas las variables anteriores al modelo, fue necesaria la homogeneización de formatos. En este sentido:

- *MCD19A2*: se extrajo la variable de AOD a 470 nm para cada órbita satelital, y se filtró los datos donde se detectaron nubes, sombras de nubes, focos de calor de incendios y sedimentos de agua. Se preservan los valores de los píxeles considerados libres de nubes, los que presentan hasta 1 píxel vecino con nubes, con un fondo para todo tipo de superficies, los considerados de mejor calidad para el cálculo del AOD, sin el reflejo especular de la luz solar. A las imágenes con más de un 10 % de valores con datos válidos se les aplicó el modelo de interpolación de ponderación de distancia inversa (IDW, del inglés *inverse distance weighted*) para completar los valores de AOD en píxeles sin datos válidos.
- *MERRA-2*: Para el entrenamiento del modelo, también se evaluaron los siguientes conjuntos de datos que no resultaron de importancia significativa y por lo tanto se descartaron: DMSSMASS, DUSMASS, OCSMASS, SO2SMASS, SO4SMASS, y SSSMASS. En la extracción de datos se obtuvieron los valores correspondientes a la hora más cercana a la de pasada de cada órbita MODIS.
- *VNP46A1*: se descargaron los productos diarios de los meses Abril, Mayo y Junio de cada año del período 2012-2019; dado que para los años 2010 y 2011 no hay disponibilidad de este producto, se les asignó el valor del año 2012. . La selección de estos meses se debe a que son aquellos que presentan la menor frecuencia de incendios y de otros tipos de eventos extraordinarios luminosos en Argentina. Se obtuvo el promedio anual del período abril-junio.
- *GMTED2010*: el mosaico de toda Argentina de este producto es el que funciona como grilla base para obtención de matrices intermedias y producto final
- Todos los datos geoespaciales fueron reproyectados al sistema de referencia geográfico WGS84, regrillados a la grilla del producto GMTED2010 a través de la interpolación bilineal y recortados para la región delimitada por la superficie de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Gran Buenos Aires y Bahía Blanca. Estos datos se almacenaron en archivos intermedios en formato GeoTIFF.
- De las imágenes GeoTIFF recortadas e interpoladas se obtuvieron los valores de todos los parámetros en la posición de los píxeles de cada estación de monitoreo.

2.4. Descripción del algoritmo de automatización

En la Figura 1 se presenta la arquitectura general del sistema operativo para la generación de productos de valor agregado, y en la Figura 2 la del funcionamiento diario del sistema. El sistema tiene tres canales de producción de datos: a) anual: para la obtención del producto intermedio de promedio de luces nocturnas, obtenidas cada año a partir de los datos diarios de VIIRS de abril, mayo y junio; b) diario: para la descarga de datos MAIAC y MERRA-2, donde el primero se disponibiliza luego de 2-5 días y el segundo presenta un retraso de 20 días aproximadamente en el mes siguiente, c) mensual: para la obtención de los productos mensuales a partir del PM10 obtenido para cada órbita en el procesamiento diario.

Si bien en la Sección de Entrenamiento del modelo se explicita el procedimiento para el procesamiento de los datos, a continuación se presentan algunas consideraciones más que logran la obtención de los productos finales:

- Productos de PM10 por órbita: La producción de los archivos diarios (Figura 2) tiene una demora de entre 18 y 25 días posteriores al mes en curso, debido a la demora en la

Sistema operativo

Anualmente:

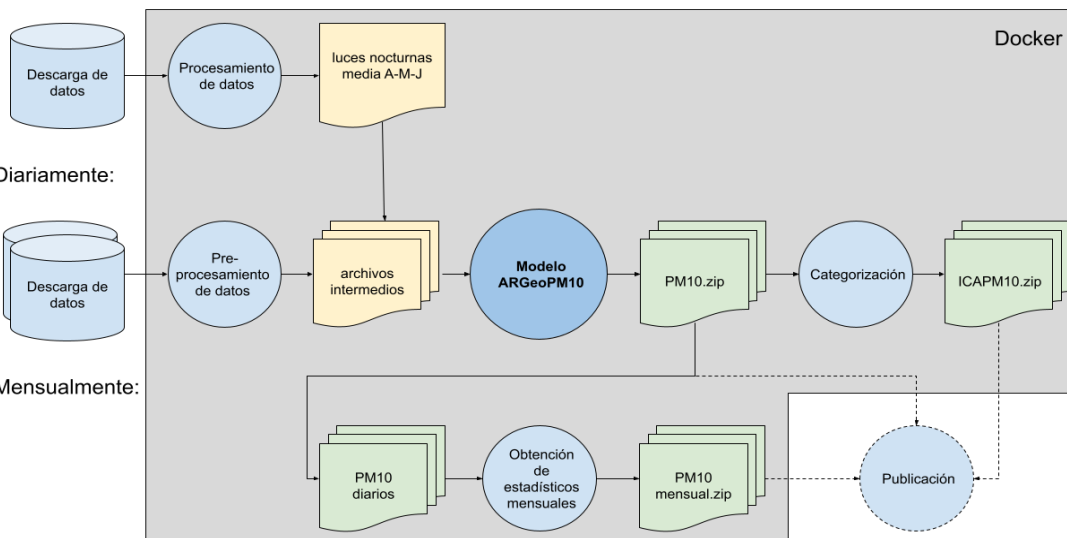


Figura 1. Arquitectura general del sistema operativo para la generación de productos de valor agregado.

publicación de los datos de MERRA-2. Cada día, el sistema descarga los datos disponibles y genera los productos en el futuro cuando obtenga todos los datos necesarios para su producción. La capa de PM10 es generada a partir del procesamiento con el modelo random forest ARGeoPM10, la segunda capa que se publica en el GeoTIFF es una duplicación de la banda de AOD_QA del producto MCD19A2 original, ya que brinda información del contexto ambiental para cada píxel, que puede ser útil para los usuarios. En cuanto a los datos de MERRA-2, el sistema genera archivos intermedios con la temporalidad de las órbitas de Terra y Aqua que son diferentes cada día. Cada producto incluye una matriz de datos de PM10 superficial, en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenidos para el horario de pasada diurna de cada satélite Terra y Aqua sobre el territorio Argentino, con una cobertura superior al 20 % del territorio.

- Productos de ICAPM10 diario: cada uno de estos productos se deriva del producto mencionado anteriormente, donde los datos de PM10 son categorizados según los rangos que estableció la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2018) para la definición del índice de calidad del aire. El índice se obtiene a partir del promedio diario de todos los productos de PM10 por pasada obtenidos con el modelo ARGeoPM10. Los rangos y colores que definen a las categorías se muestran en la Tabla 1. La demora de este producto es igual a la de los productos de PM10 por órbita.

Tabla 1. Categorización de PM10 para la obtención del ICAPM10.

Rango PM10, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Clase	Estado	Color
0 - 54	1	Bueno	
55 - 154	2	Moderado	
155 - 254	3	Ligeramente insalubre	
255 - 354	4	Insalubre	
355 - 424	5	Muy insalubre	
425 <	6	Peligroso	

Procesamiento para productos diarios

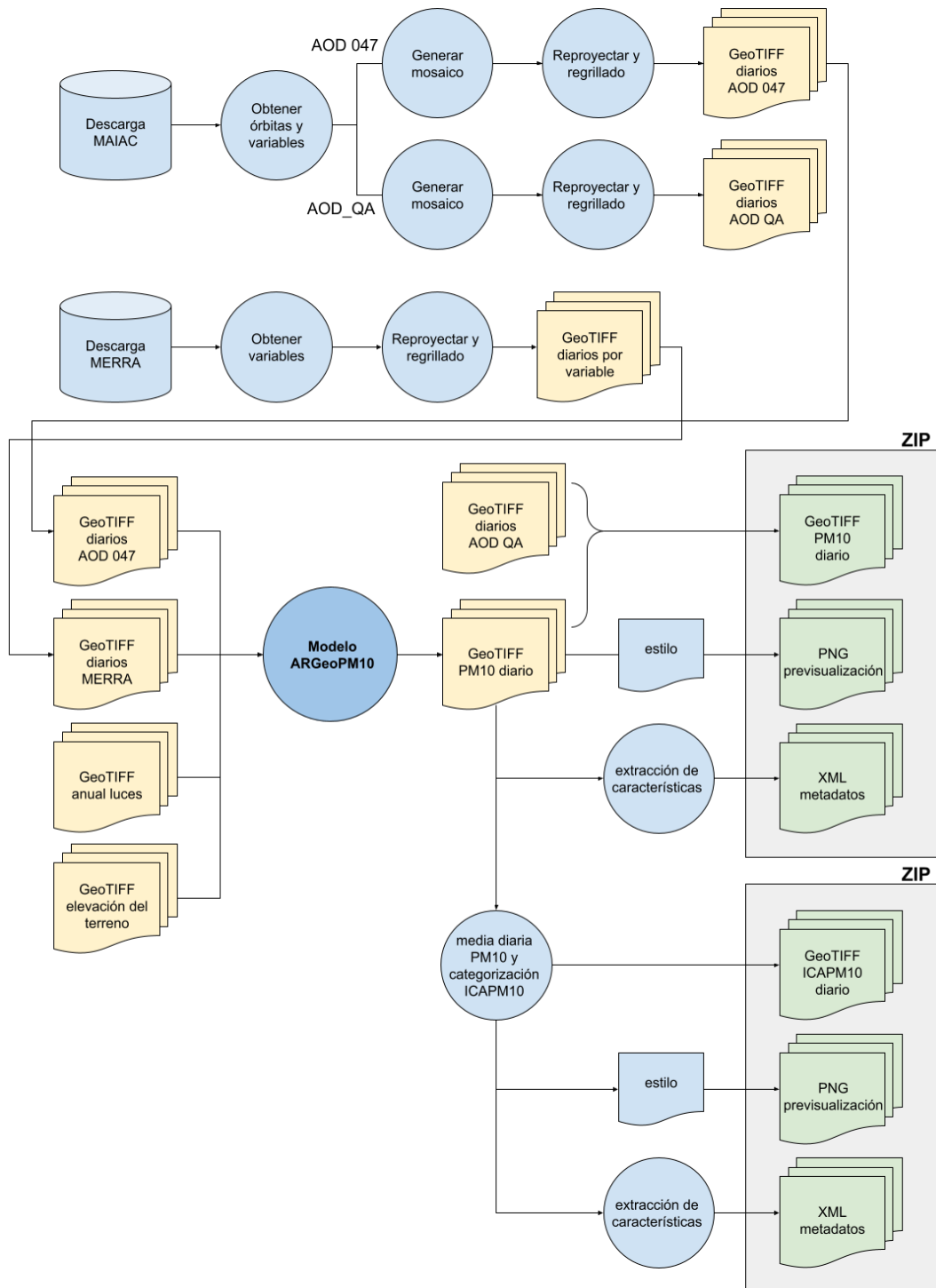


Figura 2. Funcionamiento diario del sistema operativo.

- Productos de PM10 mensuales: éstos son productos de valor agregado que se obtienen a partir de las estimaciones de PM10 dadas a lo largo de un mes en horario matutino

(derivado de los productos de AOD obtenidos por Terra) y horario vespertino (derivado de Aqua). Se obtienen ambos productos mensuales para obtener información del perfil horario de los aerosoles en la atmósfera. Esta definición además fue apoyada por las personas consultadas en la encuesta. Las bandas que se publican en el GeoTIFF incluyen los siguientes estadísticos mensuales: a) media, b) desvío estándar y c) cantidad de datos disponibles por píxel.

- En términos generales: todos los productos intermedios para la generación del producto son re proyectados al sistema WGS84 y regrillados según la grilla de GMTED2010 por interpolación bilineal. Finalmente los productos se generan en formato GeoTIFF y se completan con un archivo XML de metadatos y un archivo PNG de previsualización.

Adicionalmente, los usuarios pueden acceder al código de automatización en el repositorio público de Github https://github.com/CONAE-GVT/ARGeoPM10_PM10_CONAE, para la obtención de los productos de la Tabla 2.

2.5. Software utilizado

Para la generación y ejecución del algoritmo se utilizó Python v3.7.0, GRASS GIS v7.6, Miniconda© y Docker. Para la realización de las pruebas sobre los datos de entrada y de salida se utilizó el lenguaje de procesamiento estadístico R, Rstudio y QGis v3.12.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Productos de valor agregado

En la Tabla 2 se presentan los productos generados por este sistema.

Tabla 2. Productos de valor agregado

	Prod 1 PM10 para cada pasada	Prod 2 PM10 promedio mensual matutino	Prod 3 PM10 promedio mensual vespertino	Prod 4 ICA promedio diario
Bandas	1. PM10 2. QA_MAIAC	1. Media PM10 2. Desvío estándar PM10 3. N datos	1. Media PM10 2. Desvío estándar PM10 3. N datos	1. ICA
Formato	ZIP: ráster + imagen de previsualización + metadatos			
Frec. producción	MENSUAL			
+	Manual de usuarios / ATBD / Documentos de soporte interno			

3.2. Representación gráfica de los productos de valor agregado

Las Figuras 3 – 6 muestran una representación gráfica de los datos obtenidos por el modelado con ARGeoPM10, el modelo Random Forest entrenado con los datos presentados en la Sección 2.2 y 2.3.

La Figura 3 muestra el PM10 estimado en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el día 28 de enero del 2022, obtenido para las órbitas del sensor satelital MODIS en 3 horarios distintos; también se muestra el producto de ICAPM10 diario, obtenido a partir del promedio de los 3 productos anteriores. Además, se muestran los focos de calor diurnos detectados por MODIS con una confianza superior al 80 %. Los focos de calor representan los sitios con anomalías térmicas que pueden estar relacionados a quemaduras prescritas o incendios de vegetación.

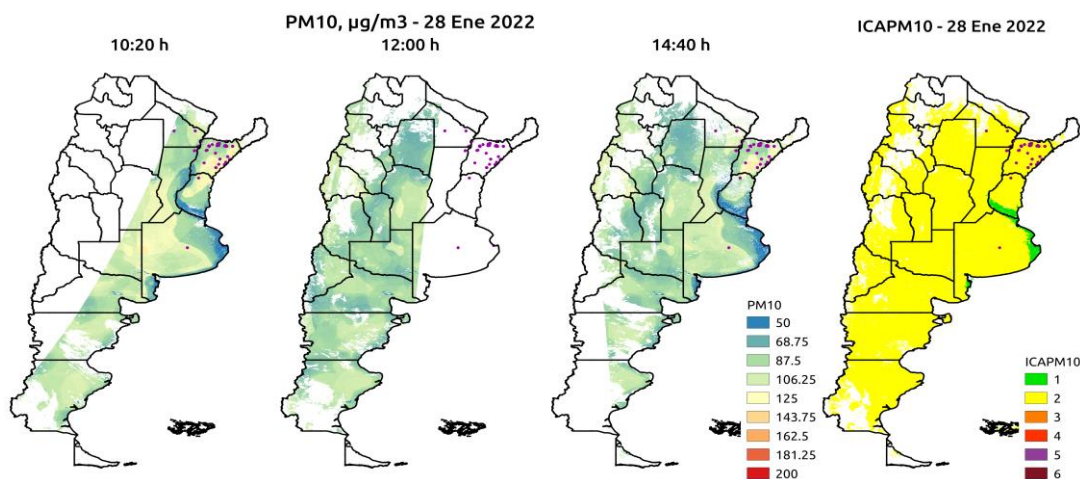


Figura 3. Representación gráfica de los productos diarios de PM10 por órbita y de ICAPM10, para el 28 de enero del 2022. También se muestran los focos de calor de la fecha, adquiridos por MODIS (NASA).

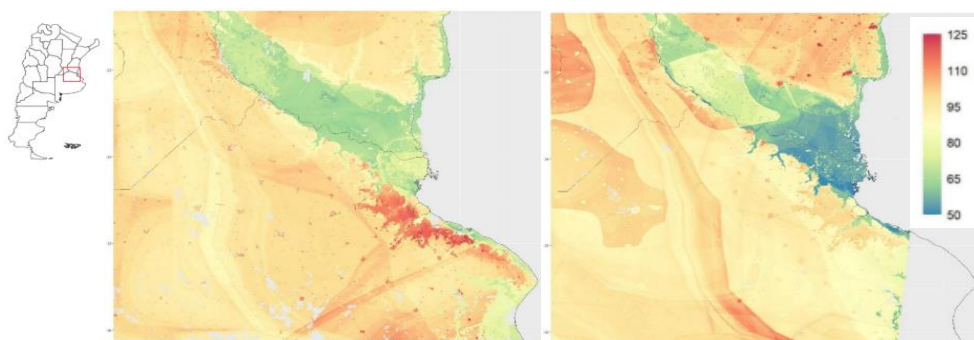


Figura 4. Productos PM10 obtenidos para las órbitas del 12/06/2021 a las 11 h (izq.) y 13/06/2021 11:45 h local (der.)

De los mapas de PM10 por pasada se evidencia que, además de la presencia de nubes que impide la estimación del dato de AOD inicial, la cobertura de cada órbita satelital no abarca a todo el país. Aun así se observan diferencias entre los distintos horarios: los productos no son redundantes. Por otro lado, se observan discontinuidades que pueden tener una influencia importante de las distintas variables que alimentan al modelo.

En cuando al ICAPM10 de ese día, se observan sólo las dos categorías “Bueno” y “Moderado” para todo el territorio argentino. El rango de concentraciones de la categoría “Moderado”, 55 a 154 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, está prácticamente por debajo de la concentración límite de Paso 1, definida por las Guías de Calidad del Aire Global la OMS (Tabla 1, WHO, 2021). Es importante aclarar que la obtención de este ICAPM10 no tiene en cuenta a los demás contaminantes criterio, ni sus efectos sinérgicos.

La Figura 4 muestra un detalle del producto de PM10 por pasada para las órbitas del 12 de Junio del 2021 a las 11 h y del día siguiente a las 11:45 h (horario local). Primeramente, es posible observar la alta resolución espacial del producto, con detalles a escala urbana para el Área Metropolitana de Buenos Aires, aunque también exhibe artefactos provenientes de los datos de entrada al modelo ARGeoPM10. Algunos ejemplos son: el bajo nivel de PM10 en la costa del Río de la Plata, que puede deberse a la baja precisión del algoritmo MAIAC (AOD) reportada por los autores (Lyapustin et al., 2011) en regiones costeras y de topografía compleja; los altos valores de PM10 sobre áreas urbanas, a partir de los datos de luces

nocturnas, y figuras o líneas sobre el territorio que pueden deberse a los datos de MERRA-2.

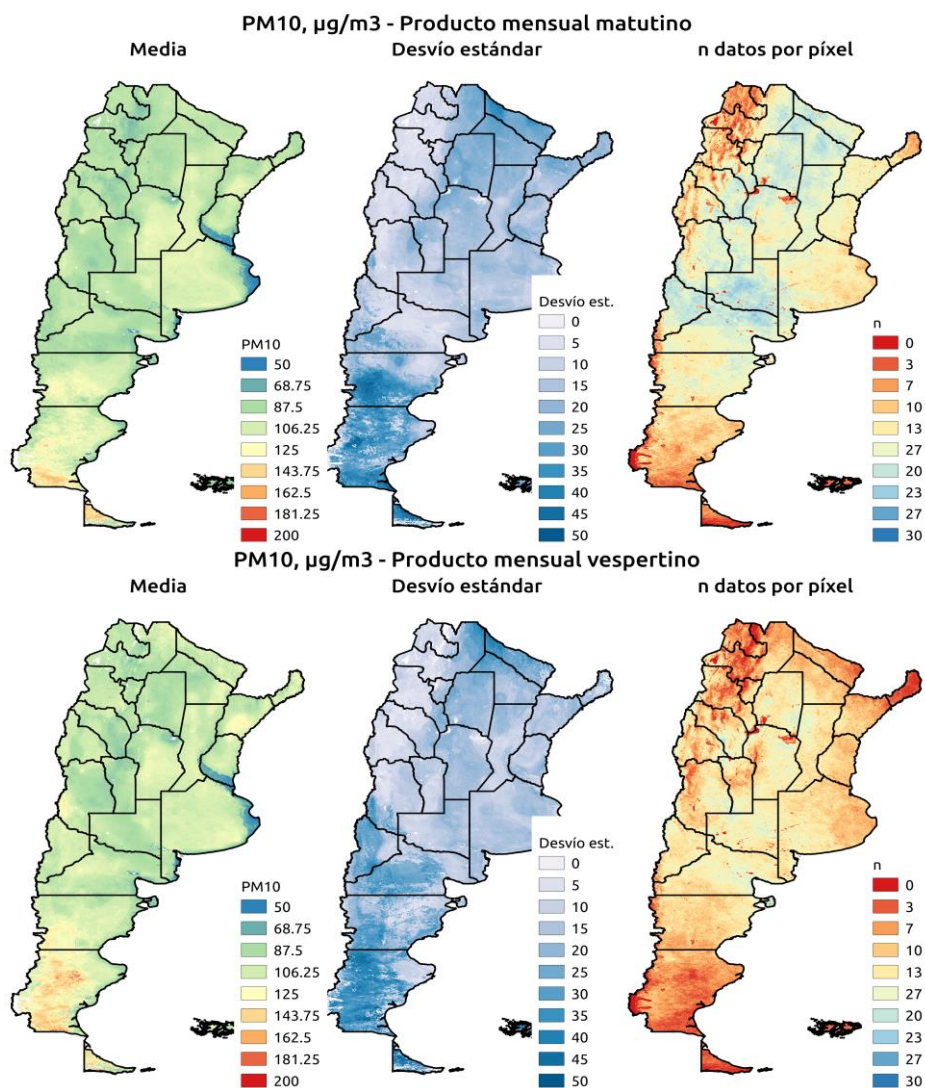


Figura 6. Representación gráfica de las bandas del producto mensual matutino (arriba) y vespertino (abajo), para el mes de enero del 2022. Izquierda: promedio mensual de PM10; centro: desvío estándar mensual de PM10, y derecha: cantidad de datos mensuales por píxel.

La Figura 6, por otro lado, muestra los productos mensuales matutino (a partir de los datos de AOD de Terra) y vespertino (a partir de Aqua) de enero del 2022, con mapas del promedio, desvío estándar y la cantidad de datos por píxel mensuales. Como primera observación, ambos resultados presentan algunas diferencias de distribución espacial de las variables, dentro del mismo orden de magnitud. Además, puede notarse que las provincias con menos cantidad de datos durante el mes de enero del 2022 fueron Tierra del Fuego, Santa Cruz, Salta, Jujuy y Misiones, y las provincias con más datos fueron La Pampa, Neuquén, Río Negro, Santiago del Estero, Chaco y Formosa. Para ambos productos, los valores de promedio mensual son inferiores a $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en todo el territorio nacional, menores a la concentración límite de promedio mensual de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecida por la Ley 20.284; por otro lado, los desvíos estándar tienen un rango entre 5 y $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es necesario indicar los valores bajos de

PM10 en torno al río Paraná y río de la Plata, que toman valores de alrededor de los 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que puede deberse a la dificultad de recuperar el AOD en zonas costeras por el algoritmo MAIAC (Lyapustin et al., 2011). Finalmente, es ineludible notar que no se observa un aumento significativo del PM10 en el norte argentino, con respecto a los alrededores, debido a la gran cantidad de incendios que ocurrieron en este mes.

3.3. Evaluación

La evaluación del entrenamiento del modelo ARGeoPM10 para la obtención del producto PM10 para cada órbita de Terra y Aqua se encuentra en el manual de usuario del producto <https://documentoside.conae.gov.ar/>.

Se espera que la evaluación de los productos de valor agregado de PM10 e ICAPM10, generados por el sistema operativo, se realice con la colaboración de agencias ambientales e investigadoras/es locales mediante la utilización de datos de campo y de modelado.

4. CONCLUSIONES

- Se presenta la implementación de un sistema de modelado para la estimación del PM10 e ICAPM10 en Argentina, luego del entrenamiento del modelo Random Forest ARGeoPM10 y con datos de entrada satelitales y modelados, para obtener productos diarios y mensuales.
- Los productos que se obtienen dan respuesta a los requerimientos de distintos tipos de usuarios (institucionales, académicos, sector privado), en cuanto a parámetros que se obtienen, formatos de archivos y formas de publicación. Esto es relevante para acercar a los usuarios al uso de información geoespacial.
- En este trabajo se presentan los productos de valor agregado y sus características espacio-temporales para el 28 de enero del 2022 y productos mensuales para el mismo mes. Estos productos no muestran la superación de las concentraciones límites planteadas por la OMS o por la Ley 20.284.
- Los datos que se generan podrían utilizarse para llevar adelante el estudio de casos particulares, monitoreo y validación de modelos de calidad del aire, complementando a las mediciones de campo y teledetección de superficie.
- Ya que los datos de entrada para el modelo tienen un retraso en su publicación de algunas semanas, éstos no pueden ser utilizados para comunicar alertas a la población.
- Se espera que, luego de la evaluación de los productos, se publiquen para el acceso de los usuarios de manera libre y en formato interoperable, a través de los servidores de la CONAE.

5. AGRADECIMIENTOS

El desarrollo se realizó en el marco del proyecto “Desarrollo de un sistema de apoyo para la toma de decisiones en la gestión de la calidad del aire: Implementación operativa de un producto espacial de PM10” presentado en la convocatoria Empatía.la 2020 y financiado por el Banco Interamericano de Desarrollo (BID).

6. BIBLIOGRAFÍA

Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine learning*, 45(1), 5-32.

Cowie, C. T., Garden, F., Jegasothy, E., Knibbs, L. D., Hanigan, I., Morley, D., ... & Marks, G. B. (2019). Comparison of model estimates from an intra-city land use regression model with a national satellite-LUR and a regional Bayesian Maximum Entropy model, in estimating NO₂ for a birth cohort in Sydney, Australia. *Environmental research*, 174, 24-34.

Danielson, J. J., & Gesch, D. B. (2011). Global multi-resolution terrain elevation data 2010 (GMTED2010) (p. 26). Washington, DC, USA: US Department of the Interior, US Geological Survey.

Elvidge, C. D., Baugh, K., Zhizhin, M., Hsu, F. C., & Ghosh, T. (2017). VIIRS night-time lights. *International Journal of Remote Sensing*, 38(21), 5860-5879.

EPA (2018). Technical Assistance Document for the Reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI). EPA 454/B-18-007. <https://www.airnow.gov/sites/default/files/2020-05/aqi-technical-assistance-document-sept2018.pdf>

Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (1999). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Elsevier.

Gelaro, R., McCarty, W., Suárez, M. J., Todling, R., Molod, A., Takacs, L., ... & Zhao, B. (2017). The modern-era retrospective analysis for research and applications, version 2 (MERRA-2). *Journal of climate*, 30(14), 5419-5454.

Hoek, G., Beelen, R., De Hoogh, K., Vienneau, D., Gulliver, J., Fischer, P., & Briggs, D. (2008). A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution. *Atmospheric environment*, 42(33), 7561-7578.

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (2016). *Outdoor Air Pollution*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 109, 9.

Lyapustin, A., Wang, Y., Laszlo, I., Kahn, R., Korkin, S., Remer, L., ... & Reid, J. S. (2011). Multiangle implementation of atmospheric correction (MAIAC): 2. Aerosol algorithm. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D3).

Román, M. O., Wang, Z., Sun, Q., Kalb, V., Miller, S. D., Molthan, A., ... & Masuoka, E. J. (2018). NASA's Black Marble nighttime lights product suite. *Remote Sensing of Environment*, 210, 113-143.

World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary.

Wu, Q., & Lin, H. (2019). Daily urban air quality index forecasting based on variational mode decomposition, sample entropy and LSTM neural network. *Sustainable Cities and Society*, 50, 101657.



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Meteorología y modificación artificial del clima

IMPACTO DE LA ASIMILACIÓN DE DATOS SATELITALES DE HUMEDAD DE SUELO Y DE LA SIEMBRA DE NUBES SOBRE TORMENTAS CONVECTIVAS SEVERAS DE GRANIZO DEL CENTRO-OESTE DE ARGENTINA EN SIMULACIONES DE WRF

Berná, Lucas L.1,3; López-Noreña, Ana I.1,2; Tames, María F.1,2; Urquiza, Josefina1,2; Puliafito, S. Enrique1,2

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza, Argentina
e-mail: lucas.berna@frm.utn.edu.ar

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas – CCT Mendoza
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Ciudad de Mendoza, Argentina

3: ANPCyT - Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica
Buenos Aires, Argentina

Resumen. *La formación de Tormentas Convectivas severas de Granizo (TCG) en Mendoza, al centro-oeste de Argentina, se ve favorecida por el control orográfico de los Andes Centrales. La práctica de Siembra de Nubes (SN) para la reducción de granizo es una herramienta importante en la región. Se utilizó el modelo atmosférico WRF (Weather Research and Forecasting model) para simular dos eventos de TCG ocurridos en Mendoza en enero y marzo de 2016. Las simulaciones de los eventos fueron evaluadas para dos conjuntos de datos de humedad de suelo (HS): el modelo GFS (Global Forecasting System) y la misión satelital SMAP (Soil Moisture Active Passive). Además, se realizó un análisis de sensibilidad con SN activada y desactivada a fin de verificar su influencia, así como la de la HS en la formación de TCG. Los resultados se evaluaron utilizando datos del radar meteorológico de la DACC Mendoza (Dirección de Agricultura y Contingencias Climáticas) comparándolos con la salida de diagnóstico de reflectividad de WRF. Se aprecia una mejora en los resultados de la simulación en la estructura de la TCG utilizando el conjunto de datos de SMAP, obteniendo células de tormenta a mayor altura por encima de los 10 km a diferencia de lo obtenido con datos de GFS (hasta 5 km de altura). Además, al comparar la variable de concentración del número de granizo entre simulaciones con y sin SN, parece reducirse la cantidad hidrometeoros de hielo en el interior de la nube de tormenta, aunque no se aprecia una clara reducción de la reflectividad de ésta. Este trabajo amplía los conocimientos necesarios para optimizar los resultados de los programas de control del granizo, importantes en la región para reducir pérdidas elevadas en la principal actividad económica de la provincia como es la producción vitivinícola y frutícola.*

Palabras Claves: WRF, Granizo, Humedad de Suelo, Siembra de Nubes, Satélite

1. INTRODUCCIÓN

En la provincia de Mendoza (32° S, 68° O), al centro-oeste de Argentina y ubicada al margen oriental de la cordillera de los Andes central, se realiza una de las mayores campañas de lucha antigranizo de la región estando el programa activo, aunque con interrupciones en algunos años, desde 1959 (Dessens et al., 2016, Rivera et al., 2020). Esta área es en el mundo una de las más propensas a formar Tormentas Convectivas severas de Granizo (TCG) (Rosenfeld et al., 2006, García-Ortega, 2009) incentivado por la complejidad del terreno montañoso y la altitud de los Andes Central que superan los 5km para la región. Dado que la principal actividad económica de la provincia es la vitivinicultura, siendo el mayor productor de vino a nivel nacional (Agosta et al., 2012) estos eventos hacen que las pérdidas económicas sean elevadas, principalmente porque se dan en épocas de verano, cercanas al tiempo de cosecha de la uva y de otras producciones frutícolas también importantes en la región.

En este contexto, la Dirección de Agricultura y Contingencias Climáticas de Mendoza (DACC) lleva años mejorando su programa de siembra de nubes (SN), a través de la inyección de yoduro de plata (AgI) con aeronaves y generadores en tierra. Se han realizado previamente estudios que permitan analizar la viabilidad y efecto de dichas prácticas (Rosenfeld, 2001, Pérez 2004). Cremades et al. (2013) utilizaron el modelo Weather Research and Forecasting model (WRF: Skamarock et al., 2008) para simular la inyección de AgI desde generadores en tierra llegando a la conclusión que es necesario encontrar otros métodos para asimilar la inyección de partículas en la nube dentro de la simulación. De todas maneras, el modelo WRF ha demostrado ser una potente herramienta en la organización de las campañas de SN (Ćuric et al., 2019, Xue, 2013). Más recientemente, se le ha dado mayor importancia al impacto de la humedad de suelo en la formación de TCG (Barton et al., 2021). Nuevos estudios sugieren que suelos áridos favorecen a los sistemas convectivos principalmente a niveles de mesoescala (Klein y Taylor, 2020) y en Mendoza donde la región es muy seca si esta información no es bien representada en su análisis, pueden verse afectados los resultados. Así, la ingesta de información de entrada de mayor resolución y acordes a la realidad a los modelos pueden mejorar el rendimiento de estos (Osuri et al., 2020). Para ello, los productos derivados satelitales de humedad de suelo pueden ser de gran utilidad. El producto de humedad de suelo del radiómetro de la misión satelital Soil Moisture Active/Passive (SMAP) (Narendra y Dara, 2019) está disponible para fechas desde el 2015 hasta la actualidad con una resolución espacial de 9km y 2 periodos orbitales diarios.

En este trabajo se abordan distintos enfoques para el correcto modelado de TCGs con WRF específicamente en la región de Mendoza siempre teniendo como objetivo desarrollar una plataforma operativa de pronóstico que permita que la siembra de nubes se haga a tiempo y en el punto más efectivo dentro de la tormenta. Dichos enfoques tratarán la sensibilidad del modelo tanto a los cambios de humedad de suelo como a la siembra de nubes, ambos parámetros de entrada para la simulación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el modelo WRF, es necesario introducir como condiciones iniciales y de contorno, tanto datos estáticos (uso y cobertura de suelo, orografía, erodibilidad, etc.) como dinámicos (variables meteorológicas, humedad y temperatura de suelo, etc.). Como datos geográficos estáticos se suelen utilizar aquellos que brinda la NCAR (National Centers for Environmental Prediction), aunque aquí se utiliza la versión modificada de los mismos desarrollada en el GEAA con datos locales de topografía, erodibilidad y uso y cobertura de suelo. (Fernandez, 2010, Puliafito et al., 2015, Mulena, 2016, Cremades et al., 2017). Para los datos dinámicos se utilizan comúnmente datos de modelos numéricos de predicción meteorológica, siendo el más utilizado el GFS (Global Forecast System). Estos modelos numéricos pueden no ser del todo precisos para ciertas variables en sitios con condiciones específicas, como es el caso de la provincia de Mendoza, una zona árida, en la cual el modelo GFS presenta concentraciones de humedad de suelo más altas de las que realmente existen en el lugar. En base a esto se realizan dos sensibilidades con humedad de suelo proveniente de GFS y de la misión satelital SMAP respectivamente. Por otro lado, se realiza una sensibilidad adicional de modelado de WRF con mayor cantidad de núcleos de condensación de nubes (CCN) simulando una siembra de nubes (SN), como la que realiza la DACC.

A continuación, se presenta el desarrollo metodológico para la asimilación de datos satelitales en las condiciones iniciales de WRF, además de la parametrización y configuración del modelo tanto para simulaciones con y sin SN.

2.1. Tratamiento de producto satelital SMAP de humedad de suelo (L3_SM_P_E)

El producto satelital L3_SM_P_E provee información de humedad de suelo extraído del radiómetro SMAP. Dicho producto tiene una resolución espacial de 9 km x 9 km y una resolución temporal de dos medias órbitas diarias, ascendente y descendente con hora de adquisición a las 6:00 y 18:00. hora local Argentina respectivamente.

Para lograr cobertura total del territorio correspondiente al dominio exterior de la simulación, se completan los datos faltantes con datos del día previo y del día posterior obteniendo así dos matrices de humedad de suelo diarias (6:00 y 18:00). Los archivos provenientes del modelo GFS y que sirven de condiciones iniciales del modelo WRF brindan datos cada 6 horas (0h, 6h, 12h y 18h) por lo que, para lograr la asimilación completa de los datos satelitales, se realiza una interpolación temporal para obtener valores intermedios correspondientes a las 0h y a las 12h. Los nuevos datos interpolados provenientes del producto satelital se utilizan para reemplazar los correspondientes al modelo GFS y luego llevarlo a los dominios de cada simulación.

2.2 Descripción del modelo, eventos y área de estudio

La provincia de Mendoza está ubicada al centro-oeste de Argentina. El radar meteorológico de la DACC está ubicado en 34° 38' 50" S de latitud y 68° 1' 2" O de longitud en el departamento de San Rafael. Se estudian dos eventos de TCG, uno ocurrido el 01-01-2016 a las 17hs y el otro el 17-03-2016 a las 23hs. Ambos eventos fueron detectados por el radar antes mencionado.

Para cubrir ambos eventos, se realizaron dos sets de simulaciones empezando 7 días antes de cada fecha dándole así al modelo un tiempo de simulación suficiente para que asimile las condiciones iniciales con las que se lo alimenta. A su vez, se eligieron 3 dominios

anidados de 36km (d01), 12km (d02) y finalmente 4km (d03) de resolución que permita representar los fenómenos de física de nubes en las TCG de manera efectiva (Prein et al., 2021). El dominio interior contiene gran parte de la provincia de Mendoza desde el límite norte con la provincia de San Juan a 32°S hasta los 35° 30'S al sur del departamento de San Rafael y desde los 69° 30'O en la cordillera de los Andes hasta el límite con la provincia de San Luis al este a los 67°O (En rojo en la fig. 1).

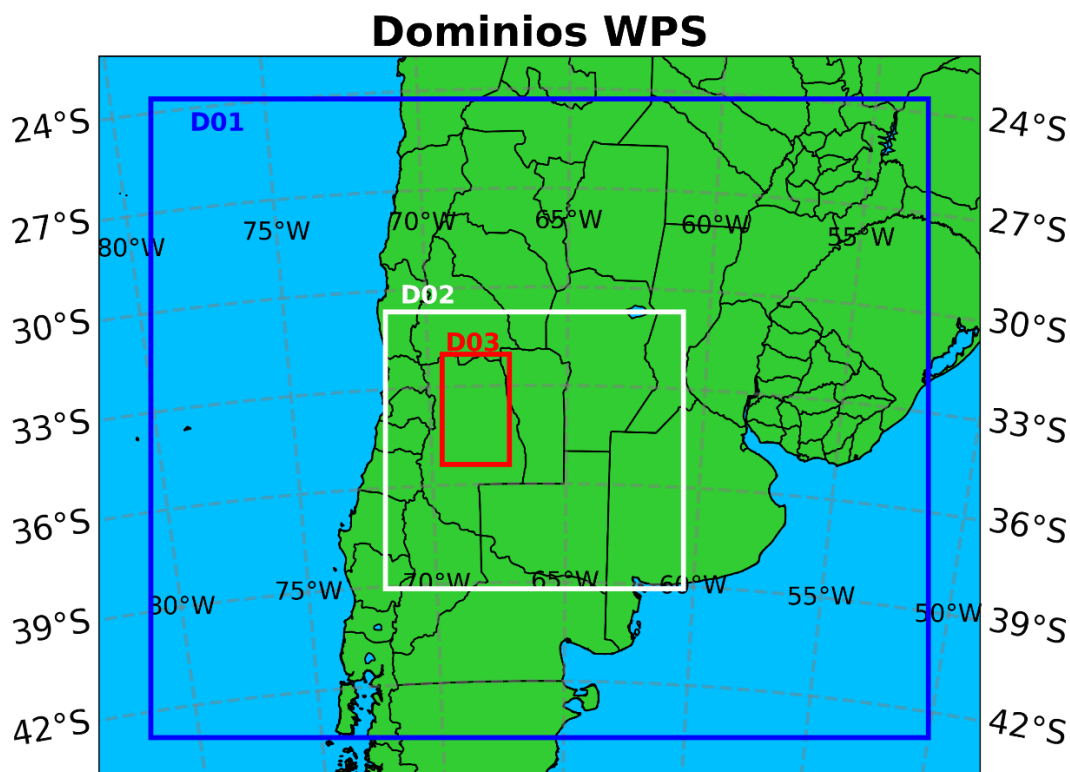


Figura 1. Dominios utilizados en la simulación de WRF

En lo que respecta a las parametrizaciones del modelo, vale la pena hacer énfasis en el esquema de microfísica de nube utilizado, el esquema de doble momento NSSL (Mansell et al., 2010) que permite diferenciar hasta 6 diferentes tipos de hidrometeoros, entre los cuales se encuentran los hidrometeoros de hielo que son particularmente importantes en el análisis de la efectividad de la siembra de nubes. Otra particularidad de este esquema es que permite controlar fácilmente, y en tiempo de ejecución, la cantidad de CCN que están involucrados en la formación de nubes, pudiendo simular así de manera sencilla la SN. Para simulaciones sin siembra de nubes se tomó un valor de $CCN=500\text{ cm}^{-1}$ en condiciones estándar de aire limpio (Detwiler, 2010) y un valor plausible, aunque arbitrario, de $CCN=1200\text{ cm}^{-1}$ para las simulaciones con SN.

A continuación, podemos ver en la tabla 1 un resumen de las parametrizaciones utilizadas más importantes además de las modificaciones a los datos estáticos y dinámicos.

Tabla 1. Datos de eficiencia

Parametrizaciones WRF	Esquema
Elevación del terreno	SRTM3
Uso y cobertura de suelo (LULC)	USGS/GEAA
Microfísica	NSSL Doble momento
Radiación de onda larga	Rapid Radiative Transfer Model (RRTM)
Radiación de onda corta	Goddard
Física de superficie	Modelo de superficie terrestre Noah
Capa Límite Planetaria	YSU
Cumulus	Grell 3D
Condiciones iniciales y de contorno (ICBC)	NCEP-FNL 0.25° (GFS)
Humedad de Suelo asimilada (ICBC)	Radiómetro SMAP
Resolución vertical	50 niveles híbridos (20km aprox.)
Resolución horizontal de dominio	36Km (d01), 12km (d02), 4km (d03)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Simulaciones de eventos de tormentas convectivas

Se realizaron dos sets de tres simulaciones de WRF con las parametrizaciones establecidas previamente para cada evento de tormenta (enero 2016 y marzo 2016). Cada set está compuesto por una simulación con GFS sin humedad de suelo asimilada y sin siembra de nubes (HS-GFS NoSN), una simulación con humedad de suelo asimilada de la misión satelital SMAP y sin siembra de nubes (HS-SMAP NoSN) y una última tanto con humedad de suelo asimilada como con aumento en la cantidad de la concentración de núcleos de condensación para simular un hipotético caso de siembra de nubes (HS-SMAP SN).

En todas las simulaciones pueden detectarse los eventos de tormenta, con mejor o peor distribución espacial o temporal comparado a lo visto en el radar, pero claramente presentes. En la figura 2 puede verse la variable de diagnóstico de reflectividad máxima de WRF comparada la misma magnitud del radar. Se puede ver como el evento 1 se representa correctamente tanto espacial como temporalmente a diferencia del evento 2, donde si bien se aprecia una mejora en la distribución espacial de la simulación HS-SMAP NoSN, la tormenta tiene un desfase temporal de aproximadamente 1 hora en ambos casos. Además, la figura muestra como los valores máximos de reflectividad de las simulaciones no alcanzan a los detectados por el radar en ningún caso. Las líneas punteadas presentan el perfil vertical de reflectividad y cantidad de meteoros de hielo mostrado en las figuras 3 y 4 respectivamente. Las simulaciones con siembra de nubes HS-SMAP SN para ambos

eventos presentan distribuciones espaciales y temporales muy similares a las HS-SMAP NoSN pero presentan como se muestra posteriormente una distinta composición de contenido de hielo.

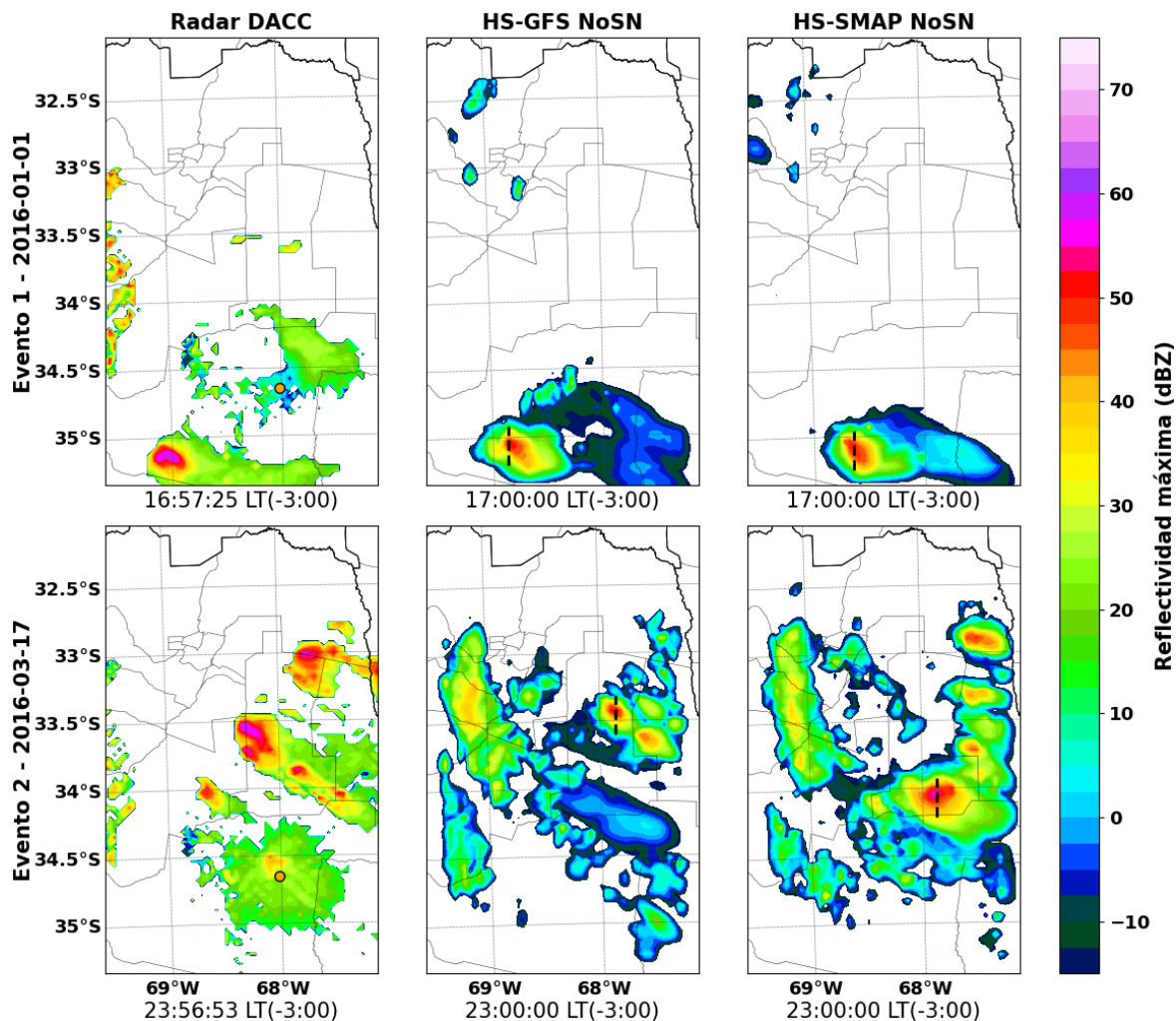


Figura 2. Comparativa de reflectividad máxima de radar y simulaciones

3.2. Distribución vertical de tormentas

Analizando la distribución vertical de la reflectividad, puede notarse como las tormentas en ambas simulaciones HS-GFS NoSN no alcanzan un desarrollo vertical más allá de los 5 o 5 km de altura con niveles de reflectividad cercanos a 50 dBZ. Esto para una TCG es llamativo, ya que las mismas tienen desarrollos verticales marcados con hidrometeoros de granizo empezando a formarse recién a partir de los 6 km de altura (Browning et al., 1976).

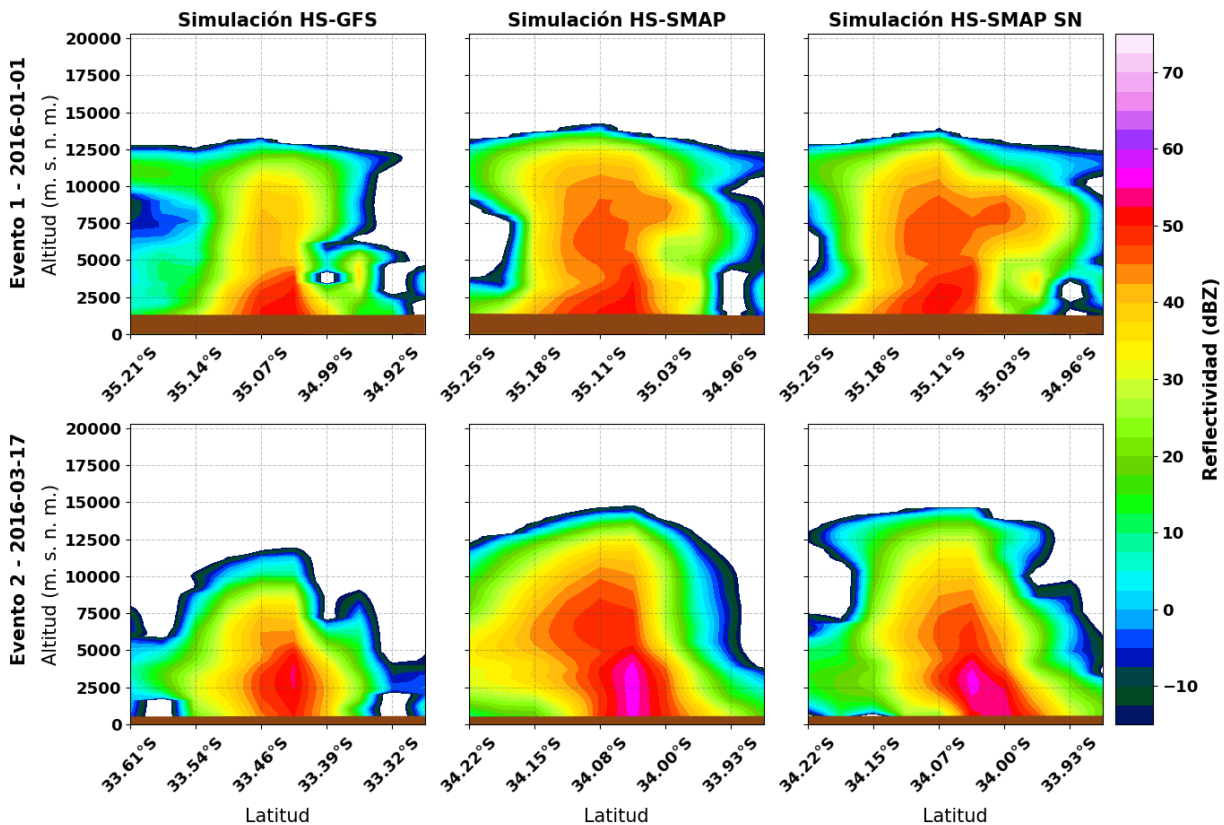


Figura 3. Perfil vertical de reflectividad en la tormenta para ambos eventos

En la figura 3 puede verse un aumento en la altura de la tormenta para ambas simulaciones HS-SMAP causado por un aumento en la velocidad de los vientos ascendentes en el centro de la nube de tormenta. Esto probablemente se debe al impacto del cambio de la humedad de suelo en la temperatura y humedad en la atmósfera baja donde se originan estas tormentas (Klein y Taylor, 2020). La velocidad promedio de los vientos ascendentes se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Velocidad promedio de viento ascendente en la tormenta hasta 10 km de altitud

Evento	HS-GFS NoSN	HS-SMAP NoSN	HS-SMAP SN
Enero 2016	2.12 m s ⁻¹	7.31 m s ⁻¹	4.32 m s ⁻¹
Marzo 2016	4.32 m s ⁻¹	5.73 m s ⁻¹	4.55 m s ⁻¹

De acuerdo con las velocidades promedios, se denota que, a pesar de no haber una reducción significativa de la reflectividad entre simulaciones NoSN y SN (como se observa en la figura 3), si hay una disminución sustanciosa de los vientos ascendentes que favorecen la formación del granizo en las nubes.

3.3. Distribución de hidrometeoros de hielo en la tormenta

Como salida de WRF y por utilizar el esquema de microfísica de doble momento NSSL se dispone de la variable QNICE, la cual es la cantidad de hidrometeoros de hielo por kg de aire seco. Dicha variable es un buen índice de la formación de TCG por la gran cantidad de partículas de hielo que se encuentra en el núcleo de este tipo de tormentas (Gevorgyan, 2018).

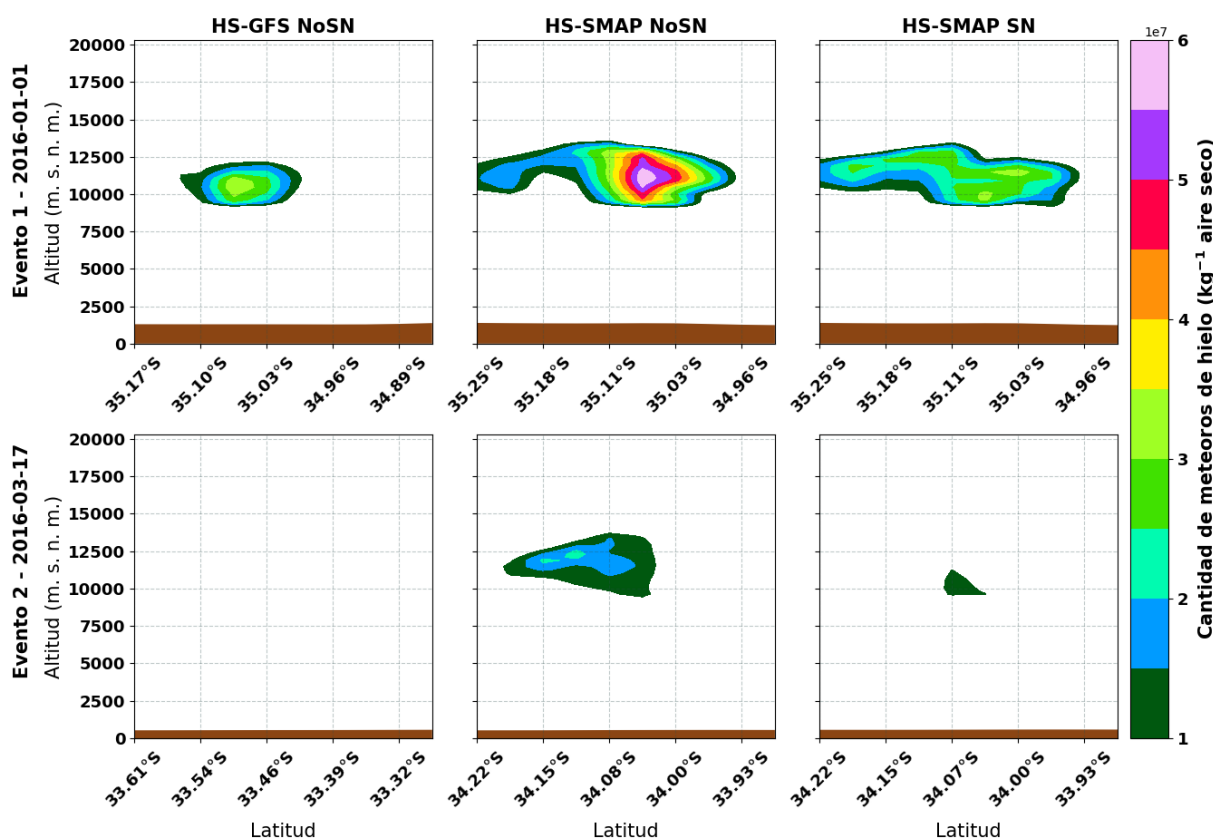


Figura 4. Perfil vertical de cantidad de hidrometeoros de hielo en la tormenta para ambos eventos

En la figura 4 se observa lo que ya veíamos en el perfil vertical de reflectividad donde la tormenta para las simulaciones HS-GFS no se alcanzan a desarrollar, pero a diferencia de lo visto previamente la figura muestra claramente el efecto de la siembra de nubes. Al aumentar la cantidad de CCN en las simulaciones HS-SMAP SN con respecto a las simulaciones HS-SMAP NoSN la cantidad máxima de cristales de hielo por kilogramo de aire seco en el núcleo de la nube se reducen hasta en un 50%.

Tabla 3. Volumen de nube con umbral de reflectividad en 0 dBZ y estadísticos de hidrometeoros de hielo

	Volumen de nube (reflectividad > 0 dBZ)	Media QNICE (Desv. Estándar)	Máximo QNICE
Enero 2016			
HS-GFS NoSN	14464.69 km ³	1750168.50 km ⁻¹ (4593300.5)	42278230 km ⁻¹
HS-SMAP NoSN	14177.58 km ³	3594511.50 km ⁻¹ (8085765.5)	59526830 km ⁻¹
HS-SMAP SN	14093.30 km ³	3060737.50 km ⁻¹ (6510876.0)	37502516 km ⁻¹
Marzo 2016			
HS-GFS NoSN	23702.90 km ³	71770.41 km ⁻¹ (777606.9)	23271492 km ⁻¹
HS-SMAP NoSN	52067.87 km ³	616445.70 km ⁻¹ (2543008.0)	31363618 km ⁻¹
HS-SMAP SN	51358.85 km ³	575937.94 km ⁻¹ (2167955.0)	22030310 km ⁻¹

Un resultado similar se muestra en la tabla 3, donde se ve que la SN no influye significativamente en el volumen de las nubes (se considera un umbral de reflectividad de 0 dBZ) e incluso puede observarse que la media de hidrometeoros de hielo apenas disminuye, en contrapunto con los valores máximos de la variable QNICE y su desviación estándar que se reducen significativamente.

3.4. Efectos en la lluvia de las distintas sensibilidades

Tanto la asimilación de datos de humedad de suelo como la incorporación de mayor concentración de CCN en las simulaciones puede no solo tener efectos significativos en la formación de tormentas convectivas, sino también en las precipitaciones en general. Se realizó una comparación entre las distintas simulaciones de ambos eventos a fin de encontrar cambios significativos en la lluvia acumulada para los días del evento además de calcular los promedios aplicando un umbral de lluvia de 5mm y de esta manera eliminar focos menores de precipitación que enmascaren las diferencias en los resultados.

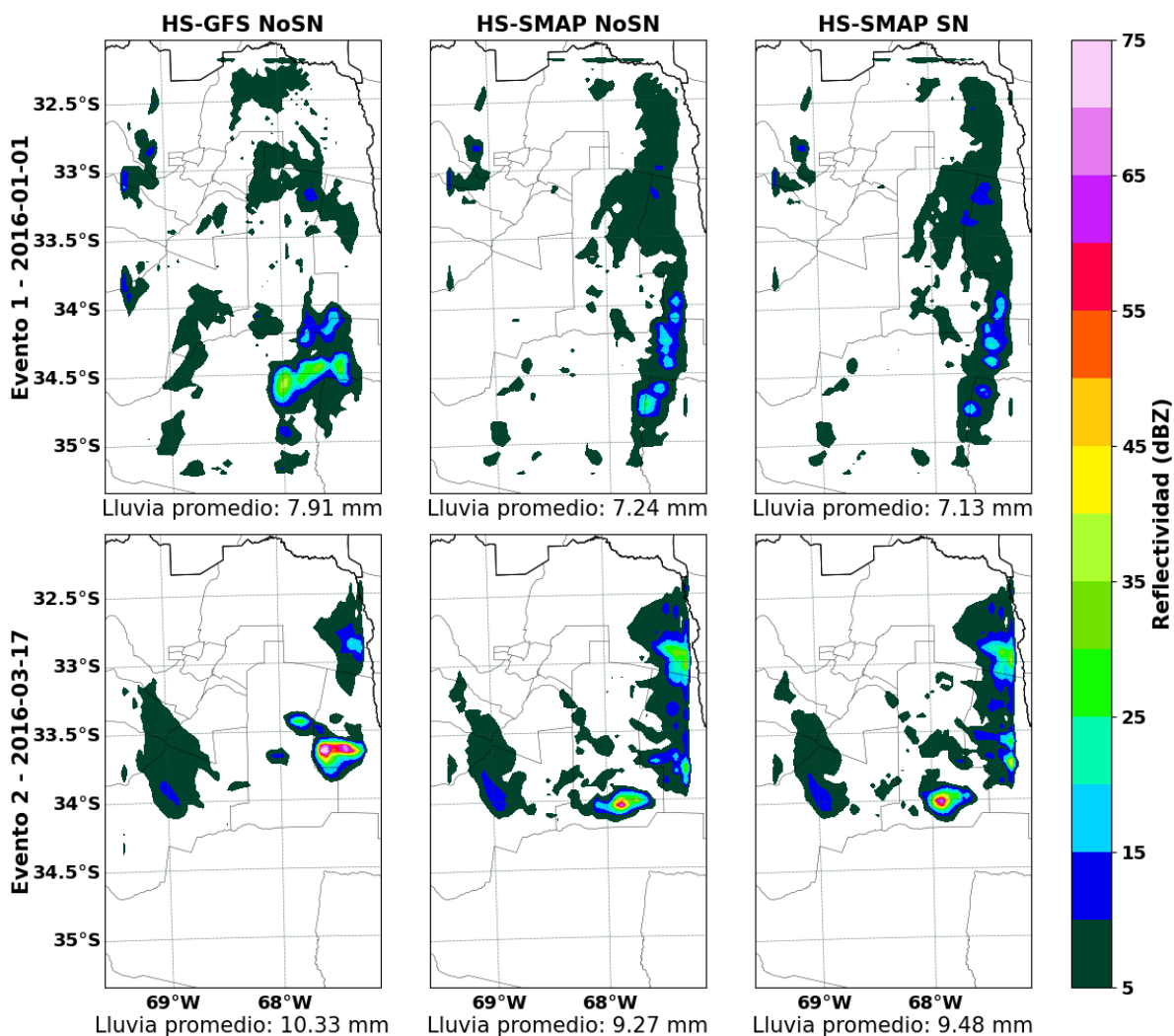


Figura 5. Lluvia acumulada para los días completos de ambos eventos

A simple vista se muestra en la figura 5 una reducción de la lluvia en las simulaciones HS-SMAP con respecto a las simulaciones HS-GFS. De todas maneras, las diferencias entre los promedios de lluvias no alcanzan a dar certezas de una variación sistemática de las mismas. Distinto es el caso de la sensibilidad entre simulaciones HS-SMAP NoSN y HS-SMAP SN, donde puede verse claramente que la variación en la lluvia acumulada para ambos eventos tanto en promedio como en la distribución espacial es despreciable y no se observan cambios significativos en la misma.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos, se puede llegar a las siguientes conclusiones.

- La asimilación de humedad de suelo en las condiciones iniciales y de contorno en el modelo WRF desde datos observacionales produce cambios importantes en la simulación de la formación de tormentas convectivas principalmente en zonas como Mendoza donde la información de los modelos numéricos meteorológicos no es acertada.
- Los suelos áridos parecen favorecer el desarrollo vertical de las tormentas convectivas, representándose así en las simulaciones con datos satelitales asimilados siendo éstas más precisas en relación con los valores medidos por el radar meteorológico.
- El aumento de la concentración de CCN en la formación de nubes no parece producir un cambio en la formación de la tormenta convectiva, pero sí en la cantidad de hidrometeoros de hielo que se ven reducidos de manera drástica. Esto puede considerarse un punto de partida para saber la cantidad de núcleos de condensación que es necesario inyectar en una tormenta para reducir el riesgo de granizo.
- No puede verse una reducción sistemática de las lluvias con la asimilación de datos de humedad de suelo en las simulaciones a pesar de que se percibe una leve disminución en la misma.
- No existe variación de la lluvia acumulada alguna ni en su distribución ni en su cantidad al aumentar los CCN de la simulación.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Agosta, E., Canziani, P., and Cavagnaro, M. (2012). Regional climate variability impacts on the annual grape yield in mendoza, Argentina. *J. Appl. Meteor. Climatol*, 51, 993–1009.
- Barton, E. J., Taylor, C. M., Klein, C., Harris, P. P., and Meng, X. (2021). Observed Soil Moisture Impact on Strong Convection over Mountainous Tibetan Plateau. *Journal of Hydrometeorology*, 22, 3.
- Browning, K., Frankhauser, J., Chalon, J., Eccles, P., Strauch, R., Merrem, F., Musil, D., May, E., and Sand, W. (1976). Structure of an Evolving Hailstorm Part V: Synthesis and implications for Hail Growth and Hail Suppression. *Monthly Weather Review*, 104, 5.
- Cremades, P. G., Allende, D. G., Puliafito, S. E. (2013). Simulating silver iodine dispersion with WRF: hail suppression system analysis. Asociación Argentina de Mecánica Computacional; Mecanica

Computacional, 11, 32-33.

Cremades, P. G., Fernandez, 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. *Atmósfera*, 30, 11–25.

Ćuríc, M., Lompar, M., Romanic, D., Zou, L., Liang, H. (2019). Three-Dimensional Modelling of Precipitation Enhancement by Cloud Seeding in Three Different Climate Zones. *Atmosphere*, 10, 294.

Dessens, J., Sánchez, J. L., Berthet, C., Hermida, L., and Merino, A. (2016). Hail prevention by ground-based silver iodide generators: results of historical and modern field projects. *Atmos. Res.*, 170, 98–111.

Fernandez, R. (2010): Modelado regional de la calidad de aire utilizando el modelo WRF/CHEM: Implementación de datos globales y locales para Mendoza. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 14, 43-50.

García-Ortega, E., López, L., Sánchez, J. L. (2009). Diagnosis and sensitivity study of two severe storm events in the Southeastern Andes. *Atmospheric Research*, 93, 1-3

Gevorgyan, A. (2018). Convection-permitting simulation of a heavy rainfall event in Armenia using the WRF model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123, 11.

Klein, C., Taylor C. M. (2020) Dry soils can intensify mesoscale convective systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 35.

Mulena, C. G. (2016). Examining the influence of meteorological simulations forced by different initial and boundary conditions in volcanic ash dispersion modelling. *Atmospheric Research*, 9, 176-177.

Narendra N. D., Dara E. (2019). Algorithm Theoretical Basis Document. SMAP-Sentinel L2 Radar/Radiometer Soil Moisture (Active/Passive) Data Products: L2_SM_SP. Soil Moisture Active Passive (SMAP) Project.

Osuri, K. K., Nadimpalli, R., Ankur, K., Nayak, H. P., Mohanty, U. C., Das, A. K., et al. (2020). Improved simulation of monsoon depressions and heavy rains from direct and indirect initialization of soil moisture over India. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125.

Pérez, R., Martínez, H. (2004). An Experience to Validate The Conceptual Model of Seeding Clouds with IAg in Mendoza. European Congress of Severe Storm. Viena. EGU.

Prein, A. F., Rasmussen, R. M., Wang, D., Giangrande, S. E. (2021). Sensitivity of organized convective storms to model grid spacing in current and future climates. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 379, 2195.

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.

Rivera, J. A., Otero F., Naranjo Tamayo, E., Silva, M. (2020). Sixty Years of Hail Suppression Activities in Mendoza, Argentina: Uncertainties, Gaps in Knowledge and Future Perspectives. *Frontiers in*

Environmental Science, 8, 45.

Rosenfeld, D., Woodley W., Krauss T. (2001). Satellite Observations of the Microstructure of Natural and Seeded Severe Hailstorms in Argentina and Alberta. 15th Conference on Planned and Inadvertent Weather Modification. Albuquerque: American Meteorological Society.

Rosenfeld, D., Woodley, W. L., Krauss, T. W., and Makitov, V. (2006). Aircraft microphysical documentation from cloud base to anvils of hailstorm feeder clouds in Argentina. *J. Appl. Meteor. Climatol*, 45, 1261–1281.

Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D., Duda, M. G., ... Powers, J. G. (2008). A Description of the Advanced Research WRF Version 3. University Corporation for Atmospheric Research.

Wicker, L. J., and Skamarock, W. C. (2020). An Implicit–Explicit Vertical Transport Scheme for Convection-Allowing Models. *Monthly Weather Review*, 148, 9.

Xue, L., Tessendorf, S. A., Nelson, E., Rasmussen, R., Breed, D., Parkinson, S., Holbrook, P., and Blestrud, D. (2013). Implementation of a Silver Iodide Cloud-Seeding Parameterization in WRF. Part II: 3D Simulations of Actual Seeding Events and Sensitivity Tests. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 52, 6.



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Cambio Global Climático. Huella de Carbono

EVOLUCION DE LAS EMISIONES ARGENTINAS 1995-2020. DESAFÍO DE MITIGACIÓN

Puliafito, Salvador E.¹

1: Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente (GEAA)
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional /CONICET
Rodríguez 273, 5500 Mendoza
e-mail: epuliafito@frm.utn.edu.ar

Resumen. *Se realizó un inventario nacional de alta resolución espacial ($2,5 \times 2,5 \text{ km}^2$) y temporal (mensual de 1995 a 2020), de las emisiones a la atmósfera a fin de aplicarlo a modelos de calidad del aire y de cambio climático. Incluye el desarrollo espacial y la evolución temporal de 12 contaminantes: i) Gases efecto invernadero (GEI): CO_2 , CH_4 and N_2O ; ii) precursores del ozono: CO , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) compuesto orgánicos volátiles no metánicos; iii) gases acidificantes: NH_3 and SO_2 ; iv) material particulado (PM): PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, particulado suspendido total y negro de humo; para los principales sectores emisores: centrales térmicas, industrial, producción de combustibles; transporte; residencial y comercial, ganadería; agricultura y quema de biomasa. Las emisiones se calcularon recolectando datos de actividad para cada sector y multiplicando por los factores de emisión específicos. En ocasión de la cuarentena y afectación por COVID, a raíz de la reducción en las actividades, se tuvo la oportunidad de evaluar el costo y consecuencias de una reducción de las emisiones. Se usaron además datos económicos como índice de producción industrial, consumo de energía y producto interno bruto (PIB) nacional. La evolución de las emisiones muestra que su tendencia está fuertemente ligada al crecimiento poblacional y muy acoplado al PIB. Se observó que desde abril 2019 a abril 2020 hubo una reducción de las emisiones del 10% anual (34.300 Gg) con una caída del PIB del 6% anual equivalente 130 mil millones de dólares (EE. UU.) lo que ha implicado un aumento de la pobreza, desocupación, y su consecuente afectación a la salud y educación de la población. Los datos muestran la dificultad a la hora de plantear medidas efectivas de mitigación, sino se plantean cambios de hábitos de consumo y renovación tecnológica, lo que implica tiempo y mucha inversión.*

Palabras clave: Inventario, Emisiones a la atmósfera, Evolución temporal y espacial, Calidad del aire.

1. INTRODUCCIÓN

La recopilación detallada de datos de emisión conlleva un esfuerzo sistemático permanente de organizar los datos de las actividades que generan emisiones a la atmósfera. Estos inventarios son el primer escalón para establecer modelos de calidad del aire o de cambio global necesarios para investigar o establecer políticas ambientales o de salud pública. El Panel Internacional de Cambio Climático (IPCC) recomienda procedimientos para producir informes comparables de balances de gases de efecto invernadero (GEI) producidos por los países. Para estos informes se recopilan datos de actividad como consumos de combustibles, producción industrial, cantidad de vehículos circulantes, movimiento de cargas por vía terrestre, marítima o aérea, entre otros. La actividad multiplicada por ciertos factores de emisión específicos convierte los datos en emisiones de GEI y otros contaminantes.

Para evaluar la evolución y contribución anual por países, los inventarios se recopilan en forma total anual por jurisdicción nacional y eventualmente por jurisdicciones subnacionales (provincias o departamentos). Sin embargo, si el inventario se usara en modelos de calidad del aire o de cambio global, se requiere una distribución espacial más fina, por ejemplo de $0,1^\circ \times 0,1^\circ$. A pesar de las recomendaciones y normalizaciones propuestas por organismos multinacionales como el IPCC o la Agencia Ambiental Europea (EMEP), lograr una desagregación espacial fina adecuada supone en muchos casos hacer ciertas suposiciones sobre su distribución que lleva a niveles de incertidumbre importantes. Los inventarios internacionales más usados son EDGAR Emissions Database for Global Atmospheric Research) (Crippa et al., 2016); Evaluating the Climate and Air Quality Impacts of Short-Lived Pollutants (ECLIPSE) (Stohl et al., 2015); Community Emissions Data System (CEDS) (Hoesly et al., 2018); y Greenhouse gas – Air pollution Interactions and Synergies (GAINS) (Amann et al., 2011). En McDuffie et al, (2020) compara los inventarios GAINS, CEDS y EDGAR.

En este artículo se presenta la evolución de las principales actividades emisoras entre los años 1995 y 2020, en especial la reducción observada en el año 2020 a raíz de la cuarentena impuesta por la epidemia del SARS-COV2-19. A partir de este conocimiento se discutirá algunos pro y contra de algunas estrategias comunes para mitigar las emisiones a la atmósfera.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El inventario GEAA_AEIV3.0M (en adelante GEAA) (Puliafito et al, 2022) estima las emisiones a la atmósfera para 13 sectores y 12 contaminantes. Los sectores incluidos en el inventario son producción de energía, emisiones fugitivas de la producción de petróleo y gas, consumo y producción de combustibles en la industria manufacturera, transporte - carretero, marítimo y aéreo-, agricultura, ganadería, emisiones propias de la industria manufacturera, residencial, comercial y quema de residuos agrícolas y quema de biomasa por incendios. Los contaminantes especificados se agruparon por reactividad atmosférica: i) Gases de Efecto Invernadero (GEI): CO_2 , CH_4 y N_2O ; ii) Precursores de Ozono: CO , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) y Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos (COVNM); iii) Gases Acidificantes: NH_3 y SO_2 ; y iv) Material Particulado (PM): PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, Partícula Total Suspendida (TSP) y Negro-Carbón (BC).

GEAA es un inventario de grilla que abarca la parte continental y marítima costera de la República Argentina (53° a 73° de longitud oeste y 21° a 55° de latitud sur); con una resolución espacial de $0,025^\circ \times 0,025^\circ$ y una resolución temporal mensual entre los años 1995 y 2020. Se

utilizó una cartografía EPGS4326, WGS84 abarcando un total de 1441×912 celdas. Las emisiones del inventario GEAA se organizaron sobre la base de tres tipos de fuentes: puntuales, de línea y de área. Las fuentes puntuales son las grandes centrales térmicas generadoras de electricidad; refinerías e industrias manufactureras que producen emisiones a la atmósfera ya sea por el consumo de combustible (autoproducción) o por el proceso productivo (cementeras, acerías, químicas, etc); pozos de extracción de gas o petróleo; y aeropuertos. Las fuentes de líneas representan a las vías de comunicación terrestre o marítima. Las fuentes de áreas representan las zonas urbanas, comerciales y agropecuarias; emisiones de fuentes difusas pequeñas en la trama urbana (por ejemplo, pequeñas industrias, talleres, panaderías, casas de comidas, etc). Cada tipo de fuente mantiene una identificación sectorial (fuentes térmicas, residencial, transporte, etc.). El inventario final tiene un formato de área por lo que la emisión total de una celda surge como la suma de los aportes sectoriales incluidos en cada celda.

2.1. Cálculo general

El cálculo de las emisiones sigue el esquema básico de actividad A multiplicado por factor de emisión específico EF (*IPCC 2019* y *EMEP 2019*):

$$E_s = \sum_k [A(s, i, j) * EF(s, i, j)] \quad (1)$$

Siendo i el tipo de tecnología, j el tipo de combustible, y k el número de fuentes para ese sector s. Por ejemplo, la emisión de CO₂ de una central térmica tipo i (i.e, ciclo combinado), consumiendo un combustible j (i.e., gas natural) genera una cantidad de energía mensual A, con un factor de emisión EF=50 tCO₂/TJ. Los factores de emisión se toman de manuales específicos (*IPCC 2019* y *EMEP 2019*). En caso de usar factores de emisiones nacionales, se tomaron los sugeridos en el informe argentino de GEI (*TCNA, 2019*) y sucesivos informes de actualización bianual. Los datos de actividad se obtuvieron de informes periódicos de las oficinas nacionales, especialmente la base de datos abiertos mantenido por la Secretaría de Energía de la Nación (*MINEM, 2020*). Estos datos están mayormente agrupados mensualmente por sectores y tipo de combustibles. A continuación, se consignan detalles específicos por tipo de fuentes.

2.2. Fuentes puntuales

Para el sector de energía eléctrica se dispuso de los valores de consumos mensuales por tipo de máquina en cada central (*CAMMESA, 2020*). Además, se posee la ubicación geográfica de cada central. La actividad de este subsector se conoce con mucha precisión y siendo unos de los principales emisores contribuye a la precisión total del inventario.

Para el sector de producción de combustibles, refinerías y pozos de petróleo y gas, se conoce la producción mensual por productos, su consumo propio, y el venteo y quema en antorchas (*MINEM, 2020*). Se conoce también la ubicación geográfica de cada establecimiento. Si bien los datos de producción y productos procesados se conocen bien, existe cierta divergencia en este subsector en torno al cómputo del autoconsumo y quema de antorchas. Mientras que en *TCNA, 2019* se calcula como un porcentaje de la producción bruta de crudo o gas, GEAA lo estima en base a datos reportados de autoconsumo y quema en el sitio. Por lo que estas diferencias de cálculo producen también una incertidumbre del 14% entre ambos inventarios.

Para el sector industrial, se incluyen la autoproducción de calor o electricidad, y las emisiones de la producción, en especial cemento y acerías. GEAA dispone la ubicación geográfica de las industrias principales (alrededor de 700 establecimientos que emiten contaminantes a la

atmósfera). En este sector, la autogeneración no se conoce con el detalle de las centrales térmicas, sino que están disponibles los consumos totales anuales por tipo de combustible y por provincia según el balance energético nacional. Además, se dispone del consumo mensual de gas natural total por provincia y subcategoría (industrias química, textil, alimenticia, etc.). Debe notarse que además de la electricidad provista por las centrales, el gas natural es el principal combustible usado por las industrias, con excepción del bagazo y otros primarios (i.e., industria del azúcar, madera, etc.). El consumo de combustible de los establecimientos industriales (gas natural y otros) se estima proporcional a la producción mensual por tipo de industria y subcategoría. La producción mensual se conoce a través de las cámaras empresariales y del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (*INDEC, 2020*). El INDEC publica los índices industriales en base a los consumos de gas natural y electricidad disponibles mensualmente. Es decir, este es el mejor dato disponible, lo que conlleva un grado de incertidumbre importante dado que la producción industrial individual puede variar según las condiciones de mercado, operatividad de las empresas, tecnología, parada de plantas, mantenimiento, entre otras causas. Una vez determinada la actividad de consumo de combustible y producción mensual, se calcularon las emisiones siguiendo la Ecuación 1.

2.3. Fuentes de línea

Las fuentes de líneas principales son las carreteras, avenidas y calles urbanas y rurales. En éstas se desarrollan las emisiones del sector de transporte. Otras emisiones lineales corresponden al transporte marítimo fluvial y costero. Para esta comparación no se consideran las fuentes de aviación, ni las emisiones fugitivas de gasoductos o poliductos.

Las emisiones de la actividad carretera total (anual y mensual) se conoce con precisión a través del consumo de combustible de gasolina, gas-oil y gas natural siguiendo un enfoque top-down. Esta información se conoce a nivel nacional y por provincias. También en el mismo nivel subnacional se conoce la cantidad de vehículos nuevos y registrados a la fecha por tipo de combustible, tamaño y uso. Sin embargo, la redistribución espacial es compleja, y requiere de mucha información adicional, generando una importante fuente de incertidumbre espacial.

Para lograr la distribución espacial se realizaron los siguientes pasos (*Puliafito et al, 2022*): 1) Sobre un mapa GIS de segmentos de línea (*IGN, 2020*), se categorizan las calles (segmentos) en accesos, rutas principales, calles secundarias, calles residenciales, calles terciarias (jerarquía similar a las usadas por ejemplo en *Openstreetmap.org*). 2) Se cortan los segmentos según el mapa grillado, obteniendo cada segmento cortado un identificador de la celda a la que pertenecen. 3) Se usa la venta de combustibles por estaciones de servicio (fuentes puntuales) y se distribuye este consumo según un radio de acción dependiente si es zona rural o urbana. 4) Se repite este paso para todas las estaciones de servicios (unas 4500) sumando en cada celda el aporte de cada estación de servicio (convolución espacial); 5) Se estima el consumo proporcional (anual y/o mensual, nacional y provincial) según el parque automotor por tipo. Se usaron 6 categorías (livianos, medianos, taxis, carga liviana, carga pesada, buses) y 3 tipos de combustibles (gasolina, gasoil o GNC). El consumo por cada tipo se estimó en base a kilómetros anuales recorridos y rendimiento medio para cada provincia. 6) Se calcula la cantidad de vehículos por tipo y combustible, según el combustible asignado a cada celda, dependiendo de la jerarquía y longitud del segmento y la proporción provincial asignada por tipo de vehículo. Así accesos importantes recibirán más vehículos que rutas terciarias. 7) Finalmente una vez obtenido la cantidad de vehículos por segmentos se multiplica por los factores de emisión específicos a los tipos de vehículos (*EMEP, 2019*) según la siguiente expresión

$$E = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I NV(i, j, k) \times L(k) \times EF(i, j) \quad (2)$$

Siendo E la emisión de la celda, NV el número de vehículos del tipo i, combustible j en el segmento k de la celda; L es la longitud del segmento k y EF el factor de emisión específico. La información obtenida se comparó y calibró con censos vehiculares disponibles en rutas nacionales (unos 1200 segmentos).

2.4. Fuentes de área

Las fuentes de área relativas al sector energético son las residenciales, comerciales, gubernamentales. El consumo de energía en este subsector para calefacción y cocina es principalmente gas natural de red, y donde no existe se suple con GLP. Las emisiones por el consumo de electricidad (para iluminación, aire acondicionado y calefacción parcial) se incluye en las centrales térmicas. En zonas rurales con abundante biomasa disponible (noreste del país), se usa carbón vegetal y leña. En Argentina hay 12.171.560 viviendas (INDEC, 2010), de las cuales el 56% están conectadas a la red de gas natural, el 41% utilizan GLP y el 3% restante, leña, carbón vegetal o queroseno.

Las emisiones del sector comercial y gubernamental consideradas provienen del uso de gas natural. El consumo de gas natural se conoce en forma mensual y a nivel provincial. Por otra parte, el INDEC provee información de la cantidad de habitantes y del tipo de combustible que usan los hogares y el índice de necesidades insatisfechas. Esta información se encuentra desagregada en fracciones censales. Una fracción censal es la mínima distribución geográfica asignada a un censista, correspondiendo aproximadamente a 3000 hogares. Por lo que una fracción censal es muy pequeña en ciudades densas (cientos de m²), o muy grande en las zonas rurales (cientos de km²). La desagregación espacial en la grilla del consumo de combustible del subsector residencial se realizó proporcional al número de habitantes, el tipo de combustible en la fracción censal, y el índice de necesidades básicas insatisfechas (NBI). Las emisiones residenciales se calcularon de la siguiente forma:

$$E(x, y) = \sum_k Rg(x, y, k) \times EF(k)$$

$$Rg(x, y, k) = Rp(x, y, k) \times [Hg(x, y, k)/Hp(x, y, k)] \times [\bar{I}g(x, y)/\bar{I}p(y, x)] \quad (4)$$

$$\bar{I}g(x, y) = \sum_g (1 - NBI(x, y)/100)/Ng(x, y):$$

Rg es el consumo residencial de combustible k en la celda (x,y); Hg es el número de hogares en la misma celda que consumen combustible k; Hp es el número total de viviendas del departamento d que consumen combustible k, y Rp es el consumo de combustible k en el la provincia p. El factor de emisión EF es el establecido por EMEP para estufas y calentadores de gas natural hogareños (EMEP, 2019). Se corrigió el consumo medio de acuerdo con el nivel de ingreso de los hogares según el índice NBI. $\bar{I}g$ es el inverso del promedio NBI para una celda dada, e $\bar{I}p$ es su promedio provincial. Ng es el número total de hogares en la celda, independientemente del tipo de combustible utilizado.

3. RESULTADOS

El presente inventario es una base de datos multidimensional de alta resolución espacial y

temporal para todo el dominio continental y marítimo argentino; con 13 sectores de actividad y 12 contaminantes. Es posible, entonces, pensar en múltiples formas de organizar y mostrar los resultados en tablas y figuras. La base de datos es de acceso público para su uso en aplicaciones de modelos de clima/calidad del aire en un formato estandarizado dentro de un repositorio de libre acceso y cuyos principales resultados se han publicado en *Puliafito et al. 2022*. Por ello aquí, solo mencionaremos algunos resultados enfatizando los cambios observados en el año 2020, a raíz de la reducción de actividades provocado por la cuarentena (Aislamiento y/o Distanciamiento Social, Preventivo y Obligatorio: ASPO/DISPO) por la epidemia del COVID-19.

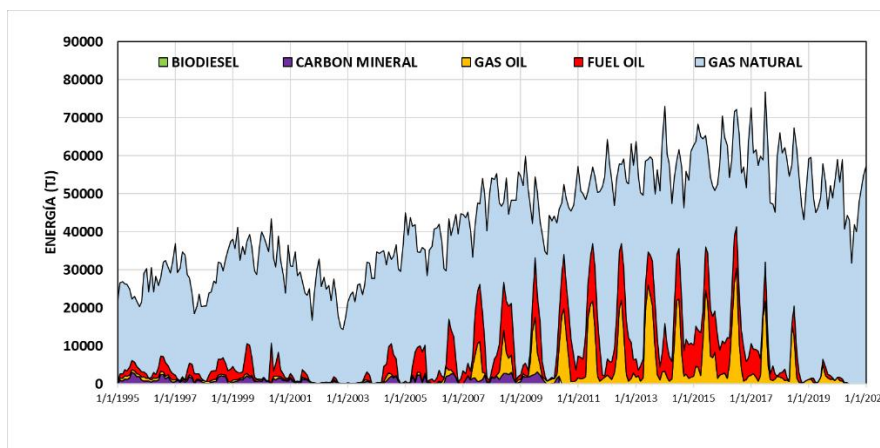


Figura 1. Generación de energía eléctrica según su combustible.

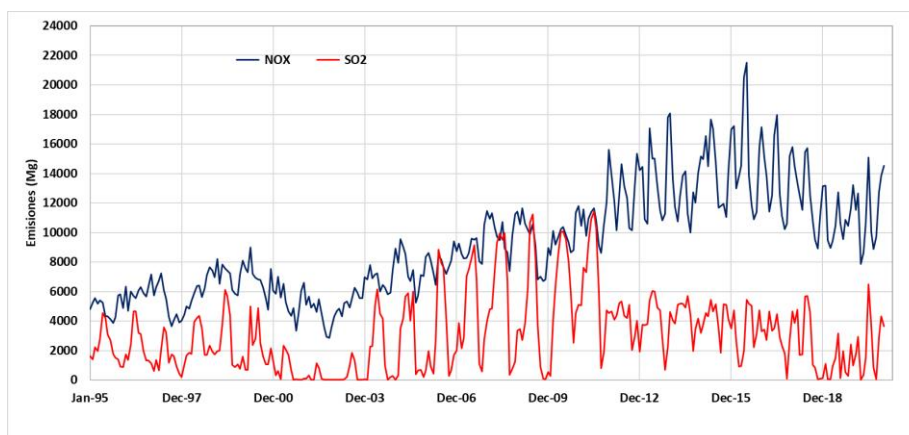


Figura 2. Emisiones de NOx y SO2 de la generación de energía eléctrica.

3.1. Producción de electricidad

A diciembre de 2019, Argentina contaba con una capacidad instalada total de 39.704 MW, donde el 64,3% (25.547 MW) correspondía a fuentes de origen térmico; 28,5% (11.310 MW) a hidro; 5,3% renovable (2.092 MW: 1609 MW eólico, 439 MW solar y 42 MW biogás: 2 MW); y 4,4% (1.755 MW) nuclear (Figura 1). La generación térmica anual alcanzó en 2019 los 80.137 GWh, la hidráulica los 35.370 GWh, la nuclear los 7.927 GWh y las renovables los 7.812 GWh. La generación térmica anual de 2019 se produjo mayoritariamente con gas natural (17.209,2 millones de m³), diésel (403,8 mil m³), fuel-oil (185,6 Gg) y carbón mineral (221,8 Gg), con una eficiencia promedio de 1858 kcal/kWh. Las grandes variaciones en estas

emisiones se asociaron con tres variables importantes. a) Una variación de baja frecuencia (con un máximo entre mayo de 2015 a mayo de 2017 y un mínimo en diciembre de 2002), correspondiente a la actividad económica que impacta en la generación y consumo de combustibles. b) Una variación de frecuencia media, correspondiente a la variación estacional verano/invierno, que depende de la temperatura ambiente, con consumos elevados en los meses de verano, por ejemplo, por el uso de aire acondicionado. c) Una tercera variación de mayor frecuencia estuvo asociada al tipo de combustible. Los resultados muestran una proporción cada vez mayor del uso de gas natural y una disminución del gas-oil y el carbón. Estos se han reforzado en los últimos años debido a la mayor producción de gas natural de la cuenca Vaca-Muerta. La Figura 2 también muestra que durante los meses de invierno aumenta las emisiones de SO₂ (también el material particulado MP) y disminuyen las de NO_x. Esto se debe a la reducción en el uso de gas natural (principal combustible para calefacción residencial) y al aumento del uso de carbón y fuel oil en las centrales eléctricas para compensar la reducción de gas natural. En verano ocurre lo contrario, un mayor uso de gas natural y una reducción de fuel oil y carbón da como resultado un mayor NO_x y una menor MP.

3.4. Emisiones del sector transporte

La Figura 3 muestra la variación mensual de las ventas de gasolina en el sector del transporte por carretera (ROT). Se observó un crecimiento del 13 % en el período enero-diciembre 1995 respecto de enero-diciembre 2019, 13 % para CO₂ y CO₂eqⁱ, 54 % para metano y 20% para NO_x y CO en el mismo período. El principal crecimiento se debe al mayor consumo de gasolinas mientras que el gas-oil ha crecido levemente y el GNC se ha mantenido estable. Sin embargo, de manera similar al sector de producción de energía, el consumo de combustible está fuertemente vinculado a la actividad económica (por ejemplo, representado por el producto interno bruto PIB) (Figura 4), mostrando un consumo decreciente de 1995 a 2002, y luego aumentando nuevamente. A partir de agosto de 2016 se presenta un estancamiento en el consumo de gasolinas, acorde con una retracción en la actividad económica nacional. La Figura 3 también muestran una reducción del 65% (comparando abril de 2020 con respecto a abril de 2019) en el consumo de gas y electricidad industrial y gasolinas, debido al efecto de la cuarentena por COVID19 (que comenzó el 20 de marzo de 2020) (Bolaño-Ortiz *et al.*, 2020).

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El inventario GEAA incluye las emisiones de contaminantes atmosféricos a la atmósfera de Argentina para 15 actividades y 12 especies, con una resolución temporal mensual (300 meses entre 1995 y 2020), y una alta resolución espacial de 0,025° × 0,025°. Las actividades incluidas son la producción de energía, las emisiones fugitivas de la producción de petróleo y gas, la producción y energía propia industrial, el transporte -carretero, marítimo y aéreo-, la agricultura, la ganadería, la quema residencial, comercial y de biomasa. Se consideraron doce especies: GEI: CO₂, CH₄, N₂O; precursores de ozono: CO, NO_x, COVDM; gases acidificantes: NH₃, SO₂; y material particulado: PM₁₀, PM_{2.5}, TSP, BC. El principal objetivo de los mapas de emisión es apoyar la calidad del aire y la modelización climática, así como evaluar en el tiempo y en el espacio las estrategias de mitigación de contaminantes.

ⁱ GEI medido como CO₂eq = GWP_{CO₂} × CO₂ + GWP_{CH₄} × CH₄ + GWP_{N₂O} × N₂O; GWP100: CO₂=1; CH₄=25; N₂O=298; GWP100: Potencial de calentamiento climático a 100 años.

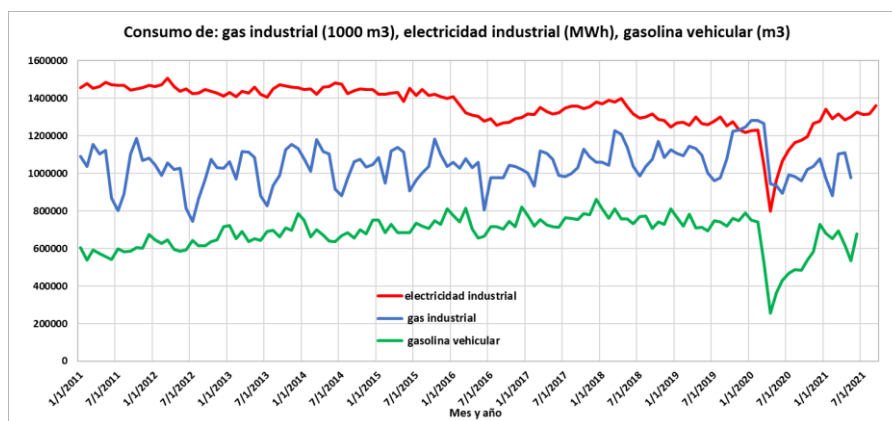


Figura 3. Consumo de gas y electricidad industrial y consumo de gasolina para vehículos.

La serie temporal de contaminantes calculada mostró la reducción de la contaminación debido al confinamiento por el COVID-19 durante el primer trimestre del año 2020 con respecto a los mismos meses de años anteriores, principalmente por una reducción en el transporte y actividades industriales (Figura 3). En cambio, la actividad residencial, tuvo un leve aumento, debido al mayor tiempo en las viviendas. Esta situación nos permitió vincular las emisiones contaminantes a la actividad económica, mostrando que las emisiones de Argentina aún están muy acopladas a la población y al PIB (Figura 4 y Figura 5).

En *Bolaño Ortiz et al, (2020)* se muestra que una reducción del 25% de las emisiones trimestrales contrajo el PIB trimestral en un 29% por una reducción en la actividad económica. Lo que equivale a una reducción de las emisiones del 10% anual (34.300 Gg) con una caída del PIB del 6% anual o 130 mil millones de dólares (EE. UU.). El autor estima que esta reducción en la actividad habría producido un empobrecimiento de la sociedad en términos de educación, salud pública, entre otros muchos efectos. En contrario, el autor supone que una (esperada y necesaria) recuperación económica seguramente impactaría aumentando las emisiones y empobreciendo la calidad del aire.

Si discutimos alternativas de mitigación, el inventario GEAA muestra que el 30,9% de las emisiones de GEI provienen de la producción agropecuaria. Una reducción de la producción agrícola ganadera producirá un impacto negativo en la economía nacional, ya que es la base de los recursos de exportación.

Otra alternativa de mitigación habitual de reducción de contaminantes del aire (pero solo levemente de los GEI) propone la electrificación del transporte. Esto traería un alivio importante en la calidad del aire urbano, pero poca reducción de los GEI. Debe observarse que el transporte consume aproximadamente la misma energía que la producida por las centrales térmicas, (para residencias e industrias), por lo que una transformación eléctrica completa del sector transporte implicaría duplicar las centrales térmicas. Más allá de la discusión ambiental sobre la conveniencia del uso del vehículo eléctrico, y del tipo de generación eléctrica usado en las centrales, este dato nos confronta con el esfuerzo económico y la dificultad técnica de este reemplazo a corto y mediano plazo.

Justamente en el sector eléctrico, se fomenta globalmente el uso de gas natural. Sin embargo, en Argentina, la mayoría de las centrales eléctricas térmicas, ya funcionan con gas natural, en contraste con las de carbón, como en el resto del mundo. Pero se debe recurrir a gas-oil o carbón en las horas punta y en los meses de invierno, ya que no existe suficiente provisión de gas natural. Por ello el margen de mejora de la calidad del aire y GEI es pequeño en este sector, a

menos que se promuevan inversiones importantes en término de centrales hidroeléctricas, nucleares, eólicas, etc.

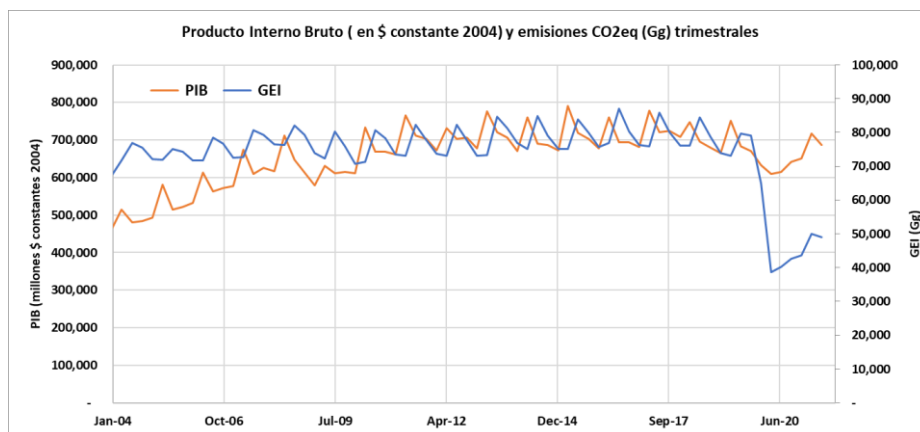


Figura 4. Producto interno bruto (millones de \$ constantes de 2004) y emisiones de GEI (Gg), ambos valores trimestrales.

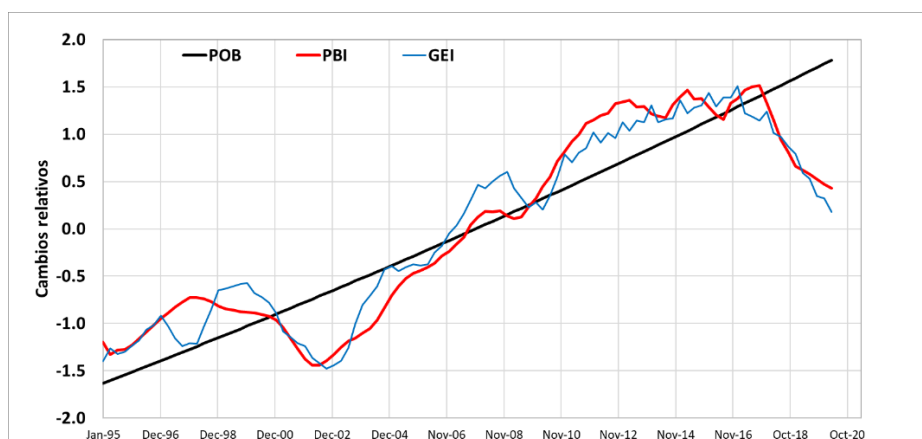


Figura 5. Variación relativa trimestral del PIB, población y emisiones de GEI.

Esta discusión nos confronta con la dificultad tecnológica y económica a la hora de proponer políticas de mitigación basadas en la reducción de la actividad, (en mi opinión) generarían pobreza. Por ello, la reducción de emisiones debería incluir inversiones en mejoras de eficiencia y nueva tecnología para la promoción de actividades descarbonizadas que permitan reducir y desvincular los GEI y los contaminantes del aire (CAVC) del crecimiento económico. Seguramente implicaría también cambios culturales importantes, pero esto llevará aún muchos años.

5. BIBLIOGRAFÍA

Amann, M., Bertok, I., Borken-Kleefeld, J., Cofala, J., Heyes, et al.: Cost-effective control of air quality and greenhouse gases in Europe: Modeling and policy applications, Environ. Model. Softw., doi:10.1016/j.envsoft.2011.07.012, 2011.

Bolaño-Ortiz T. R., Puliafito, S. E., Berná, L., Pascual-Flores, R., et al., (2020): Atmospheric Emission Changes and Their Economic Impacts During the COVID-19 Pandemic Lockdown in Argentina, *Sustainability*, 12, 8661.

CAMMESA: Base de datos de la Compañía del Mercado Mayorista Eléctrico de Argentina (2020). Web: <https://portalweb.cammesa.com/memnet1/Pages/descargas.aspx> (último acceso 8/3/2022).

Crippa, M., Solazzo, E., Huang, G., Guizzardi, D., Koffi, E., et al.: High resolution temporal profiles in the Emissions Database for Global Atmospheric Research, *Sci. Data*, 7(1), 121, doi:10.1038/s41597-020-0462-2, 2020.

EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook – (2019) — European Environment Agency, EEA Reports. Web: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-sources-1/emep-eea-air-pollutant-emission-inventory-guidebook>. (último acceso 8/3/2022).

Hoesly, R. M., Smith, S. J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., et al.: Historical (1750-2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDs), *Geosci. Model Dev.*, 11(1), doi:10.5194/gmd-11-369-2018, 2018.

INDEC: Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de Argentina. Web: <https://www.indec.gov.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-24-85> (último acceso 8/3/2022).

IPCC Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories (2019). Web: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/index.html> (último acceso 8/3/2022).

McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., et al.: A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- And fuel-specific sources (1970-2017): An application of the Community Emissions Data System (CEDs), *Earth Syst. Sci. Data*, 12(4), doi:10.5194/essd-12-3413-2020, 2020.

Minem: Base de datos abierta del Ministerio de Energía de la Argentina, 2020. Web: <http://datos.minem.gov.ar/dataset?groups=comercializacion-de-los-hidrocarburos> (último acceso 8/3/2022).

Puliafito, S. E., Bolaño-Ortiz, T. R., Fernandez, R. P., Berná, L. L., Pascual-Flores, R. M., Urquiza, J., López-Noreña, A. I., and Tames, M. F. (2022): High resolution seasonal and decadal inventory of anthropic gas-phase and particle emissions for Argentina, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 5027–5069.

Stohl, A., Aamaas, B., Amann, M., Baker, L. H., et al.: Evaluating the climate and air quality impacts of short-lived pollutants, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(18), doi:10.5194/acp-15-10529-2015, 2015.

TCNA: Tercera actualización bienal del inventario de emisiones de gases de efecto invernadero de Argentina, Buenos Aires, Web: <https://inventariogei.ambiente.gov.ar/resultados>, (último acceso 8/3/2022)

LA INCIDENCIA DE LA LOGÍSTICA DE CARGA Y LA MODALIDAD DE TRANSPORTE EN LA HUELLA DE CARBONO. CASO PUERTO DE BAHÍA BLANCA

Friedrich, Guillermo R.¹ y Sartor, Aloma S.²

1: Departamento de Ingeniería Electrónica
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: gfried@frbb.utn.edu.ar

2: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: asartor@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *El Puerto de Bahía Blanca realizó por primera vez la estimación de su Huella de Carbono en 2017 y la actualizó en 2020. Los resultados muestran que la contribución del transporte de carga es superior al 70%. En este trabajo se analiza cómo incidieron los cambios en la distribución de la carga según modalidad de transporte (camión y ferrocarril), que se ven reflejados en el índice de eficiencia (t. km/ t CO₂eq). En función de la problemática climática de los puertos del Río Paraná, se identificaron oportunidades para implementar acciones de adaptación en el transporte de carga granaria hacia el Puerto de Bahía Blanca, alineadas con las metas propuestas a nivel nacional en el Plan de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático, presentado por la Argentina (2021), donde el Transporte Sostenible es una de las seis líneas estratégicas que lo conforman y el Plan de Inversión Ferroviaria uno de los ejes principales de acción climática. De acuerdo al análisis realizado, el Puerto de Bahía Blanca exporta entre un 43% y un 46% de lo producido en la región potencialmente proveedora, lo que evidencia que existe un potencial de captación de carga, que podría aumentar con una estrategia gradual de fortalecimiento del sistema ferroviario y de los acopios vinculados al mismo. Esta propuesta analiza la posibilidad de una mitigación en la huella de carbono del Puerto de Bahía Blanca, superior al 10%. Asimismo, se convertiría en una medida de adaptación para responder a la problemática de los puertos del Paraná ante la reiteración de situaciones como la actual. La estimación realizada indica que un aumento del 30% en la carga transportada en tren hacia el Puerto, sumado a una extensión del 20% en la distancia del hinterland, representaría una mejora del 10% en el índice t.km/t CO₂eq.*

Palabras clave: Huella de Carbono, Transporte, Carga, Puerto, Acción Climática

1. INTRODUCCIÓN

El transporte es el segundo sector en orden de importancia por su contribución a las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la matriz de emisiones de la Argentina (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2019). El 93% de la carga se transporta usando el camión y el 3% por Ferrocarril (Filadoro, 2021).

La República Argentina, mediante la Ley 27.270, adhirió a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) presentando en el año 2016 su Contribución Determinada a Nivel Nacional (CDN). En particular, el Plan de Acción Nacional de Transporte y Cambio Climático (PANTyCC) es el conjunto de iniciativas destinadas a reducir emisiones de GEI y adaptarse a los efectos del cambio climático en dicho sector, de acuerdo con los compromisos asumidos ante la CMNUCC (MADS y MT, 2017).

Las emisiones del sector Transporte son generadas en un 45% por los camiones. El PANTyCC propone para el año 2030 un “Plan de Inversión Ferroviaria de Carga (PIF). Derivación de carga del camión al ferrocarril”. A partir de este Plan se busca que la participación del modo ferroviario en la matriz modal se triplique en comparación con la situación actual, llegando a una incidencia del orden del 12 % de las t.km en las cargas de cabotaje.

En particular para el caso bajo estudio, las cargas que se movilizan hacia y desde el Puerto de Bahía Blanca (PBB) se transportan 71% por camión y 29% por ferrocarril, de acuerdo a los trabajos de determinación de la Huella de Carbono (HC) del PBB para los años 2017 y 2020, realizado por los autores (Sartor y otros, 2018).

Si bien en el PBB el ferrocarril transporta un 29% del total de cargas, se considera que existe un potencial de transferencia modal de entre un 30 y 50 %, en función de captar carga granaria a mayor distancia aprovechando la infraestructura ferroviaria existente (Sartor y otros, 2021).

Los granos constituyen la mayor parte de la carga que se envía en tren hacia el PBB y se transporta mayoritariamente por Ferro Expreso Pampeano (FEPSA). Mientras que Ferrosur Roca (FSR) transporta principalmente carga minera y materiales de construcción, y en menor medida granos hacia el puerto. Según datos de la Dirección Nacional de Planificación de Transporte de Cargas y Logística, en el año 2018, la carga granaria cuantificada en t.km se movilizó por FEPSA en un 34,1% y FSR un 1,7% del total nacional (DNPTCyL, 2019).

Este trabajo toma como base los resultados de los ya citados estudios de la HC del PBB, en los que se concluye que el transporte tiene una incidencia importante cuando se analizan alternativas de acciones de mitigación y adaptación en un plan de acción climática portuaria. En tal sentido se desarrollaron índices de eficiencia del transporte de carga que permiten estimar la incidencia de esta transferencia modal en las emisiones GEI, considerando el cambio en la carga transportada y la distancia recorrida.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. El sistema de transportes de carga desde y hacia el Puerto de Bahía Blanca

El sistema vial de cargas desde y hacia el PBB está compuesto por las rutas nacionales 3, 22, 33, 35 y 51 (ver Figura 1), complementado con otras que confluyen sobre las rutas enunciadas y que permiten la comunicación con distintas localidades del interior del país, especialmente en las provincias de Buenos Aires, Córdoba, La Pampa y Río Negro, como también con grandes ciudades. Esta compleja red vial le brinda gran flexibilidad al transporte carretero en relación con la distribución de la producción granaria.

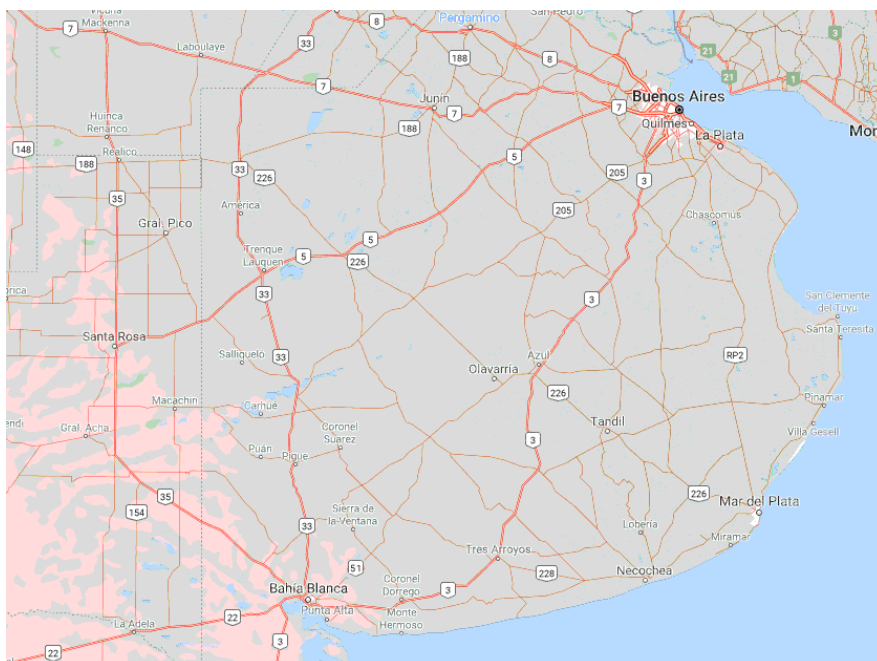


Figura 1. Rutas que convergen en el puerto de Bahía Blanca. Fuente: adaptado de Google Maps.

En la red ferroviaria convergente al PBB operan FEPSA y FSR. Según el Anuario Estadístico 2020 de la red ferroviaria de cargas (CNRT, 2020), una de principales limitaciones del Sistema Ferroviario Nacional de Cargas (SFC) es su baja densidad de carga (cantidad de toneladas por kilómetro promedio por cada kilómetro de red en operación) de: 475 mil t.km por año por km de vía (ver Figura 2).

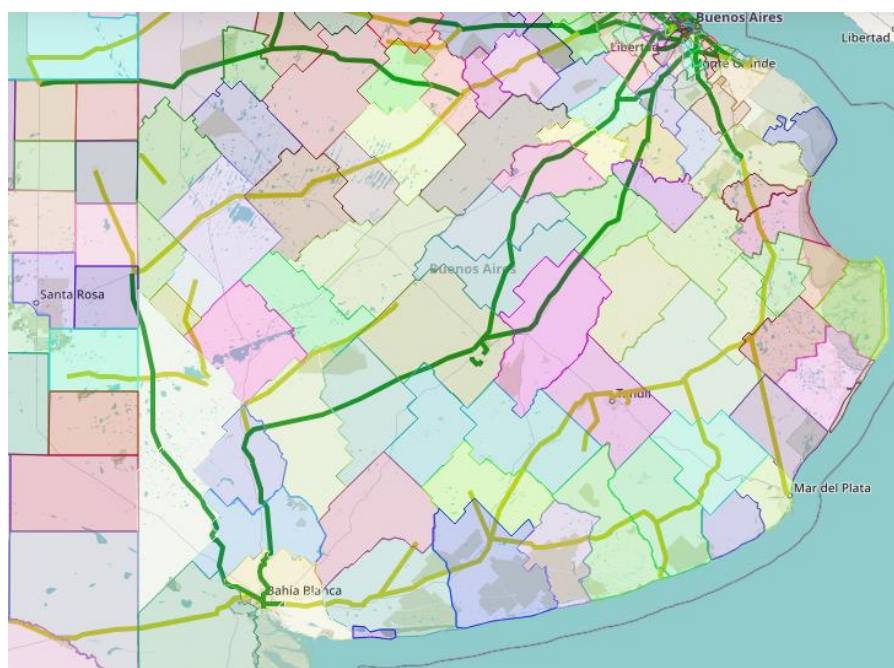


Figura 2. Ramales ferroviarios al puerto de Bahía Blanca (verde oscuro: ramales operativos; verde claro: ramales precaucionados -transitables a baja velocidad-). Fuente: adaptado de <http://arielbecker.com>

En la Tabla 1 se detalla la densidad de cargas movilizadas durante 2016 por cada empresa, según datos de la CNRT, expresado en miles de t.km / km de vía (Ministerio de Transporte, 2016). Este indicador combina la carga transportada con la distancia recorrida, permitiendo una mejor apreciación del uso del tendido ferroviario.

Tabla 1. Densidad de cargas transportadas por ferrocarril (2016)

Empresa	Densidad de carga transportada (Miles de t.km / km de vía)
FEPSA	593
FSR	646
BCyL Urquiza	56
Nuevo Central Argentino	1032
BCyL San Martín	339
BCyL Belgrano	141

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la comparativa con los sistemas ferroviarios de carga de Brasil y Estados Unidos, que hicieron Calvo y otros (2016). En este caso, la comparación se realiza en base al total de cargas y la extensión total de la red ferroviaria.

Tabla 2. Comparativa de cargas transportadas por ferrocarril: Argentina, Brasil y Estados Unidos (2016)

País	Carga transportada (Millones de t)	Red (km)	Densidad de tráfico (t / km)
Estados Unidos	1700,0	150.477	11.297
Brasil	379,0	28.400	13.345
Argentina	18,4	18.000	1.022

Más allá de las diferencias en cuanto a la extensión de las distintas redes, llama la atención la subutilización que se hace de la red argentina. Esto da una idea de la potencialidad de crecimiento que habría para la derivación de cargas del camión al tren, con los beneficios económicos y ambientales que traería aparejado, según se analiza en el punto 3.2.

2.2. Aspectos particulares del sistema ferroviario en Bahía Blanca

El desarrollo del ferrocarril en la Argentina, se convirtió en la columna vertebral de un modelo de desarrollo agroexportador que permitió vincular territorios y ambientes a partir del siglo XIX. Entre 1870 y 1914 se construyó la mayor parte de la red ferroviaria argentina de 47.000 kilómetros de extensión. En particular, la ciudad de Bahía Blanca y el puerto de Ing. White estuvieron asociados al desarrollo del ferrocarril con un rol estratégico en las políticas de desarrollo nacional ya que articulaba la región pampeana y la Patagonia con los puertos de Bahía Blanca, Buenos Aires y Rosario. La privatización de los ferrocarriles en la década del noventa resultó en el desmantelamiento de casi todo el sistema ferroviario. Sin embargo, la infraestructura aún existente, la historia e identidad de la comunidad en

relación a ferrocarril y las capacidades construidas, son aspectos positivos a considerar en un análisis de fortalecimiento de este sistema de transporte. En 1991, se separaron los servicios de carga de los destinados al transporte de pasajeros y se concesionaron los servicios por líneas. Para el área de estudio quedaron: FEPSA, especializada en granos y productos alimenticios y la empresa FSR que transporta minerales y materiales de construcción, conectando el centro de la Provincia de Buenos Aires con La Pampa, Río Negro y Neuquén. En ambos casos dichas concesiones tienen vencimientos en 2021 y 2023, respectivamente (aún sin tratamiento).

2.3. Distribución modal y su relación con la huella de carbono

La HC permite vincular el impacto de una organización o actividad en el clima, estimando sus emisiones de GEI a la atmósfera. Se la calcula mediante la fórmula (1), en función de las características particulares del proceso o actividad.

$$E_G = C_F * F_E \quad (1)$$

Donde:

E_G : Emisión de GEI en unidades de CO_{2eq}

C_F : Consumo o potencia de la fuente o emisión del proceso

F_E : Factor de emisión de la fuente o proceso

2.3.1. Cálculo de la Huella de Carbono del transporte en camión

Para este cálculo se utilizó la información de cantidad de camiones y distancia promedio brindada por las empresas y el PBB. Se consideró un viaje con carga y uno sin carga. En el caso de los camiones que transportan granos, que son la gran mayoría, se consideró un consumo de 0,344 l/km para un camión cargado, en base a un estudio realizado por la Bolsa de Comercio de Rosario (Calzada y Sesé, 2018). El consumo de combustible de un camión vacío se consideró que es 2,29 veces inferior al del camión cargado, según un estudio de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín (Posada Henao, 2012).

A los consumos de gasoil obtenidos se les aplicó el factor de emisión 0,0026971706 [t CO_{2eq}/l], obtenido de (Secretaría de Energía de la República Argentina, 2019). Finalmente, se consideró por cada viaje una hora con el camión en ralentí, aplicando el factor de emisión 0,0046553 [t CO_{2eq}/h], obtenido de un estudio del World Ports Climate Initiative para el puerto de Long Beach (WPCI, 2010). En el caso de camiones de menor porte, se estimó que sus consumos fueron un 50% de los consumos de los camiones de transporte de granos.

2.3.2. Cálculo de la Huella de Carbono del transporte ferroviario

La HC de los trenes se calculó en base a la información provista por FEPSA: cantidad de trenes y vagones, distancia promedio y consumo de gasoil en l/km. Luego, al consumo total de gasoil se le aplicó el factor de emisión para el gasoil: 0,0026971706 [t CO_{2eq}/l].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Variación del índice de eficiencia para cada modalidad de transporte en el puerto de Bahía Blanca

En base a los resultados de las estimaciones de la HC del PBB realizadas para los años 2017 y 2020 se analizó la variación del índice de eficiencia para ambas modalidades de transporte terrestre. Éste índice se calcula en t.km/t CO₂eq y sirve para comparar la eficiencia en términos de HC de distintas modalidades de transporte.

3.1.1. Trenes

Para analizar la variación de la HC y la eficiencia del transporte ferroviario de cargas, en la Tabla 3 se incluyen además las distancias promedio, el tonelaje transportado y el índice calculado de t.km/HC.

Tabla 3. Análisis de la Huella de Carbono del transporte ferroviario de cargas

Año	Trenes	Vagones	HC [t CO ₂ eq]	Carga transportada [t]	Distancia promedio [km]	Índice de eficiencia [t.km / t CO ₂ eq]
2020	2.374	68.846	23.275	3.373.454	455,5	66.020
2017	2.228	65.633	17.516	3.043.015	392	68.100
Diferencia	+6,6 %	+4,9 %	+33 %	+10,9 %	+16,2 %	-3,1 %

Cabe observar que la desmejora en el índice de eficiencia con respecto a 2017 se puede deber a varias causas: el consumo promedio informado por FEPSA fue un poco mayor en 2020 (5,32 l/km vs 5,1 l/km); el factor de emisión del gasoil considerado para 2020 también fue un poco mayor (0,0026971706 vs 0,002602); eventuales diferencias en la conformación de los trenes y la carga promedio por vagón (dependiendo del peso específico de cada tipo de grano). Sin embargo, ambos valores están en órdenes de magnitud muy similares.

3.1.2. Camiones

Para analizar la evolución de la carga en el transporte carretero y su incidencia sobre la HC desde y hacia el área portuaria de Bahía Blanca se toman las estimaciones realizadas en los años 2020 y 2017. Al igual que para el transporte ferroviario, en la Tabla 4 se incluyen además las distancias promedio, el tonelaje transportado y el índice calculado de t.km/HC.

Tabla 4. Análisis de la Huella de Carbono del transporte de cargas en camión

Año	Camiones	HC [t CO ₂ eq]	Carga transportada [t]	Distancia promedio [km]	Índice de eficiencia [t.km / t CO ₂ eq]
2020	284.826	148.953	8.266.677	389	21.589
2017	272.306	141.668	8.368.452	372	21.990
Diferencia	+4,6 %	+5,8 %	-1,2 %	+4,6 %	-1,8 %

La HC calculada para 2020 aumentó en un 5,8% con respecto a 2017, mientras que el tonelaje transportado se redujo en un 1,2% y la distancia promedio aumentó en un 4,6%. En tanto, el índice de eficiencia con respecto a la HC desmejoró en un 1,8%, aunque ambos valores siguen estando en órdenes de magnitud similares. De la comparación de estos resultados con los del tren, se observa que la eficiencia del tren con respecto al camión es más de tres veces superior.

3.2. Las cargas al Puerto de Bahía Blanca en el contexto del cambio climático

Según la información estadística del portal del PBB, en el año 2021 tuvo un movimiento récord de carga de granos y subproductos con un crecimiento del 38,5% con respecto a 2020 y del 15,8% con respecto a 2019. Si se toma al maíz como grano testigo, éste ha aumentado su carga un 33% (2018-2019); 22% (2019-2020) y 81,4 % (2020-2021). Las causas del mayor movimiento de carga de granos hacia este puerto están vinculadas a la bajante del río Paraná y sus efectos sobre los puertos de la zona núcleo de Santa Fé.

Los escenarios proyectados en la Tercera Comunicación Nacional (TCN) presentada a la Convención de Naciones Unidas sobre Cambio Climático en el año 2015, prevén para la zona de influencia de los puertos santafesinos un retroceso de caudales medios en los ríos de la Cuenca del Plata lo que permite proyectar la reiteración de escenarios y el aumento de la distancia de transporte de la carga hasta los puertos. Según se mencionó en el inciso 2, Bahía Blanca es el segundo puerto en importancia para movilizar granos, después del Puerto de Rosario. Por lo tanto, estos escenarios se convierten también en nuevos fundamentos para complementar los que proponen la transferencia de carga al ferrocarril como una medida de mitigación de las emisiones.

En la proyección de escenarios de aumento de carga por ferrocarril algunos de los aspectos que intervienen son: datos de densidad de carga de las líneas que actúan en el área, porcentajes de carga comparados entre las dos modalidades de transporte, potencialidad de uso de las redes construidas y la posibilidad de habilitar ramales actualmente precaucionados.

Para analizar el impacto estimado en la reducción de emisiones GEI a causa de una gradual transferencia de carga al ferrocarril, en la Tabla 5 se presentan los valores estimados como producto de transferir un 20% o un 40% de carga del camión al tren. Estas estimaciones fueron realizadas en base al cálculo de la HC del PBB correspondiente al año 2017, cuyo total para el transporte terrestre de cargas fue de 155.311 [t CO₂eq] (Friedrich y otros, 2019).

Por otra parte, según un estudio realizado anteriormente por los autores (Sartor y otros, 2021) sobre la producción granaria de los partidos que están en cercanía a los ramales ferroviarios vinculados al PBB y su área de influencia, con información extraída de las bases de datos del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación y su comparación con los datos de exportación de granos realizada por el PBB en los años 2017 y 2019, se concluyó que “el porcentaje exportado por el PBB con respecto a lo producido en la región potencialmente proveedora, fue de 43% en 2017 y 46% en 2019”.

Tabla 5. Análisis de proyección de transferencia de carga del camión al ferrocarril y sus efectos sobre la HC del transporte terrestre del PBB

Condición de carga tren/camión	Carga camión [t]	Carga tren [t]	HC camión [t CO2 eq]	HC tren [t CO2eq]	HC total [t CO2eq]	Reducción HC [%]	Reducción HC [t CO2eq]
Cargas 2017	8.368.452	3.043.015	137.795	17.516	155.311	--	--
Pasando 20% de camión a tren	6.694.761	4.716.705	113.334	27.150	140.484	10%	14.827
Pasando 40% de camión a tren	5.021.071	6.390.396	85.001	36.784	121.785	22%	33.526

Esto permite señalar que existe la posibilidad de un potencial incremento de las exportaciones granarias por el PBB para ser transportado en tren, lo que redundaría en un doble beneficio: económico y ambiental. En tal sentido, en la Tabla 6 se presenta una proyección de indicadores asumiendo incrementos de 30% y 50% en la carga total enviada al PBB (sobre la base de 2017) e incrementos en el hinterland ferroviario de 10% y 20%.

Tabla 6. Proyección de indicadores ante un potencial incremento del uso del ferrocarril para transportar un potencial incremento de granos para exportación

Aumento de carga en tren	Aumento distancia tren	Aumento de carga total	Aumento HC transporte terrestre	Aumento t.km/t CO2eq
30%	0%	8%	3,8%	6,2%
	10%	8%	5,2%	8,2%
	20%	8%	6,6%	10,1%
50%	0%	13,3%	6,3%	9,1%
	10%	13,3%	7,9%	11,3%
	20%	13,3%	9,5%	13,5%

Los incrementos en el indicador de la columna (Aumento t.km/t CO2eq) muestran el beneficio que podría traer una propuesta bastante conservadora, que sólo pretende potenciar el uso del ferrocarril para captar mayor carga de la región de influencia. Sin embargo, como se analiza más adelante, a raíz de las complicaciones que se presentan en los puertos del Paraná, la potencialidad de extender el alcance del ferrocarril hacia dicha región, implicaría mayores beneficios económicos y ambientales para el PBB.

4. CONCLUSIONES

4.1. Barreras y oportunidades

La extensa red e infraestructura existente, aunque en algunos casos muy afectada, se convierte en un activo cultural, territorial y económico importante para proyectar el fortalecimiento del transporte ferroviario de cargas en la región. Como se observa en la Tabla 2, la densidad de cargas movilizadas en la Argentina es bajísima comparada con otros países. La planificación del fortalecimiento del transporte ferroviario como una estrategia de acción climática sostenible, deberá estar acompañada de una gradual transferencia modal de carga y de la captación de nueva como se desarrolló en inciso 3.2.

Subir al tren la producción granaria, requiere del uso del camión que transporta la carga hasta los acopios con acceso al ferrocarril. Esta logística vinculada al ferrocarril requiere aumentar las capacidades de acopio de instalaciones fijas distribuidas a lo largo de los ramales. Con este objetivo FEPSA implementó una estrategia de comercialización con beneficios para quienes construyan o instalen nuevos acopios.

El cambio climático se convierte en una oportunidad para el PBB para impulsar esta transición por las siguientes causas:

- El transporte ferroviario, como se demostró en las Tablas 3 y 4, es más eficiente en su comportamiento respecto de la relación carga movilizada y emisiones GEI.

- Ante requisitos de los mercados externos, progresivamente el transporte de las cargas estará dentro de un enfoque logístico y de las cadenas de suministro con exigencias crecientes en la disminución de su HC. (Filadoro, 2021)

- El PBB funciona como puerto de completamiento de carga en relación al Puerto de Rosario. En estos últimos años se ha evidenciado el impacto del CC en la Cuenca del Plata, y en particular con la bajante del Paraná que ha derivado carga al PBB con aumento de costos de transporte por las mayores distancias recorridas y que podrían disminuir con el uso del tren.

- Las características geográficas de la ubicación del PBB en la parte interna del Estuario de Bahía Blanca, constituyen condiciones favorables ante las amenazas de escenarios de aumento de condiciones climáticas extremas que derivan en parada de operaciones o daños a las infraestructuras portuarias.

- Las estimaciones del potencial de captación de nuevas cargas extendiendo el hinterland ferroviario, permiten proyectar un aumento del índice de eficiencia t.km/t CO₂eq. Con un 30% de aumento de la carga por tren y un 20% de extensión del hinterland, es de esperar una mejora de dicho índice superior al 10%. Con un 50% de aumento de carga transportada la mejora rondaría el 13,5%. Teniendo en cuenta que el transporte terrestre de carga representa el 70% del total de la HC del PBB, estas acciones tendrían un impacto significativo.

El 6,8% de las cargas de minerales se mueven pasando por las líneas del FRS en el nodo de

Bahía Blanca; en cuanto a los granos, como se mencionó en el inciso 1, se mueven hacia Bahía Blanca el 16,2% del total. El sistema ferroviario que funciona en el área del PBB es el tercero en importancia en cuanto a la carga total movilizadora y el segundo cuando la carga es granaria. (DNPTCyL, 2019)

La localización del complejo químico y petroquímico más grande del país en el área portuaria también se convierten en potenciales generadores o tomadores de cargas que use el sistema ferroviario.

Como se explicó anteriormente, la captación de nueva carga granaria requiere otras inversiones en instalaciones fijas, en recuperación de vías y equipamientos; esto implica nuevos actores, estudios de una transición hacia esas metas (cómo se realizará, dónde, quienes participarán, quienes serán favorecidos y perjudicados por este cambio, etc.) y acuerdos interjurisdiccionales. Más allá de los beneficios ambientales generados por la transferencia de carga al ferrocarril, hay otros aspectos que deben cuantificarse tales como los impactos económicos, que requieren estudios integrales del sistema de carga. En este sentido, las próximas definiciones en el transporte de carga con los vencimientos de las concesiones fijarán las oportunidades o limitaciones por los próximos años.

5. BIBLIOGRAFÍA

Calvo A., Calzada J., Sesé A. (2016). El Sistema Ferroviario en Argentina y la comparación con USA y Brasil. Bolsa de Comercio de Rosario. Web: <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/el-sistema>

Calzada J., Sesé A. (2018). ¿Qué carga granaria puede llevar un bitren y cuál sería el ahorro de combustible? Bolsa de Comercio de Rosario. Web: https://www.bcr.com.ar/sites/default/files/2019-05/bcr2018_04_13.pdf

Comisión Nacional de Regulación del Transporte (CNRT) (2020). Anuario estadístico 2020. Red Ferroviaria de Cargas. Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/informe_estadistico_anual_2020_red_ffcc_cargas.pdf

Dirección Nacional de Planificación de Transporte de Cargas y Logística (DNPTCyL) (2019). Transporte Ferroviario de Cargas en Argentina. Características y origen-destino de los flujos. (p.13). Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/transporte_ferroviano_de_cargas_en_argentina_0.pdf

Friedrich G., Sartor A., Escudero D. Huella de Carbono en sistemas portuarios. Caso Puerto de Bahía Blanca. III° Congreso de Investigación y Transferencia Tecnológica en Ingeniería Eléctrica (III° CITTIE 2019) y VIII° Seminario Nacional de Energía y su Uso Eficiente (VIII° SeNE 2019), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata, Septiembre 2019. Web: <https://ria.utn.edu.ar/handle/20.500.12272/4992>

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable y Ministerio de Transporte (MADS y MT)

(2017). Plan de Acción Nacional de Transporte y Cambio Climático. Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/plan_de_accion_nacional_de_transporte_y_cc_1.pdf

Ministerio de Transporte. Dirección Nacional de Planificación de Transporte de Cargas y Logística (2019). Análisis de derivabilidad de carga del modo vial al ferroviario. Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/analisis_de_derivabilidad_al_ffcc.pdf

Posada Henao, J. (2012). Efecto de la cantidad de carga en el consumo de combustible en camiones. Universidad Nacional de Colombia. Web: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/11067/71687832.2012.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Puerto de Bahía Blanca (2021). El Puerto de Bahía Blanca alcanzó récords operativos históricos durante el 2021. Web: <https://puertobahiablanca.com/novedades/el-puerto-de-bahia-blanca-alcanzo-records-operativos-historicos-durante-el-2021.html>

Sartor, A. y otros (2018). Huella de Carbono, Puerto de Bahía Blanca. Recuperado el 15/3/22 en: <https://puertobahiablanca.com/userfiles/HUELLA%20DE%20CARBONO%20DEL%20GPBB%202018.pdf>

Sartor, A. y otros (2021). Potencial aumento de carga granaria al Puerto de Bahía Blanca minimizando emisiones. Revista Argentina de Ingeniería, año 9, vol. 17, mayo de 2021, págs. 64-71. Web: <https://confedi.org.ar/publicaciones-radi/radi-no-17/>

Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (2019). Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero. Web.: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/inventario_de_gei_de_2019_de_la_republica_argentina.pdf

Secretaría de Energía de la República Argentina (2019). Cálculo del Factor de Emisión de CO2 de la Red Argentina de Energía Eléctrica. Web: <http://datos.minem.gob.ar/dataset/calculo-del-factor-de-emision-de-co2-de-la-redargentina-de-energia-electrica>

Tercera Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (2015). Web: <http://3cn.cima.fcen.uba.ar/docs/3Com-Resumen-Ejecutivo-de-la-Tercera-Comunicacion-Nacional.pdf>

Transporte y Commodities. Informativo semanal 13/05/2018 - Bolsa de comercio de Rosa-rio. Web: <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/ediciones-anteriores-del-informativo>

WPCI (2010). Carbon Footprinting for Ports Guidance Documents. Web: https://sustainableworldports.org/wpcontent/uploads/Carbon_Footprinting_Guidance_Document.pdf



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Transporte

ASIGNACION ÓPTIMA DE TRÁFICO URBANO PARA MINIMIZAR EMISIONES VEHICULARES

Cortínez, Víctor H.^{1,2,3}; Dominguez, Patricia N.^{1,2} y Stoklas, Cecilia I.^{1,2}

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada,
Universidad Tecnológica Nacional,
Facultad Regional Bahía Blanca.
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina
e-mail: vcortine@hotmail.com, stoklas@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería,
Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina,
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

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

Resumen. *En este trabajo se aborda el problema de asignación óptima de tráfico ambiental, entendiendo como tal la determinación matemática del patrón de flujos vehiculares en una red de transporte, de manera tal de minimizar simultáneamente el tiempo total de permanencia (minimización de congestión) y la emisión de gases contaminantes. Para ello se propone un nuevo enfoque computacional, basado en una analogía biológica con el comportamiento de la búsqueda de alimentos de un organismo unicelular denominado *Physarum polycephalum*. Se presenta la formulación teórica del problema y se desarrollan algunos ejemplos numéricos para mostrar la efectividad del algoritmo *Physarum*.*

Palabras clave: Asignación óptima de tráfico, Minimización de emisiones vehiculares, Algoritmo *Physarum*.

1. INTRODUCCIÓN

El transporte es el mayor responsable de la contaminación del aire en zonas urbanas. Por tal motivo, se han realizado varios trabajos de investigación a efectos de elaborar fórmulas matemáticas para estimar la emisión de diferentes tipos de contaminantes generados por vehículos (CO_2 , NO_x , CO, etc.). Generalmente, tales fórmulas presentan la emisión en términos de parámetros cinemáticos de los vehículos (velocidad, tipo, composición del tráfico, etc.). Con el uso de éstas, es posible calcular la distribución temporal y espacial de las emisiones en una ciudad conociendo el patrón de flujo vehicular.

Por otra parte, la estimación del flujo vehicular depende de las características de la red (topología, ancho y longitud de calles, semaforización, etc.) y del patrón de generación y destino de viajes, es decir de la cantidad de viajes que se generan en un momento y lugar hacia ciertos puntos de destino (matriz origen-destino). El problema de determinar los flujos vehiculares medios temporales en cada arteria de la red de transporte, conociendo la información mencionada, se denomina “asignación de tráfico” en equilibrio de usuario. La ley fenomenológica que permite resolver tal problema se denomina “primer principio de Wardrop” que establece que, en condiciones de equilibrio, los usuarios eligen los caminos que minimicen su tiempo de viaje y que éste depende solamente de la posición en red. Esta ley contempla el efecto de congestión vehicular, es decir, la disminución de la velocidad en función de la cantidad de vehículos existentes en cada arteria. La formulación matemática clásica del problema de asignación se realiza mediante un programa de optimización denominado principio de *Beckman* (*Sheffi, 1985*). Tal formulación matemática hace posible calcular los flujos de la red resultantes de modificaciones en la misma, tales como introducción de semáforos, aumento de ancho de arterias, cambio de sentido, etc.

Por otra parte, la combinación del modelo de tráfico con las fórmulas de emisión previamente mencionadas permite estimar el nivel de contaminación en la ciudad ocasionada por las modificaciones realizadas. Por lo tanto, la combinación de tales modelos es de importancia para estudios de impacto ambiental (*Dominguez y Cortínez, 2015*).

Tradicionalmente, el objetivo del diseño de redes de transporte urbanas estuvo centrado en la generación de condiciones en la red que minimicen la congestión, medida a través del tiempo de permanencia de los vehículos en la red en un período determinado. Un enfoque habitualmente usado, para dirigir las acciones de mejora en tal sentido, corresponde a la determinación previa del óptimo de sistema (OS) que determina la distribución de flujos factibles que minimiza el tiempo de permanencia en la red del conjunto de usuarios de la red de tráfico. Lo que se pretende con las modificaciones (peajes, semaforización, etc.) es que el patrón de viajes de equilibrio de usuario (EU) se acerque al OS (*Sheffi, 1985*).

Clásicamente, se ha considerado que la minimización del tiempo de permanencia en la red implica la minimización de la emisión de contaminantes. Sin embargo, se ha demostrado que no siempre es así (*Yin et al., 2006*).

Por tal motivo, existe un interés creciente en considerar de manera explícita las emisiones generadas por tráfico, y considerar las características deseables de la red de transporte involucrando simultáneamente objetivos de minimización de tiempo de permanencia y de generación de emisiones. La distribución óptima de flujos, contemplando ambos objetivos, se denomina en este trabajo “asignación de tráfico ambiental”.

Este último problema conlleva ciertas dificultades computacionales, asociadas con el carácter no monótono de las funciones de emisión en términos de los flujos vehiculares, que ocasionan

la existencia de mínimos locales en la función objetivo ambiental. Esto ha motivado la investigación de métodos de análisis adecuados (Tidswell et al., 2021).

En este trabajo, se aborda el problema de asignación de tráfico ambiental en una red de transporte urbano mediante un nuevo enfoque computacional denominado algoritmo “Physarum”. Este método se basa en una analogía biológica con el comportamiento de búsqueda de alimento de un organismo unicelular denominado Physarum polycephalum (Tero et al., 2007 y 2010). La metodología ha sido usado exitosamente para resolver diversos problemas clásicos de optimización tales como búsqueda del camino mínimo entre dos puntos de una red (Bonifaci et al., 2012), diseño de redes de transporte (Watanabe et al. 2011, Zhang et al., 2015; Akhand et al., 2021), problemas de logística (Chu et al., 2021) y al problema de asignación de tráfico en condiciones de congestión (Xu et al., 2018; Cortínez y Dominguez, 2021).

Se presenta la formulación matemática del problema de asignación de tráfico ambiental (sección 2) y se efectúa luego una reformulación de acuerdo al algoritmo Physarum, adaptando el enfoque desarrollado por los autores (Cortínez y Dominguez, 2021) (sección 3). Se presentan algunos resultados numéricos para demostrar la eficiencia del enfoque computacional (sección 4) y finalmente, se exponen las conclusiones y posibilidades futuras de la investigación realizada (sección 5).

2. MODELO DE ASIGNACIÓN DE TRÁFICO AMBIENTAL

Se considera una red urbana de tráfico durante una hora pico cuando los usuarios viajan desde sus hogares, representados por N puntos de origen, hacia ciertos puntos de destino d ($d=1, 2, \dots, Nd$). Se conoce la topología de la red, asumida por un conjunto de arcos dirigidos conectados por nodos i, j , y las características de cada arco (capacidad C_{ij} , longitud L_{ij} , velocidad máxima permitida $V_{ij\text{máx}}$). Asimismo, se conoce la tasa horaria de generación de viajes en cada uno de los nodos de la red hacia los diferentes destinos q_j^d (veh/h). En condiciones de congestión, el tiempo de recorrido de cada arco F_{ij} (h) depende del flujo total en el mismo \bar{Q}_{ij} . Una forma habitualmente utilizada (BPR) es la siguiente (Sheffi, 1985):

$$F_{ij} = \frac{L_{ij}}{V_{ij\text{máx}}} \left(1 + \alpha \left(\frac{\bar{Q}_{ij}}{C_{ij}} \right)^\varphi \right) \quad (1)$$

donde α y φ son constantes empíricas. Es posible evaluar el tiempo total de permanencia de los vehículos en la red de transporte con la expresión (Sheffi, 1985):

$$\sum_{ij} \bar{Q}_{ij} F_{ij} \quad (2)$$

Utilizando la expresión (1), es claro que el tiempo total de permanencia depende de los flujos en cada arco.

Por otra parte, la emisión de contaminantes se evalúa mediante un factor de emisión E_{ij} , por kilómetro, de cada vehículo circulando por el tramo ij , que depende del tipo de

contaminante, el tipo de combustible, el tipo de motor y, fundamentalmente, de la velocidad media de circulación en el arco V_{ij} . Existen diversas fórmulas empíricas en tal sentido. A manera de ejemplo, aquí se adopta la correspondiente a la emisión de CO₂ de un vehículo naftero Euro 1 (EMEP/CORINAIR, 2009):

$$E_{ij} = \frac{11,2 - 0,102\bar{V}_{ij} + 0,000677V_{ij}^2}{1 + 0,129V_{ij} - 0,000947V_{ij}^2} \quad (3)$$

La forma de tal expresión puede verse en la Figura 1b). Considerando que V_{ij} puede expresarse como $V_{ij} = L_{ij} / F_{ij}$, es claro que el factor de emisión depende de los flujos totales en cada arco. Luego, es posible definir la emisión total en la red de la siguiente manera:

$$\sum_{ij} \bar{Q}_{ij} L_{ij} E_{ij} \quad (4)$$

Con estas definiciones es posible formular el problema de asignación de tráfico ambiental, consistente en obtener los flujos horarios \bar{Q}_{ij} (veh/h) en cada arco ij , que minimicen simultáneamente el tiempo total de permanencia y la emisión de contaminantes totales en la red. Tal problema puede ser formulado de la siguiente manera:

$$\min FO(\bar{Q}_{ij}) = \sum_{ij} \bar{Q}_{ij} \Phi_{ij} \quad (5)$$

donde:

$$\Phi_{ij} = \beta_1 L_{ij} E_{ij}(\bar{Q}_{ij}) + \beta_2 F_{ij}(\bar{Q}_{ij}) \quad (6)$$

En la expresión anterior, β_1 y β_2 son factores de ponderación que pueden adoptar valores entre 0 y 1.

El problema anterior está sujeto a las siguientes restricciones:

$$\sum_i \pm \bar{Q}_{ij}^d + q_j^d = 0 \quad (7)$$

$$\bar{Q}_{ij} = \sum_d \bar{Q}_{ij}^d \quad (8)$$

En las expresiones (7) y (8), \bar{Q}_{ij}^d corresponde al flujo en el tramo ij dirigiéndose al destino d . La expresión (7) corresponde a la conservación vehicular (ecuación de continuidad) en cada nodo j , dirigiéndose hacia cada destino d . Tal ecuación involucra a los nodos i adyacentes al nodo j y los signos $+(-)$ en tal expresión indican que el flujo entra (sale) del nodo j . La expresión (8) define el flujo total del tramo ij en términos de los flujos hacia diferentes destinos. El problema definido tiene como casos particulares al clásico “óptimo del sistema” cuando

$\beta_1 = 0$ y $\beta_2 = 1$ y al “óptimo ambiental” cuando $\beta_1 = 1$ y $\beta_2 = 0$.

Se remarca que la distribución de flujos que surge como solución de tal problema no corresponde necesariamente a la distribución real sino que sirve como un criterio por el cual diferentes patrones de tráfico generados por modificaciones propuestas pueden ser evaluadas (Sheffi, 1985; Tidswell, 2021). El problema anterior tiene generalmente una solución única cuando $\beta_1 = 0$ y $\beta_2 = 1$, para otros casos puede haber varios mínimos locales atendiendo al hecho de que las funciones de emisión no son monótonas. Sin embargo, debe notarse que el interés consiste en obtener el óptimo global del sistema.

3. SOLUCIÓN DEL PROBLEMA: ENFOQUE PHYSARUM

Un problema asociado al anterior corresponde al “equilibrio de usuario”, basado en el primer principio de Wardrop. En éste, se pretende obtener el patrón natural de flujos de acuerdo a la elección de rutas de los usuarios, que buscan minimizar su propio tiempo de viaje hacia el destino. Recientemente se ha desarrollado un nuevo algoritmo, denominado Physarum, para resolver el problema de Wardrop que ha demostrado ser simple de aplicar y eficiente (Xu et al., 2018; Cortínez y Domínguez, 2021). En esta sección, dicho algoritmo será reformulado para resolver el problema de asignación de tráfico ambiental planteado en la sección anterior.

3.1. Equilibrio de usuario

El problema de asignación de tráfico en equilibrio de usuario (EU) puede ser expresado mediante el siguiente programa de optimización de Beckman (Sheffi 1985)

$$\min EU(\bar{Q}_{ij}) = \sum_{ij} \int_0^{\bar{Q}_{ij}} F_{ij}(s) ds \quad (9)$$

sujeito a las restricciones (7-8). Considerando que la función F_{ij} es monótona creciente puede demostrarse que el problema es convexo, es decir tiene solución única. Una técnica habitual para resolver tal problema de optimización en gran escala es el método de Frank-Wolfe.

3.2. Modelo Physarum para Equilibrio de Usuario

Un enfoque alternativo al método de Frank-Wolfe para el problema de equilibrio de usuario, que en ocasiones ha demostrado ser más eficiente, corresponde al algoritmo Physarum. De acuerdo a éste, la solución del problema de equilibrio de usuario se determina mediante el valor asintótico del sistema dinámico que se muestra a continuación (Cortínez y Domínguez, 2021):

$$\sum_i \left(\frac{D_{ij}^d}{\tau_{ij}} (u_i^d - u_j^d) \right) + q_j^d = 0, \quad u_d^d = 0 \quad (10)$$

$$Q_{ij}^d = \frac{D_{ij}^d}{\tau_{ij}} (u_i^d - u_j^d) \quad (11)$$

$$\frac{dD_{ij}^d}{dt} = |Q_{ij}^d| - D_{ij}^d, \quad \frac{d\tau_{ij}}{dt} = F_{ij} - \tau_{ij} \quad (12a, b)$$

Una vez resuelto el sistema (10-12), se determina su solución asintótica para $t \rightarrow \infty$, es decir

$D_{ij}^d \rightarrow \bar{Q}_{ij}^d$, $\tau_{ij} \rightarrow F_{ij}(\bar{Q}_{ij}^d)$, $u_i^d \rightarrow \bar{u}_i^d$, $Q_{ij}^d \rightarrow \bar{Q}_{ij}^d$. Finalmente, la solución del problema EU (9) viene dada por $\bar{Q}_{ij} = \sum_d \bar{Q}_{ij}^d$.

Debe notarse que las ecuaciones (10-12) describen un sistema dinámico ficticio que constituye una herramienta de cálculo para obtener, mediante iteraciones, la solución buscada cuya naturaleza es independiente del tiempo.

3.3. Modelo Physarum para Asignación de Tráfico Ambiental

El problema de tráfico ambiental dado por el sistema (5-8) puede ser reformulado con el formato de EU (9) si en esta última expresión se sustituye F_{ij} por la función Φ_{ij}^* dada por:

$$\Phi_{ij}^* = \Phi_{ij} + \frac{d\Phi_{ij}}{dQ_{ij}} Q_{ij} \quad (13)$$

es decir, el problema (5-8) puede ser escrito como:

$$\min FO(\bar{Q}_{ij}) = \sum_{ij} \int_0^{\bar{Q}_{ij}} \Phi_{ij}^*(s) ds \quad (14)$$

con las definiciones (6) y (13) y sujeto a las restricciones (7) y (8). En efecto, si se sustituye (13) en (14) se obtiene en forma directa la expresión (5).

Observando la similitud matemática entre (14) y (9) es claro que la correspondiente formulación Physarum para el problema (14) será idéntica a la formulada previamente, en la sección 3.2, cambiando F_{ij} por Φ_{ij}^* . Es decir, el modelo Physarum para el problema de asignación de tráfico ambiental viene dado por las ecuaciones (10), (11), (12a) y la siguiente (que sustituye a la 12b):

$$\frac{d\tau_{ij}}{dt} = \Phi_{ij}^* - \tau_{ij} \quad (15)$$

Para la aplicación práctica del algoritmo Physarum (12a) y (15) pueden aproximarse mediante diferencias finitas tomando $\Delta t = 1$, es decir:

$$D_{ij}^d \Big|_{n+1} = \frac{|Q_{ij}^d|_n + D_{ij}^d|_n}{2} \quad \tau_{ij} \Big|_{n+1} = \frac{\Phi_{ij}^*|_n + \tau_{ij}|_n}{2} \quad (16a, b)$$

Luego, el tiempo (ficticio) t adopta los valores 1, 2, 3, ... que tienen la significación de iteraciones. El algoritmo Physarum requiere, entonces, asumir valores iniciales para D_{ij}^d y τ_{ij} . Con éstos se puede resolver el sistema algebraico lineal (10) para obtener u_i^d (correspondiente a $n=1$). Luego, con D_{ij}^d , τ_{ij} y u_i^d se obtiene $|Q_{ij}^d|_{n=1}$ mediante (11). Posteriormente, con D_{ij}^d y

$\left| Q_{ij}^d \right|_n$ (para $n=1$) se obtiene la nueva aproximación $D_{ij}^d \Big|_2$ con (16a). Asimismo, con τ_{ij} y $Q_{ij}^d \Big|_n$ (para $n=1$), aplicando (8) y (13) se obtiene la nueva aproximación $\tau_{ij} \Big|_2$ mediante (16b). Luego, se itera hasta convergencia.

4. EJEMPLOS NUMÉRICOS

A efectos de ilustrar la aplicabilidad de la metodología propuesta, se presentan dos ejemplos simples. El primero consiste en una red mínima de 2 orígenes y un destino. Es posible aquí obtener en forma independiente una solución analítica, lo cual permite corroborar la adecuada convergencia del enfoque Physarum. El segundo ejemplo trata sobre una red más compleja, con 12 nodos que son, simultáneamente, orígenes y destino de viajes.

Ejemplo 1

Se considera la red mínima mostrada en la Figura 1a) con los siguientes datos: demandas de viajes $q_1^d = 100 \text{ veh/h}$ y $q_2^d = 900 \text{ veh/h}$, longitudes de arcos $L_{1d} = L_{21} = 1 \text{ km}$, $L_{2d} = 1,5 \text{ km}$ velocidad máxima $V_{m\acute{a}x} = 100 \text{ km/h}$, capacidad $C_{1d} = C_{2d} = C_{21} = 600 \text{ veh/h}$, parámetros de la función BPR, $\alpha = 0,15$ y $\varphi = 4$.

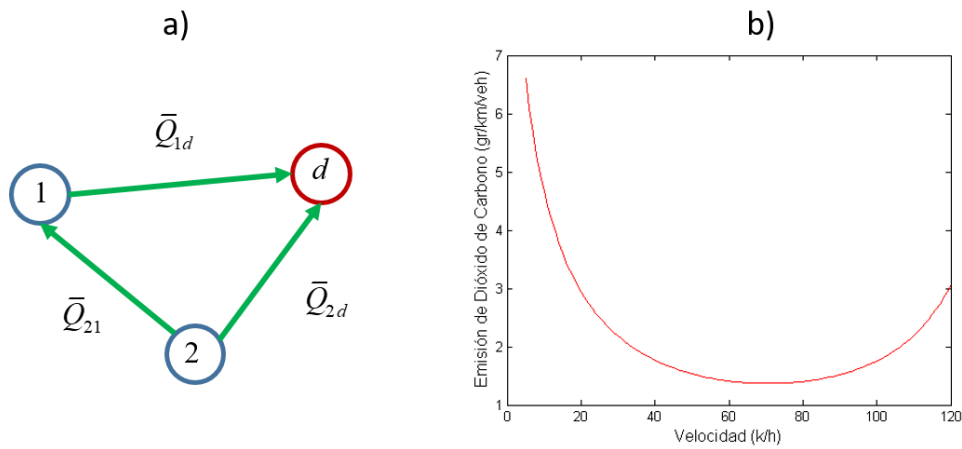


Figura 1. a) Red mínima correspondiente al ejemplo 1; b) Factor de emisión de CO₂ en función de la velocidad.

Es posible obtener una solución analítica del problema (5-7). En efecto, aplicando las condiciones de continuidad (7) pueden obtenerse los flujos \bar{Q}_{1d} y \bar{Q}_{21} en función de $\bar{Q}_{2d} = \bar{Q}$

$$\bar{Q}_{21} = q_1^d - \bar{Q}, \quad \bar{Q}_{12} = 0, \quad \bar{Q}_{1d} = q_1^d + q_2^d - \bar{Q}, \quad \bar{Q}_{2d} = \bar{Q}, \quad \bar{Q}_{d1} = \bar{Q}_{d2} = 0 \quad (17)$$

Observar que si \bar{Q}_{21} es negativo implica que el flujo se dirige de 1 a 2 ($\bar{Q}_{21} = 0$, $\bar{Q}_{12} = \bar{Q} - q_1^d$). Asimismo, debe notarse que el mínimo valor de \bar{Q} es cero (el flujo va por el camino 1-2-d) y el máximo es $q_1^d + q_2^d$ (el flujo va por el camino 2-1-d). Sustituyendo estas expresiones en las

fórmulas del factor de emisión y del tiempo de viaje éstas quedan en función de \bar{Q} . Reemplazando estas últimas en (6) se puede obtener la función objetivo en términos de una variable:

$$FO(\bar{Q}) = \sum_{ij} (\beta_1 \bar{Q}_{ij}(\bar{Q}) L_{ij} E_{ij}(\bar{Q}) + \beta_2 \bar{Q}_{ij}(\bar{Q}) F_{ij}(\bar{Q})) \quad (18)$$

Luego, es muy simple graficar la función (18) y observar dónde se encuentra el mínimo. De igual manera pueden graficarse los factores de emisión y los tiempos de viaje en los arcos.

Se ha considerado el caso $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0$, es decir el óptimo ambiental. En la Figura 2 se muestra la función (18) que, como puede apreciarse, para este caso, presenta 2 mínimos relativos ($FO = 2595$ para $\bar{Q} = 196 \text{ veh/h}$ y $FO = 2117$ para $\bar{Q} = 887 \text{ veh/h}$), siendo de mayor interés este último por ser, en este ejemplo, el valor mínimo global. Observar que el mínimo global no existe gradiente con respecto a \bar{Q} .

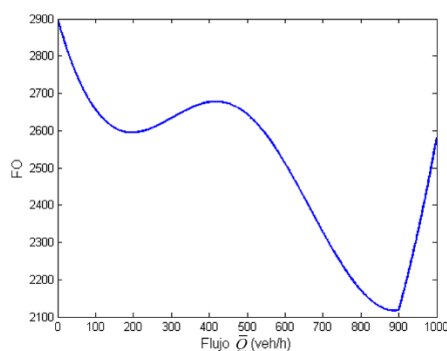


Figura 2. Objetivo ambiental en función de \bar{Q} .

En la Figura 3a) se muestran los flujos y en la Figura 3b) los factores de emisión de CO_2 en los arcos, ambos en función de $\bar{Q} = \bar{Q}_{2d}$.

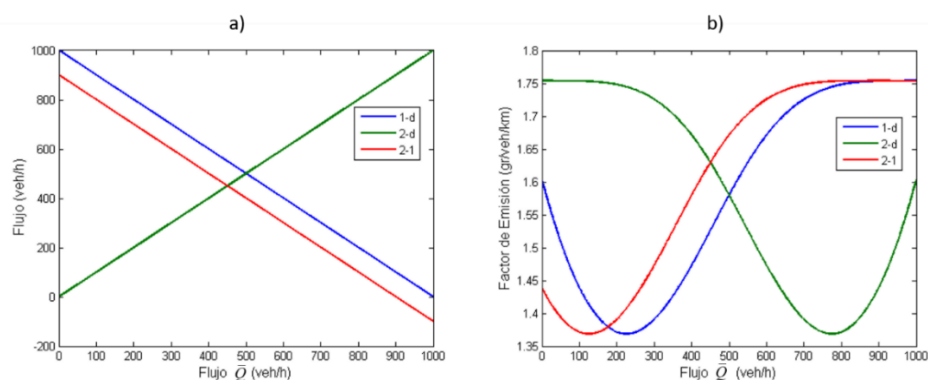


Figura 3. a) Flujos y b) Factores de emisión en los arcos en función de \bar{Q} .

Se ha aplicado el enfoque Physarum a este caso partiendo de diferentes condiciones iniciales para D_{ij}^d y τ_{ij} . Con condiciones iniciales cercanas a las correspondientes al mínimo local,

que se ha obtenido analíticamente ($FO = 2595$), el enfoque Physarum converge a este último. En la Figura 4a) se muestra la convergencia de FO al mínimo local y en la 4b) la correspondiente evolución del flujo Q_{2d} en función del número de iteraciones.

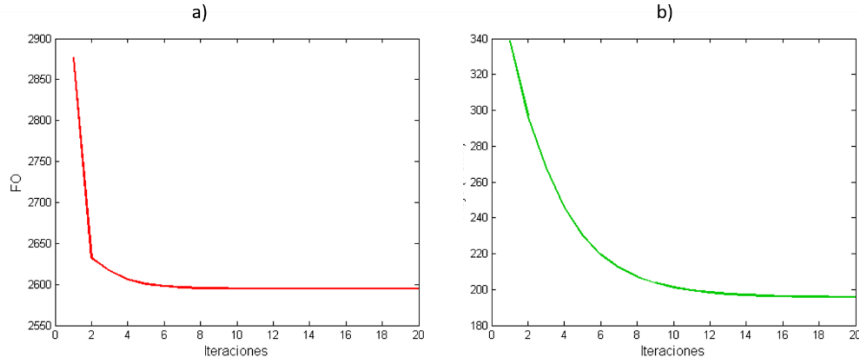


Figura 4. a) Evolución de la FO (Ej. 1) hacia el mínimo local; b) evolución del flujo en el arco $2-d$ para el mismo caso.

Por otra parte, partiendo de condiciones iniciales alejadas de las correspondientes al mínimo local, el enfoque Physarum converge al valor de la función objetivo $FO = 2117$, coincidente con el mínimo global obtenido con la solución analítica mencionada. En la Figura 5a) se muestra la convergencia de FO y en 5b) la evolución del flujo Q_{2d} en función del número de iteraciones. Como se aprecia, tanto en la Figura 4 como en la Figura 5, en menos de 20 iteraciones se alcanza la convergencia. De este estudio surge que el enfoque Physarum converge hacia mínimos locales, por tal razón la búsqueda del mínimo global debe realizarse ejecutando varias veces el algoritmo para diferentes condiciones iniciales. Debe observarse, sin embargo, que es más probable la convergencia hacia el mínimo global ya que tiene una zona de atracción mayor.

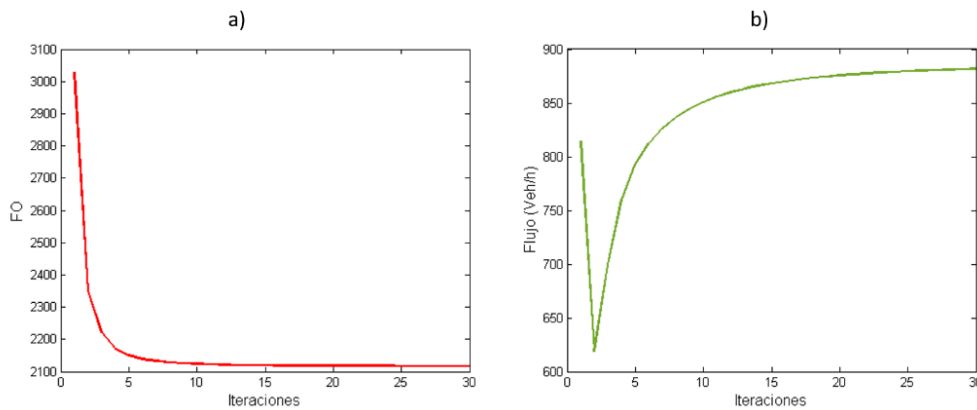


Figura 5. a) Evolución de la FO (Ej. 1) hacia el mínimo global; b) evolución del flujo en el arco $2-d$ para el mismo caso.

Ejemplo 2

Se considera la red mostrada en la Figura 6 consistente en 12 nodos, que pueden ser orígenes y destinos y 50 arcos (entre cada par de nodos existen 2 arcos, ij y ji) cuyas longitudes (en km) se muestran entre paréntesis. En la Tabla 1 se muestran las tasas de generación de viajes (veh/h) entre nodos (matriz origen-destino).

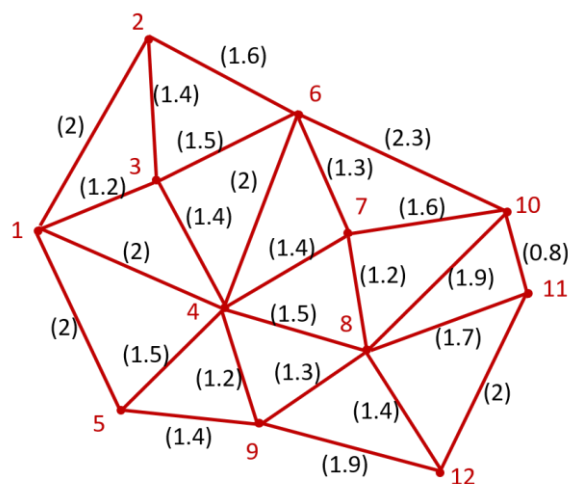


Figura 6. Red de 12 nodos y 50 arcos correspondiente al Ejemplo 2.

Tabla 1. Matriz origen-destino (Ejemplo 2).

		Destinos											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
orígenes	1	0	14	140	322	343	140	147	21	112	28	308	217
	2	273	0	203	329	133	98	133	245	175	245	231	266
	3	238	245	0	168	14	196	210	322	119	154	35	350
	4	70	238	126	0	56	322	91	28	49	91	294	182
	5	7	252	42	133	0	35	210	126	343	175	238	308
	6	133	168	245	203	21	0	217	329	84	56	56	42
	7	154	154	273	35	252	56	0	343	273	14	168	336
	8	182	252	140	189	77	35	161	0	168	14	245	161
	9	301	308	175	217	245	210	7	273	0	49	322	84
	10	28	287	287	273	280	280	322	245	70	0	231	182
	11	189	280	315	259	112	161	231	196	231	336	0	196
	12	56	259	203	315	56	175	350	168	196	266	154	0

Se considera inicialmente el caso $\beta_1 = 1, \beta_2 = 0$ (óptimo ambiental). Los resultados de la aplicación del enfoque Physarum se muestran en la Figura 7, mediante la evolución de la función objetivo FO (a) y los factores de emisión (b) en cada arco. Como se aprecia, se alcanza el valor asintótico de $FO=125114$ (solución del problema) en 50 iteraciones aproximadamente. A la distribución de flujos obtenida le corresponde un tiempo total de permanencia en la red de 1665. También se ha resuelto esta red mediante el método Physarum para $\beta_1 = 0, \beta_2 = 1$ (óptimo de sistema). Para este caso también se ha notado una buena propiedad de convergencia, alcanzándose el valor asintótico en aproximadamente la misma cantidad de iteraciones. En este caso, la distribución de flujos conduce a valores similares tanto de la emisión total en la red (125392) como del tiempo total de permanencia en la red (1662).

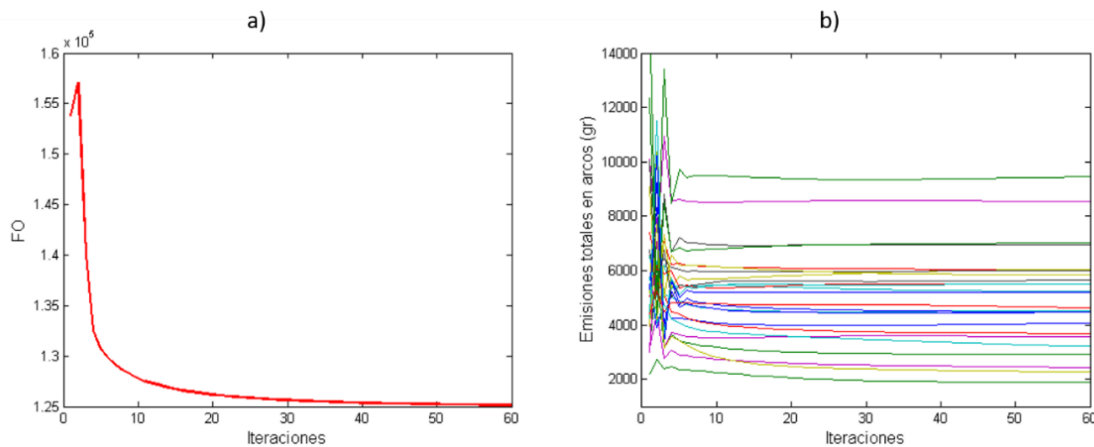


Figura 7. a) Evolución de la FO del óptimo ambiental (Ej. 2); b) evolución de la correspondiente emisión en los arcos

5. CONCLUSIONES

- Se ha presentado la formulación del problema de asignación de tráfico ambiental que generaliza el segundo principio de Wardrop (minimización del tiempo de permanencia en la red de transporte).
- Se ha replanteado el problema de acuerdo al algoritmo Physarum como un sistema dinámico ficticio, adaptando la formulación propuesta previamente para el problema EU.
- Los resultados numéricos muestran que el enfoque computacional iterativo presenta adecuada convergencia, aún en el caso en que la función objetivo presente varios mínimos locales y el gradiente de la función sea discontinuo.
- El enfoque computacional es simple de aplicar, eficiente y presenta una estructura apropiada para cálculo en paralelo (paralelizando por destinos).
- A futuro, este trabajo será extendido para el diseño óptimo de redes contemplando, como restricción, el cumplimiento del equilibrio de usuario (problema binivel).

6. BIBLIOGRAFÍA

- Akhand, M. A. H, Habib, M. A., Kamal, M. A. S. y Siddique, N. (2021). Physarum-inspired bicycle lane network design in a congested megacity. *Applied Sciences* 11, 6958.
- Bonifaci, V., Mehlhorn, K. y Varma, G. (2012). Physarum can compute shortest paths. *Journal of Theoretical Biology* 309, 121-133.
- Cortínez, V.H. y Dominguez, P.N. (2021). A finite element approach for the traffic assignment problem. *Transportation Research Procedia* 58, 13–20.
- Chu, D., Ma, W., Yang, Z., Li, J., Deng, Y., Cheong, K. (2021). A Physarum-inspired algorithm for logistic optimization: from the perspective of effective distance. *Swarm and evolutionary computation* 64, 100890.
- Dominguez, P.N. y Cortínez, V.H. (2015) Tráfico y medioambiente: un modelo para el diseño óptimo de redes de transporte urbano. *Actas del XVII Congreso Chileno de Ingeniería de Transporte*, Octubre Co 2015, Concepción, Chile.
- EMEP/CORINAIR. EEA Emission Inventory Guidebook, 2009.
<http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>.
- Sheffi, Y. (1985). *Urban Transportation Networks: Equilibrium analysis with mathematical programming methods*. Prentice-Halls Inc.
- Tero, A., Kobayashi, R. y Nakagaki, T. (2007). A mathematical model for adaptive transport network in path finding by true slime mold. *Journal of Theoretical Biology* 244, 553-564.
- Tero, A., Takagi, S., Saigusa, T., Ito, K., Bebber, D.P., Fricker, M.D., Yumiki, K., Kobayashi, R. y Nakagaki, T. (2010). Rules for biologically inspired adaptive network design. *Science* 327, 439-442.
- Tidswell, J., Downward, A., Thielen, C. y Raith, A. (2021). Minimising emissions in traffic assignment with non-monotonic arc costs. *Transportation Research part B*, 70-90.
- Watanabe, S., Tero, A., Takamatsu, A. y Nakagaki, T. (2011). Traffic optimization in railroad networks using an algorithm mimicking an amoeba-like organism, *Physarum plasmodium*. *BioSystems* 105, 225-232.
- Xu, S., Jiang, W., Deng, X. y Shou, Y. (2018). A modified Physarum-inspired model for the user equilibrium traffic assignment problem. *Applied Mathematical Modelling* 55, 340-353.
- Yin, Y, Lawphongpanich, S. (2006). Internalizing emission externality on road networks. *Transportation Research part D* 11, 292-301.
- Zhang, X., Adamatzky, A., Chan, F., Deng, Y., Yang, H., Yang, X., Tsompanas, M., Sirakoulis, G. y Mahadevan, S. A (2015). Biologically inspired network design model. *Nature, Scientific Report* (DOI:10.1038/srep10794).



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Contaminación acústica

ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDICIONES ACÚSTICAS EN AMBIENTES URBANOS CONTEMPLANDO DISTINTAS UBICACIONES DEL MICRÓFONO

Sequeira, Martín E.; Azzurro, Adrián P. y Di Giorgio, Lucas E.

Centro de Investigación en Mecánica Teórica y Aplicada
Facultad Regional Bahía Blanca - Universidad Tecnológica Nacional
11 de Abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca, Bs. As., Argentina
e-mails: martins@frbb.utn.edu.ar, azzurro@frbb.utn.edu.ar, ldigiorgio@frbb.utn.edu.ar
<https://www.frbb.utn.edu.ar>

Resumen. *La contaminación acústica en ambientes urbanos es uno de los factores que genera más problemas en la salud humana. A efectos de poder estimar el grado de exposición a niveles nocivos de ruido, es ventajoso utilizar metodologías que permitan estimar los niveles sonoros asociados a las principales fuentes de ruido, en particular el tráfico rodado. En este sentido, los mapas de ruido se consideran la herramienta más representativa. Para poder implementar adecuadamente esta herramienta es necesario calibrarla a partir de mediciones in situ, las cuales se realizan siguiendo los lineamientos establecidos por la norma internacional ISO 1996. Sin embargo, la aplicación de esta última puede ser confusa ya que no especifica la ubicación precisa del equipo de medición. En este trabajo se presenta un estudio experimental a partir de mediciones simultáneas con dos equipos a efectos de analizar y comparar la influencia de la ubicación del micrófono en función de la altura y la distancia a la fachada. Los resultados indican que los niveles sonoros registrados pueden verse afectados por la ubicación del punto de medida en relación con los parámetros geométricos de las configuraciones urbanas contempladas.*

Palabras clave: Ruido urbano, Mapas acústicos, Ubicación micrófono

1. INTRODUCCIÓN

El ruido en ambientes comunitarios es un problema global que afecta notoriamente la calidad de vida y la salud de las personas (Fyhri y Aasvang, 2010; Recio et al., 2016). Para evaluar la exposición de la población al ruido ambiental y establecer posibles planes de mitigación es recomendable la utilización de mapas estratégicos de ruido generados, habitualmente, mediante técnicas computacionales. La utilidad de esta herramienta, implementada en los países de la comunidad europea (Directive 2002/49/EC) se ha difundido por muchas otras regiones, en particular Latinoamérica (Sequeira y Cortínez, 2012; Suarez y Barrios, 2014).

Para validar los mapas de ruido, es necesario contrastar los resultados con mediciones in situ contemplando las características del entorno urbano analizado. En tal sentido, la norma internacional ISO 1996-2 (2017) describe aspectos relacionados con el procedimiento de medición del nivel sonoro, y es utilizada como referencia (en particular, en Argentina, dicha norma es adoptada por la norma IRAM 4113-2). Para determinar el nivel sonoro incidente en las fachadas de las edificaciones, la norma ISO 1996-2 propone únicamente algunas correcciones al nivel sonoro medido en función de la distancia entre el micrófono y la edificación. Dicha corrección tiene por objeto modificar el resultado de la medición debido al elevado nivel de ruido resultante de la reflexión del sonido en las superficies de la fachada. De este modo, se puede obtener el nivel sonoro incidente real correspondiente a la medición en campo libre. En particular, para una posición del micrófono entre 0.5 y 2 m delante de la superficie reflejante, la corrección para obtener el campo sonoro incidente es de -3 dB respecto a la condición de campo libre (ISO 1996-2, 2017; Morillas et al., 2016). Otros aspectos geométricos, que pueden afectar al resultado de la medición, no se han incluido en la norma. Sin embargo, algunos de ellos, se describen en el Apéndice B de la norma, pero sólo tienen carácter informativo.

Diferentes trabajos experimentales han analizado la influencia de las reflexiones en la fachada en relación a la posición del micrófono. En particular, González et al. (2015) realizaron un estudio en la ciudad de Cáceres (España) con mediciones de 15 min en las que se colocaron dos sonómetros, midiendo en simultáneo, a distintas distancias de la fachada y a alturas de 1.5 y 4 m, contemplando como fuente principal el ruido de tráfico. En los puntos seleccionados, las comparaciones mostraron que los valores de corrección por reflexión son inferiores a los propuestos por la norma ISO 1996-2. Si la altura de medición es de 4 m, se necesitan correcciones para distancias del punto de medición a la fachada inferiores a 2 m, en cambio, para una altura de 1.5 m sólo se necesitan correcciones para las mediciones realizadas en la propia fachada. Además, los autores concluyeron que es conveniente hacer correcciones no sólo por la reflexión en la fachada, sino también por la distancia desde el equipo de medición a la fuente sonora a efectos de obtener resultados comparativos entre distintos entornos urbanos. Por su parte, Zagubień y Wolniewicz (2021), realizaron mediciones de ruido de tráfico en cinco puntos ubicados a las afueras de una ciudad situada en el norte de Polonia. Las mediciones se efectuaron con tres equipos en simultáneo, durante un periodo de 24 horas y en tres puntos diferentes. Dos de los equipos se situaron cerca de un edificio, a efectos de analizar la validez de incluir la corrección por reflexión recomendada por la norma ISO 1996 2, y el equipo restante se ubicó en campo libre. El estudio mostró que el aumento del nivel de ruido relacionado con la reflexión no supera 1 dB. Según los autores, las mediciones realizadas en entornos urbanos, en particular aquéllas utilizadas para verificar los valores

máximos permisibles de ruido ambiental, no deberían tener en cuenta esta corrección. Otra cuestión importante es la altura del micrófono. La norma ISO 1996-2 establece que se debe utilizar una altura de 4 ± 0.2 m para el mapeo general, en aéreas residenciales de varios pisos, y de 1.5 ± 0.1 en aéreas residenciales de un solo piso. Este aspecto es relevante en la determinación de los niveles sonoros en las fachadas de las edificaciones urbanas, debido a la variada morfología edilicia y a la presencia de obstáculos como los carriles de vehículos estacionados (González et al., 2018; González et al., 2020; González et al., 2020a). Al respecto, González et al., (2020a) evaluaron, a partir de una campaña de medición en Coímbra (Portugal), la variación del nivel sonoro urbano, originado por el tráfico vehicular, en relación a la posición de los micrófonos y a la presencia o no de vehículos estacionados. En aquellos casos sin vehículos estacionados entre la fuente y los puntos de medición, las diferencias promedio entre los niveles sonoros en banda ancha registrados a 4 y a 1.5 m de altura mostraron un aumento significativo con la distancia entre el micrófono y la fuente de entre -0.8 y 0.9 dBA en un rango de 2 a 8 m. Al contemplar vehículos estacionados, las diferencias fueron mayores (entre 2.7 y 4.5 dBA). También analizaron las mediciones en bandas de octava, encontrando que el efecto de apantallamiento acústico debido a la presencia de vehículos estacionados comienza a ser relevante en la banda de 250 Hz y aumenta progresivamente con la frecuencia hasta el rango entre 1 y 4 kHz. En línea con lo expuesto, el objetivo del presente estudio consiste en analizar, de manera preliminar, la variación de los niveles sonoros en función de la ubicación del micrófono respecto a la distancia a la fachada y a la altura de medición en distintas calles de la ciudad de Bahía Blanca (Argentina) contemplando al tráfico rodado como fuente principal de ruido. Para ello, a partir de mediciones simultáneas con dos equipos, se examinan las diferencias encontradas en relación a las recomendaciones de la norma ISO 1996-2 y a los resultados de las publicaciones previamente citadas.

2. METODOLOGIA

2.1. Selección de puntos, procedimiento y equipamiento de medición

El estudio se realizó en la ciudad de Bahía Blanca, ubicada al sudoeste de la Provincia de Buenos Aires (Argentina), con una población aproximada de 300.000 habitantes. La ciudad presenta una gran heterogeneidad en su configuración urbana, donde es frecuente encontrar diferentes morfologías edilicias en las diversas vías de comunicación. Se seleccionaron puntos de medición en distintas calles de la ciudad con características bien diferenciadas, relacionadas con el tipo de perfil (L o U), la configuración edilicia, el ancho y el número de carriles de circulación y la existencia o no de carriles de estacionamiento. Se contempló al tráfico vehicular como fuente principal de ruido urbano, relevando un total de entre 600 y 1200 veh/h durante las mediciones. En la Figura 1 y en la Tabla 1 se observa, respectivamente, las locaciones y las características principales de las calles elegidas. Las mediciones se realizaron cerca de edificaciones residenciales con fachadas lo más planas posible y materiales acústicamente duros de manera de cumplir con los criterios especificados en la norma ISO 1996-2. Además, se verificó que los micrófonos tuvieran un ángulo de visión de por lo menos 60° respecto a la fuente extendida (tráfico rodado).

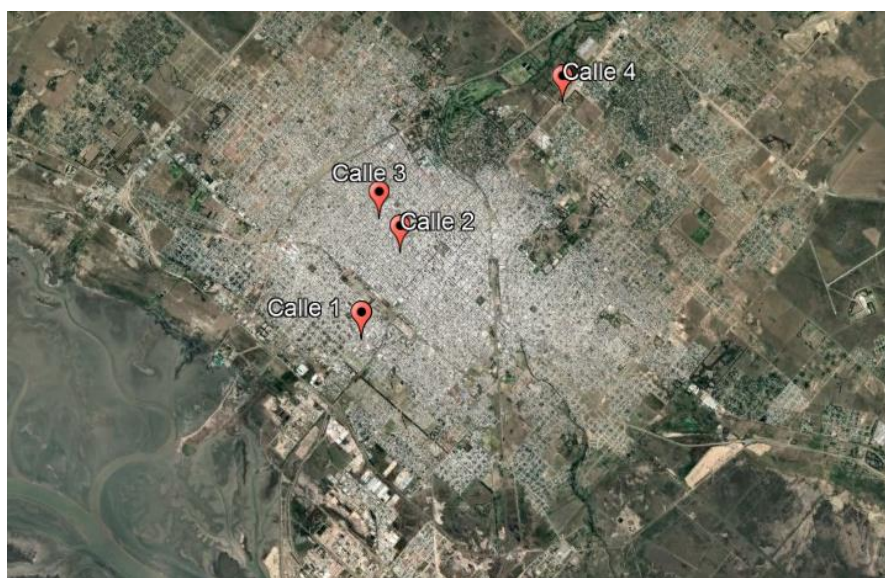


Figura 1. Ciudad de Bahía Blanca (Bs. As. - Argentina) con la ubicación de los puntos de medición (Fuente: Google Earth).

Tabla 1. Características geométricas de las calles seleccionadas.

Puntos de medición	Perfil	Ancho vereda (m)	Ancho calle (m)	Nº de carriles de circulación	Carriles de estacionamiento
Calle 1 (Av. Colon 1500)	U	6.3	12	2	Si
Calle 2 (Roca 300)	U	4	9	1	Si
Calle 3 (Vieytes 900)	U	3	11	1	Si
Calle 4 (Av. Cabrera 3300)	L	25	16	4	No

Se realizaron dos estudios diferenciados a los efectos de analizar la variación de los niveles sonoros en relación a la ubicación del micrófono respecto a la distancia a la fachada y a la altura de medición.

En el primer estudio, el efecto de la ubicación del micrófono respecto a la fachada se estudió en tres de las locaciones seleccionadas (Calles 1, 2 y 3). En cada caso, se realizaron mediciones simultáneas utilizando dos sonómetros a 1.5 m de altura. Uno de ellos se ubicó en una posición fija de referencia, sonómetro fijo (Sf), a 2 m de la fachada (la distancia límite para considerar la corrección por reflexión según la norma ISO 1996-2). El otro, sonómetro móvil (Sm), variaba su posición de manera perpendicular a la fachada a distancias de 1, 3 y 4 m según la configuración analizada A, B ó C (ver Tabla 2).

En el segundo estudio, se analizó la influencia de la ubicación del micrófono respecto a la altura de medición y a la presencia o no de un carril de estacionamiento entre el micrófono y el tráfico vehicular (fuente sonora). Las locaciones estudiadas fueron las calles 1 a 4. Se realizaron mediciones simultáneas a 4 y 1.5 m de altura variando la distancia entre los micrófonos y el punto más cercano de la fuente sonora (d_{MS}), en aquellos casos sin

vehículos estacionados, y la distancia entre los micrófonos y la línea más cercana al carril de estacionamiento (d_{MV}), en aquellos casos con vehículos estacionados. Para cada caso, las distancias se muestran en la Tabla 3.

En ambos estudios, las mediciones simultáneas se realizaron durante un periodo de 15 min para cada configuración en la franja horaria de 11:00-16:00 h. Para evitar efectos de reflexión importantes en las superficies reflejantes, se utilizó una distancia mínima de 1 m entre el micrófono de medición y la fachada (González, et al., 2020). El indicador acústico registrado fue el nivel sonoro equivalente (LA_{eq}) y los niveles en bandas de octava (de 63 Hz a 8 kHz). Todas las mediciones se realizaron con dos sonómetros Svantek SV958 tipo I equipados con pantallas anti-viento y montados sobre trípodes. Se realizó una verificación de la calibración antes y después de cada medición empleando un calibrador acústico Svantek SV34. Además, se registraron distintas condiciones meteorológicas, en particular la intensidad del viento se obtuvo empleando un anemómetro Testo 410-1.

2.2. Estudio de la influencia de la ubicación del micrófono con relación a la distancia a la fachada

En cada una de las tres calles seleccionada se realizaron dos series de mediciones para cada configuración adoptada (A, B y C). Entonces, un total de 10 pares de mediciones simultáneas, con el sonómetro fijo y el móvil, fueron registrados. A partir de los niveles sonoros medidos se obtuvieron las diferencias entre el sonómetro fijo y el móvil para las diferentes configuraciones. Un aspecto que se tuvo en cuenta en las comparaciones es la diferencia de distancias del sonómetro fijo (S_f) y móvil (S_m) respecto a la fuente de ruido (tráfico rodado). Esto genera una diferencia del nivel registrado por efecto de divergencia geométrica, es decir, la atenuación por distancia de una fuente lineal sobre una superficie reflectante. Entonces, para eliminar este efecto y contemplar únicamente la influencia de la reflexión de la fachada, se aplicó una corrección por distancia a la fuente (Gonzalez et al., 2015). En particular, considerando que la fuente sonora lineal está situada en el centro de los carriles de circulación, los valores medidos por el sonómetro móvil (S_m) se normalizaron a la distancia del sonómetro fijo (S_r) a partir de la siguiente expresión:

$$Leq(S_m)_n = Leq(S_m) + 10 \log \left(\frac{a_{(S_m)}}{a_{(S_f)}} \right) \quad (1)$$

donde $Leq(S_m)_n$ es el nivel equivalente normalizado del sonómetro móvil; $Leq(S_m)$ es el nivel equivalente medido del sonómetro móvil; $a_{(S_m)}$ es la distancia desde el sonómetro móvil a la fuente y $a_{(S_f)}$ es la distancia desde el sonómetro fijo a la fuente.

Finalmente, en cada configuración se obtuvo el valor promedio de la diferencia entre cada par de sonómetros ($\Delta LA_{eq_{S_m-S_f}}$) con y sin normalización por distancia a la fuente. Estos valores se compararon con la corrección normalizada de -3 dB propuesta por la norma ISO 1996-2.

2.3. Estudio de la influencia de la ubicación del micrófono con relación a la altura de medición

Se realizaron dos series de 13 mediciones (a 4 y 1.5 m de altura) en cada calle para las situaciones analizadas (con y sin vehículos estacionados), contabilizando un total de 26 mediciones. Luego, en cada caso, se obtuvo el valor promedio de la diferencia entre los niveles sonoros medidos a 4 y a 1.5 m de altura ($\Delta LA_{eq_{4m-1.5m}}$). Esta diferencia permitió

analizar, en particular, cómo afecta el apantallamiento producido por el carril de vehículos estacionados en el nivel sonoro medido a diferentes alturas.

3. RESULTADOS

3.1. Influencia de la ubicación del micrófono con relación a la distancia a la fachada

En la Tabla 2 se muestran los valores promedio y desvíos (sin y con normalización) de las diferencias entre el nivel sonoro medido con el sonómetro móvil y fijo ($\Delta LA_{eqSm-Sf} \pm \sigma$). Se observa que los valores (sin normalización) difieren bastante con las correcciones recomendadas por la norma ISO 1996-2 en relación a la existencia de un efecto de reflexión sonora de la fachada. Sin embargo, se muestra que la normalización de los resultados genera un valor mayor en el sonómetro móvil ubicado cerca de la fachada (configuración A) mientras que un efecto contrario se muestra en el sonómetro móvil alejado de la fachada, donde el valor es menor (configuraciones B y C). Aunque esto es lo esperado debido al efecto de reflexión, las diferencias obtenidas son muy diferentes de las especificadas en la norma ISO 1996-2 y prácticamente no serían significativas. En cambio, resultaría importante considerar la normalización de los datos con respecto a la distancia entre la fuente y el receptor a efectos de obtener resultados comparables entre diferentes condiciones y puntos de medición. Los resultados obtenidos son consistentes con aquéllos presentados en trabajos recientes (González et al., 2015; Zagubieñ y Wolniewicz, 2021).

Tabla 2. Valor promedio y desvío estándar de las diferencias del nivel sonoro medido entre micrófonos ubicados a 1.5 m de altura para diferentes distancias con y sin normalización.

Punto de medición	Configuración	Distancia (m)		$\Delta LA_{eqSm-Sf} \pm \sigma$ (dBA)	
		Sonómetro móvil (Sm)	Sonómetro fijo (Sf)	Sin normalización por distancia a la fuente	Con normalización por distancia a la fuente
Calle 1	A	1	2	-0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1
	B	4	2	0.1 ± 0.0	-0.8 ± 0.0
Calle 2	A	1	2	-0.5 ± 0.2	0.1 ± 0.2
	C	3	2	0.1 ± 0.1	-0.6 ± 0.1
Calle 3	A	1	2	-0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1

3.2. Influencia de la ubicación del micrófono con relación a la altura de medición

En la Tabla 3 se muestran los valores promedio y desvíos de la diferencia del nivel sonoro medido a 4 y 1.5 m de altura ($\Delta LA_{eq4m-1.5m} \pm \sigma$) para las situaciones con y sin vehículos estacionados.

Considerando las mediciones urbanas sin vehículos estacionados, se aprecia que, independientemente de las características morfológicas de las calles analizadas, la diferencia promedio del LAeq se incrementa con la distancia entre el micrófono y la fuente sonora (d_{MS}). Es decir, en las mediciones realizadas lejos de la fuente, el LAeq medido a 4 m presenta un mayor valor. Esta tendencia esta en concordancia con los resultados presentados por Gonzalez et al., (2020a).

Al contemplar un carril de vehículos estacionados entre la fuente sonora y el micrófono, se observa que la diferencia promedio del LAeq entre los micrófonos ubicados a 4 y 1.5 m de altura ($\Delta LA_{eq4m-1.5m}$) varió entre 2.6 y 3.3 dBA. Esto significa que el micrófono situado a 4 m registró un valor más alto del nivel sonoro (ver Tabla 3). Estas diferencias son similares a las obtenidas en un estudio reciente aunque de menor magnitud (Gonzalez et al., 2020a). Los resultados indican la importancia del efecto de apantallamiento debido a los vehículos estacionados en la determinación de los niveles sonoros.

De manera complementaria, en la Figura 2 se muestra el efecto de apantallamiento de los vehículos estacionados, a partir de la diferencia de los niveles sonoros en bandas de octava entre los micrófonos ubicados a 4 y 1.5 m de altura ($\Delta Leq_{4m-1.5m}$) para distintas distancias entre el micrófono y el punto más cercano a la línea de vehículos estacionados (d_{MV}). Se observa que el efecto de apantallamiento es relevante a partir de la banda de 250 Hz y se incrementa con la frecuencia hasta la banda de 2 kHz. A partir de esta última, el efecto decrece levemente. Además, todas las calles analizadas presentan valores máximos similares (cercanos a 4 dB) en la banda de 2 kHz, independientemente de la distancia del micrófono a los vehículos estacionados (d_{MV}).

Tabla 3. Valor promedio y desvíos estándar de las diferencias del nivel sonoro medido entre micrófonos ubicados a 4 y 1.5 m de altura con y sin vehículos estacionados.

Punto de medición	$\Delta LA_{eq4m-1.5m} \pm \sigma$ (dBA)				
	Sin carril de estacionamiento			Con carril de estacionamiento	
	$d_{MS} = 2$ m	$d_{MS} = 4$ m	$d_{MS} = 8$ m	$d_{MV} = 1$ m	$d_{MV} = 3$ m
Calle 1	-0.1 ± 0.3	0.2 ± 0.1	—	2.6 ± 0.3	2.7 ± 0.1
Calle 2	-0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.3	—	3.3 ± 0.2	3.2 ± 0.5
Calle 3	-0.3 ± 0.2	—	—	3.1 ± 0.1	—
Calle 4	-0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.0	1.3 ± 0.1	—	—

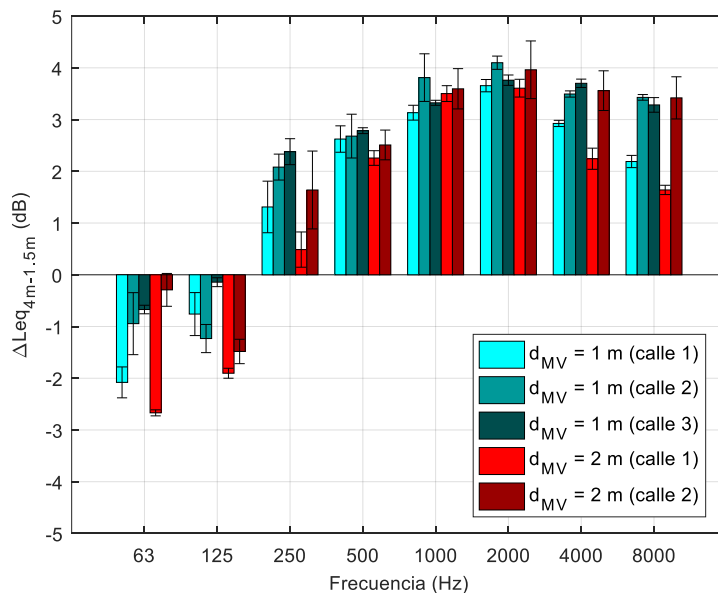


Figura 2. Valores promedio y desvíos estándar de las diferencias del nivel sonoro medido en bandas de octava entre micrófonos ubicados a 4 y 1.5 m de altura con vehículos estacionados.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se analizó experimentalmente la variación de los niveles sonoros, originados por el tráfico vehicular, en función de la ubicación del micrófono respecto a la distancia a la fachada y a la altura de medición. Los niveles de ruido se registraron utilizando dos equipos de medición en simultáneo, en distintas locaciones urbanas en la ciudad de Bahía Blanca. Las conclusiones más relevantes se mencionan en función de los estudios realizados.

Respecto a la ubicación del micrófono con relación a la distancia a la fachada:

- Los valores de corrección por reflexión de la fachada obtenidos para la altura de 1.5 m no superaron 1 dBA (inferiores a los propuestos por la norma ISO 1996-2). En este sentido, los resultados sugieren que, en mediciones realizadas a 1.5 m de altura, no es necesario realizar correcciones por reflexión de la fachada para distancias iguales o superiores a 1 m.
- Para obtener mediciones comparativas a diferentes distancias de la fachada, es conveniente contemplar el efecto de divergencia geométrica y realizar correcciones por distancia de la fuente sonora al punto de medición.

Respecto a la ubicación del micrófono con relación a la altura de medición:

- En aquellas situaciones sin vehículos estacionados entre la fuente y el punto de medición, los resultados para las diferencias promedio entre el nivel sonoro global medido a 4 y 1.5 m de altura mostraron un incremento con la distancia (en particular, a partir de una distancia de 4 m, el micrófono ubicado a 4 m de altura registró un nivel mayor).
- En aquellos casos con vehículos estacionados, las diferencias promedio del nivel global medido a 4 y 1.5 m de altura fueron de entre 2.6 y 3.3 dBA, es decir, se registró un mayor nivel sonoro a 4 m de altura. El efecto de apantallamiento se percibió a partir de 250 Hz y los valores máximos de las diferencias del nivel sonoro en bandas de octava se observaron en 2 kHz.
- Lo anterior indica que es importante conocer la situación respecto a los vehículos estacionados al realizar las mediciones a 1.5 m de altura. En presencia de un carril ocupado de estacionamiento, los niveles sonoros a 1.5 m de altura subestiman el nivel de exposición recibido por la población respecto a la misma medición sin vehículos estacionados o utilizando una altura de medición de 4 m. Esto debería ser una cuestión a considerar en la validación de los mapas de ruido generados a partir de modelos computacionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Tecnológica Nacional.

BIBLIOGRAFÍA

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.

Fyhri, A., Aasvang, G. M. (2010). Noise, sleep and poor health: Modeling the relationship between road traffic noise and cardiovascular problems. *Science of the Total Environment*, 408(21), 4935-4942.

González, D. M., Morillas, J. B., Gozalo, G. R. (2015). The influence of microphone location on the results of urban noise measurements. *Applied Acoustics*, 90, 64-73.

González, D. M., Morillas, J. B., Godinho, L., Amado-Mendes, P. (2018). Acoustic screening effect on building façades due to parking lines in urban environments. *Effects in noise mapping. Applied Acoustics*, 130, 1-14.

González, D. M., Morillas, J. M. B., Gozalo, G. R., Godinho, L. (2020). Effect of parking lanes on assessing the impact of road traffic noise on building façades. *Environmental research*, 184, 109299.

González, D. M., Morillas, J. M. B., Gozalo, G. R., Godinho, L. (2020a). Evaluation of exposure to road traffic noise: Effects of microphone height and urban configuration. *Environmental Research*, 191, 110055.

IRAM 4113-2 (2010). Acústica. Descripción, medición y evaluación del ruido ambiental. Parte 2: Determinación de niveles de ruido ambiental.

ISO 1996-2 (2017). Description, measurement and assessment of environmental noise. Part 2: determination of environmental noise levels. Geneva: International Organization for Standardization.

Morillas, J. M. B., González, D. M., Gozalo, G. R. (2016). A review of the measurement procedure of the ISO 1996 standard. Relationship with the European Noise Directive. *Science of the Total Environment*, 565, 595-606.

Recio, A., Linares, C., Banegas, J. R., Díaz, J. (2016). Road traffic noise effects on cardiovascular, respiratory, and metabolic health: An integrative model of biological mechanisms. *Environmental research*, 146, 359-370.

Sequeira, M.E., Cortínez, V. H. (2012). Estudio acústico de la ciudad de Bahía Blanca mediante un modelo computacional. *Mecánica computacional*, 31(26), 4057-4080.

Suarez, E., Barros, J. (2014). Traffic noise mapping of the city of Santiago de Chile. *Science of the Total Environment*, 466, 539-546.

Zagubieñ, A., Wolniewicz, K. (2021). Impact of measuring microphone location on the result of environmental noise assessment. *Applied Acoustics*, 172, 107662.

MITIGACIÓN DE RUIDO IMPULSIVO MEDIANTE TÉCNICAS DE CONTROL ACTIVO CON FILTRO ADAPTATIVO BASADO EN KERNEL

Baldini, Patricia N.

Grupo SITIC
Faculta Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de Abril 461 – B8000LMI Bahía Blanca
e-mail: pnbaldi@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *El control activo es una metodología que ha demostrado ser efectiva para atenuar ruido acústico en el rango espectral de baja frecuencia. Su principio de funcionamiento es la interferencia destructiva en una región acotada del espacio, superponiendo al ruido ondas de sonido generadas de modo controlado por dispositivos electroacústicos que copian su magnitud pero en contrafase. El caso particular del ruido impulsivo, tan nocivo como frecuente tanto en ambientes laborales e industriales como en la vida cotidiana, representa un desafío a la estabilidad del algoritmo de control que aún es motivo de estudio. Los valores atípicos en las señales medidas provocan sobrecorrecciones en el ajuste adaptativo de los pesos del controlador, lo que puede producir inestabilidad. En este trabajo se presenta los resultados de la aplicación de una nueva metodología robusta para atenuar el ruido impulsivo en un sistema monocanal. Se propone el uso de un algoritmo de filtrado adaptativo basado en kernel que no requiere información estadística de la señal a procesar. Este tipo de algoritmos de procesamiento basados en la teoría de la información tiene asociada una complejidad computacional similar a la de metodologías tradicionales pero han demostrado mejores propiedades de convergencia y error estacionario en presencia de ruido no Gaussiano en diversas aplicaciones tales como identificación de sistemas y predicción de estado. El ruido impulsivo se caracteriza mediante el modelo alfa-estable simétrico. Las propiedades de velocidad de convergencia, robustez frente a alta impulsividad así como la efectividad del control se verifican comparativamente mediante simulación en diferentes ambientes de ruido no estacionario.*

Palabras clave: Ruido Impulsivo, Control Activo, Filtros Adaptativos basados en Kernel, Optimización Robusta.

1. INTRODUCCIÓN

El ruido acústico provocado por la actividad humana representa un contaminante ambiental de alto impacto en la salud pública. Sus efectos nocivos afectan gravemente la calidad de vida de las personas tanto desde el punto de vista físico como psicológico. Como consecuencia, resulta indispensable desarrollar técnicas y metodologías eficientes para garantizar la reducción de la exposición en el tiempo a niveles sonoros excesivos, no solo en ambientes laborales sino también en diferentes espacios urbanos.

Uno de los componentes fundamentales de la gestión del ruido es el diseño de mecanismos para su control y reducción. Los métodos convencionales orientados en esa dirección son los conocidos como técnicas pasivas por no requerir aporte de energía. Básicamente, se utilizan barreras físicas para bloquear la propagación de las ondas de sonido o materiales absorbentes para atenuar la energía acústica directa y reverberante. Sin embargo, cuando las longitudes de onda de la señal a silenciar crecen dentro del espectro audible, el incremento significativo en volumen y costo torna ineficiente al abordaje pasivo. En todo caso, carece de la flexibilidad suficiente para contemplar cambios temporales del entorno acústico o de la fuente de ruido. Para superar estos inconvenientes se ha propuesto el control activo (*ANC*) que busca transformar favorablemente el campo sonoro inicial en regiones espaciales acotadas, mediante el uso de dispositivos electroacústicos. Se trata de generar nuevas ondas de sonido (*anti-ruido*) de forma controlada que se superponen al campo ruidoso original. Por interferencia destructiva se logra una zona de silencio en regiones del espacio tanto más grandes cuanto mayores sean las longitudes de onda del ruido a cancelar (Elliot, 2001).

Los avances en la tecnología de los procesadores digitales de señal sumados al desarrollo de eficientes algoritmos de procesamiento adaptativo, permitieron la implementación de sistemas de *ANC* eficaces en distintas aplicaciones. De todos modos, el caso de ruido de impacto o impulsivo representa aún un desafío que sigue siendo motivo de estudio. Este tipo de ruido se caracteriza por un número significativo de perturbaciones sonoras de gran intensidad y corta duración que ocurren al azar con una baja probabilidad y no puede describirse mediante un modelo gaussiano. La presencia de esos valores atípicos compromete la convergencia de los algoritmos adaptativos basados en momentos de segundo orden, pudiendo causar inestabilidad. Se han propuesto diversos métodos para superar esta limitación que pueden clasificarse en tres categorías. La primera incluye a los algoritmos que suavizan el efecto de los valores atípicos sobre la actualización de parámetros del controlador mediante el empleo de transformaciones no lineales con crecimiento acotado (Akhtar y Mitsuhashi, 2009; Akhtar, 2017; Liang *et al.*, 2021). La segunda categoría incluye a los algoritmos basados en la minimización del momento fraccional de orden p ($p < 2$) del error residual, teniendo en cuenta que no existen los de segundo orden para la descripción estadística del ruido impulsivo (Bergamasco *et al.*, 2012). Recientemente han adquirido relevancia algoritmos de control que pueden encuadrarse en una nueva categoría sustentada en el aprendizaje basado en la Teoría de la Información, que no requieren conocimiento a priori de las características estadísticas del ruido (*ITL*). En particular, uno de los criterios de optimización más populares debido a su simplicidad y robustez es la maximización de la correntropía (*MCC*). De todos modos, los resultados son altamente dependientes de la selección adecuada del ancho del kernel (Wang *et al.*, 2017; Lu y Zhao, 2017; Huang *et al.*, 2017).

En este trabajo se propone un algoritmo robusto para la actualización de los parámetros del

filtro adaptativo, que minimiza una función de costo sensible al riesgo en el espacio inducido por el kernel que, a conocimiento propio, no se ha aplicado en aplicaciones de ANC. En base al algoritmo presentado por Chen y Wang (2015) se plantea incluir la variación automática del ancho del kernel en base a la medida del error de filtrado. El algoritmo resultante presenta buenas características de convergencia y error de estado estacionario en situaciones de señales de ruido no Gaussiano, con alto grado de impulsividad, no estacionario, para sistemas de fase mínima y no mínima. Los resultados se analizan mediante simulaciones en base a los índices de comportamiento usuales. El ruido impulsivo se modela mediante una distribución alfa-estable simétrica (S α S).

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y DE LA METODOLOGÍA ADOPTADOS

2.1. Configuración básica de un sistema de ANC

El ANC se basa en el principio de interferencia destructiva entre ondas acústicas. Esencialmente, el ruido se cancela en una determinada región del espacio al superponerle otro generado en forma controlada de igual amplitud pero en contrafase.

La configuración feedforward básica de un sistema de ANC de un solo canal comprende (Figura 1): un sensor de referencia para captar el ruido fuente o primario, $x(n)$; un parlante que actúa como transductor electroacústico para convertir en ondas sonoras de cancelación, $y(n)$, la señal eléctrica de control generada por el filtro adaptativo con función transferencia $H(z)$, y un micrófono de error para detectar el nivel de ruido residual, $e(n)$, en la zona de silencio predeterminada (Elliot, 2001).

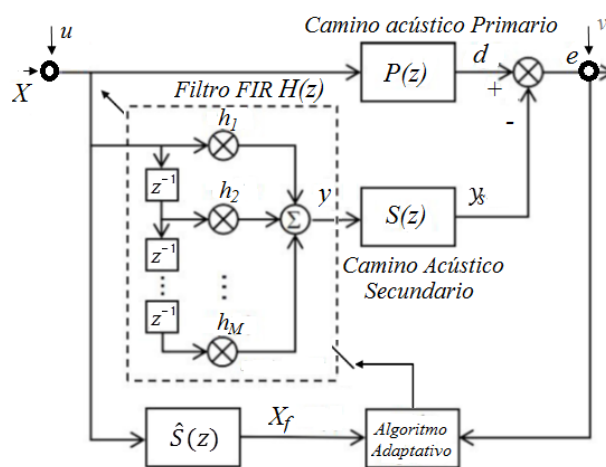


Figura 1. Esquema del sistema de ANC monocanal de tipo *feedforward*.

La efectividad de la cancelación dependerá de la precisión con la que se estimen la amplitud y la fase del *anti-ruido* por lo que se recurre a un control adaptativo. En este tipo de control se deben establecer la estructura del controlador o filtro y el algoritmo que optimiza sus parámetros iterativamente, en tiempo real, en base a la información proveniente de los sensores. En general se adoptan filtros de respuesta de impulso finito (*FIR*) por su estabilidad mientras que el algoritmo se selecciona de acuerdo al tipo de ruido a cancelar.

En términos generales, un filtro adaptativo tiene como objetivo ajustar secuencialmente un sistema desconocido utilizando las observaciones disponibles. El valor cuadrático medio del

error de filtrado se usa ampliamente como un costo de adaptación debido a su convexidad, suavidad, simplicidad, bajo la suposición implícita de que el error resultante es una variable aleatoria de tipo gaussiano, justificada por el teorema del límite central.

Para una estructura de filtro *FIR* de longitud L , con vector de salida \mathbf{y} , $\mathbf{y}(k)=[y(k) \ y(k-1)\cdots y(k-L+1)]^T$, donde $[\cdot]^T$ denota transposición, el error residual queda definido por

$$e(k) = d(k) - \mathbf{S}^T \mathbf{y}(k) + v(k) \quad (1)$$

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{H}^T(k) \mathbf{x}(k) \quad , \quad d(k) = \mathbf{P}(k)^T \mathbf{x}(k)$$

$\hat{\mathbf{S}}$, \mathbf{S} y \mathbf{P} son los vectores de las respuestas al impulso estimada y real del camino acústico secundario, y real del camino acústico primario, modelados por las funciones transferencias $\hat{S}(z)$, $S(z)$ y $P(z)$, respectivamente. Los procesos aleatorios $\mathbf{u}(k)$ y $v(k)$ representan, respectivamente, ruido de medida de la señal de entrada y del error residual y $x_f(k) = \hat{\mathbf{S}}^T(k)(\mathbf{x}(k) + \mathbf{u}(k))$ es la señal de entrada filtrada por la estimación (fuera de línea) de la respuesta impulsiva del camino secundario.

Cuando el ruido a cancelar es de tipo impulsivo, la gran amplitud ocasional en las señales medidas produce una actualización repentina significativa de coeficientes del filtro que puede comprometer la convergencia e inestabilizar al sistema. Si bien se han propuesto distintas estrategias para superar estas limitaciones, el obstáculo común para implementarlas en la práctica es la complejidad computacional asociada, la respuesta insatisfactoria para procesos no lineales y/o la alta dependencia con los parámetros de ajuste.

2.2. Filtrado adaptativo basado en kernel

En los filtros adaptativos se fija una estructura, generalmente la *FIR*, mientras que los coeficientes se ajustan iterativamente en tiempo real en función de la información proveniente de los sensores, en cada instante de muestreo. El proceso de actualización se efectúa de modo de optimizar una función de costo basada en alguna medida de similitud estadística entre las salidas deseada y real del filtro. Entre las medidas conocidas, las más populares debido a su simplicidad y buen desempeño, son las basadas en estadísticas de segundo orden como el error cuadrático medio. Desafortunadamente, la eficacia de estos algoritmos se pierde cuando se trata con procesos no lineales y señales no gaussianas y no estacionarias. Particularmente, los momentos de segundo orden no existen para ruido de tipo impulsivo (Bergamasco *et al.*, 2012). Por lo tanto, resulta indispensable considerar criterios robustos que contemplen esta característica.

En los últimos años, el aprendizaje basado en la *ITL* se ha desarrollado como un marco de aprendizaje alternativo con relación directa con los métodos basados en kernels (Príncipe, 2010). Más específicamente, la mayoría de las medidas de similitud desarrolladas en la *ITL* se pueden describir eficientemente en un nuevo espacio de mayor dimensionalidad inducido por un kernel de Mercer, denominado espacio de Hilbert con kernel reproductor (*RKHS*). Este enfoque se basa en el teorema de representación y el denominado “truco del núcleo”. Se emplea una transformación no lineal sobre el espacio de entrada al que pertenecen las muestras, como biyección al *RKHS* lo que facilita la extracción de la información contenida en los datos. En este nuevo espacio se aplican los métodos de actualización convencionales

resultando un filtro no lineal en el espacio original. Para la implementación, se tiene la ventaja de que solo es necesario conocer el kernel que puede ser aplicado directamente al vector de muestras. No se requiere la representación explícita de la transformación ni de los vectores transformados.

En el marco de *ITL*, las métricas de aprendizaje se definen como funciones que contienen toda la información estadística de los datos. El estimador no paramétrico de ventanas de Parzen permite determinar elegantemente la densidad de probabilidad a partir de las muestras, lo que hace que estas métricas sean adecuadas en aprendizaje en tiempo real.

Un ejemplo que se ha utilizado en control activo de ruido impulsivo (*AINC*) es la correntropía, definida como una medida de la similitud local entre dos variables aleatorias sobre una ventana de observación determinada por el ancho de banda del kernel. En el *RKHS*, representa una métrica local que generaliza a la correlación. El ancho de banda del kernel permite reducir el efecto de valores atípicos y ruido impulsivo dotando a los algoritmos de optimización asociados de robustez (Wang *et al.*, 2017; Lu y Zhao, 2017). De todos modos, la superficie de performance de la pérdida correntrópica en el espacio paramétrico puede ser muy pronunciada entorno a la solución óptima y extremadamente plana en una región alejada, con consecuencias desfavorable en la velocidad de convergencia y la exactitud estacionaria.

Recientemente se derivó una medida de similitud modificada llamada pérdida sensible al riesgo en el espacio kernel (*KRSL*, Chen y Wang, 2015; Chen *et al.*, 2017), que ha demostrado lograr una velocidad de convergencia mayor con mejor precisión de filtrado, manteniendo la robustez frente a valores atípicos en varias aplicaciones (Niu *et al.* 2021, Ma *et al.* 2022). Sin embargo, fijar el ancho del kernel sigue siendo crucial. En el presente trabajo se propone emplear un nuevo algoritmo para el filtrado adaptativo para el *AINC* monocanal, basado en una modificación del *KRSL* que muestra en las simulaciones buenos resultados y soluciona efectivamente los inconvenientes.

2.3. Función de Costo Sensible al Riesgo en el Espacio del Kernel

El criterio sensible al riesgo utiliza como función de costo a minimizar la esperanza del cuadrado del error de filtrado pesado exponencialmente, evaluado en el *HSRK* usando el “truco del kernel”. La robustez frente a impulsos se induce al evitar actualizaciones inapropiadas enfatizando los errores mayores en forma exponencial en la cuantificación de la similitud de las dos variables aleatorias. En Boel *et al.* (2002) se puede encontrar una interpretación precisa sobre la eficacia de los filtros sensibles al riesgo frente a outliers. Las cuestiones fundamentales sobre la existencia y unicidad de la estimación bajo este criterio se han estudiado en Chen *et al.* (2017). Los métodos basados en kernel han sido ampliamente usados en procesamiento de señales. El kernel (invariante al desplazamiento) representa el producto interno en el espacio de características o *HSRK*, al que se mapean los datos mediante la transformación implícita $\varphi(\cdot)$. La función de costo para el entrenamiento del sistema adaptativo puede ser estimada directamente a partir de las medidas usando el estimador de Parzen. Generalmente se adopta un kernel Gaussiano con ancho de banda σ (>0), para las variables aleatorias d e y con distribución conjunta F_{DY} , según la expresión

$$\begin{aligned} \kappa(d - y) &= \varphi(d)^T \varphi(y) \\ \kappa(d - y) &= G_\sigma(d - y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(d - y)^2}{2\sigma^2}\right). \end{aligned} \tag{2}$$

En el espacio de entrada asociado a los datos, aplicando el truco del kernel (ecuación (2)) como se detalla en Chen *et al.* (2017), se llega a :

$$\begin{aligned} J_{KRSL} &= \frac{1}{\lambda} E \left[\exp \left(\lambda (1 - G_{\sigma}(d - y)) \right) \right] = \\ &= \frac{1}{\lambda} \int \exp \left(\lambda (1 - G_{\sigma}(d - y)) \right) dF_{DY}(d, y) \end{aligned} \quad (3)$$

donde λ es un parámetro de ajuste adicional sensible al riesgo.

En las aplicaciones a ANC solo se dispone de un número finito de muestras $\{e_k = d_k - y_k\}_{n}^{N+n}$ de modo que se recurre a la aproximación:

$$J_{KRSL} = \frac{1}{\lambda N} \sum_{k=n}^{n+N} \exp \left(\lambda (1 - G_{\sigma}(e_k)) \right) \quad (4)$$

Esta función empírica puede ser considerada como una distancia entre los vectores de valores deseados $[d_n \ \cdots \ d_{N+n}]^T$ y valores obtenidos $[y_n \ \cdots \ y_{N+n}]^T$.

La superficie de performance en el espacio paramétrico es acotada lo que da la robustez, aplanada cerca del óptimo reduciendo desajustes estacionarios y resulta abrupta lejos del óptimo acelerando la convergencia como puede observarse para el caso de un vector de parámetros bidimensional en la Figura 2 donde se la compara con la de MCC (Chen *et al.*, 2017).

La relación establecida por la transformación ϕ entre la medida instantánea de similaridad conocida como LRS , J_{RSL} , y su versión “kernelizada” (en el $HSRK$), J_{KRSL-H} , se muestra en las expresiones dadas en (5).

$$J_{RSL} = \frac{1}{\tilde{\lambda}} E \left[\exp \left(\tilde{\lambda} \|d - y\|^2 \right) \right] \Rightarrow J_{KRSL-H} = \frac{1}{\tilde{\lambda}} E \left[\exp \left(\tilde{\lambda} \|\phi(d) - \phi(y)\|_H^2 \right) \right] \quad (5)$$

Si se emplea un método convencional de búsqueda del óptimo basado en el gradiente, el vector de coeficientes del filtro, \mathbf{H} , se actualizan según (6), (μ es el paso de actualización).

$$\mathbf{H}_k = \mathbf{H}_{k-1} - \tilde{\mu} \frac{\partial J_{KRSL}}{\partial \mathbf{H}} = \mathbf{H}_{k-1} + \frac{\tilde{\mu}}{N\sigma^2} \sum_{i=n}^{N+n} \exp \left[\lambda (1 - G_{\sigma}(e_i)) - \frac{e_i^2}{2\sigma^2} \right] e_i \mathbf{x}_i \quad (6)$$

De todos modos, para el algoritmo en tiempo real se toman valores instantáneos ($N=1$) para aproximar la esperanza (ecuación (7)).

$$\mathbf{H}_k = \mathbf{H}_{k-1} + \mu \exp \left[\lambda (1 - G_{\sigma}(e_k)) \right] G_{\sigma}(e_k) e_k \mathbf{x}_k \quad (7)$$

2.4. Algoritmo KRSL con ancho de kernel variable para AINC propuesto

En este trabajo se propone usar un filtro adaptativo basado en $KRSL$ para ajustar los coeficientes del filtro que pretende mejorar la estabilidad y el comportamiento estacionario en ambientes de ruido desfavorables, sin incrementar el almacenamiento ni aumentar significativamente el costo de cómputo. Considerando el efecto determinante del ancho del

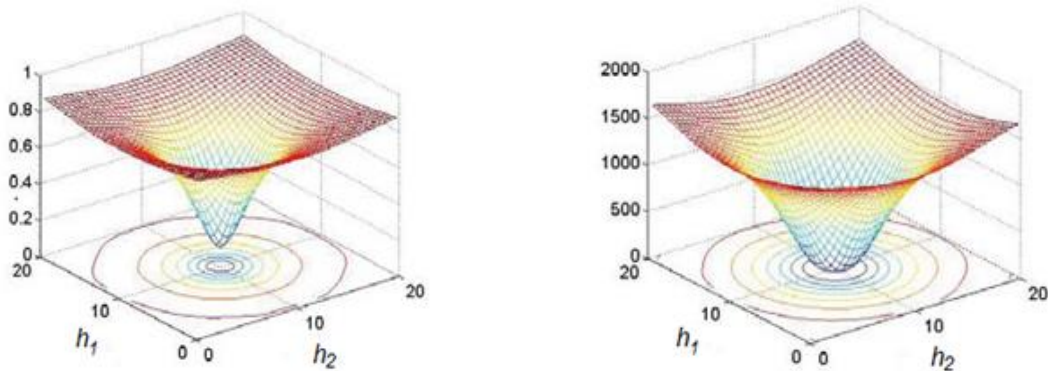


Figura 2: Superficies de performance para *C-Loss* y *KRSI* ambos con $\sigma=2$.

kernel en el balance entre la velocidad de convergencia y la precisión estacionaria se incorpora una variación automática en función de la magnitud del error

$$\sigma_{k+1} = \eta\sigma_k + (1 - \eta)|e_k| \tag{8}$$

donde η es el factor de olvido. El algoritmo resultante se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Algoritmo *KRSI* con paso variable propuesto.

Input: $\eta, \lambda, \mu, \hat{S}$

Initialize: $\sigma^2_0, \mathbf{P}(0), \mathbf{H}(0)$

while { $x(k), e(k)=e_k$ } available

$$\mathbf{x}_{fk} = \mathbf{x}_f(k) = \hat{S}^T \mathbf{X}(k)$$

$$G_{\sigma k} = \exp\left(-\frac{e_k^2}{2\sigma_k^2}\right)$$

$$\mathbf{H}(k+1) = \mathbf{H}(k) + \mu \exp[\lambda(1 - G_{\sigma k})] G_{\sigma k} e_k \frac{\mathbf{x}_{fk}}{\mathbf{x}_{fk}^T \mathbf{x}_{fk} + \epsilon}$$

$$\sigma_{k+1} = \eta\sigma_k + (1 - \eta)|e_k|$$

end while

Output: $\mathbf{H}^* = \mathbf{H}(k+1)$

2.5. Modelo Estadístico del Ruido Impulsivo

El ruido impulsivo se caracteriza por la aparición de muestras de gran valor con baja probabilidad de ocurrencia. En la literatura reciente sobre *AINC*, es una práctica habitual modelar este tipo de ruido no gaussiano usando una distribución alfa-estable simétrica (S α S). Un proceso aleatorio es S α S si su función característica se puede expresar como $\varphi(x) = e^{-\gamma|x|^\alpha}$, donde $\gamma (>0)$ es el parámetro de dispersión y $\alpha (1 < \alpha \leq 2)$ es el exponente característico. En particular, se considera que la fuente de ruido se modela mediante una distribución S α S estándar ($\gamma=1$), donde el grado de impulsividad será tanto mayor cuanto menor sea el exponente característico α (Figura 3).

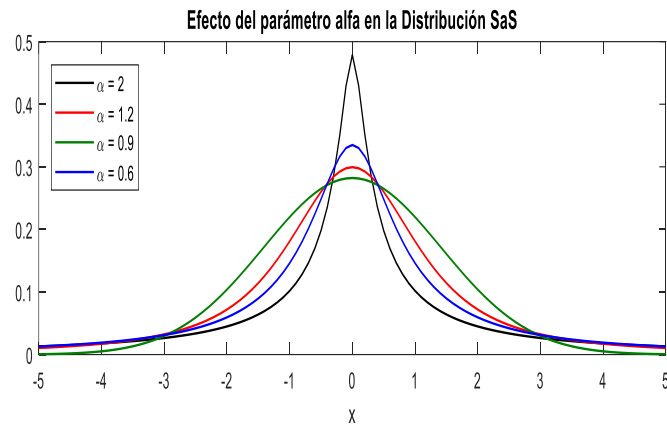


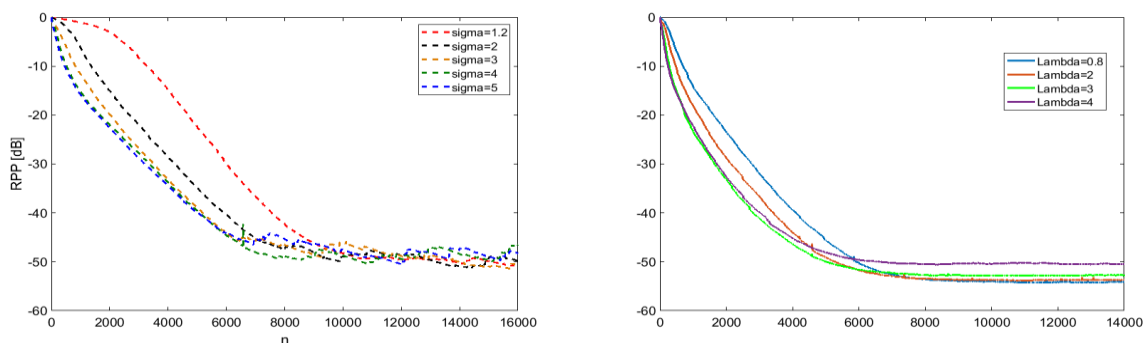
Figura 3. Función distribución de probabilidad SaS en función de α .

El caso particular de $\alpha=2$ corresponde a la distribución Gaussiana que es la única que admite momento de segundo orden finito. En el resto de los casos de ($\alpha < 2$) solo existen momentos de orden fraccional $p < \alpha$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis mediante simulación del efecto de parámetros de ajuste

Los resultados de diferentes valores del ancho del kernel y del parámetro sensible al riesgo en



a) Variación del valor fijo de ancho del kernel

b) Variación del valor del parámetro sensible al riesgo

Figura 4. Convergencia para diferentes valores de los parámetros de ajuste.

el algoritmo *KRSL* clásico para un caso típico de simulación (*FT* de *FM*) se muestran en la Figura 4. Puede observarse la influencia sobre la velocidad de convergencia y el valor estacionario en cada caso. Esto fue empleado para adoptar valores apropiados en las siguientes experiencias.

3.2. Experimentos de simulación

Los resultados de aplicar el algoritmo *KRSL* y la modificación propuesta (*KRSLmodif*) fueron analizados, en una primera instancia, mediante simulación computacional utilizando la plataforma *Matlab*. Se consideraron distintas experiencias consistentes en variar el grado de impulsividad del ruido primario mediante el parámetro α , incluyendo casos que contemplan su variación en el tiempo.

La velocidad de convergencia se evalúa mediante el índice de desempeño propuesto en la bibliografía (Akhtar y Mitsuhashi, 2009; Bergamasco *et al.*, 2012; Lu y Zhao; 2017), que calcula la reducción de ruido promedio, RRP , mediante estimadores de promedio móvil definidos por las ecuaciones (9) y (10):

$$RRP(n) = 20 \log_{10} \left(\frac{A_e(n)}{A_d(n)} \right) \quad (9)$$

donde

$$\begin{aligned} A_e(n) &= \lambda A_e(n-1) + (1-\lambda) |e(n)| \\ A_d(n) &= \lambda A_d(n-1) + (1-\lambda) |d(n)| \end{aligned} \quad (10)$$

El valor adoptado del factor de olvido es $\lambda = 0.99$, y se realiza un promediado sobre una serie de 20 conjuntos independientes de datos de entrenamiento aleatoriamente generados.

La estimación del camino secundario se realiza fuera de línea, previa a la aplicación del control y la longitud del filtro FIR de control se fija en $L=16$. En todo caso se hace la comparación de resultados con los del algoritmo MCC con ancho de kernel variable.

3.2.1. Primer experimento. Ruido estacionario

En esta experiencia se considera un ruido altamente impulsivo, con $\alpha = 1.2$ (Figura 5) y funciones transferencia (FT) de los caminos acústicos primario y secundario de fase mínima (FM) (Figura 6 a) y de fase no mínima (FNM) (Figura 6 b).

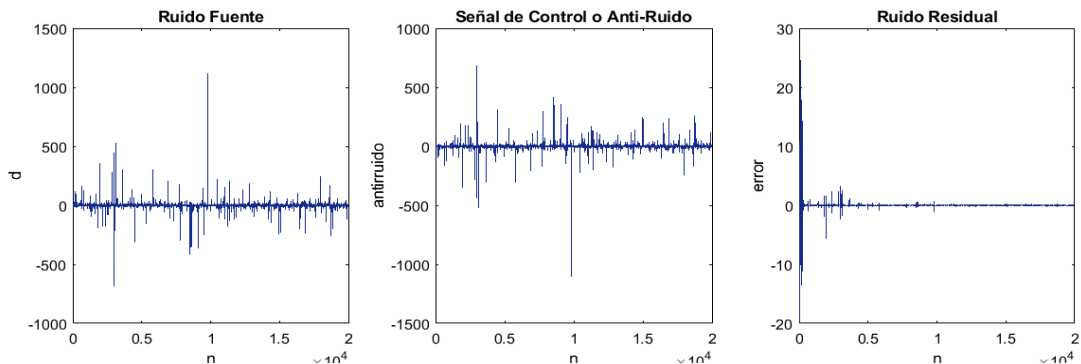


Figura 5. Ruido impulsivo a cancelar, señal de cancelación y ruido residual para $FT FM$.

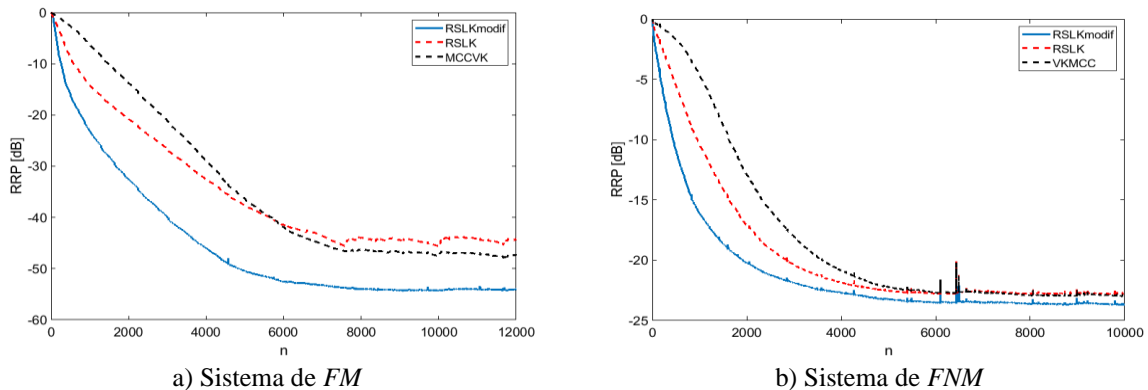


Figura 6. Comparación de RRP para algoritmos $KRSLmodif$, MCC y $KRSL$ ($\alpha=1.2$):

La reducción de ruido en el caso de *FT* de *FM* es aproximadamente de 55dB mientras que en el caso de *FNM*, si bien se reduce a 24dB, es un valor altamente satisfactorio teniendo en cuenta la limitación estructural implícita y otros valores publicados.

3.2.2. Segundo experimento. Ruido no estacionario

En esta experiencia se incluye ruido impulsivo con características probabilísticas variables en el tiempo. Se considera un cambio abrupto (variación escalonada, VE) del grado de impulsividad en dos instantes de tiempo, según se indica en la expresión *a*) de (11), para modelar una modificación de la probabilidad de ocurrencia de *outliers* (VE: Figuras 7, con *FT* a) *FM* y b) *FNM*). También se analiza una variación suave de tipo sinusoidal (VS) según la expresión *b*) de (11) (VS: Figura 8, con *FT* a) *FM* y b) *FNM*).

$$a) \begin{cases} \alpha = 1.8 & , \quad 0 \leq k \leq 4000 \\ \alpha = 1.3 & , \quad 4000 \leq k \leq 9000 \\ \alpha = 1.5 & , \quad 9000 \leq k \leq 20000 \end{cases} \quad b) \alpha = 1.5 + 0.3 \operatorname{sen} \left(2 \frac{\pi}{4000} k \right) \quad (11)$$

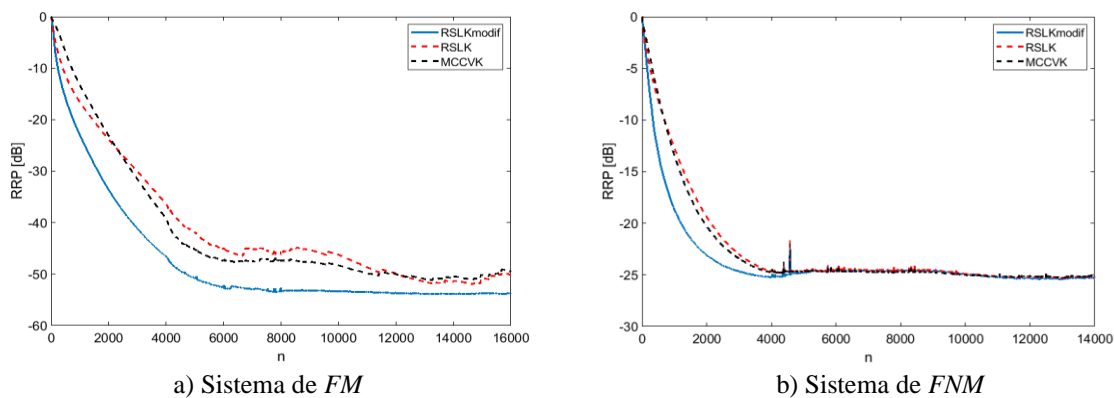


Figura 7. Comparación de *RRP* para ruido no estacionario (VE) con algoritmos *KRSLmodif*, *KRSL* y *MCC*

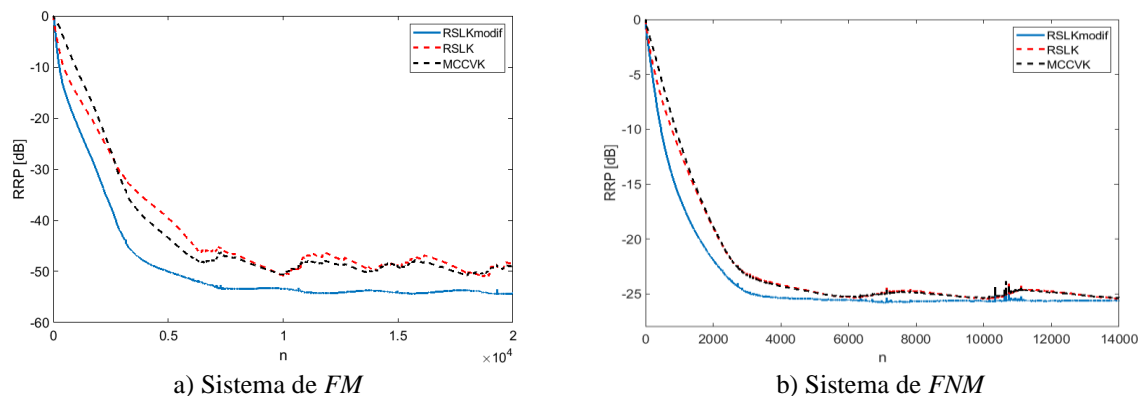


Figura 8. Comparación de *RRP* para ruido no estacionario (VS) con algoritmos *KRSLmodif*, *KRSL* y *MCC*

3.2.3. Tercer experimento. Ruido estacionario en sistema no estacionario

En este caso se comparan los algoritmos propuestos con el *MCC* para el caso de $\alpha=1.4$ con una modificación del entrono acústico modelada mediante una *FT* de *FM* que se modifica abruptamente en el tiempo. La superioridad de la nueva metodología es notable tanto en la

velocidad de convergencia como en el valor estacionario (Figura 9).

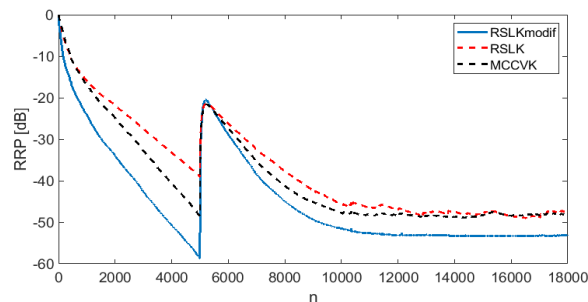


Figura 9. RRP para cambio abrupto del entorno acústico.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se propone una estrategia de control adaptativo para la atenuación de ruido impulsivo unidimensional, *KRSL* con kernel Gaussiano, que fue empleada con éxito en otras aplicaciones. Para este algoritmo se introduce como modificación la variación iterativa del ancho del kernel ya que su valor afecta inversamente la velocidad de convergencia y la precisión estacionaria. El análisis de la performance basado en simulaciones en variadas condiciones de operación permite concluir en principio que:

- Se comprueba la robustez frente a ruido altamente impulsivo aún en el caso de ser no estacionario y de modelos de caminos primario y secundario de *FNM*.
- El algoritmo propuesto representa una mejora considerable tanto en la velocidad de convergencia como en la precisión en estado estacionario, comparado con el *KRSL* clásico y otro algoritmo robusto como el *MCC*, en la mayoría de las situaciones analizadas.
- Se reduce el impacto de la selección de parámetros del algoritmo adoptado en los resultados.
- La mejora en la reducción de ruido se logra sin aumentar significativamente el costo computacional y de almacenamiento.
- La metodología puede ser extendida para su aplicación a sistemas multicanal.

En una siguiente etapa se buscará corroborar los resultados en un prototipo de laboratorio.

5. BIBLIOGRAFÍA

Akhtar, M.T., Mitsuhashi, W. (2009). Improving performance of FxLMS algorithm for active noise control of impulsive noise. *Journal of Sound and Vibration*, 327, 647-656.

Akhtar, M.T. (2017) "An adaptive algorithm, based on modified tanh non-linearity and fractional processing, for impulsive active noise control systems". *Journal of Low Frequency Noise, Vibration and Active Control*, 37 (3), 1-14.

Bergamasco, M., Della Rossa, F., Piroddi, L. (2012) "Active noise control with on-line estimation of non-Gaussian noise characteristics". *Journal of Sound and Vibration*, 33, 27-40.

Boel, R. K., James, M. R., Petersen, I. R. (2002). Robustness and risk-sensitive filtering. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 47 (3).

Chen, B., Wang, R. (2015). Risk-sensitive loss in kernel space for robust adaptive filtering. *IEEE*

International Conference on Digital Signal Processing (págs. 921-925) Singapore: IEEE.

Chen, B., Xing, L., Xu, B., Zhao, H., Zheng, N., Príncipe, J. C. (2017). Kernel Risk-Sensitive Loss: Definition, Properties and Application to Robust Adaptive Filtering. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 6 (11), 2888-2901.

Chen, S., Gu, F., Liang, C., Meng, H., Wu, K., Zhou, Z. (2022). Review on Active Noise Control Technology for α -Stable Distribution Impulsive Noise. *Circuits, Systems and Signal Processing*, 41, 956–993. Web: <https://doi.org/10.1007/s00034-021-01814-6>

Elliott, S.J. (2001). *Signal Processing for Active Control*. San Diego, USA: Academic Press.

Huang, F., Zhang, J., Zhang, S. (2017) “Adaptive Filtering Under a Variable Kernel Width Maximum Correntropy Criterion”. *IEEE Tran. Circuits and Systems—II: Express Briefs*, 64 (10), 1247-1251.

Liang, T., Li, Y., Zakharov, Y.V., Xue, W., Qi, J. (2021). Constrained least Incosh adaptive filtering algorithm. *Signal Processing*. 183, 108044.

Lu, L., Zhao, H. (2017). Active impulsive noise control using maximum correntropy with adaptive kernel size. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 87, Part A, 180-191.

Ma, W., Kou, X., Hu, X., Qi, A., Cheng, B. (2022). Recursive minimum kernel risk sensitive loss algorithm with adaptive gain factor for robust power system's estimation. *Electric Power Systems Research*, 206, 107788.

Niu, Z.X., Jiao, C.N., Ren, L.R., Zhu, R., Wang, J., Liu, J.-X. (2021). Kernel risk-sensitive mean p -power loss based hyper-graph regularized robust extreme learning machine and its semi-supervised extension for sample classification. *Applied Intelligence*. Springer

Príncipe, J.C. (2010). Capítulos 9 y 11. En: *Information Theoretic Learning: Renyi's Entropy and Kernel Perspectives*. New York: Springer.

Qian, G., Dong, F., Wang, S. (2020). Robust constrained minimum mixture kernel risk-sensitive loss algorithm for adaptive filtering. *Digital Signal Processing*, 107, 102859.

Rastegarnia, A., Malekian, P., Khalili, A., Bazzi, W.M., Sanei, S. (2019). Tracking Analysis of Minimum Kernel Risk-Sensitive Loss Algorithm under General Non-Gaussian Noise. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, 66 (7), 1262-1266.

Wang, W., Zhao, H., Lu, L., Yu, Y. (2018). Robust Nonlinear Adaptive Filter Based on Kernel Risk-Sensitive Loss for Bilinear Forms. *Circuits, Systems, and Signal Processing*. Web: <https://doi.org/10.1007/s00034-018-0928-z>

Wang, W., Zhao, J., Qu, H., Chen, B. (2017). A correntropy inspired variable step-size sign algorithm against impulsive noises. *Signal Processing*, 141, 168-175.

Yu, N., Li, Z., Wu, Y., Chen, B. (2020). Convex combination-based active impulse noise control system”. *Journal of Low Frequency Noise, Vibration and Active Control*, 39 (1). Web: <https://doi.org/10.1177/1461348419838394>

Zhang, T., Wang, S., Zhang, H., Xiong, K., Wan, L. (2019). Kernel Risk-Sensitive Mean p -Power Error Algorithms for Robust Learning. *Entropy*, 21 (588).

Zhao, S., Chen, B., Príncipe, J.C. (2011). Kernel Adaptive Filtering with Maximum Correntropy Criterion. *Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks*, (pág. 2012-2017). California, USA: IEEE.

ACTUALIZACIÓN DE LA EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EFECTIVIDAD PARA MITIGAR LA CONTAMINACIÓN SONORA DEL PARQUE O’HIGGINS DE LA CIUDAD DE MENDOZA-ARGENTINA

Boschi, César E.¹; Martinez, Claudia F.² y Robles, María C.³

1: Laboratorio de Acústica – CEREDETEC - UTN Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Mendoza, Argentina
cboschi@utn.frm.edu.ar

2: INAHE - Instituto de Ambiente, Hábitat y Energía- CCT CONICET MENDOZA
Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina
cmartinez@mendoza-conicet.gob.ar

3: Maestría en Desarrollo Sustentable del Hábitat Humano - UTN Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Mendoza, Argentina
maritarobles@yahoo.com.ar

Resumen. *La contaminación sonora constituye uno de los factores que deterioran la calidad ambiental de las ciudades, su habitabilidad y la productividad de sus habitantes. Una estrategia viable para mitigar este tipo de contaminación son las barreras acústicas, entre ellas las naturales como son los parques urbanos. Éstos se consideran pantallas vegetales antirruido que aportan adicionalmente otros beneficios ambientales. En un primer estudio (enero 2014) se cuantificaron los niveles de presión sonora dentro y en las inmediaciones del Parque O’Higgins de la ciudad de Mendoza-Argentina. Se analizaron las características físicas y de diseño del mismo, para determinar su eficiencia como barrera de mitigación del ruido y lograr una mejora de la calidad ambiental del entorno. Se midieron niveles de presión sonora en cuatro períodos del día y tres sectores del parque mediante registros estacionales durante verano e invierno. A partir de dichos datos se calcularon distintos indicadores acústicos. La vegetación se caracterizó mediante relevamientos y mediciones dasométricas. En 2017 la Municipalidad de la Ciudad llevó adelante un proyecto de remodelación del parque, interviniendo 68.300 m² de la superficie del predio con el objetivo de lograr una mayor accesibilidad, seguridad y potenciar su uso recreativo. Desde el punto de vista de la vegetación fueron removidos bosquecillos y erradicadas numerosas especies arbóreas adultas, que luego fueron reemplazadas por otros ejemplares jóvenes. El objetivo de este trabajo es actualizar la evaluación de la efectividad del Parque en su condición actual, como barrera para mitigar la contaminación sonora. Las nuevas mediciones (enero 2020) indican que los niveles sonoros promedios decrecen en dos de los tres sectores evaluados del Parque menos en comparación con las primeras mediciones. Se encontraron diferencias entre el estudio anterior y las mediciones posteriores a la remodelación, disminuyendo su efecto mitigador.*

Palabras clave: Barreras Vegetales, Ruido, Vegetación Urbana, Contaminación Sonora, Parques Urbanos

1. INTRODUCCIÓN

Los niveles de ruido ambiental en entornos urbanos son cada vez mayores debido principalmente al aumento del tráfico vehicular. La Unión Europea (2002) ha emitido una directiva sobre ruido ambiental unificando criterios para las normativas existentes en los países miembros y requirió a los mismos localizar las zonas de contaminación acústica para reducir sus niveles mediante planificaciones a corto, mediano y largo plazo. Esto como consecuencia demuestra que un porcentaje considerable de la población está expuesta a niveles elevados de ruido, según es indicado por el Parlamento Europeo (2017). La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un límite de ruido en exteriores de 55 dB(A) en el día y 40 dB(A) en la noche. Actualmente en Argentina el ruido ambiental constituye un problema grave y creciente que afecta diariamente a las personas que residen y desarrollan sus actividades laborales en entornos urbanizados. Esta situación también se repite en la provincia de Mendoza principalmente en su ciudad capital, siendo un problema crítico con tendencia a agudizarse.

Una estrategia positiva y eficaz para reducir los niveles sonoros en vías de alto flujo vehicular es la implementación de barreras acústicas. Éstas pueden ser elementos inertes o naturales, como es el caso de las pantallas vegetales conformadas por la vegetación urbana distribuida en el arbolado en alineación de calles o los espacios verdes, plazas o parques (Baldauf, 2017; Robles et al., 2019).

La vegetación urbana actúa como moderador de la contaminación sonora y es considerada una estrategia de control denominada “barrera antirruido natural” que aporta adicionalmente todos sus beneficios ambientales como servicios ecosistémicos (Nowak et al., 2014; Tong et al., 2016). Entre ellos, las estructuras verdes –recomendables de 12 m² de área verde/habitante distribuidos en relación con la densidad de población (FAO, 2019)- permiten atenuar los ruidos producidos por la dinámica de la ciudad mediante el efecto de bloqueo. Además, aportan sonidos naturales generados por el movimiento del viento en la vegetación y mayor presencia de avifauna, que permiten enmascarar el ruido urbano logrando hacer más tolerable la contaminación acústica.

En numerosas ciudades es abundante la información sobre la temática (Hagler et al., 2012; Dzhambov y Dimitrova, 2015). Para el caso de la ciudad de Mendoza es incipiente la información sistematizada en cuanto al diagnóstico de ruidos y la eficacia de los elementos de control. Los antecedentes indican que el rango de ruido detectado en varios sectores es excesivo y supera en 30 dB(A) los valores recomendados por la OMS (Muñoz Vargas y Gutiérrez, 2007; Boschi et al., 2021).

Para profundizar este diagnóstico se eligió como caso de estudio el Parque O'Higgins de la ciudad de Mendoza. En un primer estudio (enero 2014) se cuantificaron los niveles de presión sonora dentro del mismo y en sus inmediaciones. En 2017 la Municipalidad de la Ciudad realizó la remodelación del parque con el objetivo de lograr una mayor accesibilidad, seguridad y potenciar su uso recreativo. Las obras implicaron la remoción de bosquecillos y la erradicación de numerosas especies arbóreas adultas, que luego fueron reemplazadas por otros nuevos ejemplares. El objetivo de este trabajo es actualizar la evaluación de la efectividad del parque como barrera para mitigar la contaminación sonora, de modo de comparar las mediciones efectuadas inicialmente en 2014, respecto de su condición actual.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Descripción de la zona de estudio

La ciudad de Mendoza (32° 52' 57" LS y 68° 49' 19" LW) inserta en la diagonal árida de Argentina, presenta un modelo urbano del tipo abierto cuya habitabilidad térmica, energética y ambiental dependen estrictamente de la presencia de la vegetación urbana estratégicamente distribuida en calles, parques, plazas y demás espacios verdes (Cantón y Martínez 2009). El Parque O'Higgins con una superficie de nueve hectáreas forma parte del conjunto de espacios verdes del Área Metropolitana de Mendoza (AMM). Es un sector histórico de la ciudad y consolidado en cuanto a diseño y edad de las especies. En la actualidad se encuentra inserto en la trama urbana y con un eficiente comportamiento térmico. Desde el punto de vista morfológico presenta un desarrollo lineal (800 m de largo y 200 m de ancho) con un eje central definido por una estructura abovedada conformada por árboles añosos de *Fraxinus americana* y *Fraxinus excelsior* (fresnos). La cobertura vegetal en el año 2014 estaba integrada además, por masas boscosas de diversas especies, con baja proporción de prados abiertos en relación a los bosques y grupos laterales de arbustos distribuidos hacia los bordes. No obstante, la cobertura vegetal fue diezmada durante la remodelación, dado la sustracción de masas boscosas y el recambio forestal por especies jóvenes (Ruiz y Correa, 2015; Fernández Assumma et. al, 2021). El parque limita con la Avenida Gobernador Videla, el principal acceso desde el norte hacia el centro de la ciudad. La avenida tiene constante e intenso tránsito que constituye una fuente de ruido permanente para las construcciones al oeste del parque (Fig.1).

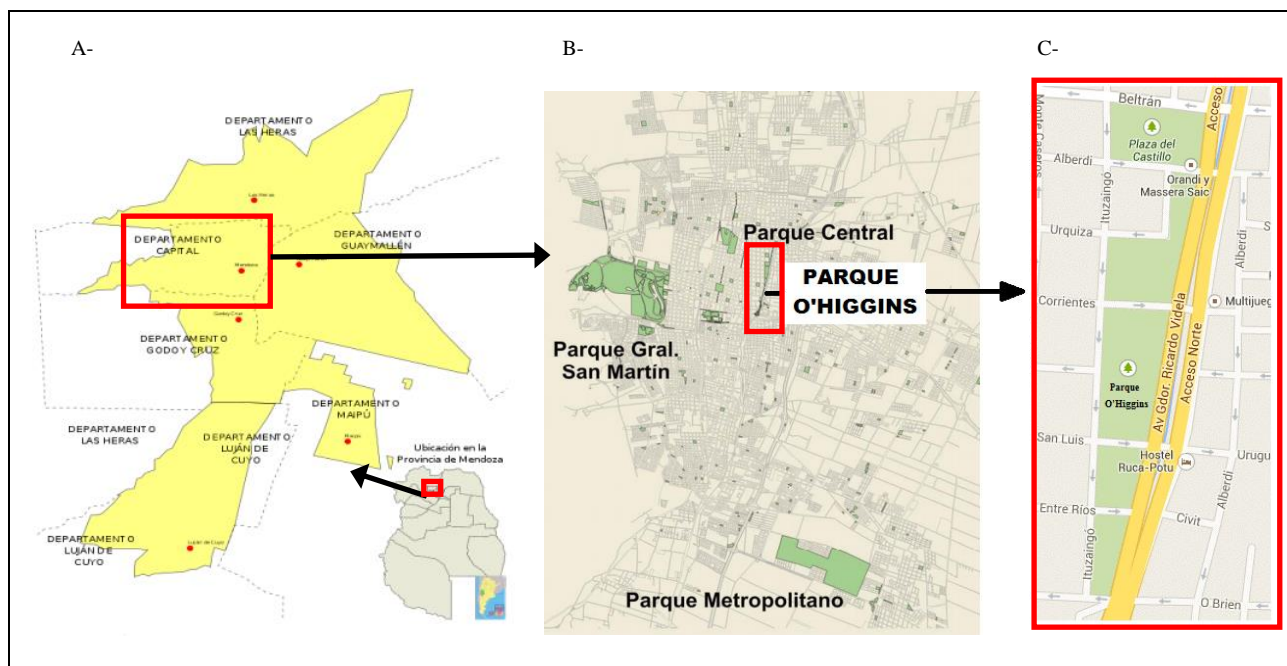


Figura 1. A- Área de estudio dentro del AMM. B- Ubicación del Parque O'Higgins. C- Detalle de la extensión del parque. Fuente: Wikipedia y Google Maps. Adaptado por los autores.

2.2. Diseño experimental y caracterización de la vegetación

El diseño experimental plantea la realización de mediciones del ruido in situ. Se midieron

niveles de presión sonora en cuatro períodos del día y tres sectores del parque mediante registros estacionales durante verano e invierno (campañas 2014 y 2020). Para cada sector (1, 2, 3) se tomaron tres puntos de medición georreferenciados: a) en la cercanía de la fuente de ruido, b) centro del sector, y c) en la cercanía del receptor (Fig. 2).

A partir de los datos registrados se calcularon distintos indicadores acústicos. Se analizaron también las características físicas y de diseño del parque, y la vegetación se caracterizó mediante relevamientos y mediciones dasométricas.

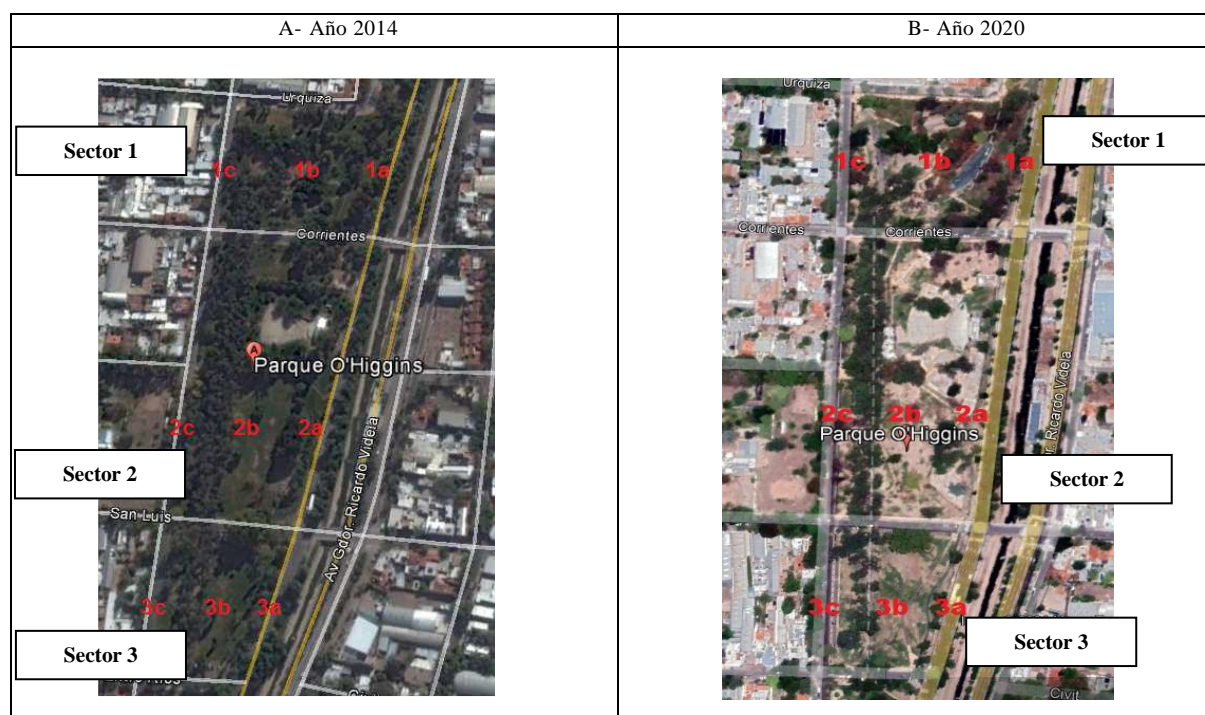


Figura 2. Vista del área de estudio del Parque O'Higgins: A-2014; B-2020. Fuente: Google Earth y archivo del autor 2014 y 2020

Para los tres sectores seleccionados se realizó la caracterización vegetal mediante relevamientos cuali-cuantitativo. Se identificaron las especies, se determinaron las características morfológicas y los atributos que reúnen en función de contribuir eficazmente en la mitigación del ruido. Para la caracterización vegetal se aplicaron métodos dasométricos de medición a campo y de cálculo en gabinete.

2.3. Procedimiento de medición sonora

El protocolo de mediciones acústicas seguido incluyó: medición de condiciones atmosféricas previas al registro de niveles de presión sonora, medición de los mismos y registro simultáneo en los puntos seleccionados para cada sector. La sistematización de los registros obtenidos se realizó mediante indicadores de niveles sonoros: nivel sonoro continuo equivalente L_{eq} ; niveles percentiles L_{10} , L_{50} , L_{90} y moda; nivel mínimo L_{min} y nivel máximo L_{max} con ponderación A.

El equipamiento utilizado constó de: sistema de posicionamiento global (GPS) marca Garmin modelo Legend Etrex, medidor de nivel sonoro portátil marca Extech Instruments modelo 407762 CLASE II, calibrador acústico marca Extech Instruments modelo 407769 según norma IEC942 tipo 2, termómetro digital marca Brymen modelo BM815,

anemómetro marca Lutron modelo LM-8000, pantalla antiviento (para proteger el micrófono de velocidades en el rango de 3 a 5 m/s y evitar un aumento ficticio de los niveles medidos), y trípode Benro modelo T800EX (Fig. 3).



Figura 3. Equipos de medición sonora.

Las mediciones acústicas y el conteo vehicular se efectuaron en días laborales para considerar el tránsito frecuente, durante enero de 2014 y se repitieron en enero de 2020, para registrar la incidencia de las modificaciones llevadas a cabo por el municipio. Al comienzo de cada medición se registra hora de inicio y distancia desde el punto a la fuente de emisión. Se tomaron lecturas a intervalos de tiempo de 10 segundos durante lapsos de 15 minutos, lo cual totaliza 90 registros por punto cada vez. A lo largo de un día de medición y para todos los puntos se totalizaron 3240 registros. Las franjas horarias establecidas fueron:

- Franja Matutina: de 08:00 a 09:00 hs. (mañana) y de 12:30 a 13:30 hs. (mediodía)
- Franja Vespertina: de 17:30 a 18:30 hs. (tarde) y de 20:30 a 21:30 hs. (noche)

El flujo vehicular se contabilizó también en las cuatro franjas horarias, en los tres puntos colindantes a la Avenida Gobernador Videla, en forma simultánea a las mediciones de niveles de presión sonora, a fin de correlacionar la incidencia del flujo del tránsito con los niveles sonoros registrados

2.4. Sistematización y cálculo de indicadores de niveles sonoros

A partir de los valores registrados in situ se calculó el indicador Nivel Sonoro Continuo Equivalente para cada punto, según las fórmulas especificadas en la Norma IRAM 4062 (IRAM, 2016). Mediante procesamiento estadístico se obtuvo los restantes indicadores de presión sonora. Los niveles medidos in situ en cada punto fueron también estimados calculando la atenuación del ruido de tráfico irradiado por una línea de vehículos de motor que circula sobre una autopista (Harris, 1998). Para este cálculo, se tuvo que incluir el término adicional “Atenuación total debido a todos los aportes” (ISO 9613-2, 1996).

3. RESULTADOS

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los tres sectores seleccionados del parque, considerando el relevamiento vegetal y los niveles sonoros medidos.

3.1. Caracterización y diagnóstico de la vegetación

Inicialmente (2014) en los tres sectores evaluados se relevó un total de 287 individuos pertenecientes a 44 especies. Para los distintos sectores, la representatividad porcentual de

especies caducas variaba entre 64 % a 84 %, mientras que, para perennes, la variación estaba en el orden del 16 % al 36 %. Del total de especies relevadas, del 93 al 99 % son exóticas, con un bajo porcentaje de nativas. Es decir, se observó mayor cantidad de especies exóticas y del tipo caducas en todos los sectores.

El 74 % de los árboles identificados se agrupan en cinco especies de segunda magnitud forestal, 20 % corresponden a ocho especies de primera magnitud y 6 % corresponde a la tercera magnitud.

Para los tres sectores *Fraxinus excelsior* “fresno europeo” es la especie más abundante para la categoría árboles dado que constituye la alineación de árboles que enmarca el sendero central del parque en toda su longitud.

Comparativamente el porcentaje de arbustos es considerablemente menor, siendo el sector 2 el que poseía mayor presencia. Los valores observados indican un alto porcentaje de especies caducifolias. Sólo el sector 1 manifiesta el mayor valor de perennes (36 %). El cálculo del volumen vegetativo realizado teniendo en cuenta las masas de vegetación seleccionadas para cada sector y tomando una altura de copa promedio de seis metros, muestra que el sector 2 es el que presentaba mayor volumen de vegetación.

Para cada sector las mediciones dasométricas representativas indican que la mayoría de los árboles son ejemplares de segunda magnitud forestal de *Fraxinus excelsior*, con una relación tronco-copa (T/C) = 1/4 y un volumen vegetativo de 730 m³ a 1030 m³.

Los arbustos de los distintos sectores se encuentran distribuidos en forma aislada y son de tercera magnitud, con una relación T/C = 1/2 y un volumen vegetativo de 38 m³ a 95 m³.

El relevamiento realizado en 2020 muestra la remoción y reducción del estrato arbóreo y una reducción de la cobertura vegetal, en particular en el sector 2 como se observa en la (Fig. 4). Entre las masas vegetales de importancia que fueron removidas se puede nombrar el cerco verde que rodeaba el teatro Gabriela Mistral, el espacio boscoso donde ahora se implanta un skate-park y juegos infantiles. Si bien son abundantes los ejemplares arbóreos (moreras, fresnos, eucaliptos, álamos, etc.) que alcanzan su máxima expresión vegetativa, en relación con el césped, y que define áreas predominantemente sombreadas, la erradicación de especies y las áreas de recambio forestal de árboles adultos por jóvenes disminuyen la cobertura forestal en forma significativa (Fernández Assumma et al., 2021).

	AÑO 2014	AÑO 2020
Sector 1		



Figura 4. Disminución de la cobertura forestal del Parque desde 2014 a 2020. Fuente: Google Earth y archivo del autor 2014 y 2020

3.2. Resultados de las mediciones sonoras

Para analizar las mediciones sonoras se ha considerado la cantidad de vehículos contabilizada en los puntos más cercanos a la avenida (punto a). Los resultados obtenidos en los correspondientes sectores se presentan en la Tabla 1. Se observa que la mayor cantidad de vehículos corresponde a la categoría de autos-utilitarios.

Tabla 1: Conteo vehicular Enero 2020

Tipo de vehículo	SECTOR 1		SECTOR 2		SECTOR 3	
	%	cantidad	%	cantidad	%	cantidad
Autos y utilitarios	88,12	1.239	90,41	1330	87,68	1338
Camiones y ómnibus	3,34	47	3,06	45	3,74	57
Motos	8,53	120	6,53	96	8,58	131

Los resultados del indicador de niveles sonoro equivalente (L_{eq}) en 2014 y 2020 para cada punto, sector y franjas horarias, se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Indicadores de niveles sonoros de 2014 y 2020 en los puntos de cada sector.

SECTOR 1							
Franja Horaria	Indicador	Puntos de Medición					
		1 a		1 b		1 c	
		2014	2020	2014	2020	2014	2020
		[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]
Mañana	L_{eq}	72,0	72,2	58,9	57,9	55,6	56,5
Mediodía	L_{eq}	71,6	71,6	57,0	56,7	53,5	56,4
Tarde	L_{eq}	72,3	70,7	59,1	56,8	55,3	56,3
Noche	L_{eq}	72,1	70,4	58,1	59,6	53,2	55,0
SECTOR 2							
Franja Horaria	Indicador	Puntos de Medición					
		2a		2b		2c	
		2014	2020	2014	2020	2014	2020
		[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]
Mañana	L_{eq}	72,9	70,9	60,3	59,5	58,8	57,1
Mediodía	L_{eq}	73,7	70,1	57,8	56,5	55,4	57,0
Tarde	L_{eq}	72,6	68,9	57,7	59,4	54,9	57,2
Noche	L_{eq}	71,9	69,6	56,9	58,5	54,1	56,6
SECTOR 3							
Franja Horaria	Indicador	Puntos de Medición					
		3a		3b		3c	
		2014	2020	2014	2020	2014	2020
		[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]	[dB (A)]
Mañana	L_{eq}	74,0	72,9	62,0	59,2	56,7	57,5
Mediodía	L_{eq}	74,0	72,1	61,2	58,5	57,7	57,8
Tarde	L_{eq}	72,9	72,2	62,0	58,6	56,8	57,3
Noche	L_{eq}	73,1	72,6	62,3	56,7	57,0	57,0

Examinando la similitud de valores de niveles sonoros equivalentes en las diferentes franjas horarias, la figura 5 muestra los valores promedio de los mismos para cada punto de medición del sector correspondiente, para las dos campañas de medición. El análisis indica valores mayores para el año 2020 en el punto c de los sectores 1 y 2 con respecto al año 2014, la excepción se presenta en el sector 3, en correspondencia con la menor intervención en la vegetación de ese sitio.

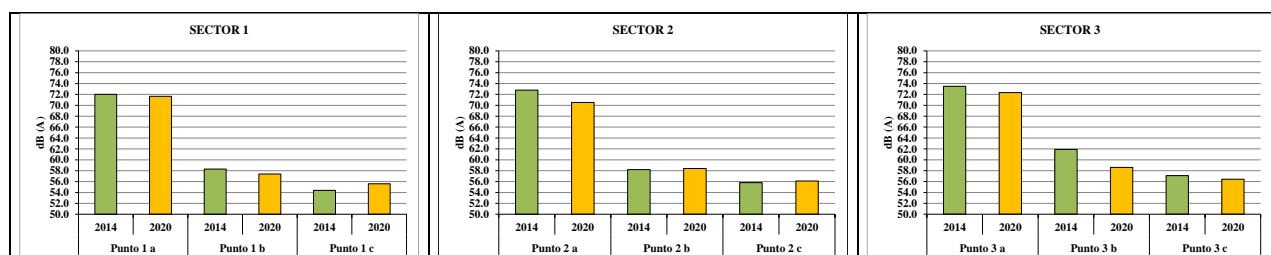


Figura 5. Comparación de los Niveles de Presión Sonora Promedio 2014 y 2020 en cada punto de medición.

Fuente: Archivo personal del autor.

Como se ha mencionado previamente, los niveles sonoros en cada punto fueron estimados calculando la atenuación del ruido de tráfico cuando se propaga en un espacio abierto. Estos niveles sonoros (L_{eq} calculado) se presentan en la Tabla 3 junto a los niveles sonoros medidos in situ (L_{eq} medido).

Tabla 3. Comparación de niveles de presión sonora medidos in situ y calculados en gabinete.

Nivel de presión sonora promedio [dB(A)]									
Sector	1			2			3		
Puntos de medición	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
VERANO 2014									
R: distancia (m)	7,5	75	164	7,5	64	136	7,5	51	111
L_{eq} medido [dB(A)]	72	58,3	54,4	72,8	58,2	55,8	73,5	61,9	57,1
L_{eq} calculado [dB(A)]	72	57,2	52,9	72,8	58,8	54,8	73,5	60,8	56,6
$A_{tot Med}$ [dB(A)]		13,7	17,6		14,6	17		11,6	16,4
$A_{tot Calc}$ [dB(A)]		14,8	19,1		14	18		12,7	16,9
Dif. Atenuación [dB(A)]			1,5			1			0,5
VERANO 2020									
R: distancia (m)	7,5	75,0	164,0	7,5	64,0	136,0	7,5	51,0	111,0
L_{eq} medido [dB(A)]	71,6	57,4	55,6	70,5	58,4	56,1	72,3	58,6	56,4
L_{eq} calculado [dB(A)]	71,6	57,2	53,3	70,5	56,9	53,1	72,3	59,9	55,9
$A_{tot Med}$ [dB(A)]		14,3	16,0		12,1	14,4		13,7	15,9
$A_{tot Calc}$ [dB(A)]		14,5	18,3		13,7	17,4		12,5	16,4
Dif. Atenuación [dB(A)]			2,3			3			0,5

Al igual que en el año 2014, en el año 2020 se observa que en todos los sectores existe correlación entre los valores medidos y los calculados. En los sectores 1 y 2 los valores medidos en el punto c resultan ser mayores que los valores medidos en el año 2014. En el sector 3 no ocurre lo mismo, ya que presenta un valor medido menor. Se infiere que este resultado responde a la menor intervención por obras de remodelación.

4. DISCUSIÓN

En zonas urbanas de elevado tránsito vehicular como el caso estudiado, las barreras acústicas del tipo natural o vegetal (espacios verdes) constituyen una estrategia viable para mitigar los elevados niveles sonoros. Su presencia permite además conseguir adicionalmente todos los beneficios ambientales que aportan.

La implementación de dichas barreras en otros países es frecuente para el control del ruido en la etapa de propagación (Hui Di et al, 2018). En la ciudad de Mendoza, como en el resto de la provincia en general, se observa un constante aumento del parque automotor en la última década. La cercanía de zonas residenciales respecto de arterias con elevado flujo

vehicular -condición de la Avenida Gobernador Videla- hace necesario considerar la función del Parque O'Higgins como protección acústica.

El nivel de ruido registrado en la zona excede los límites referidos por Hurlley (2009) y recomendados por la OMS para el micro y macrocentro de la ciudad, registrando en las distintas franjas horarias valores promedio de 70 a 75 dB(A).

La realización in situ de la evaluación de la eficiencia del Parque O'Higgins como barrera acústica y los diagnósticos previos de la ciudad de Mendoza, permiten tener un mapa de ruidos que manifiesta el alto nivel de contaminación acústica debido principalmente al flujo vehicular (Muñoz Vargas y Gutiérrez, 2007); Robles et al., 2019).

En este sentido, el diagnóstico de la contaminación acústica, la evaluación del comportamiento de los espacios verdes como pantallas antirruído y las estrategias de mitigación de la contaminación sonora, contribuyen positivamente a la sustentabilidad ambiental del hábitat construido y en particular de una ciudad como Mendoza, en activo proceso de crecimiento y densificación. En el contexto analizado durante 2014, la incidencia de la vegetación del parque O'Higgins para mitigar o enmascarar la contaminación sonora resultó acotada según los valores de nivel de presión sonora obtenidos.

Según la hipótesis de trabajo, la presencia del parque O'Higgins dentro de la trama consolidada de la ciudad y colindante a una arteria de alto flujo vehicular, puede comportarse como una barrera eficaz que mitiga la contaminación sonora del entorno de ese espacio verde. El mayor efecto de amortiguación de ruidos se evidencia significativamente en el sector denominado como "2" dado que presenta un mayor volumen de vegetación.

No obstante, las tareas de remodelación y modernización del parque -durante el período de obras en 2017-, implicaron la tala y erradicación de árboles junto con el reemplazo de la vegetación para añadir pistas de uso recreativo -skate park y parkour-. Estas incorporaciones demandaron el sellamiento del suelo, resultantes en actividades de impacto negativo en la estructura boscosa del parque. También se realizó la remoción de ciertos bosquecillos y la corta de árboles adultos para ser reemplazados por ejemplares jóvenes, que disminuyeron la biomasa del predio y, en consecuencia, alteraron la eficacia del parque como barrera antirruído. La disminución de cobertura vegetal ha generado un impacto altamente sinérgico debido a su relación con factores físicos como suelo, aire y agua, y en este caso particular, también con el ruido (Fernández Assumma et al., 2021).

A pesar de las recomendaciones realizadas, previas a la ejecución del proyecto de remodelación del parque, y en función de aumentar su potencial como barrera natural antirruído, se duda de una apropiada selección de especies. Si bien para la reforestación ha primado el uso de especies nativas de bajo requerimiento hídrico adaptables a la zona árida donde vegetarán, las mismas no responden a la condición de especies perennifolias. Esta tipología permitiría aumentar la biomasa y contar con presencia permanente de follaje, de modo tal de conseguir una mayor eficacia del parque como barrera de control sonoro a lo largo de todo el año y favorecer los beneficios ambientales, en concordancia con lo sugerido por Nowak, (2014) y Baldauf, (2017).

5. CONCLUSIONES

- El proyecto de remodelación del parque iniciado en 2017 por el municipio en 68.300

m² de superficie del predio tuvo el objetivo de lograr una mayor accesibilidad al sitio, dar mayor seguridad a los residentes y usuarios del mismo, y potenciar su uso recreativo dado que los alrededores son considerados una zona urbana deprimida. Estas obras implicaron la remoción de bosquecillos y la erradicación de numerosas especies arbóreas adultas, a cambio de la plantación de ejemplares jóvenes. El desarrollo de mediciones de presión sonora ha ofrecido la posibilidad de calcular los indicadores acústicos y diagnosticar la capacidad del Parque O'Higgins de mitigar la contaminación sonora, antes y después de su remodelación. Junto con el análisis del diseño del parque, la distribución de su vegetación y el conocimiento del tipo de especies existentes, se obtuvo una caracterización acústica completa.

- La caracterización vegetal en 2014 muestra una mayor cantidad de especies caducas (64-84 %) y de origen exótico (95 %) cuando una mayor proporción de especies perennifolias con follaje presente a lo largo de todo el ciclo anual lograría una mitigación uniforme del ruido.
- El análisis de la disposición y el cálculo volumétrico de las nubes de vegetación muestra que el sector 2 es el que poseía el mayor volumen vegetativo con una distribución tal que le otorgaba mayor eficiencia en la atenuación de ruidos. Luego de la remodelación del parque en 2020, dicha biomasa se vio diezmada significativamente, aunque se reforestó con especies jóvenes pero que no cuentan aún con una biomasa suficiente para actuar como pantalla antirruído.
- Como se puede apreciar en la Tabla 4, la diferencia entre los niveles de atenuación medidos y calculados en los sectores 1 y 2 fueron inferiores en 2014 respecto de los medidos y calculados en 2020, excepto en el sector 3 en donde la diferencia de los niveles de atenuación se mantuvo igual. Esto es coherente con el hecho que en los sectores 1 y 2 es donde se removió el mayor volumen de vegetación. Aplicando la Ley de las Distancias, la correlación encontrada indica que los valores medidos son confiables en el sentido de que no hay errores de medición y/o registro, como así tampoco se han medido niveles sonoros extraños al objetivo del estudio.
- Si bien debe reconocerse que la renovación del Parque ha significado impactos positivos desde el punto de vista social, como es el mayor uso recreativo y cultural del espacio público, la remoción y reducción del estrato arbóreo y la cobertura vegetal incidieron en forma negativa en la función que cumple el parque como barrera natural antirruído. La realización de un Estudio de Impacto Ambiental -EsIA- previo al inicio de las obras, hubiera permitido disminuir los impactos negativos de su remodelación.

6. BIBLIOGRAFÍA

Baldauf, R. (2017). Roadside vegetation design characteristics that can improve local near-road air quality. *Transp. Res. D.*, 52 (11), 354-361. DOI: 10.1016/j.trd.2017.03.013

Boschi, C., Martínez, C., Robles, M. (2021). Propuesta metodológica para evaluar la mitigación de la contaminación sonora por parte de los espacios verdes urbanos. Caso del Área Metropolitana de Mendoza. XI Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería. EnIDI 2021. Los Reyunos, San Rafael, Mendoza, Argentina.

Cantón, M.A, Martínez, C.F. (2009). Sustentabilidad del bosque urbano en zonas áridas. Análisis y

- diagnóstico de la condición de las arboledas en Mendoza-Argentina. Memorias. VI Congreso Ibero-Americano de Parques y Jardines Públicos. Póvoa de Lanhoso, Portugal. 24 al 26 junio 2009. CD-ROM.
- Dzhambov, A. y Dimitrova, D. (2015). Green spaces and environmental noise perception. *Urban Forest. Urban Green*, 14 (4), 1000-1008. DOI: 10.1016/j.ufug.2015.09.006
- FAO (2019). Web: <https://www.fao.org/sustainable-forest-management/toolbox/modules-alternative/urban-periurban-forestry/basic-knowledge/es>
- Fernández Assumma, F., Martínez, C., Cantón, M. (2021). Estudio de impacto ambiental del parque O'Higgins de la ciudad de Mendoza, luego de su remodelación. *ASADES 2021. Revista Averma*, 25,72-84. ISSN 978-950-42-0150-2.
- Hagler, G., Lin, M., Khlystov, A., Baldauf, R., Isakov, V. y Faircloth, J. (2012). Field investigation of roadside vegetative and structural barrier impact on near-road ultrafine particle concentrations under a variety of wind conditions. *Sci. Total Environ*, 419, 7-15. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.002
- Harris, C. (1998). *Manual de medidas acústicas y control del ruido*. Madrid, España: MacGraw-Hill.
- Hui Di, Xingpeng, Liu, Jiquan Zhang, Zhijun Tong, Meichen Ji, Fengxu Li, Tianji Feng, Qing Ma. (2018). Estimation of the quality of an urban acoustic environment based on traffic noise evaluation models. *Applied Acoustics*, (141), 115-124.
- Hurtley, C. (2009). *Night noise guidelines for Europe*. WHO Regional Office for Europe Copenhagen, Dinamarca, 162 pp.
- IRAM (2016). *Ruidos molestos al vecindario. Método de medición y clasificación*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. Norma IRAM 4062, Bs. Aires, Argentina, 24 pp.
- ISO (2016). N 9613-2. *Acoustics-attenuation of sound during propagation outdoors. Part 2: General method of calculation*. International Organization for Standardization ISO. Ginebra, Suiza.
- Muñoz Vargas, G., Gutiérrez, L. (2007). *Medición de los Niveles de Emisión Sonora en la Ciudad de Mendoza. Informe a la Municipal de la Ciudad de Mendoza-Laboratorio de Acústica "Mario G. Camín"*. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza (UTN-FRM). Argentina, 12 pp.
- Nowak, D., Hirabayashi, S., Bodine, A. y Greenfield, E. (2014). Tree and forest effects on air quality and human health in the United States. *Environ. Pollut*, 193, 119-129. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.05.028
- Parlamento Europeo (2017). *La contaminación atmosférica y acústica*. Artículos 191 a 193 del Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea. Web: <http://www.europarl.europa.eu/factsheets/es/sheet/75/la-contaminacion-atmosferica-y-acustica>.
- Robles, M., Martínez, C., Boschi, C. (2019). Los espacios verdes como estrategia de mitigación de la contaminación sonora. *Evaluación y análisis del Parque O'Higgins de la ciudad de Mendoza-Argentina. Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35, (4). 889-904.
- Ruiz, M. y Correa, E. (2015). Adaptive model for outdoor thermal comfort assessment in an oasis city of arid climate. *Build. Environ*, 85, 40-51. DOI: 10.1016/j.buildenv.2014.11.018
- Tong, Z, Baldauf, R., Isakov, V., Deshmukh, P. y Zhang, K. (2016). Roadside vegetation barrier designs to mitigate near-road air pollution impacts. *Sci. Total Environ*. 541, 920-927. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.067

RELEVAMIENTO Y DESARROLLO DE MAPA DE RUIDO DE UN AREA CON PREDOMINANCIA RESIDENCIAL Y HOSPITALARIA DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA

Perez Villalobo, Jorge A.¹; Bodoira, Raul A.¹; Lamas, Matías F.¹; Gaetán, Sara^{1,2}; Romero, Luciano³ y Hinalaf, María ^{1,3}.

1: Centro de Investigación y Transferencia en Acústica (CINTRA), Unidad Ejecutora UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional. Maestro. M. López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina. jorgeperezvillalobo@gmail.com.

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

3: Escuela de Fonoaudiología, Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de Córdoba, Enrique Barros s/n, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

Resumen. *Una manera de mostrar gráficamente el grado de contaminación acústica de un sector urbano determinado es a través de mapas de ruido, donde generalmente el tránsito vehicular es la principal fuente de emisión. En este trabajo se estudió la contaminación acústica de un sector con características predominantemente residenciales y hospitalarias de la ciudad de Córdoba –Argentina– donde a partir de los niveles sonoros relevados en diferentes puntos fijos de medición se desarrolló luego un mapa de ruido. Este fue realizado a través de una simulación computacional del área analizada utilizando el software de cálculo y predicción acústica CadnaA. El sector de estudio posee una superficie de aproximadamente 1,5 km² y el horario analizado fue el diurno. Los resultados muestran niveles sonoros por encima de los 55 dBA en prácticamente toda el área, con valores próximos a los 75 dBA en las arterias principales y en sectores cercanos a los centros de salud.*

Palabras clave: contaminación acústica, ruido urbano, mapa de ruido, tránsito vehicular, Córdoba.

1. INTRODUCCIÓN

Entre los contaminantes que existen en grandes áreas urbanas, el ruido es considerado como uno de los principales, generando un deterioro de la calidad de vida de sus habitantes (Suárez, 2011). En la mayoría de los casos el contribuyente más importante a la problemática del ruido urbano es el tránsito vehicular (Lavandier et al., 2022, Montalvão et al., 2011).

La exposición durante prolongados períodos de tiempo a niveles elevados de ruido produce trastornos tanto psicológicos como fisiológicos (Basner et al., 2014, Berglund et al., 1999, Guski et al., 2017). Entre los efectos fisiológicos más comunes se encuentra la disminución de la capacidad auditiva, y efectos sobre el sistema cardiovascular –como el incremento en la presión sanguínea, elevación del ritmo cardíaco y la vasoconstricción–; por otra parte entre los efectos psicológicos, el ruido puede provocar incremento en el nivel de estrés, cambios de comportamiento, disminución de la capacidad cognitiva, entre otros.

En virtud de esta problemática, a través de la Directiva 2002/49/CE y su reciente modificatoria (Directiva 2021/1226/CE), la comunidad europea insta a los municipios y comunas que posean una población superior a los 100.000 habitantes, a la elaboración de mapas estratégicos de ruido y en base a estos desarrollar planes de acción para la disminución de los niveles de contaminación sonora.

Los mapas de ruido se elaboran a partir del parámetro nivel sonoro continuo equivalente ponderado A (LAeq), dado que la sensación de molestia del ruido percibida por el individuo posee una buena correlación con este descriptor.

El trazado del mapa de ruido requiere de la medición de los niveles sonoros en puntos fijos sobre el área de estudio y de la modelización acústica de la zona mediante software específico. De esta forma el empleo de aplicaciones informáticas de predicción sonora optimiza notablemente los tiempos de desarrollo. La modelización de la zona implica la selección de un modelo de fuente sonora y otro de la propagación acústica en el medio. Ante la falta de un modelo de ruido de tráfico local, se tomaron como referencia los utilizados en estudios anteriores (Contrera et al., 2015; Perez Villalobo et al., 2016).

Este trabajo tiene por objetivo describir acústicamente, a través de su mapa de ruido, un sector de la ciudad de Córdoba, caracterizado por ser una zona residencial, con un área de importante presencia de actividad hospitalaria, y algunas avenidas que muestran un incipiente aspecto comercial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar se definió específicamente el sector a analizar, quedando conformado por los barrios General Paz, Patria y Bajo General Paz de la ciudad de Córdoba. Luego se determinó estratégicamente una serie de puntos de medición que fuese lo más representativa posible del área. Para posteriormente y con ayuda del software de simulación sonora CadnaA realizar el modelado acústico-arquitectónico. Por último, se introdujo en el mismo el valor de los niveles sonoros relevados in situ, de manera de obtener un mapa de ruido basado en mediciones reales.

2.1. Área de estudio

La superficie del área analizada es de 1,5 km², encontrándose delimitada por las arterias: Av. Costanera (Intendente Mestre), Rosario de Santa Fe, Av. Patria, y Libertad (ver Figura 1). El número de habitantes en el sector es de aproximadamente 12.537 personas, de acuerdo

a los datos relevados en el Censo Nacional (2010).

Históricamente el sector de Barrio General Paz (Centro-Oeste en Figura 1) se caracterizó por tratarse de un área residencial, sin embargo, en las arterias de gran circulación vehicular como: Rosario de Santa Fe, 25 de Mayo, Esquíú, Roma, Libertad, Av. Sarmiento, y Av. 24 de Septiembre, se encuentra actualmente un crecimiento de la actividad comercial. Asimismo, este sector ha experimentado en los últimos años un cambio importante en su arquitectura, encontrándose numerosos edificios de departamentos de hasta 10 plantas que conviven con edificaciones tradicionales de una y dos plantas. Por otro lado, en los Barrios Patria y Bajo General Paz (ubicados en el sector Este y Sureste de la Figura 1), existe un predominio de viviendas familiares de una o dos plantas. En estos dos últimos Barrios la mayor circulación vehicular y actividad comercial se encuentra localizada sobre la Av. Patria que también cuenta con algunas edificaciones residenciales en altura de hasta 10 plantas.

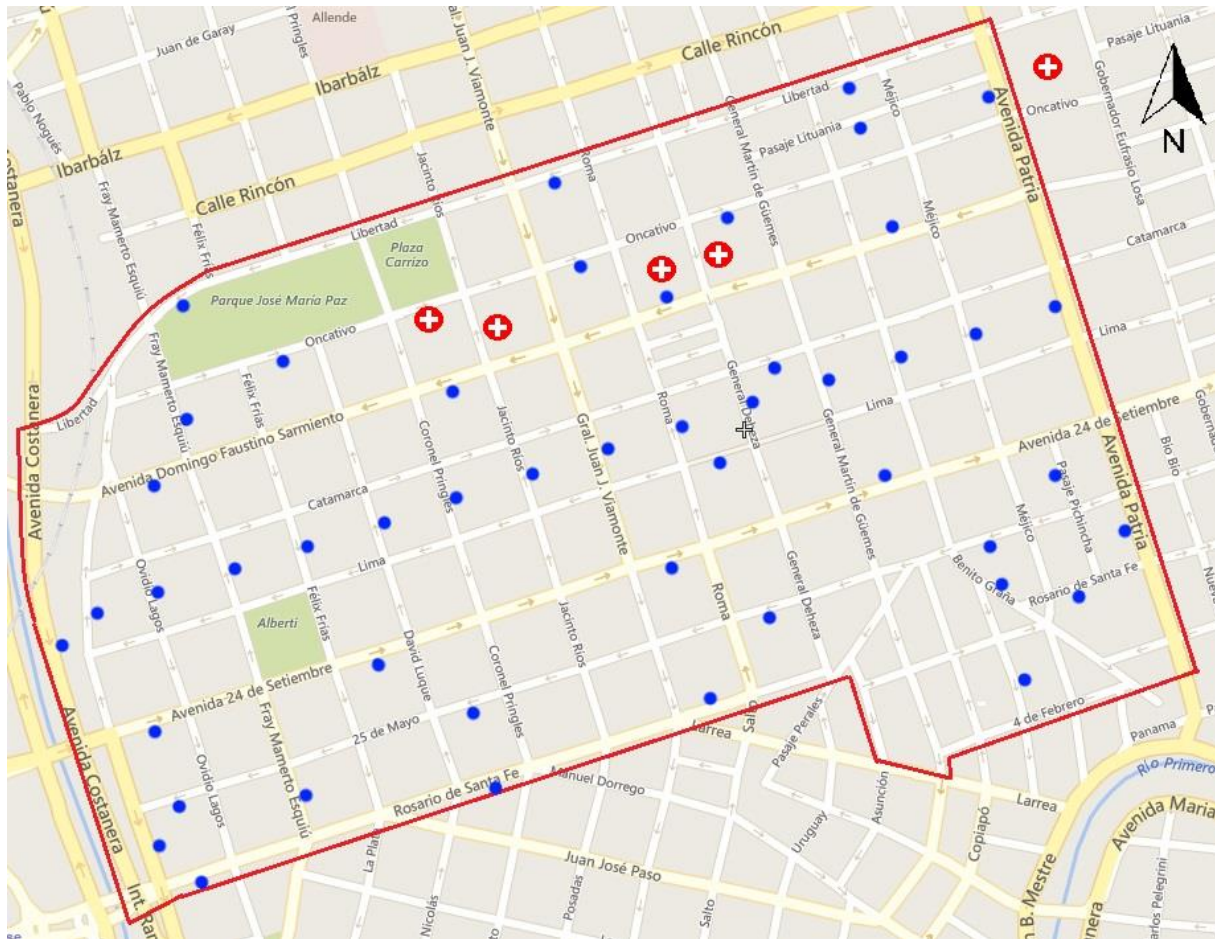


Figura 1. Sector analizado y distribución de los puntos de medición in situ.

Es importante señalar que en el sector Centro-Norte de la zona de estudio se encuentran numerosos centros salud de gran envergadura, presentándose como una fuente adicional e importante de flujo vehicular en el sector.

2.2. Relevamiento

En toda el área se efectuaron mediciones distribuidas en 48 puntos fijos, de manera que los niveles relevados sean representativos del comportamiento del ruido generado por el tráfico rodado, entendido como la principal fuente de contaminación sonora en zonas urbanas. Asimismo, se evitó medir el aporte de fuentes de ruidos temporales, como lo son: obras en construcción, eventos sociales, entre otras. Cada punto de medición se ubicó a mitad de cuadra, reduciendo la influencia de las intersecciones entre arterias. Contemplando también que no existieran paradas de colectivos próximas al punto de medición, obviando así las contribuciones a los niveles sonoros provocados por aceleraciones/frenadas bruscas. También se tuvo en cuenta, en aquellas vías de escaso tránsito vehicular, que los puntos de medición estuviesen alejados al menos 100 m de intersecciones con arterias de elevado flujo vehicular.

Para llevar a cabo las mediciones se empleó un medidor de nivel sonoro Brüel & Kjaer 2270 (clase 1) con trazabilidad a patrones internacionales. En cada punto se obtuvo un registro del nivel sonoro continuo equivalente con ponderación A (LAeq) durante un periodo de 15 minutos. Simultáneamente fue contabilizado el aforo vehicular, clasificándose a los vehículos en: automóviles y motocicletas (vehículos livianos), autobuses y camiones (vehículos pesados). El equipo de medición se situó a 20 cm del cordón de la vereda, y a una altura de 1,5 m del nivel del suelo, orientándose hacia el centro de la calzada.

Las mediciones se realizaron en días laborables (Lunes a Viernes) durante el horario diurno propuesto por la Norma IRAM 4062:2016, pero específicamente entre las 10:00 y las 18:00 hs, evitando así el horario pico entre las 8:00 y 9:00 hs.

Adicionalmente en cada punto de medición se relevaron las características edilicias, como longitud, ancho y tipo de superficie de la calzada, ancho de veredas, altura promedio de las edificaciones a ambos lados de la calzada, entre otras. En aquellas cuadras donde no se efectuaron mediciones esta información se relevó a través de las aplicaciones Google Earth Pro y Google Street View.

Con toda esta información tanto acústica como arquitectónica se procedió luego al modelado computacional.

2.3. Modelado

En el presente trabajo se utilizó el software de simulación acústica CadnaA para realizar el modelado computacional del área. Este requiere seleccionar un modelo de fuente sonora (tráfico rodado), y otro referido a la propagación acústica en el medio. Para el primero se escogió el propuesto por la norma alemana RLS-90 y para el segundo el planteado por la ISO 9613-2:1996.

En el modelo RLS-90 los niveles de potencia sonora de la fuente son estimados a partir del parámetro $L_{m,E}$, definido como el valor de inmisión sonora a 25 m del centro del carril.

$$L_{m,E} = 37,3 + 10 \log[M(1 + 0,082p)] \quad (1)$$

Donde M es la cantidad total de vehículos por hora y p es el porcentaje de pesados. El uso de la ecuación (1) supone, que la superficie de la calzada es asfalto no rugoso, la velocidad límite es 100 km/h, la pendiente es menor a 5% y la propagación del sonido es en campo libre. De no cumplirse esto se aplican una serie de correctores como se observa en la ecuación (2).

$$L_{m,E} = 37,3 + 10 \log[M(1 + 0,082p)] + D_{str} + D_v + D_{sig} + D_E \quad (2)$$

Siendo D_{str} el corrector referido a la superficie de la calzada, D_v el referido a la velocidad máxima, D_{sig} el correspondiente a la pendiente y D_E el de las reflexiones.

Esta es la metodología convencional de uso de la norma RLS-90 para estimar $L_{m,E}$, sin embargo, en este trabajo se aplicó otra metodología igualmente admitida por la norma, la cual es descripta por la ecuación (3).

$$L_{m,E} = L_m - D_{s,1} - D_{refl} \quad (3)$$

Se utilizó entonces como parámetro de entrada al modelo de fuente el nivel L_m representativo del nivel medido in situ en cada punto de medición. Afectado por dos correctores que contemplan medir a distancias diferentes de 25 m del centro de calzada ($D_{s,1}$) y reflexiones múltiples debido a la proximidad de obstáculos cercanos a la fuente (D_{refl}). Este procedimiento de elaboración del mapa de ruido aseguró que los niveles simulados por el modelo coincidan con los realmente medidos.

Finalmente debe señalarse que se realizaron simplificaciones en el modelo arquitectónico elaborado en el software de simulación de acuerdo a las recomendaciones descriptas por el Grupo de Trabajo en la Evaluación de Exposición al Ruido de la Agencia Medioambiental Europea (WG-AEN, 2007). La grilla de cálculo utilizada poseía una resolución de 10x10 m, además se optó por una representación en áreas de ruido en intervalos de 5 dBA y empleando la escala de colores propuesta por la norma ISO 1996-2(1987). Es importante destacar que la malla de cálculo del mapa se fijó a una altura de 1,5 m, es decir, la misma altura a la que se efectuaron las mediciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizando el mapa de ruido del sector (Figura 2) se infiere que las arterias como Av. 24 de Septiembre, Av. Patria, Sarmiento presentan niveles sonoros en el orden de 70 a 75 dBA, siendo esto coincidente con los flujos vehiculares más altos registrados en el sector como así también donde se encuentran los porcentajes más elevados de vehículos pesados (en promedio, un 10 % del flujo total), a causa de la presencia de varios recorridos del transporte público de pasajeros. Sumado a ello, estas arterias son las que presentan mayor concentración de comercios.

Debe mencionarse que sobre calle Roma (70 a 75 dBA) también existe un elevado flujo vehicular (con un alto porcentaje de vehículos pesados) debido mayormente por la actividad desarrollada en los centros de salud y sus comercios asociados (comportamiento similar a lo sucedido en área central de Av. Sarmiento).

Un caso particular lo constituye Av. Costanera –70 a 75 dBA– donde la velocidad de circulación de los vehículos es elevada (entre 50 y 70 km/h, con predominancia de automotores livianos) y donde no existe actividad comercial.

En calles Rosario de Santa Fe, 25 de Mayo, Esquiú y Libertad los niveles están en el orden de los 65 a 70 dBA, formando parte de arterias que si bien no son troncales, poseen flujos vehiculares elevados con menor velocidad de circulación, siendo principalmente utilizadas como vías secundarias de la zona. El resto de las arterias de Barrio General Paz (sector Central y Oeste del mapa) están en el orden de los 60 a 65 dBA.

Por otro lado, se puede observar que las arterias de los Barrios Bajo General Paz y Patria (sector Este y Sureste del mapa) poseen niveles inferiores al resto de la zona (entre 55 y 60

dBa), debido a que ambos son netamente residenciales, y el escaso flujo vehicular existente corresponde al desarrollado por los habitantes del lugar.

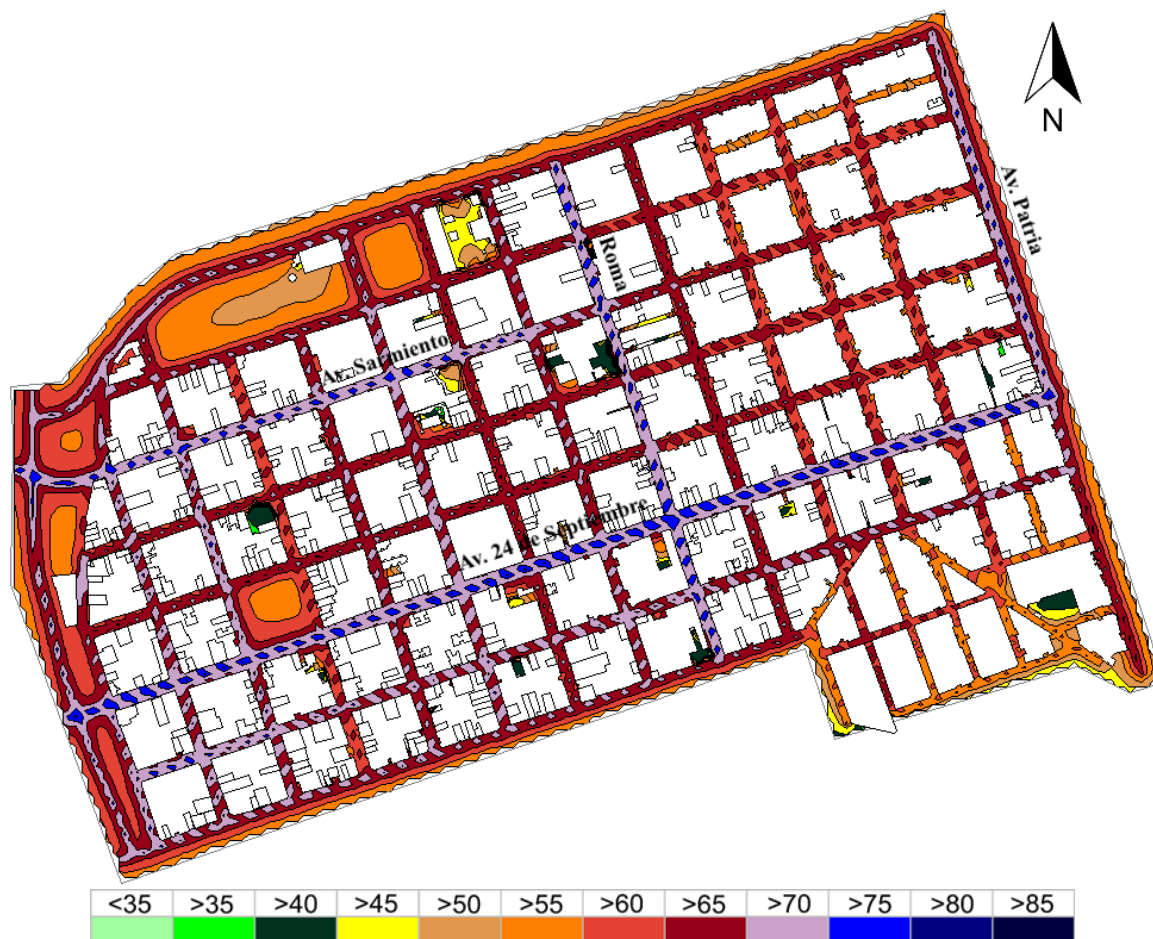


Figura 1. Mapa de ruido expresado en dBA.

4. CONCLUSIONES

Como conclusiones se pueden mencionar:

- A modo general y tomando como referencia los niveles sonoros guía publicados por la Organización Mundial de la Salud (Berglund et al., 1999), en la cual se indica que niveles de 55 dBA en áreas exteriores son causantes de molestias acentuadas en la población durante horario diurno, puede inferirse del mapa de ruido que la totalidad del área analizada supera este valor.
- A modo particular, del mapa de ruido se deduce que el sector Central, Central-Norte y Central-Oeste (barrio General Paz) presenta niveles más elevados con una distribución algo homogénea, debido al tipo de sector y las actividades que se desarrollan en él (residencial, hospitalaria, comercial, y educacional), lo que se traduce en una gran concurrencia de personas, ocasionando por consiguiente la presencia de 20 líneas del transporte público de pasajeros que atraviesan la zona. En cuanto al sector Este del mapa (barrios Bajo General Paz y Patria) se observan

niveles más reducidos que en los anteriores, a causa de ser un área con alto predominio de viviendas residenciales, con muy escasos emprendimientos de salud y comercios, y pocas líneas de transporte público (excepto en las avenidas principales).

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.
- Censo Argentina. Resultados definitivos. (2010). Web: <http://www.indec.gov.ar>
- Contrera, H., Perez Villalobo, J., Bodoira, R., Cáceres, E. (2015). Estudio de la contaminación sonora por ruido de tránsito en zona residencial de la ciudad de Córdoba. *Proceedings de XIII Congreso Argentino de Acústica*.
- Directiva 2002/49/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (2002). *Evaluación y Gestión del Ruido Ambiental*. Diario oficial de la UE L189/12–25, del 25 de Junio.
- Directiva 2021/1226/CE de la Comisión. Parlamento Europeo (2021). Diario oficial de la UE L269/65–142, del 28 de Julio.
- European Commission Working Group Assessment of Exposure to Noise (WG-AEN). (2007). Good practice guide for strategic noise mapping and the production of associated data on noise exposure. *Position paper, Tech. Rep.* 004, 1–129.
- Guski, R., Schreckenberg, D., Schuemer, R. (2017). WHO environmental noise guidelines for the European region: a systematic review on environmental noise and annoyance. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1539.
- IRAM 4062. (2016). Ruidos molestos al vecindario. Método de medición y clasificación. Argentina.
- ISO 1996-2. (1987). Acoustics – Description and measurement of environmental noise – Part 2: Acquisition of data pertinent to land use.
- ISO 9613-2. (1996). Acoustics – Attenuation of sound during propagation outdoors – Part 2: General method of calculation.
- Lavandier, C., Regragui, M., Dedieu, R., Royer, C., Can, A. (2022). Influence of road traffic noise peaks on reading task performance and disturbance in a laboratory context. *Acta*

Acustica, 6, 3.

Montalvão, I., Bertoli, S., Zannin, P., Influence of urban shapes on environmental noise: A case study in Aracaju – Brazil. (2011). *Science of the Total Environment*, 412, 66–76.

Perez Villalobo, J., Contrera, H., Bodoira, R., Cáceres, E., Hinalaf, M., Kogan, P. (2016). Contrastación de mapas de ruido mediante software de predicción acústica a partir de niveles sonoros relevados in situ vs. datos del flujo vehicular. *Mecánica Computacional*, 34, 427–438.

RLS-90. (1990). Richtlinien für den Lärmschutz an Straßen. *Der Bundesminister Für Verkehr. Abteilung Straßenbau*.

Suárez, E., Barros, J., Báez, A., Stevens, J., Romero, R., Rodenbeek, J., González, C., Rey, G. (2011). Mapa de ruido de la comuna de Santiago de Chile mediante modelación. *Proceedings Congreso Internacional de Acústica y Audio Profesional*, INGEACUS 2011.

CONTAMINACIÓN ACÚSTICA POR TRÁFICO VEHICULAR EN ÁREAS SENSIBLES DE LA CIUDAD DE LA RIOJA

Agüero, Claudio O.¹; Baldo, María C.^{1,3}; Avalos, Ángel S.^{1,2}; Lucero, Emilce B.^{1,3}; Mercado Ramos, Juan C.^{1,2}; Britez, Carlos L.^{1,3}

1: Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales (GAIA)

Facultad Regional La Rioja
Universidad Tecnológica Nacional
San Nicolás de Bari (Este) 1.100
coaguero@hotmail.com

2: Departamento Electromecánica

3: Departamento Electrónica

Facultad Regional La Rioja
Universidad Tecnológica Nacional
San Nicolás de Bari (Este) 1.100

cbaldo57@yahoo.com.ar, angelsebastianavalos@hotmail.com, bealucero@yahoo.com.ar,
mercadojuanc25@gmail.com, britez.carlos@gmail.com

Resumen. *Los ruidos provenientes del tráfico vehicular son parte importante en la contaminación acústica de una ciudad y La Rioja no es la excepción, en función de ello desde la UTN-FRLR se decidió llevar adelante un estudio para conocer el estado de este tema en la ciudad y generar una base de datos que pueda ser utilizada por el municipio capitalino para la elaboración y/o actualización de ordenanzas. Este trabajo está centrado en zonas de alta sensibilidad acústica: salud, educación y cultura. La ciudad de La Rioja cuenta con la ordenanza N°: 1.182, del año 1975, que regula este tema y en su art. 60° establece valores máximos, ámbito I (hospitalario) en 35 dBA de 22 a 6 horas y 45 dBA de 6 a 22 horas y, ámbito II (escuelas y bibliotecas) en 45 y 55 dBA, respectivamente. Actualmente no existen datos en el ámbito municipal que den idea de las características acústicas ambientales de algún sector de la ciudad. El muestreo se llevó a cabo en el exterior de los centros de salud, escuelas y bibliotecas de la ciudad capital, con un decibelímetro marca CEM, modelo DT-8852 montado sobre un trípode de 1.5 metros de altura y ubicado a 1 metro del cordón, registrando el movimiento vehicular, en horarios matutino y vespertino. La toma de datos se realizó con una frecuencia de un segundo y durante 15 minutos en cada punto. Los resultados revelaron picos máximos que exceden tanto la legislación municipal vigente como las normas internacionales en contaminación acústica. Un control más riguroso por parte de las autoridades municipales como así también la implementación de barreras acústicas naturales, en los casos que sea posible y cambios en la circulación del transporte de pasajeros, son algunas de las conclusiones y recomendaciones establecidas en el presente trabajo.*

Palabras clave: Tráfico vehicular, Ruido, Áreas sensibles, Contaminación Acústica

1. INTRODUCCIÓN

El ruido ambiental es un problema mundial y se define como el compendio estadístico de niveles sonoros medidos en decibeles “A” provenientes de todas las fuentes de ruido a que está sometido el habitante de una ciudad, sean estas fijas o móviles. Sin embargo, la forma en que el problema es tratado difiere considerablemente dependiendo del país y de su cultura, economía y política, *Brüel & Kjør, (2000)*.

El común de las personas ignora los efectos nocivos del ruido en el cuerpo humano y por ende no reconocen a este contaminante como tal, siendo que no solo es perjudicial para el sistema auditivo sino para la salud en general de las personas. Dentro de los efectos fisiológicos ocasionados por la contaminación sonora se destacan la tensión muscular, el incremento en la secreción de algunas hormonas tales como la adrenalina y la noradrenalina, aumentos crónicos de la presión sanguínea en personas expuestas en forma permanente y problemas en el funcionamiento de los sistemas respiratorio e inmunológico, *Miyara, (2007)*. Entre los efectos psicológicos más comunes en relación al ruido se encuentran el desagrado, la molestia, el enojo, la frustración, la perturbación del sueño, de la comunicación y de las actividades cotidianas *Serra et al., (1992)*; *Verzini et al., (1995)*.

En zonas urbanas la mayor contaminación sonora proviene del tráfico vehicular, en algunas provincias argentinas, se han llevado y/o se están llevando a cabo acciones con respecto a este problema, en la ciudad de La Rioja en particular, es el primer estudio que se hace en este tema, el objetivo de este trabajo es conocer el estado actual de este problema ambiental en lugares considerados como áreas de mayor sensibilidad acústica, esto es en proximidad de centros hospitalarios, educativos y culturales, siendo estos ámbitos los más perceptivos a la hora medir las consecuencias del ruido ambiental, por necesidad de concentración y descanso, respectivamente.

2. MATERIALES Y METODOS

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron equipos y elementos de propiedad del Grupo de Investigación Interdisciplinaria Ambiental (GAIA) de la Facultad Regional La Rioja - Universidad Tecnológica Nacional y participaron investigadores, docentes y alumnos pertenecientes al GAIA y a los Departamentos de Ingeniería Electrónica y Electromecánica de la Facultad Regional. Con respecto a la metodología utilizada y después de realizado el análisis de la situación se establecieron los procedimientos y las condiciones en las cuales desarrollar el estudio.

Instrumental y Accesorios

Para llevar adelante este trabajo se utilizaron los siguientes equipos: GPS marca Garmin, Figura 1, Sonómetro marca CEM, modelo DT-8852, Certificado de Calibración N°: YL-111403, otorgado por SIAFA, con pantalla anti viento de espuma de poluretano, Figura 2, Calibrador acústico marca CEM SC 05, Figura 3, trípode tipo fotógrafo de 1.5 m de altura y termo-anemómetro marca CEM modelo DT-619, Figura 4, para el registro de temperatura y velocidad del viento.



Figuras 1, 2, 3 y 4. GPS, Sonómetro, Calibrador y Termo anemómetro

Metodología

La metodología utilizada en cada uno de los sitios relevados fue en primer lugar la elección del punto para la instalación del equipo que registra los datos, es decir el sonómetro, en lugares próximos a los establecimientos definidos en forma previa, estos es: centros de salud, colegios y bibliotecas del micro y macro centro de la ciudad de La Rioja, Figura 5.

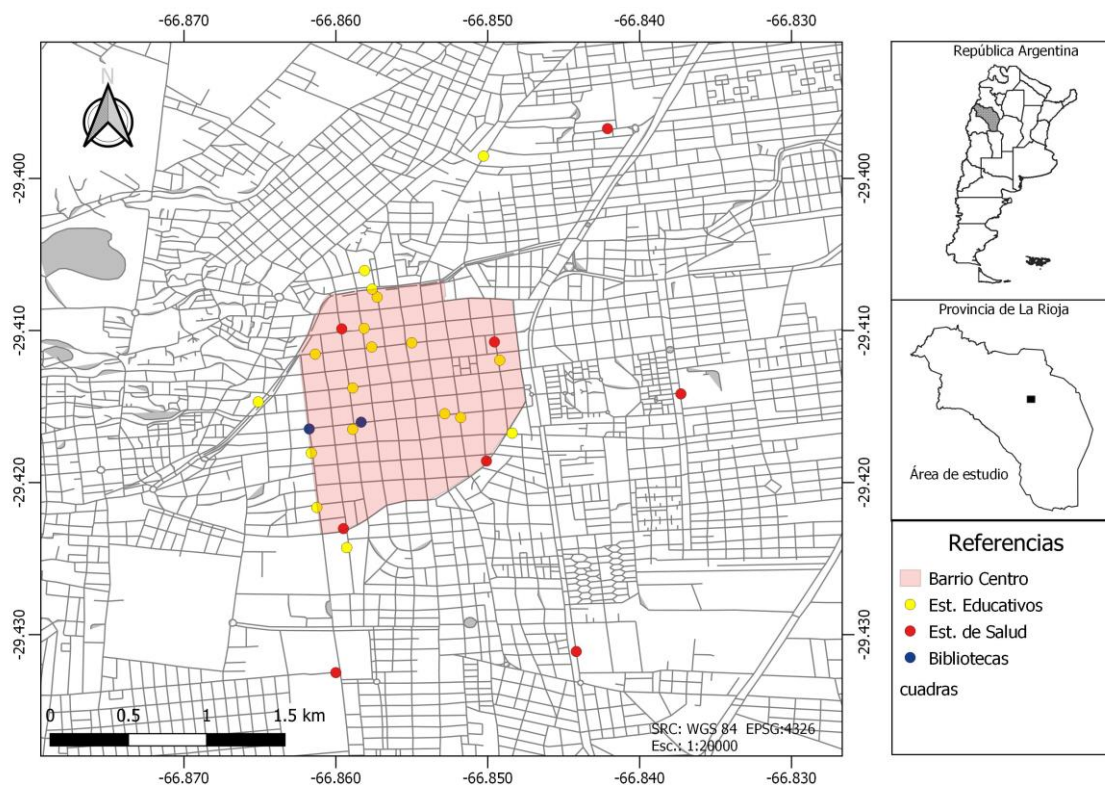


Figura 5. Área de estudio y puntos de muestreo

Al realizar mediciones al aire libre es importante evitar reflexiones por la presencia de obstáculos, pared, árbol, vehículos que puedan distorsionar los datos, razón por la cual se ubica el trípode de 1.5 m de altura, que sirve de soporte al sonómetro alejado por lo menos 2 m de cualquier obstáculo incluido el operador y a 1 m del cordón de la vereda; elegido

el lugar más adecuado, se instala el sonómetro, se calibra y se comienza con la recolección de datos durante 15 minutos, tiempo establecido de acuerdo a las características de las vías, Figuras 6 y 7.



Figuras 6 y 7. Vistas del Sonómetro registrando datos

Al encender el equipo, se definen los diferentes parámetros con los se va a trabajar, en este caso en particular y basados en los antecedentes estudiados se eligió el modo dBA, velocidad de grabación de datos SLOW (graba un dato por segundo) en un rango de 30-130, colocando en modo de grabación automático. Los datos se graban en la memoria del dispositivo y luego se descargan en una PC, para su posterior análisis.

Durante la grabación de datos del sonómetro se realizan otras tareas, tales como: ubicación de los puntos con GPS, control de temperatura, humedad y velocidad del viento, anotando todo en una libreta de campo, también se registran fecha y hora de inicio de las mediciones, características de la vía (de simple o doble circulación) y la ocurrencia de eventos esporádicos tales como: bocinas, sirenas, frenadas, etc. Las mediciones se efectuaron en horario matutino y vespertino a fin de obtener datos en las franjas horarias en que tanto los establecimientos educativos como los culturales están activos, horario de clases en escuelas y cuando las bibliotecas se encuentran abiertas al público, toda la información recabada sirve para el posterior análisis de los resultados obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos de las mediciones, almacenados en la memoria del sonómetro, se descargan en formato de archivo de texto a una computadora personal y posteriormente, se abren desde la planilla de cálculo Microsoft® Excel, para el análisis de los datos.

A partir de los datos de cada una de las mediciones realizadas, se calculó el nivel sonoro continuo equivalente con curva de ponderación A (L_{Aeq}), utilizando la siguiente expresión matemática:

$$L_{Aeq} = 10 \log \left[\frac{1}{t} \sum_{i=1}^n 10^{0,1 \times L_i} \times t_i \right] \quad dBA$$

Donde:

$$t = \sum_{i=1}^n t_i$$

El L_{Aeq} se define como el nivel de presión sonora constante que, a lo largo de un periodo de tiempo determinado, tiene la misma energía total que el ruido real considerando sus fluctuaciones.

También se calcularon los percentiles estadísticos L_{A10} , L_{A50} y L_{A90} , utilizando planilla de cálculo. Los percentiles indican el nivel de ruido que es superado en un determinado porcentaje del tiempo de medición.

El percentil L_{A90} define al nivel sonoro que ha sido superado durante el 90% del tiempo de medición y suele utilizarse para la medición de los niveles de ruido de fondo. En cambio, el valor de L_{A10} es el nivel que se excede durante el 10% del tiempo y tiene en cuenta los molestos picos de ruido. Por otro lado, el percentil L_{A50} representa la mediana de dichas mediciones.

En la gráfica de la Figura 8, correspondiente a la medición realizada en el establecimiento educativo “Bartolomé Mitre”, se muestran los valores de ruido medidos durante el tiempo de muestreo L_{Ai} , como así también el L_{Aeq} y los percentiles L_{A10} , L_{A50} y L_{A90} .

También se tiene en cuenta, en cada medición, los niveles mínimos y máximos medidos por el sonómetro (L_{Amin} , L_{Amax}).

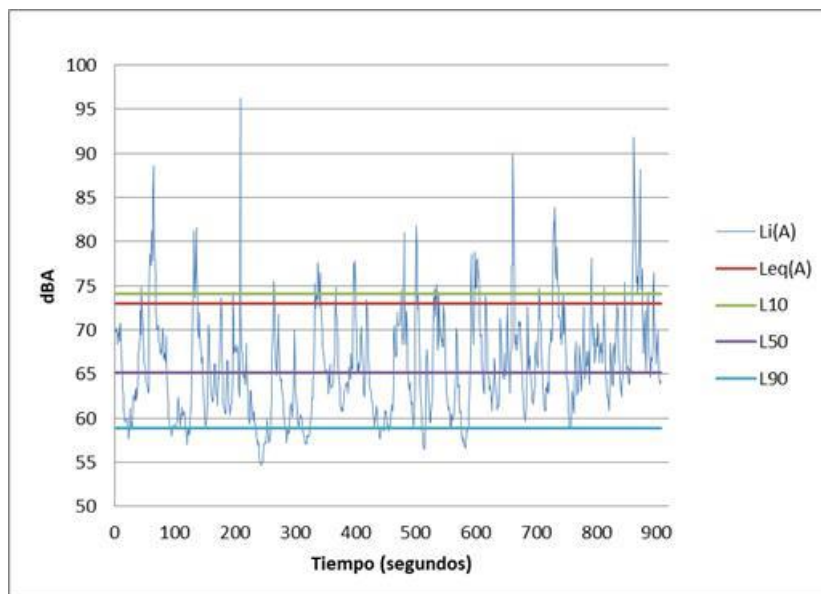


Figura 8. Gráfico de mediciones sonoras en escuela “Bartolomé Mitre”

El análisis de los datos de las mediciones realizadas en cada uno de los sitios seleccionados se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de las mediciones efectuadas

Tipo de Establecimiento	Nombre	L _{Aeq}	L _{Amin}	L _{Amax}	L _{A90}	L _{A50}	L _{A10}
Establecimientos Educativos	Bartolomé Mitre	73,0	54,7	92,2	58,9	65,2	74,1
	Benjamín De La Vega	68,8	57,7	88,2	60,5	65,5	70,9
	Provincia De Buenos Aires	69,1	54,0	86,6	58,0	64,2	70,6
	Comercio N°1	69,7	55,8	93,7	57,7	61,0	69,4
	EPET N° 1	70,6	52,2	87,3	60,6	67,1	73,6
	EPET N°2	73,3	59,5	93,1	64,8	69,7	74,5
	Ortiz De Ocampo	68,9	55,5	84,7	60,3	65,3	72,2
	Pío XII	67,1	47,9	92,3	52,7	59,3	69,1
	William Morris	68,8	47,9	90,3	53,7	60,5	71,0
	San Francisco	70,4	48,7	97,4	52,3	60,0	68,9
	San Martín	69,1	59,7	86,6	61,1	65,0	71,8
	Manuel Belgrano	58,9	48,1	76,5	50,4	54,0	61,8
	Mariano Moreno	67,7	52,1	83,1	56,1	63,4	70,6
	Nicolás Avellaneda	81,2	49,7	106,2	61,6	70,6	78,0
	Escuela Normal	72,4	53,0	90,5	55,6	63,3	76,3
	Colegio Provincial N°1	69,3	58,6	87,2	62,0	66,8	71,4
Sagrado Corazón De Jesús	67,6	49,4	90,2	52,6	59,3	68,5	
Provincia De Santa Fe	62,2	47,1	78,8	51,1	57,7	65,9	
Bibliotecas	Biblioteca Marcelino Reyes	68,8	52,5	83,5	56,9	65,0	71,8
	Biblioteca Alberdi	72,1	55,1	88,6	61,9	67,5	74,9
Establecimientos de Salud	Htal. Virgen de Fátima	70,8	54,8	92,1	58,6	64,8	73,2
	Htal. Vera Barros	75,7	51,9	103,8	55,4	63,1	72,9
	Sanatorio Rioja	72,7	53,6	94,2	59,7	66,4	74,6
	Clínica Mercado Luna	72,7	56,2	89,7	61,4	67,5	74,1
	Htal. De la Madre y el niño	72,4	45,7	95,9	51,9	58,8	72,0
	Clínica INCOR	68,4	52,4	89,4	56,4	64,2	71,0
	Clínica ERI	65,1	48,6	85,9	53,4	58,5	67,9
	Clínica CISA	70,1	51,0	87,0	56,2	65,2	73,4

En la totalidad de los casos, el L_{Aeq} supera los máximos permitidos por la Ordenanza Municipal N°: 1182 del año 1975 para los ámbitos I (hospitalario) y II (zonas residenciales, alrededores de colegios y pequeños comercios). Siendo dichos límites permitidos, para ruido ambiente durante el día, de 45 dBA y 55 dBA, respectivamente.

Los valores máximos medidos (L_{Amax}), también se encuentran por sobre los límites permitidos para picos frecuentes (50 dBA para ámbito I y 60 dBA para ámbito II) y picos escasos durante el día (55 dBA para ámbito I y 70 dBA para ámbito II). Valores de L_{Amax} de 106,2 dBA y 103,8 dBA se observan en escuela Nicolás Avellaneda y Hospital Vera Barros, respectivamente.

En el análisis de los percentiles, las mayores diferencias entre L_{A10} y L_{A90} ($L_{A10}-L_{A90}$), conocido como “clima de ruido”, se observan en los siguientes establecimientos educativos: Bartolomé Mitre, William Morris, San Francisco, Nicolás Avellaneda y Escuela Normal. Y con respecto a los establecimientos de salud: Hospital Vera Barros, Hospital de la Madre y el Niño y Clínica CISA.

Por otro lado, las menores diferencias entre L_{A10} y L_{A90} se observaron en los establecimientos educativos Comercio N°1, EPET N°1, EPET N°2, Manuel Belgrano y Colegio Provincial N°1. Y la clínica Mercado Luna en cuanto a los establecimientos de salud.

4. CONCLUSIONES

- Este trabajo es el primero de este tipo que se realiza en la ciudad, sirve de apoyo a futuros proyectos y como base de datos para llevar adelante el control y la toma de decisiones por parte de las autoridades competentes.
- De acuerdo a la legislación vigente en todos los casos estudiados se exceden los valores recomendados para este tipo de áreas sensibles.
- En los sitios de medición en los que se encontraron las mayores diferencias entre los percentiles 10 y 90, se observa como factor común que se encuentran en calles o avenidas con tránsito moderado a intenso pero intermitente, lo que se refleja en las mediciones de los valores máximos, posiblemente debido al paso de vehículos pesados como colectivos de transporte urbano y de autos y motocicletas con escapes libres. Esto último se observa en sitios tales como Escuelas Normal, Nicolás Avellaneda, San Francisco, William Morris y Bartolomé Mitre. Y en hospitales Vera Barros, de La Madre y el Niño y en la clínica CISA.
- Con respecto a los sitios de menores diferencias entre los percentiles 10 y 90, se localizan en vías de circulación con tránsito intenso y constante de vehículos y motocicletas, como los observados en Comercio N°1, EPET N°1, EPET N°2, Colegio Provincial N°1 y clínica Mercado Luna, a pesar de registros máximos en el orden de los 90 dBA.
- En la escuela Manuel Belgrano, también se observan menores diferencias en los percentiles, encontrándose ubicado en una vía de circulación de baja intensidad, pero localizado en frente del cuartel general de Bomberos. Que al momento de la medición no se evidencia de salidas de vehículos con sirenas encendidas.
- Como recomendación a las autoridades competentes en el caso de las escuelas San Martín, Mariano Moreno, Benjamín de la Vega, Santa Fé, Buenos Aires y Nicolás Avellaneda y, en los Hospitales Vera Barros, de la Madre y el Niño, Virgen de Fátima y CISA, existe espacio suficiente entre la calle y los establecimientos que permiten implantar especies arbóreas a modo de barreras acústicas naturales, para moderar el ruido que llega a las aulas y zonas de descanso.
- En el resto de los centros educativos, de salud y bibliotecas considerados no es posible la utilización de barreras acústicas naturales por la falta de espacio, en estos casos podrían llevarse a cabo otras acciones como por ejemplo la colocación de reductores de velocidad en las avenidas, cambio de recorrido del transporte público de pasajeros, especialmente en el microcentro, control de los escapes de las motocicletas, implementación de horarios especiales para circulación por estas zonas de vehículos de carga y toda otra medida conducente a la disminución del ruido desde la fuente de origen.
- En el caso de las bibliotecas el mayor problema se da en la Biblioteca Municipal “Juan Bautista Alberdi” ya que se encuentra a escasos metros de una vía muy transitada sin posibilidad de reducir los niveles de ruido que ingresan a la sala, en

este caso en particular, la recomendación a las autoridades municipales, es el traslado de la biblioteca a una zona más amigable.

- Se está llevando a cabo una nueva campaña para ampliar el área de estudio a todo el microcentro con el mismo equipo de trabajo.

5. BIBLIOGRAFIA

Brüel & Kjær. (2000). Sound & Vibration Measurement A/S.

Miyara, F. (2007). Ruido, Juventud y Derechos Humanos. I Congreso Argentino-Latinoamericano de Derechos Humanos: Una mirada desde la Universidad. Rosario, Argentina.

Serra, M.; Frassoni, C., Verzini, A., Biassoni, E. (1992). An Interdisciplinary study on urban noise pollution. *The International Journal of Environmental Studies* (42) 201-214.

Verzini, A., Biassoni, E.; Serra, M., Frassoni, C. (1995). An Interdisciplinary Study on Urban Noise Pollution. Part II. *The International Journal of Environmental Studies* (48) 3-4, 283-292.



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Calidad de aire urbano y salud

EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE PM_{2.5} AÉREO Y LA INCIDENCIA DE ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN EL ÁREA METROPOLITANA DE MENDOZA

Tames, María F.^{1,3}; Urquiza, Josefina^{2,3} y Puliafito, Salvador E.^{1,3}

1: Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente – CEDS
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional
Coronel Rodríguez 243 (C.P.: 5500), Mendoza.
mtames@mendoza-conicet.gob.ar

2: Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja (C.P.: 5000), Córdoba.
jurquiza@conicet.gov.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
epuliafito@frm.utn.edu.ar

Resumen. *Los diferentes compuestos presentes en el aire impactan fundamentalmente a nivel del sistema respiratorio, pudiendo llegar directamente al sistema circulatorio a través de los alvéolos pulmonares, causando efectos en todo el organismo. La mala calidad del aire puede generar efectos tanto agudos como crónicos en la salud, y su gravedad dependerá principalmente de la concentración ambiental de los contaminantes, del tiempo de exposición y de las vulnerabilidades poblacionales e individuales. Los modelos epidemiológicos permiten inferir niveles de impacto relacionados a las concentraciones. Mientras que el uso de modelos de dispersión permite determinar la distribución geográfica y la concentración de los contaminantes, lo que combinado con información epidemiológica posibilita la estimación del riesgo sobre la salud. A través de los sistemas de información geográfica (SIG) se puede estimar el número de casos esperados en una población potencialmente expuesta a la contaminación del aire, que pueden ser combinados con modelos de dispersión y con datos demográficos para producir estimaciones del número de personas expuestas a ciertos niveles de contaminación. Además, los datos existentes sobre las relaciones exposición-respuesta se pueden utilizar para calcular el número de casos esperados en cada nivel de exposición. El objetivo del presente trabajo fue establecer las relaciones existentes entre enfermedades respiratorias y las concentraciones de PM_{2.5} en el Área Metropolitana de Mendoza, durante los meses de agosto a diciembre de 2019. Para ello, se tomaron datos diarios de ingresos a hospitales públicos por enfermedades respiratorias de acuerdo a la clasificación internacional ICD-10. Además, se emplearon datos de concentración de PM_{2.5} medidos con sensores low-cost OpenSeneca y de su modelación a través de WRF-CALPUFF. Se espera que los resultados obtenidos aporten valiosa información sobre la relación entre la incidencia de enfermedades respiratorias y las concentraciones de PM_{2.5} en Mendoza. Se presentan resultados preliminares, ya que la investigación se encuentra en proceso.*

Palabras clave: Material Particulado, Area Metropolitana de Mendoza, Epidemiología Ambiental, Enfermedades respiratorias.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es un problema creciente y grave en grandes áreas metropolitanas, donde la población se ve afectada por importantes niveles de exposición. Las actividades industriales, la alta densidad del tráfico vehicular y la expansión de la calefacción comercial y doméstica son algunas de las principales fuentes de contaminantes (Castesana et al., 2022; Crippa et al., 2020; Puliafito et al., 2021). El PM_{2.5} (material particulado con diámetro aerodinámico inferior a 2,5 micrómetros) es uno de los contaminantes atmosféricos que más afectan a la salud de la población, además de ser considerado como un importante factor de riesgo ambiental. Asimismo, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), los riesgos para la salud están presentes en cualquier nivel de exposición o concentración ambiental (WHO, 2021).

Se ha comprobado que la exposición al PM_{2.5} está asociada a diferentes afecciones en la salud, que van desde síntomas respiratorios menores hasta la muerte prematura (Jorquera, 2021; Valdés et al., 2012). Aunque las enfermedades respiratorias son una de las principales causas de morbilidad en todo el mundo, la tasa de afecciones del tracto respiratorio inferior es mayor en los países en vías de desarrollo (Amarillo & Carreras, 2012). Sin embargo, en estos países existe una faltante de datos sobre el tema, principalmente en las zonas con menor densidad de población, como también en las más alejadas de las grandes urbes, por lo que se desconocen los riesgos para la salud de las personas que allí viven.

En este sentido, la epidemiología ambiental se centra en la comprensión de la relación entre el ambiente y la salud, utilizando estos conocimientos con el fin de mejorar la salud pública (Baker & Nieuwenhuijsen, 2008). En general, los estudios epidemiológicos han establecido asociaciones entre los contaminantes atmosféricos y el aumento de mortalidad diaria y morbilidades específicas (e.g., Lipfert, 2018; Newell et al., 2018; Shang et al., 2013). Los efectos dependen principalmente de: i) la concentración ambiental de los contaminantes atmosféricos, ii) el tiempo de exposición, y iii) las vulnerabilidades poblacionales e individuales (Anderson, 2009). En el primer caso, las concentraciones pueden variar en función de las características del entorno a nivel local, tales como la topografía local, las fuentes de emisión y las condiciones meteorológicas (Singh et al., 2013).

En las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos para estimar la exposición individual a partir de mediciones en estaciones de monitoreo, incluyendo la variabilidad espacio-temporal (WHO, 2002). Si bien existen métodos más sencillos, éstos suponen que las personas que viven en un área demográfica (por ejemplo, unidades censales) están igualmente expuestas a la contaminación atmosférica. La integración de los modelos de calidad del aire con los Sistemas de Información Geográfica (SIG) y los índices de vulnerabilidad permiten expresar la exposición individual más precisa (Dias & Tchepel, 2014; Huisman & De By, 2009).

En este sentido, las técnicas SIG pueden emplearse para conocer el número esperado de casos en una población potencialmente expuesta a la contaminación atmosférica, combinando modelos de dispersión con datos demográficos para producir estimaciones del número de personas expuestas a determinados niveles de contaminación atmosférica (Gorai et al., 2014; Lars, 2004; Pinichka et al., 2017). Además, los datos existentes sobre las relaciones exposición-respuesta pueden utilizarse para estimar el número de casos previstos en cada nivel de exposición.

Actualmente, en Argentina no abundan investigaciones sobre esta temática debido a la faltante

de información, si bien en las grandes zonas urbanas existe una mayor cantidad de recursos disponibles, esta aun no es suficiente para conocer los riesgos a los que se enfrenta la población (Colman Lerner et al., 2018; Represa et al., 2018; Sanchez et al., 2018; Sosa et al., 2017). Es por ello que el presente trabajo pretende mostrar resultados preliminares sobre la asociación entre la concentración de $PM_{2.5}$ y la tasa de enfermedades respiratorias en el Área Metropolitana de Mendoza durante el año 2019 utilizando sistemas de información geográfica. La aplicación de SIG ayudará a comprender mejor el problema y su posible solución.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Área de Estudio

El Área Metropolitana de Mendoza (AMM) está compuesta por los departamentos de Las Heras, Guaymallén, Godoy Cruz, Maipú, Luján de Cuyo, Lavalle y Mendoza Capital, en la cual vive más del 60% de la población de Mendoza. La Figura 1 muestra el área de estudio de este trabajo. La ciudad de Mendoza es el centro de esta área, siendo la cuarta ciudad más grande de Argentina, con una población de aproximadamente 1 millón de habitantes (INDEC, 2010). Está ubicada en las estribaciones del lado oriental de la Cordillera de los Andes ($32^{\circ} - 37^{\circ} 35' S$, $66^{\circ}30' - 70^{\circ} 35' O$) en un oasis fluvial productivo de aproximadamente 16.700 km², siendo la región productora de vino más importante del país. La producción agrícola y alimentaria se localiza en el sur y el este del oasis, mientras que la zona industrial se sitúa en el suroeste y el norte. Otras instalaciones industriales menores se distribuyen en pequeños distritos fabriles, situados en las proximidades del centro de la ciudad de Mendoza (Allende et al., 2016). Con respecto al clima, esta zona se encuentra en una región semiárida, con baja humedad relativa (< 50 %) y bajas tasas de precipitación (230 mm anuales), principalmente durante los meses de verano. La cercanía de la Cordillera de los Andes influye significativamente en la meteorología local y la calidad del aire, caracterizada por una variación día-noche debido a una típica circulación valle-montaña (Pascual Flores, 2019).

2.2 Información Epidemiológica

Se consideraron los ingresos hospitalarios diarios causados por afecciones y enfermedades respiratorias (relacionadas con la contaminación del aire) de todas las instituciones de salud públicas reportadas para el año 2019. Los datos fueron proporcionados por el Departamento de Bioestadística, dependiente del Ministerio de Salud, Desarrollo Social y Deportes del Gobierno de la Provincia de Mendoza. Para la clasificación de las enfermedades se utilizó la Clasificación Estadística Internacional de Enfermedades y Problemas de Salud Relacionados, 10^a Revisión (CIE-10) (Organización Panamericana de la Salud, 1995), ampliamente utilizada en las principales ciudades para la clasificación estadística de las enfermedades. Por lo que solo tuvieron en cuenta las enfermedades del capítulo X del CIE-10 (J00-J99). Estos datos cuentan con información sobre género, edad y barrio de origen de cada paciente en el AMM.

2.3 Concentración de $PM_{2.5}$

En el marco de un proyecto de medición de la calidad del aire, se utilizaron 10 sensores móviles low-cost para la medición del $PM_{2.5}$ en el AMM. Cada equipo (Open-Seneca: <https://open-seneca.org>) consta de un sensor interno de temperatura y humedad, un módulo GPS para la georreferenciación y un sensor low-cost Sensirion SPS30 PM. Este sensor posee un rango de detección entre 1 y 1000 $\mu g/m^3$ y una resolución de 1 $\mu g/m^3$, registrando un dato por cada 5 a

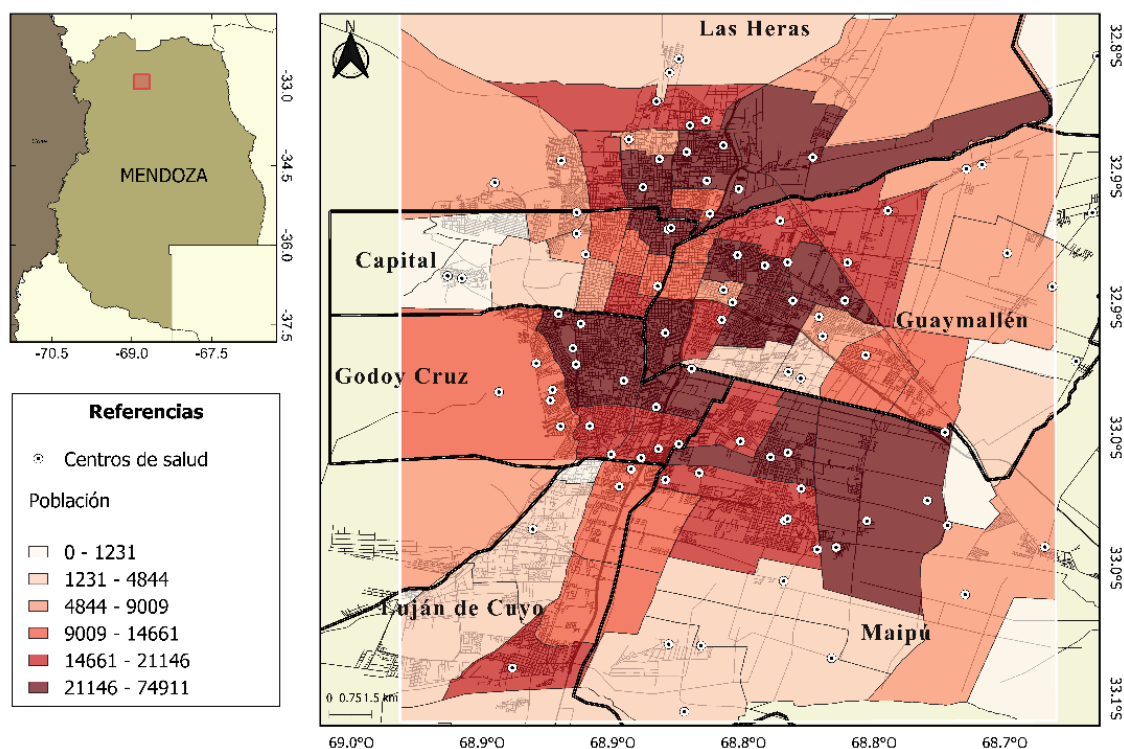


Figura 1: Ubicación de la zona del Área Metropolitana de Mendoza de estudio, con sus respectivos centros de salud.

6 segundos. Utilizan la transducción óptica para medir la concentración de masa en cuatro rangos de tamaño diferentes (PM₁, PM_{2.5}, PM₄ y PM₁₀), donde las mediciones PM_{2.5} son más precisas que otras fracciones de tamaño (Alfano et al., 2021; Kuula et al., 2020; Sensirion, 2020). Se trata de un sensor relativamente nuevo (introducido en el mercado a finales de 2018), que ha sido caracterizado y calibrado por relativamente pocos estudios (Bulot et al., 2020; Hong et al., 2021; Kuula et al., 2020; Tryner et al., 2020; Vogt et al., 2021).

Cada uno de los equipos fue montado en el manubrio de una bicicleta donde entre agosto y noviembre de 2019, estudiantes universitarios voluntarios (de 18 a 30 años) realizaron recorridos de medición por las calles y ciclovías del AMM durante su trayecto casa-universidad, como ocio o como actividad deportiva.

Debido a que los sensores low-cost solo nos permitió conocer las concentraciones de PM_{2.5} en los recorridos realizados, se utilizó el modelo de calidad del aire WRF/CALPUFF para calcular las concentraciones en el área del AMM de interés. Este modelo fue seleccionado para un dominio de modelización de 23 km x 30 km, con una malla de 350 m de resolución (68 × 88 celdas) que se extiende desde los 32,78 °S hasta los 33,07 °S y desde los 68,93 °O hasta los 68,67 °O en las estribaciones de una zona montañosa con elevaciones que van desde los 680 hasta los 980 m.s.n.m. y que aumentan hacia el suroeste.

CALPUFF es un modelo de dispersión gaussiano, multicapa y multiespecie, diseñado para simular las influencias temporales y espaciales de las condiciones meteorológicas variables en el transporte de contaminantes (Scire et al., 2000). Los campos meteorológicos dinámicos necesarios para la modelación son proporcionados por el Modelo de Investigación y Predicción del Tiempo (WRF) (Michalakes et al., 2005; Skamarock et al., 2008).

2.4 Información Demográfica

Se utilizó cartografía con datos poblacionales elaborada por el Instituto Nacional de Estadística y Censo para el Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010 (INDEC, 2010). Este cuenta con variables básicas tales como: población total por género y edad, total de hogares, condiciones de vivienda, entre otros, divididos en distritos y departamentos. Posteriormente, se llevó a cabo la proyección de la población para el año 2019, según la metodología enunciada en INDEC, generando nuevos mapas de radios y fracciones censales (Tabla 1).

Tabla 1: Población de cada departamento del Área Metropolitana de Mendoza, presentada en el censo 2010 y proyectada al año 2019.

DEPARTAMENTO	POBLACIÓN 2010	POBLACIÓN 2019	% DE VARIACIÓN ANUAL
CAPITAL	117.730	119.654	1,02
GODOY CRUZ	196.209	205.537	1,05
GUAYMALLÉN	289.412	328.402	1,13
LAS HERAS	207.786	233.063	1,12
LAVALLE	37.445	43.418	1,16
LUJÁN DE CUYO	122.187	141.325	1,16
MAIPÚ	175.777	198.816	1,13

2.5 Distribución espacial de las variables

A través de un proyecto SIG se llevó a cabo la georreferenciación de las variables antes mencionadas para obtener como resultado diferentes capas de información geolocalizada. Para ello, se utilizó el programa de libre distribución y de código abierto QGIS v3.16.16.

Para el análisis de la distribución espacial de las enfermedades, se localizaron geográficamente los ingresos hospitalarios según el distrito y departamento de origen de cada paciente. De esta forma, se obtuvo como resultado una desagregación espacial por distrito de los pacientes con enfermedades respiratorias. Los atributos ingresados en cada polígono corresponden a: tipo de enfermedad, género, edad, hospital donde ingresó, fecha de ingreso y barrio de origen del paciente.

Por otro lado, debido a que los resultados obtenidos de las concentraciones de PM_{2.5} están distribuidos en una grilla uniforme de 350 m x 350 m, fueron llevados a la misma resolución que los distritos.

Además, se calculó la tasa de altas hospitalarias por enfermedades respiratorias (TAER) (Gorai et al., 2014). La TAER indica el número de altas hospitalarias relacionadas con las enfermedades respiratorias (ICD-10: J00 a J99) por cada 1.000 habitantes durante un periodo de tiempo determinado.

Por último, si bien el interés de este estudio es el AMM, las concentraciones de PM_{2.5} solo fueron calculadas para una porción de esta (el área de interés mostrado en la Figura 1). Es por este motivo que todas las capas de información mencionadas se interpolaron considerando como línea de base la grilla de concentraciones que se extiende desde los 32,78 °S hasta los 33,07 °S y desde los 68,93 °O hasta los 68,67 °O.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra las medidas estadísticas resumen de las mediciones y del modelado. Se observa que el máximo de PM_{2.5} medido fue significativamente más alto que el valor modelado,

en algunos casos superando los 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De acuerdo con los ciclistas que realizaron los muestreos, estos picos se presentaron en ubicaciones particulares, como por ejemplo en cercanías de parrillas o pollerías, y en esperas de semáforos con camiones. Sin embargo, estos valores fueron puntuales y representan menos del 2% de las mediciones. Por otra parte, las concentraciones de PM_{2.5} fueron inferiores a las reportadas para otras ciudades sudamericanas como Bogotá (Colombia) (Franco et al., 2016) y Santiago (Chile) (Suárez et al., 2014). Estas ciudades son más grandes que Mendoza, pero tienen una infraestructura similar (es decir, más población y mayor superficie construida). Esto puede explicar las menores concentraciones de PM_{2.5}, así como la conveniente posición geográfica del AMM, con circulación de aire proveniente de la Cordillera de los Andes.

Tabla 2: Estadísticas de las concentraciones de PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) observadas y modeladas.

MEDIDAS RESUMEN	MEDICIONES	MODELO
MEDIA	6,32	8,56
MÁXIMO	2.050,43	200,78
MÍNIMO	0,27	0,39
DESVÍO ESTÁNDAR (DE)	11,70	11,41
CANTIDAD DE DATOS	93.501	5.984

La Figura 2 muestra los resultados del modelado de la concentración de PM_{2.5} en el AMM. Se observa que las concentraciones están estrechamente relacionadas con el tráfico vehicular. Sin embargo, también hay otros factores que influyen en las concentraciones de contaminantes, tales como características de la flota vehicular, densidad del tráfico, presencia de parques y áreas verdes, etc. (Pulíafito et al., 2021).

La Figura 3 presenta la densidad poblacional de la zona de interés por distrito.

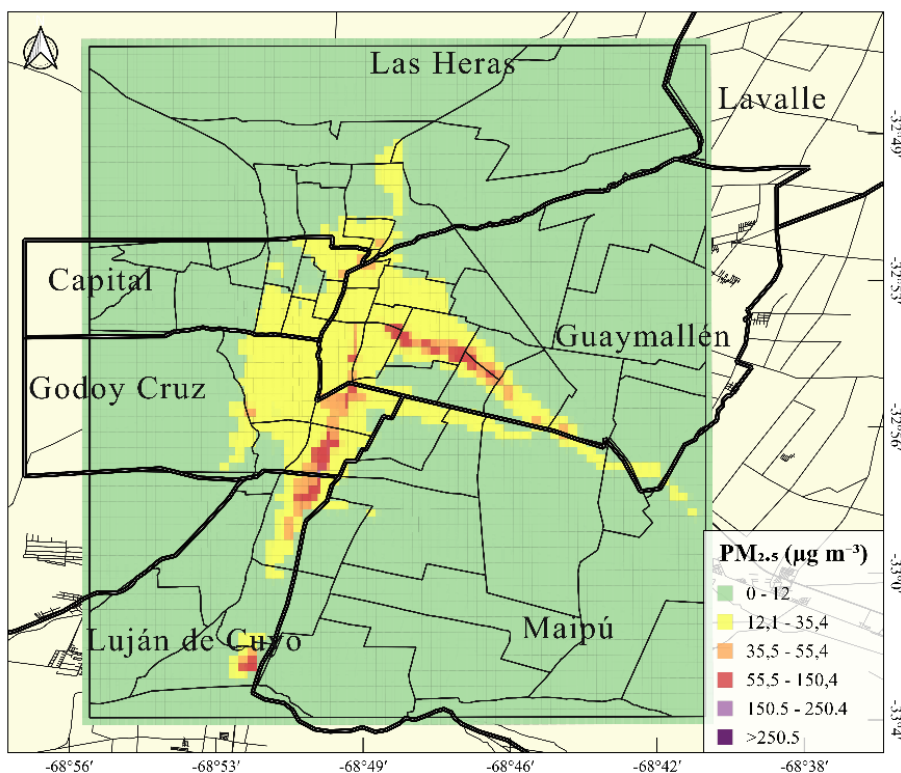


Figura 2: Concentración de PM_{2.5} resultante del modelado realizado.

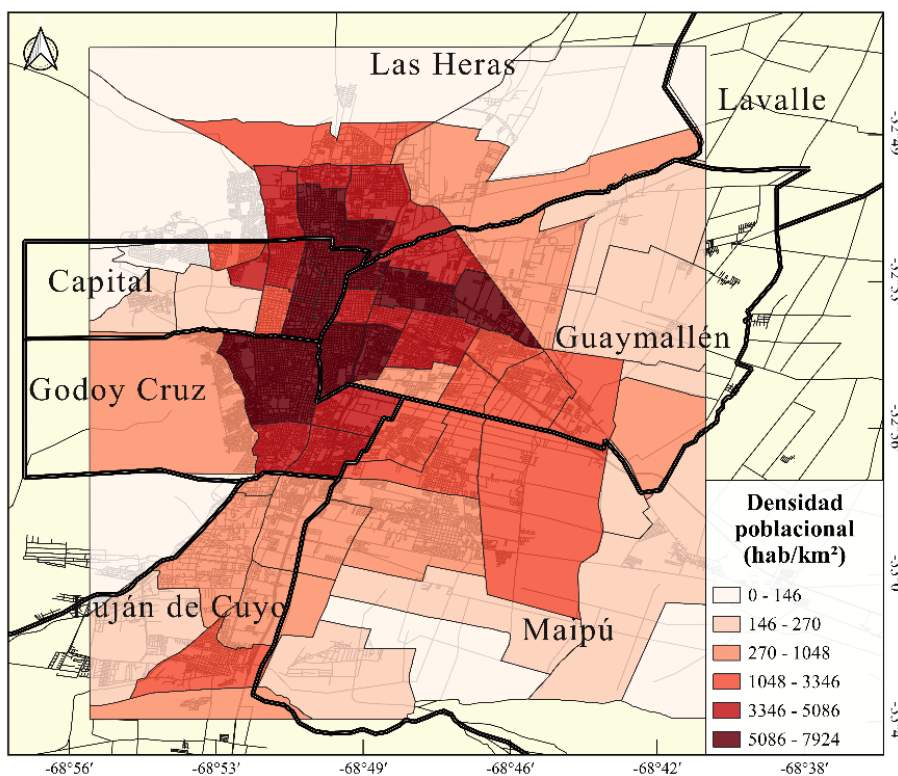


Figura 3: Densidad poblacional de cada distrito en el AMM.

La Figura 4 muestra la tasa de admisiones hospitalarias para cada distrito en el AMM.

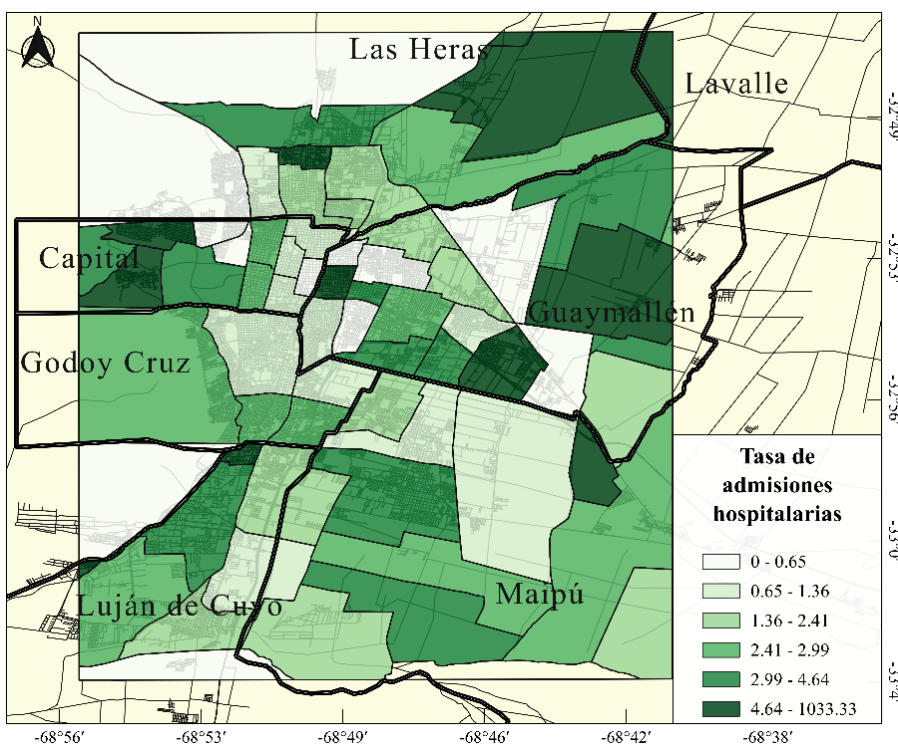


Figura 4: Tasa de admisiones hospitalarias de cada distrito en el AMM.

Si observamos los mapas de las Figuras 3 y 4, podemos advertir que, si bien en el centro del AMM se concentra toda la población, en general los ingresos a los hospitales son los más bajos (salvo un distrito de Guaymallén, que presenta el comportamiento contrario). Mientras que a medida que nos alejamos del centro y avanzamos hacia las afueras del AMM, la densidad poblacional decrece, pero en cuanto a las enfermedades se observa mayor número de casos. Por otra parte, las concentraciones de PM_{2.5} están concentradas en concordancia con la densidad poblacional.

La Figura 4 muestra que el rango de la TAER va desde 0 a 1033,33. Sin embargo, el rango que más frecuentemente se presenta es de 0,06 - 8. Hay 4 casos donde seguramente haya alguna desviación por la superficie que son los distritos de: Las compuertas en Lujan (con 1033), El Pastal en las Heras (23,5) y La Pega en Lavalle (23,4), Decima Sección en Ciudad (15,9).

4. CONCLUSIONES

- El presente trabajo muestra resultados preliminares sobre un estudio de asociación entre la concentración de PM_{2.5} y la tasa de enfermedades respiratorias en el Área Metropolitana de Mendoza durante el año 2019 utilizando sistemas de información geográfica.
- En el centro del AMM, donde se encuentra la mayor densidad poblacional y por lo tanto donde se concentra las mayores concentraciones de PM_{2.5}, los ingresos a los hospitales son los más bajos. Esto podría deberse a la accesibilidad de los hospitales en este sector por parte de la población, así como a otros factores.
- Para comprender mejor estos resultados se deben tener en cuenta los factores socioeconómicos y meteorológicos del área.
- Dado que muchos otros contaminantes pueden causar resultados adversos para la salud, se requieren investigaciones adicionales para proporcionar patrones espaciotemporales y tendencias más robustas.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Alfano, B., Barretta, L., Del Giudice, A., De Vito, S., Di Francia, G., Esposito, E., Formisano, F., Massera, E., Miglietta, M. L., & Polichetti, T. (2021). Correction to: A review of low-cost particulate matter sensors from the developers' perspectives (*Sensors* 2020, 20, 6819). *Sensors*, 21(9). <https://doi.org/10.3390/s21093060>
- 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. *Emerging Contaminants*, 2(1), 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.12.001>
- Amarillo, A. C., & Carreras, H. A. (2012). The effect of airborne particles and weather conditions on pediatric respiratory infections in Cordoba, Argentina. *Environmental Pollution*, 170, 217–221. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.005>
- Anderson, H. R. (2009). Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, 43(1), 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.026>
- Baker, D., & Nieuwenhuijsen, M. J. (2008). Environmental epidemiology: Study methods and application. *Environmental Epidemiology: Study Methods and Application*.

- Bulot, F. M. J., Russell, H. S., Rezaei, M., Johnson, M. S., Ossont, S. J. J., Morris, A. K. R., Basford, P. J., Easton, N. H. C., Foster, G. L., Loxham, M., & Cox, S. J. (2020). Laboratory comparison of low-cost particulate matter sensors to measure transient events of pollution. *Sensors (Switzerland)*, *20*(8). <https://doi.org/10.3390/s20082219>
- Castesana, P., Diaz Resquin, M., Huneus, N., Puliafito, E., Darras, S., Gómez, D., Granier, C., Osses Alvarado, M., Rojas, N., & Dawidowski, L. (2022). PAPILA dataset: a regional emission inventory of reactive gases for South America based on the combination of local and global information. *Earth Syst. Sci. Data*, *14*(1), 271–293. <https://doi.org/10.5194/essd-14-271-2022>
- Colman Lerner, J. E., Elordi, M. L., Orte, M. A., Giuliani, D., de los Angeles Gutierrez, M., Sanchez, E. Y., Sambeth, J. E., & Porta, A. A. (2018). Exposure and risk analysis to particulate matter, metals, and polycyclic aromatic hydrocarbon at different workplaces in Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(9), 8487–8496. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1101-0>
- Crippa, M., Solazzo, E., Huang, G., Guizzardi, D., Koffi, E., Muntean, M., Schieberle, C., Friedrich, R., & Janssens-Maenhout, G. (2020). High resolution temporal profiles in the Emissions Database for Global Atmospheric Research. *Scientific Data*, *7*(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0462-2>
- Dias, D., & Tchepel, O. (2014). Modelling of human exposure to air pollution in the urban environment: A GPS-based approach. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(5), 3558–3571. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2277-6>
- Franco, J. F., Segura, J. F., & Mura, I. (2016). Air pollution alongside bike-paths in bogotá-colombia. *Frontiers in Environmental Science*, *4*(NOV), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00077>
- Gorai, A. K., Tuluri, F., & Tchounwou, P. B. (2014). A GIS Based Approach for Assessing the Association between Air Pollution and Asthma in New York State, USA. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 11, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/ijerph110504845>
- Hong, G.-H., Le, T.-C., Tu, J.-W., Wang, C., Chang, S.-C., Yu, J.-Y., Lin, G.-Y., Aggarwal, S. G., & Tsai, C.-J. (2021). Long-term evaluation and calibration of three types of low-cost PM_{2.5} sensors at different air quality monitoring stations. *Journal of Aerosol Science*, *157*, 105829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2021.105829>
- Huisman, O., & De By, R. A. (2009). Principles of Geographic Information Systems. In *ITC Educational Textbook Series* (Fourth Edi, Vol. 1).
- INDEC. Instituto Nacional de Estadística y Censo. (2010). *Censo Nacional de Población , Hogares y Viviendas 2010. Censo del Bicentenario*. https://www.indec.gob.ar/ftp/cuadros/poblacion/censo2010_tomo1.pdf
- Jorquera, H. (2021). Air quality management in Chile: Effectiveness of PM_{2.5} regulations. *Urban Climate*, *35*(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100764>
- Kuula, J., Mäkelä, T., Aurela, M., Teinilä, K., Varjonen, S., González, Ó., & Timonen, H. (2020). Laboratory evaluation of particle-size selectivity of optical low-cost particulate

- matter sensors. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(5), 2413–2423. <https://doi.org/10.5194/amt-13-2413-2020>
- Lars, J. (2004). Health and Environment Information Systems for Exposure and Disease Mapping, and Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives*, 112(9), 995–997. <https://doi.org/10.1289/ehp.6736>
- Lipfert, F. W. (2018). Long-term associations of morbidity with air pollution: A catalog and synthesis. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(1), 12–28. <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1349010>
- Michalakes, J., Dudhia, J., Gill, D., Henderson, T., Klemp, J., Skamarock, W., & Wang, W. (2005). The weather research and forecast model: software architecture and performance. In *Use of high performance computing in meteorology* (pp. 156–168). World Scientific.
- Newell, K., Kartsonaki, C., Lam, K. B. H., & Kurmi, O. (2018). Cardiorespiratory health effects of gaseous ambient air pollution exposure in low and middle income countries: a systematic review and meta-analysis. *Environmental Health*, 17(1), 41. <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0380-3>
- Organización Panamericana de la Salud. (1995). *Clasificación Estadística Internacional de Enfermedades y problemas relacionados con la salud* (Vol. 10, Issue 1). Organización Mundial de la Salud. <chrome-extension://efaidnbmninnibpcapjpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fais.paho.org%2Fclassifications%2Fchapters%2Fpdf%2Fvolume1.pdf&clen=30356864&hunk=true>
- Pascual Flores, R. M. (2019). *Impacto de las emisiones de aerosoles sobre las precipitaciones de los Andes Centrales* [Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza]. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/81222>
- Pinichka, C., Makka, N., Sukkumnoed, D., Chariyalertsak, S., Inchai, P., & Bundhamcharoen, K. (2017). Burden of disease attributed to ambient air pollution in Thailand: A GIS-based approach. *PLOS ONE*, 12(12), e0189909. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0189909>
- Puliafito, S. E., Bolaño-Ortiz, T. R., Fernandez, R. P., Berná, L. L., Pascual-Flores, R. M., Urquiza, J., López-Noreña, A. I., & Tames, M. F. (2021). High resolution seasonal and decadal inventory of anthropic gas-phase and particle emissions for Argentina. *Earth System Science Data Discussions*, 1–56.
- Represa, N. S., Sanchez, Y., & Porta, A. (2018). Estudio de la Vulnerabilidad Social en Argentina Mediante el Uso de SIG. Construcción de un Índice de Aplicación Local Assessment of Social Vulnerability in Argentina Using GIS. Development of a Local Index. *Anuário Do Instituto de Geociências - UFRJ*, 41, 351–357. http://dx.doi.org/10.11137/2018_2_351_357
- Sanchez, E. Y., Represa, S., Mellado, D., Balbi, K. B., Acquesta, A. D., Colman Lerner, J. E., & Porta, A. A. (2018). Risk analysis of technological hazards: Simulation of scenarios and application of a local vulnerability index. *Journal of Hazardous Materials*, 352(March), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.034>
- Scire, J. S., Strimaitis, D. G., & Yamartino, R. J. (2000). A user's guide for the CALPUFF

- dispersion model. *Earth Tech, Inc*, 521, 1–521.
- Sensirion. (2020). *Sensor Specification Statement How to Understand Specification of Particulate Matter Sensors. March 2020*, 1–9. www.sensirion.com
- Shang, Y., Sun, Z., Cao, J., Wang, X., Zhong, L., Bi, X., Li, H., Liu, W., Zhu, T., & Huang, W. (2013). Systematic review of Chinese studies of short-term exposure to air pollution and daily mortality. *Environment International*, 54, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.01.010>
- Singh, K. P., Gupta, S., & Rai, P. (2013). Identifying pollution sources and predicting urban air quality using ensemble learning methods. *Atmospheric Environment*, 80, 426–437. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.023>
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Wang, W., & Powers, J. G. (2008). *A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR Technical note-475+ STR*.
- Sosa, B. S., Porta, A., Colman Lerner, J. E., Banda Noriega, R., & Massolo, L. (2017). Human health risk due to variations in PM10-PM2.5 and associated PAHs levels. *Atmospheric Environment*, 160, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.004>
- Suárez, L., Mesías, S., Iglesias, V., Silva, C., Cáceres, D. D., & Ruiz-Rudolph, P. (2014). Personal exposure to particulate matter in commuters using different transport modes (bus, bicycle, car and subway) in an assigned route in downtown Santiago, Chile. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 16(6), 1309–1317. <https://doi.org/10.1039/c3em00648d>
- Tryner, J., Mehaffy, J., Miller-lionberg, D., & Volckens, J. (2020). Effects of aerosol type and simulated aging on performance of low-cost PM sensors. *Journal of Aerosol Science*, 150(August), 105654. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105654>
- Valdés, A., Zanobetti, A., Halonen, J. I., Cifuentes, L., Morata, D., & Schwartz, J. (2012). Elemental concentrations of ambient particles and cause specific mortality in Santiago, Chile: A time series study. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 11(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-82>
- Vogt, M., Schneider, P., Castell, N., & Hamer, P. (2021). Assessment of Low-Cost Particulate Matter Sensor Systems against Optical and Gravimetric Methods in a Field Co-Location in Norway. In *Atmosphere* (Vol. 12, Issue 8). <https://doi.org/10.3390/atmos12080961>
- WHO. World Health Organization. (2002). *Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies / edited by Dietrich Schwela, Lidia Moawska, Dimitrios Kotzias*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/67338>
- WHO. World Health Organization. (2021). *WHO Global Air Quality Guidelines*.

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS NIVELES DE EXPOSICIÓN A BTEX EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA

Oliva Migotti, Macario; Fonseca, José María; López, Eduardo Gabriel; Pepino Minetti, Roberto

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

Resumen. *Grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son emitidos a la tropósfera desde fuentes antropogénicas y biogénicas. En el aire urbano, los VOC's juegan un rol importante en los procesos de formación de ozono troposférico junto con los óxidos de nitrógeno. Dentro de esta familia de VOC's se encuentran los denominados BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos). Estos compuestos tienen efectos nocivos sobre el sistema nervioso central e incluso el benceno ha sido clasificado como carcinógeno por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y por la Agencia Internacional para la Investigación sobre Cáncer.*

El propósito de este trabajo fue determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia de estos compuestos en el aire de la ciudad de Córdoba. Para cumplir con este objetivo se eligieron ocho puntos de monitoreo a lo largo y ancho de la ciudad. En cada punto se realizó el monitoreo pasivo de BTEX colocando un tubo con material adsorbente dentro, el cual se deja en contacto con el aire durante cuatro semanas, lo que representa un periodo de muestreo. Este trabajo incluye los resultados obtenidos después de 12 periodos de muestreo. La determinación de la concentración de BTEX se realizó mediante una posterior desorción térmica de los tubos y análisis por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas.

De los resultados obtenidos se pudo concluir que, en mayor o menor medida, todos los BTEX están presentes en el aire de la ciudad de Córdoba presentando concentraciones mayores durante los meses de junio y julio, coincidiendo con las temperaturas más bajas del año. Se observa también que los puntos de muestreo más cercanos al centro de la ciudad son los que presentan las mayores concentraciones, siendo el tolueno el predominante.

Palabras clave: BTEX, Calidad de Aire, Córdoba, Muestreo Pasivo


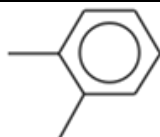
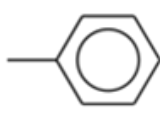
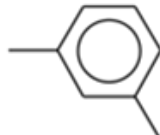
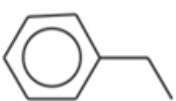
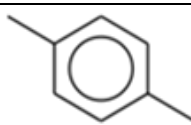
INTRODUCCIÓN

La emisión de gases y vapores a la atmósfera por parte de las fuentes antropogénicas, son la principal causa de contaminación en ámbitos urbanos. Si bien la disminución de la calidad del aire también está relacionada con fuentes de origen natural, las actividades del hombre generan una contribución significativa a dicha problemática. En aquellos ámbitos urbanos donde la población está más concentrada, el problema se acrecienta. Fuentes fijas de emisión, como chimeneas en actividades comerciales, industriales y energéticas también aportan contaminantes al aire. Sin embargo, uno de los principales contaminantes en la atmósfera son los productos de combustión incompleta por parte de las fuentes móviles, donde el oxígeno suministrado de forma insuficiente no logra oxidar a todo el combustible generando compuestos de oxidación intermedios y trazas de otros contaminantes como ser hidrocarburos no quemados o compuestos orgánicos volátiles (VOC's, por sus siglas en inglés), monóxido de carbono (CO) y según la composición del combustible pueden aparecer óxidos de azufre (SO_x) (Mateos et al., 2019). Por tal razón, la reducción y conocimiento de la contaminación atmosférica se considera como un desafío ambiental en todas las grandes ciudades, principalmente para los países en desarrollo (Chow et al., 2004).

El ozono (O₃) troposférico es el principal constituyente del smog urbano y es generado a través de reacciones fotoquímicas a partir de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y VOC's (Pepino Minetti et al., 2019; Brasseur & Jacob, 2017). Como consecuencia del significativo papel de los VOC's en la dinámica de la química atmosférica, estudios relacionados con la cuantificación de sus emisiones adquieren gran relevancia; ya que es posible alimentar y mejorar los inventarios de emisiones, y, por consiguiente, la toma de decisiones en temas de calidad del aire.

Los BTEX son un grupo de compuestos orgánicos volátiles pertenecientes a la familia de los hidrocarburos aromáticos, que se caracterizan por encontrarse en forma de vapor a temperatura ambiente. Estos compuestos son: benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos (en sus tres estructuras: orto-xileno, meta-xileno y para-xileno). En la tabla 1, se muestran sus estructuras químicas.

Tabla 1. Estructuras químicas de los BTEX.

Compuesto	Estructura química	Compuesto	Estructura química
Benceno		O-xileno	
Tolueno		M-xileno	
Etilbenceno		P-xileno	

A nivel provincial en Córdoba, las emisiones a la atmósfera y la calidad del aire están reguladas mediante la Resolución 105/2017 “Estándares de Aire de la Provincia de Córdoba”. Dicha resolución indica los niveles máximos permisibles para contaminantes criterio y otros contaminantes peligrosos entre los que se encuentran el benceno, el tolueno y los xilenos. Cabe

destacar que esta resolución fue concebida tomando niveles guía internacionales debido a la falta de información sobre el estado de la calidad del aire local (Pepino Minetti et al., 2019).

En la ciudad de Córdoba se tienen pocos antecedentes sobre las concentraciones de VOC's en el aire y datan de hace más de diez años.

Para obtener los datos utilizados se procedió a realizar un muestreo pasivo colocando en ocho puntos de la ciudad, tubos con un material adsorbente dentro, que fue expuesto al aire a caracterizar durante cuatro semanas. Este tiempo representa un periodo de muestreo y se realizaron doce periodos de muestreo de manera sucesiva.

A raíz de todo lo expuesto, el objetivo del presente trabajo es el de dar a conocer los resultados preliminares obtenidos en lo que se refiere a concentraciones de BTEX en el aire de la ciudad de Córdoba.

MATERIALES Y MÉTODOS

La ciudad de Córdoba es la capital de la provincia homónima y según y es la segunda ciudad más poblada de Argentina (INDEC, 2010), después de la Ciudad de Buenos Aires. El departamento Capital, donde se encuentra la ciudad, es un cuadrado de 24km de lado y se encuentra ubicada en latitud 31°24'S y longitud 64°11'W aproximadamente, en la llanura pampeana, con una altura promedio sobre el nivel del mar de 550 m. El aire de la ciudad será el objeto de estudio del presente trabajo.

Se definieron las ubicaciones de ocho puntos de muestreo, distribuidos lo más uniformemente posible dentro de la ciudad, y en base a lugares que permitieran la instalación y seguridad de dichos sistemas de muestreo. En la Figura 1 se puede apreciar esta distribución.

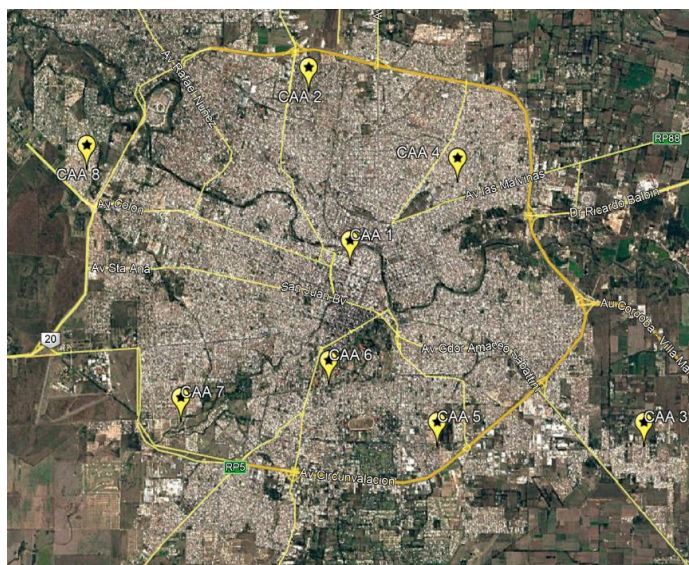


Figura 1. Ubicación geográfica de los puntos de monitoreo. (Google Earth, 2022).

Se empleó la norma IRAM 29262 “Muestreo de compuestos orgánicos volátiles en tubos con lecho adsorbente y análisis por desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas” Parte 2: Muestreo pasivo. Esta norma es análoga a la norma europea UNE-EN 13528, partes 1, 2 y 3 sobre captadores difusivos para la determinación de las concentraciones de gases y vapores.

El monitoreo de contaminantes en aire puede ser activo o pasivo. La diferencia entre estos es

que en un muestreo activo se utiliza una bomba de vacío que fuerza al aire a circular por un lecho adsorbente. En cambio, en modo pasivo sólo es necesario exponer dicho relleno adsorbente en al aire desde donde la migración de los contaminantes se regula por difusión y los compuestos van siendo adsorbidos en su superficie con el correr del tiempo. El muestreo pasivo se rige por la ley de Fick, que relaciona el flujo de gas que se difunde desde una región de alta concentración con el tiempo de exposición y el área del tubo. Dado un determinado tiempo, se puede suponer que la concentración del compuesto de interés es la misma dentro del lecho que en el aire.

El material adsorbente utilizado en esta campaña de muestreo es TENAX TA (Poli (2,6 difenil-*p*-óxido de fenilo)), un polímero poroso capaz de retener compuestos en el rango de C6 a C25, con un área de adsorción de 35m² por gramo y es recomendado para compuestos aromáticos, compuestos no polares (punto de ebullición mayor a 100 °C) y compuestos polares menos volátiles (punto de ebullición mayor a 150 °C).

Este material esta empacado dentro de un tubo de acero inoxidable denominado tubo de desorción térmica. En la figura 2 se muestra una imagen del tubo de desorción comercial utilizado.



Figura 2. Tubo de desorción.



Figura 3. Tubo de desorción con tapa de difusión.

El tubo de desorción tendrá asociado una tapa de difusión, como se muestra en la figura 3. Esto lo convierte en un muestreador pasivo de tipo axial, que permite el contacto entre el relleno adsorbente con el aire ambiente. El tiempo de contacto entre el material adsorbente y el aire ambiente fue de cuatro semanas dado que la metodología recomienda entre una y cuatro semanas, y como no se conocen las concentraciones que se espera obtener, se opta por dejarlo el mayor tiempo posible para obtener resultados comparables. Luego de transcurrido este tiempo se reemplaza el tubo y el que es retirado es llevado al laboratorio para su análisis.

En cada uno de los puntos de muestreo se instaló un muestreador que consta del tubo de desorción y una protección para este ante las inclemencias climáticas. En la figura 4 se muestra un muestreador colocado en campo. En adición a los ocho tubos, se instala en uno de los puntos de muestreo un tubo cerrado, que servirá de muestra blanco.



Figura 4. Muestreador en punto N°3.



Figura 5. TD-GCMS en laboratorio CIQA.

La masa adsorbida en los tubos luego es analizada mediante un sistema de desorción térmica

acoplado a un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas como detector. Este equipo registra mediante tiempos y temperaturas de desorción los compuestos que quedaron adsorbidos en los tubos de muestreo. El equipo se muestra en la figura 5.

Una vez obtenida la masa del compuesto, se utiliza la ecuación 1, obtenida de la norma IRAM 29262 parte 2 para conocer la concentración del compuesto en el aire.

$$\rho = \frac{m_a - m_b}{q_v * t} * 10^6 \quad (1)$$

ρ la concentración másica del analito en el aire muestreado, en microgramos por metro cúbico.

m_a la masa del analito presente en la muestra actual, en microgramos;

m_b la masa del analito presente en el blanco del tubo, en microgramos;

q_v el intervalo de adsorción difusivo, en centímetros cúbicos por minuto;

t el tiempo de exposición en minutos.

m_a y m_b se obtienen de los tubos, el tiempo t es el tiempo de exposición y q_v es un valor único para el compuesto de interés en función del material adsorbente utilizado. En el caso del TENAX TA, los valores para los BTEX se muestran en la tabla 2 (IRAM 29262 – parte 2). Meta y para-xileno son tomados como una mezcla isómera, y existe un solo coeficiente de difusión para la dicha mezcla.

Tabla 2. Intervalos de adsorción para los BTEX.

Compuesto	q_v [cm ³ /min]
benceno	0,22
tolueno	0,27
etilbenceno	0,54
m,p-xileno	0,33
o-xileno	0,33

Los resultados son presentados en microgramos por metro cúbico de aire en condiciones normales. En la tabla 3 se muestran temperatura y presión promedio para cada periodo. La concentración se normaliza a 25°C y 101kPa siguiendo la ecuación 2, obtenida de la norma IRAM 29262 parte 2.

$$\rho_c = \rho * \frac{101 \text{ kPa}}{P_{atm}} * \frac{(T+273,15)}{298} \quad (2)$$

ρ_c la concentración másica del analito en el aire muestreado, reducido a las condiciones especificadas, en microgramos por metro cúbico;

ρ la concentración del analito en el aire muestreado, en microgramos por metro cúbico;

P_{atm} la presión actual del aire muestreado, en kilopascales;

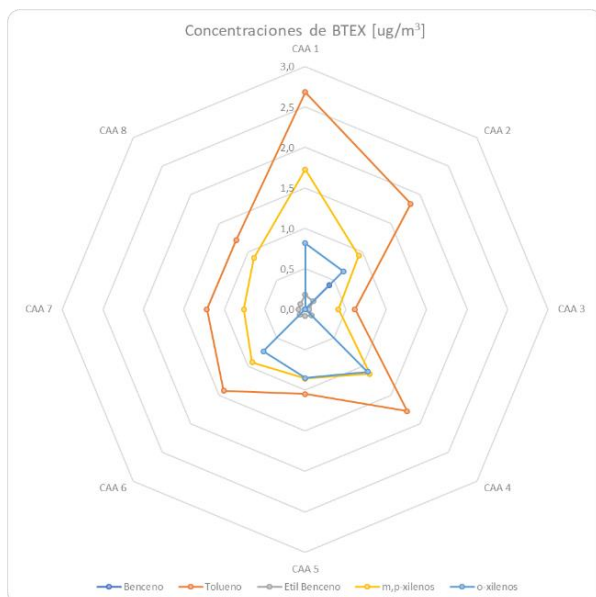
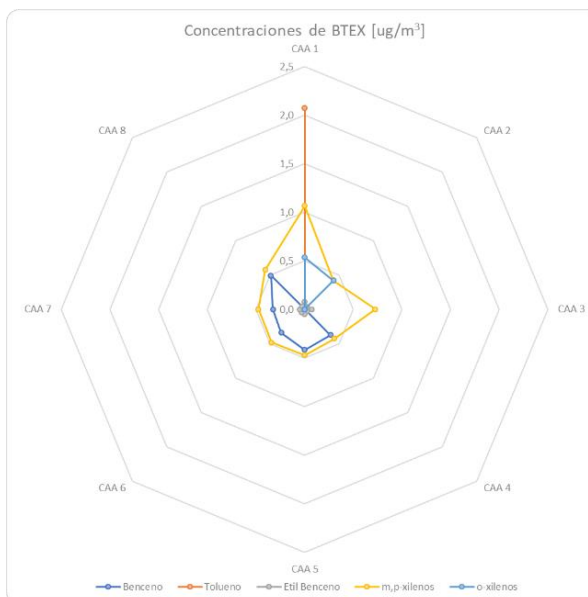
T la temperatura actual del aire muestreado, en grados Celsius.

Tabla 3. Condiciones meteorológicas promedio.

Periodo	Temperatura ambiente promedio [°C]	Presión atmosférica [hPa]
1	20,67	958,96
2	19,29	959,71
3	17,84	961,65
4	12,54	961,65
5	9,54	963,36
6	10,67	963,11
7	12,28	962,03
8	15,48	960,49
9	18,48	959,77
10	19,82	958,50
11	23,61	957,70
12	24,47	955,63

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 6 a 17, se presentan los resultados obtenidos de concentración de BTEX por periodo de muestreo desde el mes de febrero de 2021 hasta enero de 2022 respectivamente. Se puede observar que en general, el compuesto mayoritario en todos los puntos fue el tolueno. Además, se aprecia un aumento de las concentraciones en los puntos de monitoreo durante los meses de junio y julio, teniendo en cuenta que el descenso de temperatura puede afectar la capacidad de adsorción, aumentando la masa recogida.

**Figura 6.** Concentración de BTEX. Febrero de 2021.**Figura 7.** Concentración de BTEX. Marzo de 2021.

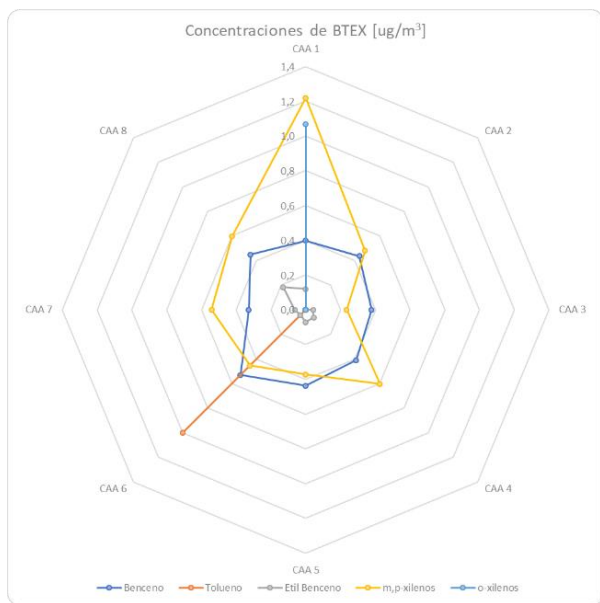


Figura 8. Concentración de BTEX. Abril 2021.

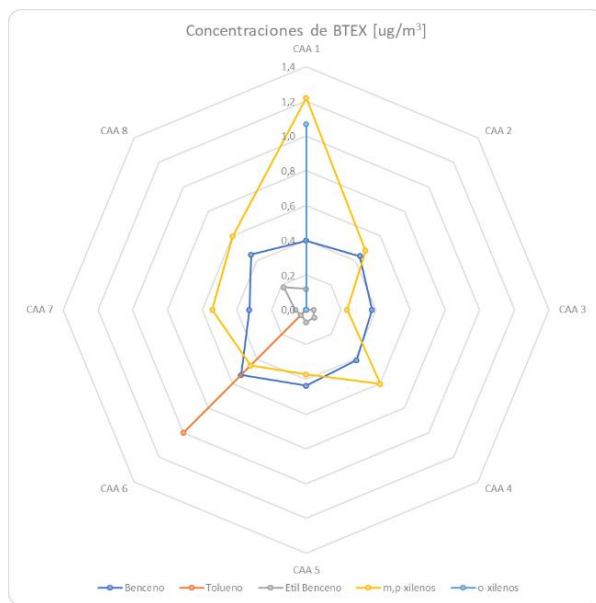


Figura 9. Concentración de BTEX. Mayo de 2021.

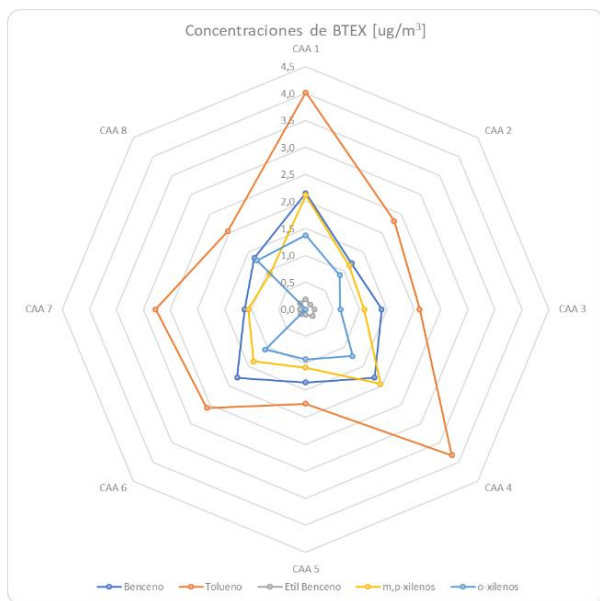


Figura 10. Concentración de BTEX. Junio de 2021.

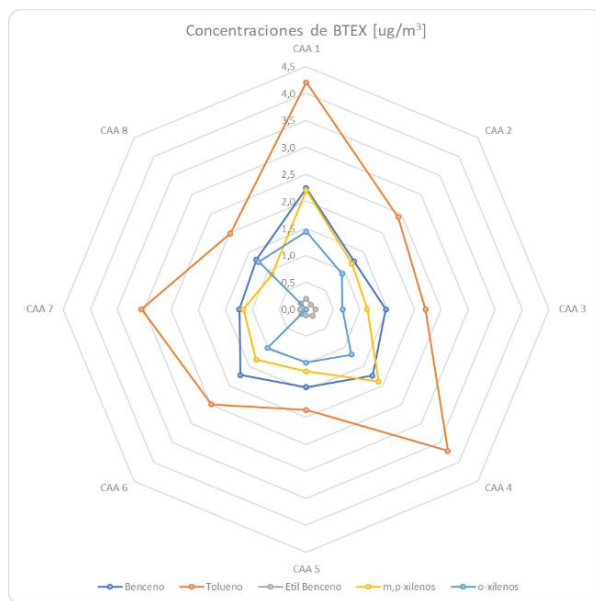


Figura 11. Concentración de BTEX. Julio de 2021.

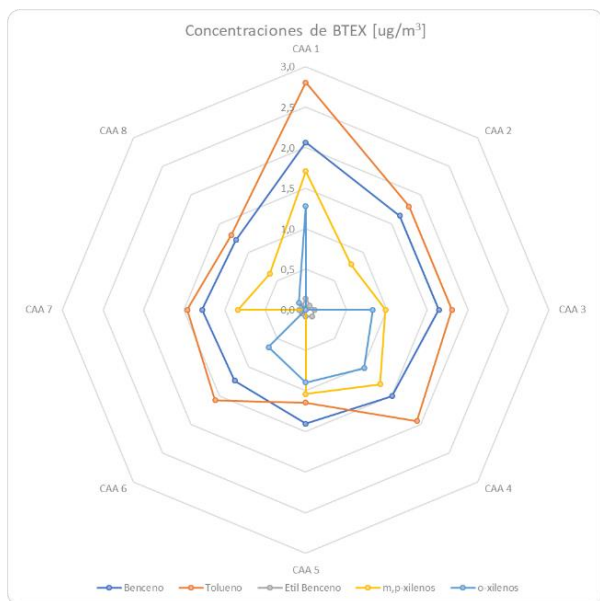


Figura 12. Concentración de BTEX. Agosto de 2021.

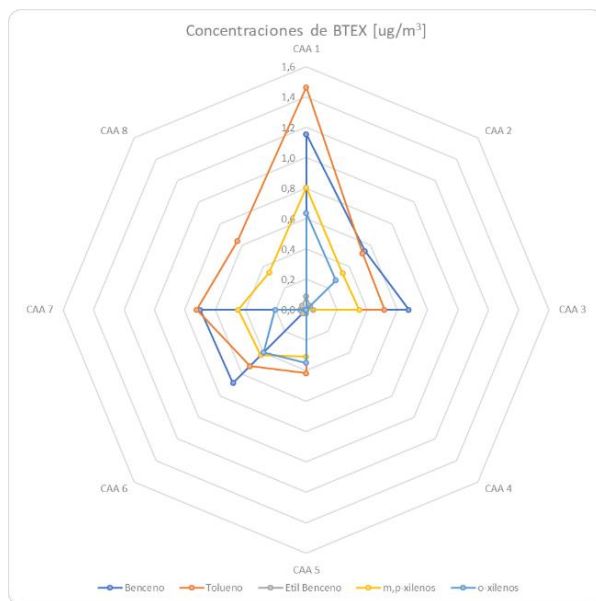


Figura 13. Concentración de BTEX. Septiembre de 2021

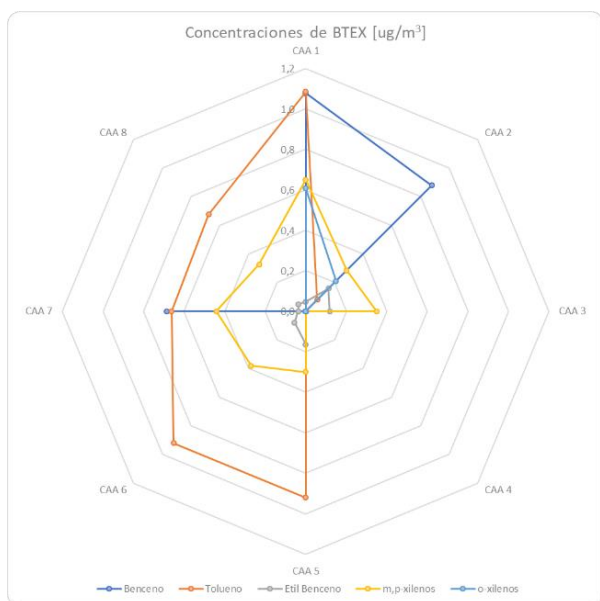


Figura 14. Concentración de BTEX. Octubre de 2021.

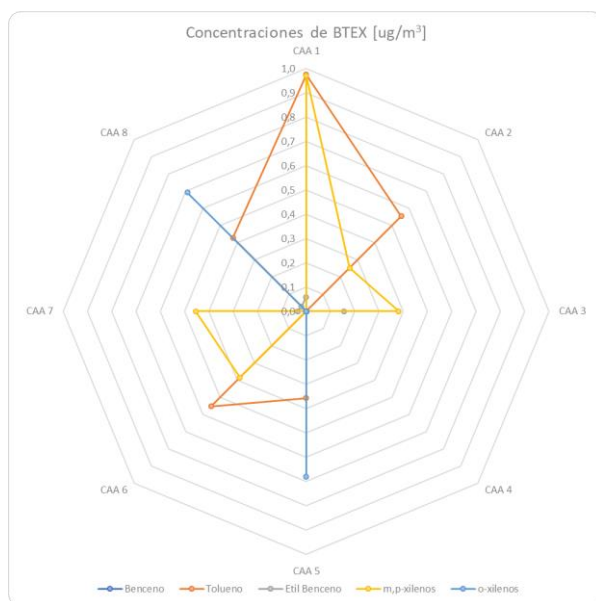


Figura 15. Concentración de BTEX. Noviembre de 2021.

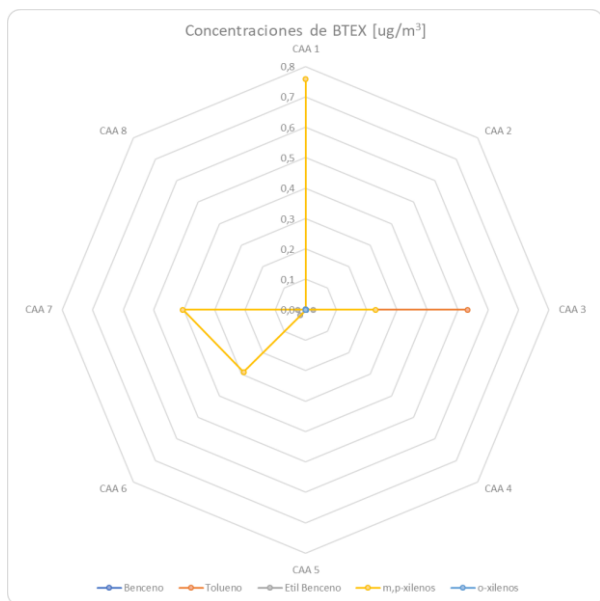


Figura 16. Concentración de BTEX. Diciembre de 2021.

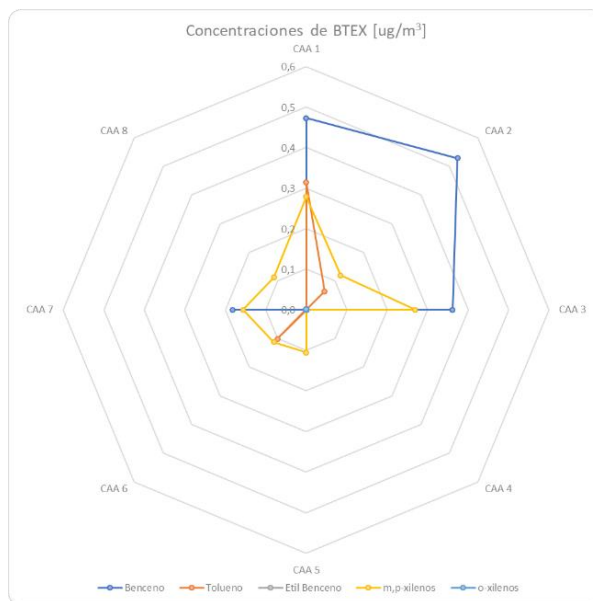


Figura 17. Concentración de BTEX. Enero de 2022.

El punto con mayores concentraciones fue CAA 1 ubicado en pleno microcentro de la ciudad (sobre Avenida General Paz) donde existe alto tráfico de autos, camiones, motos y colectivos. En este punto se observan las mayores concentraciones de tolueno y benceno.

Los puntos CAA 2, CAA 4, CAA 5, CAA 7 y CAA 8 corresponden a zonas residenciales, distribuidas en la ciudad. En CAA 4 se observaron las menores concentraciones para todos los compuestos, con un valor máximo para el tolueno de $3,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el mes de junio de 2021.

El punto CAA 3 se ubicó cerca de una importante zona industrial de la ciudad; sin embargo, en este punto se encontró un máximo de tolueno de $2,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante el mes de julio de 2021.

El punto CAA 6 fue ubicado en el predio de la Universidad Tecnológica Nacional, contiguo a la Avenida Cruz Roja por donde también circula un alto número de vehículos. El valor máximo en este punto fue de tolueno con $2,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el mes de junio de 2021.

La máxima concentración encontrada durante la campaña de muestreo se presentó en CAA 1 y fue de $4,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de tolueno durante el mes de julio de 2021.

Se puede observar en las figuras 18 a 22 como fue la variación para cada compuesto a lo largo de todos los periodos de muestreo.

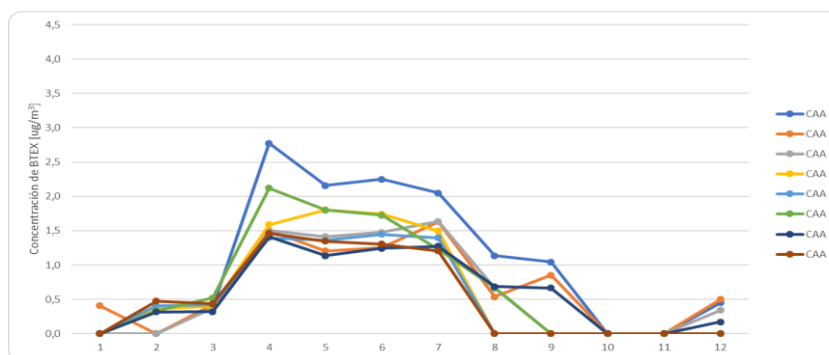


Figura 18. Concentraciones de benceno a lo largo de la campaña.

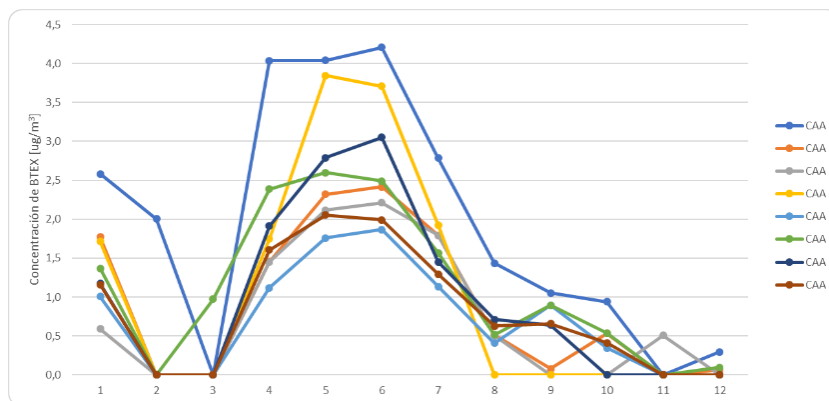


Figura 19. Concentraciones de tolueno a lo largo de la campaña.

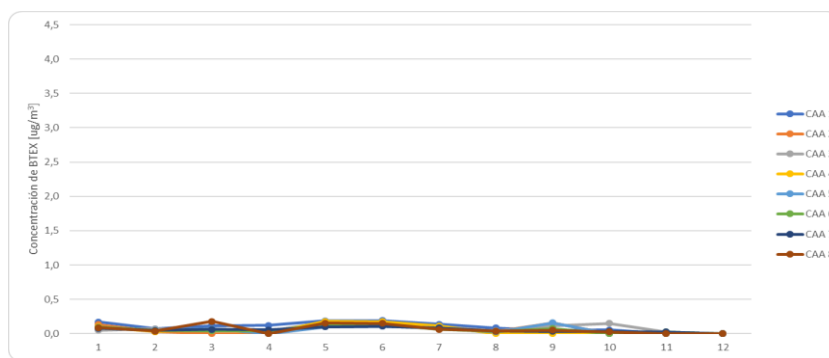


Figura 20. Concentraciones de etilbenceno a lo largo de la campaña.

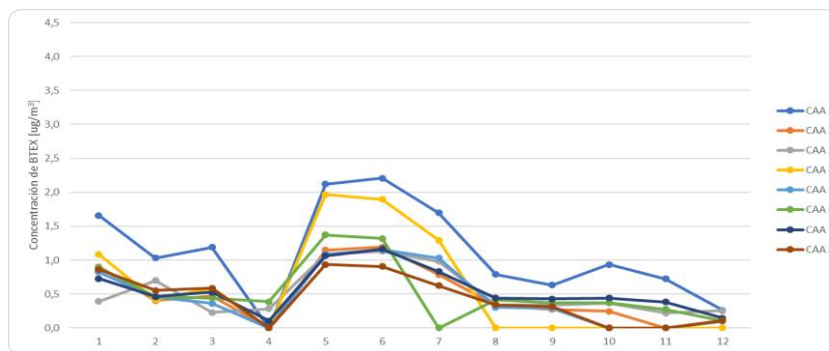


Figura 21. Concentraciones de m,p-xilenos a lo largo de la campaña.

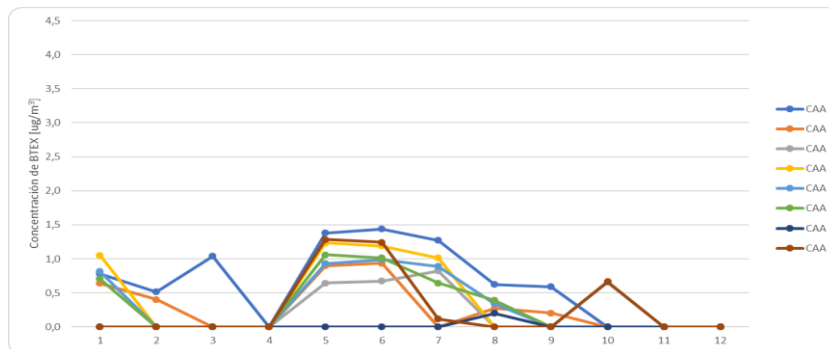


Figura 22. Concentraciones de o-xileno a lo largo de la campaña.

En el caso del benceno, la concentración máxima fue de $2,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante el mes de marzo de 2021 en CAA 1. El etilbenceno fue el compuesto que presentó las menores concentraciones, con $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de máxima. Los xilenos tuvieron un comportamiento similar al etilbenceno, teniendo su máximo en CAA 1 con valores de $2,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la mezcla de isómeros m,p-xilenos y $1,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el o-xileno.

Tabla 4. Valores promedio de BTEX para distintos países del mundo.

País	Benceno	Tolueno	Xilenos	País	Benceno	Tolueno	Xilenos
Suiza	$1,95 \pm 0,08$	$5,63 \pm 0,77$	$3,49 \pm 0,29$	Países bajos	$1,55 \pm 0,14$	$3,51 \pm 0,27$	$2,28 \pm 0,14$
Dinamarca	$0,99 \pm 0,04$	$1,44 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,07$	Israel	$1,42 \pm 0,17$	$3,24 \pm 0,10$	$2,79 \pm 0,08$
Estados Unidos	$0,43 \pm 0,07$	$0,76 \pm 0,09$	$0,47 \pm 0,09$	Méjico	$3,05 \pm 0,51$	$23,43 \pm 1,28$	$8,79 \pm 0,25$
Australia	$1,94 \pm 0,20$	$5,23 \pm 0,69$	$3,87 \pm 0,28$	Italia	$1,59 \pm 0,15$	$5,39 \pm 0,11$	$3,36 \pm 0,41$
Hungría	$2,65 \pm 0,09$	$4,70 \pm 0,19$	$3,27 \pm 0,18$	Brasil	$0,42 \pm 0,33$	$2,00 \pm 0,59$	$1,81 \pm 0,15$
Alemania	$1,75 \pm 0,15$	$5,85 \pm 0,56$	$3,74 \pm 0,33$	Francia	$1,81 \pm 0,25$	$7,32 \pm 0,31$	$3,87 \pm 0,13$
China	$12,3 \pm 1,08$	$23,04 \pm 2,32$	$11,64 \pm 0,51$	Irlanda del Norte	$2,10 \pm 0,36$	$4,44 \pm 0,15$	$3,34 \pm 0,14$
Finlandia	$0,84 \pm 0,16$	$2,16 \pm 0,60$	$1,58 \pm 0,03$	Inglaterra	$1,37 \pm 0,25$	$4,24 \pm 0,09$	$3,36 \pm 0,11$

En la tabla 4 extraída de la norma IRAM 29262- Parte 2, se muestran valores promedio para BTX en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenidos mediante muestreo pasivo en distintos países. Los valores para Córdoba resultan en el rango de varios de ellos, pero muy por debajo de China y México.

Tabla 5. Niveles de referencia para BTEX en aire.

Compuesto	Res. Prov. Córdoba N° 105		Niveles guía de la OMS (2004)	
	Concentración [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tiempo promedio	Concentración [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tiempo promedio
Benceno	0,0005	1 año	-	-
Tolueno	1,4	8 horas	260 1000	1 semana 30 minutos
Etilbenceno	-	-	22000	1 año
Xilenos	5,2	8 horas	4800 870	24 horas 1 año

Cabe destacar que los niveles guía tienen un tiempo promedio distinto al que se utiliza en este trabajo, el cual es de 28 días. Comparando con los valores de la tabla 5, las concentraciones de BTEX encontrados en el aire de la ciudad están por debajo de los niveles guía dictados por la OMS. Con respecto a la legislación provincial, los valores encontrados para benceno y tolueno resultaron superiores.

CONCLUSIONES

- Este estudio permitió tener datos preliminares de BTEX y evaluar en qué cantidades se encuentran presente en el aire de la ciudad a lo largo de un año.
- Los resultados aquí presentados pueden constituirse como punto de partida para la toma de decisiones a la hora de confeccionar políticas públicas de calidad de aire, para la estimación de inventarios de emisiones, entre otros.
- A su vez, este trabajo permitió estandarizar la metodología de monitoreo pasivo y determinación compuestos orgánicos volátiles por GC-MS.

- Si bien la ciudad de Córdoba posee un importante número de vehículos registrados al año 2021, las concentraciones de BTEX en aire ambiente determinadas resultaron ser similares e incluso inferiores a las de otras ciudades del mundo.
- Es pertinente continuar con un monitoreo de estos contaminantes abarcando un mayor número de compuestos para seguir alimentando las bases de datos de VOC's en aire.
- Mantener una buena calidad de aire para las personas va en línea con los objetivos 3 (Salud y Bienestar), 11 (Ciudades y Comunidades Sostenibles) y 13 (Acción por el Clima) de la ONU dentro del marco de Objetivos para el Desarrollo Sostenible. Es por ello que se debe prestar más atención a la emisión por parte de fuentes móviles y la calidad del aire urbano.

BIBLIOGRAFÍA

Brasseur, G. P., & Jacob, D. J. (2017). *Modeling of Atmospheric Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.

Chow, J.; Watson, J.; Sah, J.; Kiang, C.; Loh, C.; Lev-On, M.; Lents, J.; Molina, M.; Molina, L. (2004). Megacities and atmospheric pollution, critical review discussion. *J. Air Waste Manage.* 54, 1226-1235.

Censo Nacional de Población Hogares y Viviendas (2010). Instituto Nacional De Estadísticas y Censos. IRAM 29262 "Muestreo de compuestos orgánicos volátiles en tubos con lecho adsorbente y análisis por desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas" Parte 2: Muestreo pasivo.

Mateos A. C., Amarillo, A. C., Tavera Busso, I., González, C. M. (2018). Evaluación espacial y temporal de la contaminación por SO₂, NO₂, O₃ y CO en la ciudad de Córdoba. *Revista FCEfyN*.

Pepino Minetti, R. C., López, E. G., Fonseca, J. M., Balcaza Pizzi, N., Allende Garcia, M. C., Poncio, C. (2019). Estado de la Calidad del Aire de la ciudad de Córdoba: Actualización a casi dos décadas de su última evaluación.

UNE-EN 13.528-1 Calidad del aire ambiente: Captadores difusivos para la determinación de las concentraciones de gases y vapores. Parte 1: Requisitos Generales.

UNE-EN 13.528-2 Calidad del aire ambiente: Captadores difusivos para la determinación de las concentraciones de gases y vapores. Parte 2: Requisitos específicos y métodos de ensayo.

UNE-EN 13.528-3 Calidad del aire ambiente: Captadores difusivos para la determinación de las concentraciones de gases y vapores. Parte 3: Guía para la selección, uso y mantenimiento.



**PROYECTO INTEGRADOR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DEL AGUA (PRODECA)**



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación

APLICACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA CCME WQI EN LA CUENCA DEL EMBALSE LOS MOLINOS EN EL PERIODO 2001-2016

Shojjet, Verónica¹; Cossavella, Ana²; Cioccale, Marcela² y Bazán, Raquel²

1: Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba (CEPROCOR)
Dirección postal: Pabellón CEPROCOR, X5164, Santa María de Punilla
e-mail: vshojjet@gmail.com

2: Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Universidad Nacional de Córdoba
Dirección postal: Av. Vélez Sarsfield 1611, CP X5016GCA, Córdoba
e-mail: acoassav@gmail.com, a.cioccale@unc.edu.ar, raquel.bazan@unc.edu.ar

Resumen. *Con el objetivo de estudiar la variación de calidad de agua en la cuenca del embalse Los Molinos en el periodo 2001-2016 se aplicó el índice propuesto por el Canadian Council for Ministers of the Environment (CCME WQI). Se seleccionaron 13 parámetros físico-químicos determinados en monitoreos estacionales en los cuatro tributarios principales: San Pedro (SP), Los Espinillos (LE), Del Medio (DM) y Los Reartes (LR). Se emplearon valores de referencia de la Resolución CONAMA N° 357/2005 (Brasil), guías canadienses y Decreto 831/93 reglamentario de la Ley 24051, considerando fines recreativos y de preservación de la vida acuática. Para una mejor visualización del comportamiento espacio-temporal del CCME WQI en la cuenca, se construyó un mapa utilizando QGIS 3.4.*

La escasa disponibilidad de datos en los años 2015 y 2016 impidió que el cálculo estacional resulte un indicador apropiado, sin embargo, se pudo identificar calidades más bajas obtenidas en primavera y verano (SP en 2003, 2004, 2006 y 2011; LE en 2016; DM en 2009 y LR en 2001, 2002 y 2016). Los índices anuales correspondieron a calidad buena en la mayoría de los años, con 68,8 % (SP), 81,3 % (LE), 87,5 % (DM) y 100,0 % (LR) del total. También hubo años con calidad excelente: 18,8 % (SP), 12,5 % (LE) y 6,3 % (DM) del total. Se obtuvieron valores de calidad aceptable en los años 2009 (DM), 2002 (LE), y 2004 y 2006 (SP), representando 6,3 % en los dos primeros y 12,5 % en el último. El parámetro que presentó la mayor desviación con respecto a los valores de referencia fue fósforo total. El uso del suelo, el aumento poblacional, fundamentalmente en temporada turística, sin un correcto tratamiento de efluentes domiciliarios, y la ocurrencia de incendios en la región son factores que influyen sobre este parámetro.

Palabras clave: CCME WQI, cuenca, índice de calidad de agua

1. INTRODUCCIÓN

El monitoreo de la calidad del agua presenta el problema de la complejidad asociada con el análisis del gran número de variables medidas y con la alta variabilidad debida a influencias antropogénicas y naturales. Para abordar los aspectos anteriores, se ha desarrollado en muchos países el concepto de Índice de Calidad de Agua (ICA) o *Water Quality Index* (WQI) que resultó ser tan simple como efectivo en la evaluación del grado de contaminación del agua (Horton, 1965; Brown et al., 1970; Davies y Mazumder, 2003; y Zandagba et al., 2017; Carnicelli et al., 2018).

La gestión de la calidad del agua requiere la recopilación y análisis de grandes conjuntos de datos que pueden ser difíciles de evaluar y sintetizar. Los modelos WQI se basan en funciones de agregación que permiten el análisis de un gran número de datos que varían temporal y espacialmente para producir un valor único que indica la calidad del cuerpo de agua (Uddin et al., 2021). Algunas ventajas de estos índices son:

- Poseen la capacidad de resumir y simplificar datos complejos.
- Tienen expresión numérica, pudiendo incluirse en modelos para la toma de decisiones.
- Son entendibles por el público, los medios y los usuarios.
- Poseen menos información que los datos brutos.

Por otra parte, la naturaleza no lineal de los datos ambientales origina variaciones espacio-temporales de la calidad del agua, a menudo difíciles de interpretar y por esta razón se utilizan enfoques estadísticos para proporcionar un análisis representativo y confiable del agua (Zandagba et al., 2017).

En el estudio de la variación de la calidad de agua en la cuenca del embalse Los Molinos (ELM) se calculó el índice propuesto por el *Canadian Council for Ministers of the Environment* (CCME WQI), creado para la comunicación de la información al público en general y a las autoridades gubernamentales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio

El ELM se ubica en el Valle Los Reartes o Santa Ana, en el límite entre los departamentos Santa María y Calamuchita, a 65 km al sudoeste de la ciudad de Córdoba. La cuenca de aporte hasta la presa abarca una superficie de 894 km² y está conformada por cuatro ríos tributarios: San Pedro (SP), Los Espinillos (LE), Del Medio (DM) y Los Reartes (LR). Las coordenadas de su espejo de agua son 31° 43'30" S y 64° 32'20" W. (Bazán et al., 2018). En la Tabla 1 se detallan las coordenadas correspondientes a los cuatro puntos de muestreo y en la Figura 1 se destacan sus localizaciones en las subcuencas sobre una imagen satelital de Google Earth Pro.

Tabla 1. Coordenadas de los puntos de muestreo en los 4 tributarios. Fuente: Autor.

Tributario	Latitud	Longitud
SP	-31,765417	-64,536844
LE	-31,840425	-64,603514
DM	-31,880722	-64,568925
LR	-31,901914	-64,565417

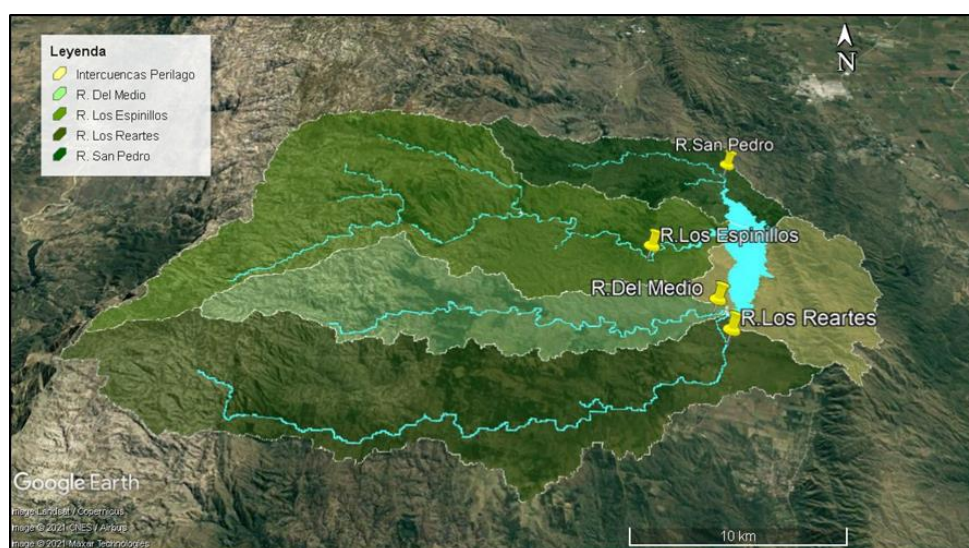


Figura 1. Localización de los puntos de muestreo sobre una imagen satelital Google Earth Pro. Fuente: Autor.

2.2. Datos históricos y metodología

Se realizó la caracterización de las aguas superficiales de la cuenca de aporte al ELM a partir del análisis de datos históricos de calidad de agua de sus cuatro ríos tributarios, obtenidos durante el periodo 2001 – 2016.

Para el cálculo del CCME WQI se utilizó el programa *CCME Water Quality Index Calculator* 1.2 de uso libre, basado en Microsoft Excel con un macro Visual Basic, descargado de la página web del organismo gubernamental mencionado.

Para la construcción del índice CCME WQI se seleccionaron 13 parámetros: fósforo total (PT), manganeso total (MnT), amonio (NH_4^{1+}), nitrito (NO_2^{1-}), nitrato (NO_3^{1-}), pH, turbiedad, fluoruro (F^{1-}), cloruro (Cl^{1-}), sulfato (SO_4^{2-}), hierro total (FeT), dureza total (DT) y carbono orgánico total (COT). Este número resulta adecuado ya que se recomienda utilizar entre 8 y 20 parámetros.

Se emplearon los valores de referencia establecidos en la Resolución CONAMA N° 357/2005 del Consejo Nacional del Medio Ambiente de Brasil, modificada por las Resoluciones N° 370/2006, N° 397/2008, N° 410/2009, y N° 430/2011, y complementada por la Resolución N° 393/2007, donde se definen criterios para el encuadramiento de cuerpos de agua. En su sección II se establecen las condiciones para aguas dulces de clase I, es decir, aguas que pueden ser destinadas para consumo humano después de tratamiento simplificado, protección de comunidades acuáticas, recreación e irrigación de frutas y hortalizas. Para los parámetros DT y COT, no incluidos en la Resolución CONAMA, se utilizaron valores de referencia de Canadá, de *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality* y de *British Columbia Ambient Water Quality Criteria*, respectivamente. En el caso del parámetro DT cuyo valor guía es un rango, se decidió tomar el valor medio, es decir 90 mg/ L. También se consultó el Decreto 831/93 Niveles Guía de Calidad de Agua para protección de vida acuática, agua dulce superficial, que reglamenta la Ley 24051 de Residuos Peligrosos. El criterio adoptado para la selección del valor de referencia cuando no se observaron coincidencia entre las fuentes consultadas fue tener en cuenta los resultados obtenidos en los monitoreos. En todos los casos se optó por el valor más bajo, empleando 0,5 mg/ L para NH_4^{+1} y 0,06 mg/ L para NO_2^{-1} (Tabla 2).

Tabla 1. Valores de referencia empleados para el cálculo del índice CCME WQI. Fuente: Autor.

Parámetro	Valor de Referencia	Fuente
NH ₄ ¹⁺	< 0,5 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
	1,37 mg/ L	Decreto 831/93 Ley 24051/91
NO ₂ ¹⁻	< 1 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
	< 0,06 mg/ L	CCME 1987
	< 0,06 mg/ L	Decreto 831/93 Ley 24051
NO ₃ ¹⁻	< 10 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
pH	6,00 – 9,00	CONAMA N° 357/2005 y modif.
Turbiedad	< 40 UNT	CONAMA N° 357/2005 y modif.
F ¹⁻	1,4 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
Cl ¹⁻	250 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
SO ₄ ²⁻	250 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
FeT	0,3 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
MnT	0,1 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
	0,1 mg/ L	Decreto 831/93 Ley 24051
PT	< 0,025 mg/ L	CONAMA N° 357/2005 y modif.
DT	80 - 100 mg/ L	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality
COT	4 mg/ L	British Columbia Ambient Water Quality Criteria. Canadá (1998)

El índice CCME WQI se basa en la determinación de tres factores, donde el cálculo de los dos primeros es relativamente sencillo, mientras que el tercero requiere algunos pasos adicionales. Se ha determinado que la contribución del primer término (F1) al puntaje final de CCME WQI es mayor que la contribución de los otros dos términos.

F1 (ámbito) representa el porcentaje de parámetros que no cumplen sus directrices al menos una vez durante el período de tiempo considerado ("parámetros fallidos"), en relación con el número total de parámetros medidos (1):

$$F1 = \frac{\text{Número de parámetros fallidos}}{\text{Número total de parámetros}} \cdot 100 \quad (1)$$

F2 (frecuencia) representa el porcentaje de pruebas individuales que no cumplen con las pautas ("pruebas fallidas") (2):

$$F2 = \frac{\text{Número de pruebas fallidas}}{\text{Número total de pruebas}} \cdot 100 \quad (2)$$

F3 (amplitud) representa la cantidad por la cual los valores de prueba fallidos no cumplen con sus pautas y se calcula en tres pasos.

El número de veces que una concentración individual es mayor o menor que la guía se denomina "excursión" y se expresa de la siguiente manera. Cuando el valor de la prueba no debe exceder la guía (3):

$$\text{Excursión} = \frac{\text{Valor de la prueba fallida}}{\text{Objetivo}} - 1 \quad (3)$$

Para los casos en que el valor de la prueba no debe estar por debajo de la guía (4):

$$\text{Excursión} = \frac{\text{Objetivo}}{\text{Valor de la prueba fallida}} - 1 \quad (4)$$

El valor global por el cual las pruebas individuales no cumplen se calcula sumando las excursiones de las pruebas individuales de sus directrices y dividiendo por el número total de

pruebas (tanto las que cumplen con las pautas como las que no cumplen con las pautas). Este parámetro, referido como la suma normalizada de excursiones (NSE) se calcula como (5):

$$NSE = \frac{\sum \text{Excursión}}{\text{Número total de pruebas}} \quad (5)$$

F3 se calcula mediante una función asintótica que escala NSE para obtener un rango entre 0 y 100 (6).

$$F3 = \frac{NSE}{0,01 \cdot NSE + 0,01} \quad (6)$$

Una vez obtenidos los factores, el índice en sí puede calcularse sumando F1, F2 y F3 como si fueran vectores y usando el teorema de Pitágoras. La suma de los cuadrados de cada factor es, por lo tanto, igual al cuadrado del CCME WQI. Este enfoque trata el índice como un espacio tridimensional definido por cada factor a lo largo de un eje. Con este modelo, el índice cambia en proporción directa a los cambios en los tres factores (7). El divisor 1.732 normaliza los valores resultantes a un rango entre 0 y 100, donde 0 representa la "peor" calidad del agua y 100 representa la "mejor" calidad del agua (CCME Water Quality Index User's Manual, 2017).

$$CCME\ WQI = 100 - \frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1,732} \quad (7)$$

A continuación, se muestra en la Tabla 3 la clasificación de la calidad de agua de acuerdo al CCME WQI calculado (*Technical guidance document for Water Quality Indicator*, 2008).

Tabla 3. Clasificación del CCME WQI calculado. Fuente: (Technical guidance document for Water Quality Indicator, 2008).

Clasificación	Interpretación
Excelente (95.0 a 100.0)	Las mediciones de la calidad del agua nunca o muy raramente exceden pautas de calidad del agua.
Buena (80.0 a 94.9)	Las mediciones de calidad del agua rara vez exceden las directrices y, por lo general, por un margen estrecho.
Aceptable (65.0 a 79.9)	Las mediciones de la calidad del agua a veces exceden las directrices y, posiblemente, por un amplio margen.
Marginal (45.0 a 64.9)	Las mediciones de calidad del agua a menudo exceden las directrices y / o por un margen considerable.
Pobre (0 a 44.9)	Las mediciones de la calidad del agua generalmente exceden las directrices y / o por un margen considerable.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis anual de CCME WQI

La formulación del índice canadiense está diseñada para ser utilizada en un periodo de tiempo, generalmente un año o estacional, y no para realizar cálculos por fecha de muestreo (CCME, 2017). Se determinaron los índices anuales en los cuatro tributarios a partir de los 13 parámetros físico-químicos seleccionados. Se analizaron los valores de los factores que representan el alcance (F1), la frecuencia (F2) y la amplitud (F3) de los parámetros que no cumplen con las regulaciones utilizadas como referencia (Figura 2).

El porcentaje de parámetros que no cumplieron sus directrices al menos una vez durante el período de tiempo considerado, en relación con el número total de parámetros medidos (F1), mostró un comportamiento diferente en los cuatro tributarios. Los años en que se evidenciaron máximos, con valores superiores al 30 %, fueron 2002, 2004, 2006 y 2011 (SP), 2002 (LE y LR) y 2009 (DM).

En cuanto al porcentaje de pruebas individuales que no cumplieron con las pautas en relación al total de pruebas realizadas (F2), el perfil se mantuvo por debajo del 10 % en todo el periodo

de estudio en el SP. Sin embargo, en LE se superó el 15 % en el año 2016, en el DM se superó el 10 % en el 2015 y se alcanzó el 20 % en el 2016, y en LR, se superó el 10 % en el 2015 y el 15 % en el 2016.

Con respecto a la amplitud por la cual los valores de prueba fallidos no cumplieron con sus pautas (F3), las desviaciones más importantes se observaron en el río SP en 2003 y 2004, alcanzando el 15 %, mientras que en resto del periodo se mantuvieron por debajo del 5 %. En LE y DM los valores de F3 no excedieron el 10 %, y en LR se superó el 10 % en 2002.

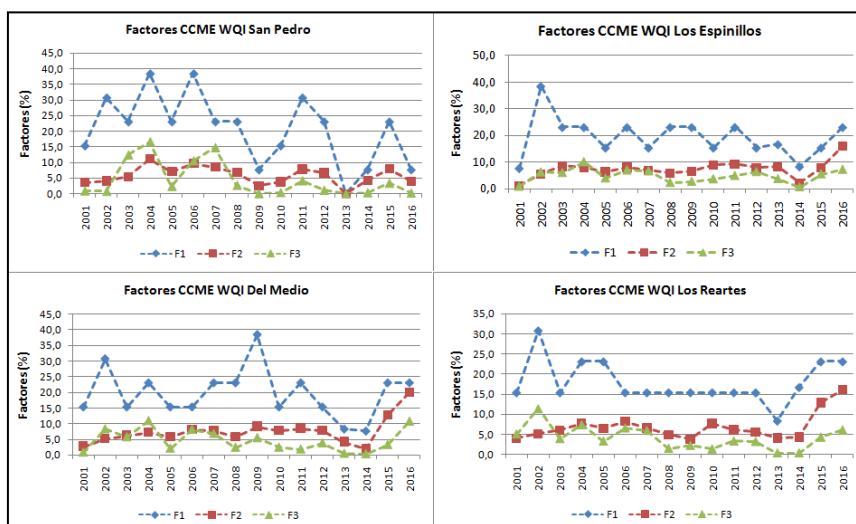


Figura 2. Valores de F1, F2 y F3 obtenidos en el periodo 2001-2016 en los tributarios. Fuente: Autor

Los parámetros que mostraron desviaciones en relación a los valores de referencia fueron pH, PT, COT, DT, FeT, turbiedad, F¹⁻ y MnT. El parámetro que presentó el porcentaje de test fallidos más elevado y con mayor frecuencia en el periodo de estudio fue PT. La determinación de F¹⁻ sólo mostró apartamiento de las pautas en los ríos SP y LE en el año 2006, y MnT sólo en el río DM en el año 2002 (Figura 3).

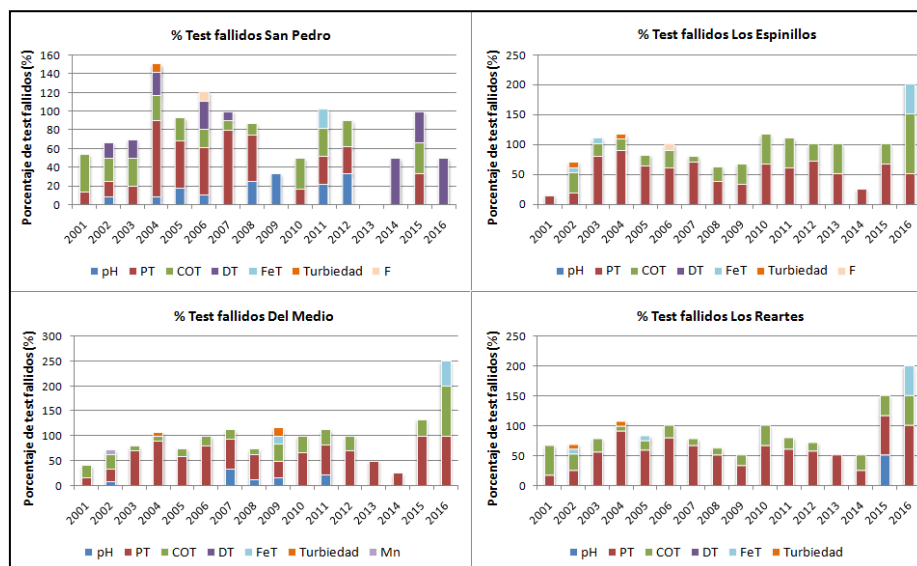


Figura 3. Porcentaje de test fallidos en el periodo 2001-2016 en los tributarios. Fuente: Autor.

Finalmente, el CCME WQI permitió clasificar la calidad del agua de los tributarios de la cuenca del ELM. Los índices correspondieron a calidad buena (80,0 - 94,9) en un 68,8 %, 81,3 %, 87,5 % y 100,0 % del total de los años en los ríos SP, LE, DM y LR, respectivamente. En algunos años la calidad fue excelente (95,0 - 100,0) en los ríos SP, LE y DM, representando el 18,8 %, 12,5 % y 6,3 % del total. Sin embargo, se obtuvieron valores de calidad aceptable (65,0 – 79,9) en los años 2009 (DM), 2002 (LE), y 2004 y 2006 (SP), representando 6,3 % en los dos primeros y 12,5 % en el último (Tabla 4).

Tabla 4. Análisis anual de CCME WQI en los tributarios. Fuente: Autor.

Año	SP		LE		DM		LR	
	WQI	Clasificación	WQI	Clasificación	WQI	Clasificación	WQI	Clasificación
2001	90,9	Buena	95,5	Excelente	91,0	Buena	90,4	Buena
2002	82,1	Buena	77,3	Aceptable	81,3	Buena	80,8	Buena
2003	84,6	Buena	85,4	Buena	89,9	Buena	90,2	Buena
2004	75,0	Aceptable	84,8	Buena	84,7	Buena	85,3	Buena
2005	86,0	Buena	90,1	Buena	90,4	Buena	86,0	Buena
2006	76,3	Aceptable	85,3	Buena	88,9	Buena	89,2	Buena
2007	83,5	Buena	89,5	Buena	85,4	Buena	89,7	Buena
2008	86,0	Buena	86,2	Buena	86,2	Buena	90,6	Buena
2009	95,3	Excelente	86,1	Buena	77,0	Aceptable	90,8	Buena
2010	90,8	Buena	89,5	Buena	90,0	Buena	90,0	Buena
2011	81,5	Buena	85,4	Buena	85,8	Buena	90,2	Buena
2012	86,1	Buena	89,4	Buena	89,8	Buena	90,4	Buena
2013	100,0	Excelente	89,0	Buena	94,6	Buena	94,6	Buena
2014	94,9	Buena	95,0	Excelente	95,4	Excelente	90,1	Buena
2015	85,8	Buena	89,5	Buena	84,6	Buena	84,6	Buena
2016	95,0	Excelente	83,3	Buena	81,3	Buena	83,4	Buena
Excelente	18,8 %		12,5 %		6,3 %		0 %	
Buena	68,8 %		81,3 %		87,5 %		100,0 %	
Aceptable	12,5 %		6,3 %		6,3 %		0 %	

Para permitir una mejor visualización del comportamiento espacial y temporal del CCME WQI en la cuenca del ELM, se construyó un mapa, indicando en cada subcuenca los valores de calidad determinados en el periodo 2001-2016 (Figura 4).

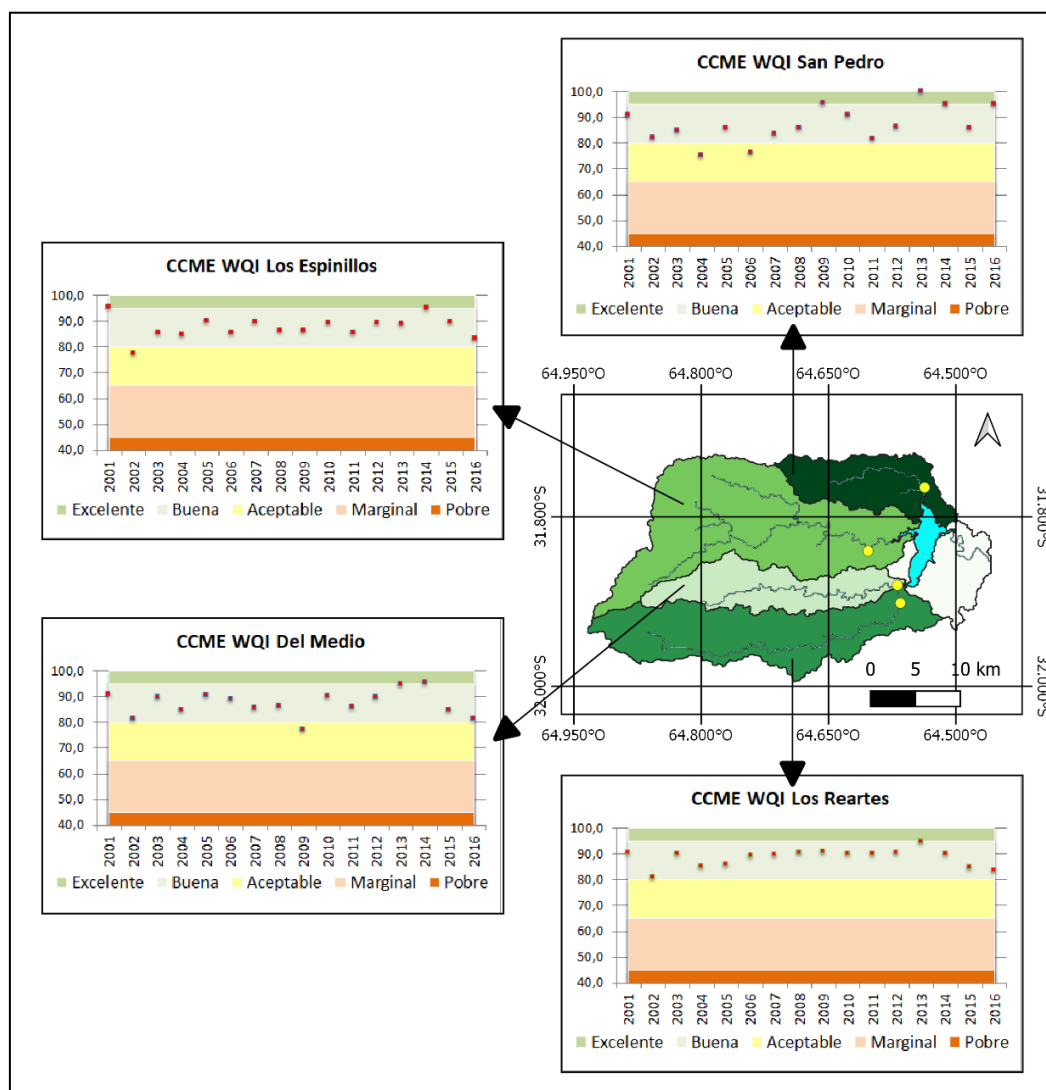


Figura 4. Mapa de calidad de agua en la cuenca del ELM en el periodo 2001-2016. Fuente: Autor.

3.2. Análisis estacional de CCME WQI

A los fines de conocer con más detalle la variación temporal de los parámetros, se realizó un análisis estacional de calidad de agua. Se procesaron nuevamente los datos con el software, pero esta vez identificando en la planilla de ingreso de datos la estación del año en que fue realizado el monitoreo (verano, otoño, invierno y primavera). Cabe aclarar que como en los años 2015 y 2016 la frecuencia de las campañas de monitoreo fue estacional y no mensual, realizándose tres en el 2015 (otoño, invierno y primavera) y dos en el 2016 (verano y primavera), los factores F1 y F2 calculados resultaron idénticos. Por este motivo, es conveniente aplicar el índice CCME WQI en períodos más amplios y no, como en este caso, sobre los resultados de un monitoreo puntual.

En concordancia con lo observado en el análisis anual de CCME WQI, los valores obtenidos en el análisis estacional se corresponden con calidades de agua excelente y buena, con algunas excepciones de calidad aceptable en los cuatro tributarios: 4 en SP (2003, 2004, 2006 y 2011), 1 en LE (2016), 1 en DM (2009) y 3 en LR (2001, 2002 y 2016) (Figura 5).

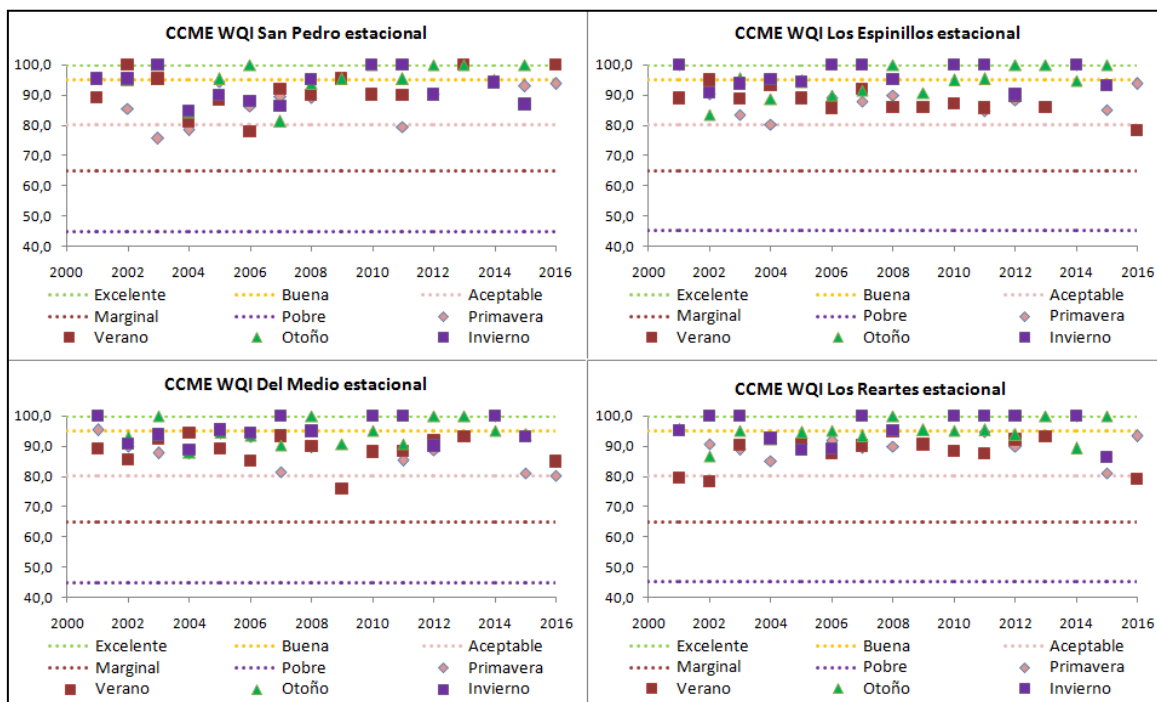


Figura 5. Análisis estacional de CCME WQI en los tributarios. Fuente: Autor.

Se realizó un gráfico de distribución de frecuencias relativas por estación y por tributario (Figura 6). Los porcentajes de la clasificación de mejor calidad fueron más elevados en otoño e invierno con respecto a primavera y verano. Los valores correspondientes a calidad excelente en otoño fueron SP (18,5 %), LE (11,1 %), DM (11,1 %) y LR (13,0 %), y en invierno, SP (11,1 %), LE (14,8 %), DM (13,0 %) y LR (16,7 %). En cambio, en verano, la calidad excelente sólo fue observada en el río SP (9,3 %), y en primavera las frecuencias fueron bajas, siendo del 3,7 % en los cuatro tributarios. Por otra parte, los muestreos de calidad aceptable, con valores de CCME WQI más bajos, se registraron en primavera (5,6 %) en el SP, y en verano en los ríos SP (1,9 %), LE (1,9 %), DM (1,9 %) y LR (5,6 %).

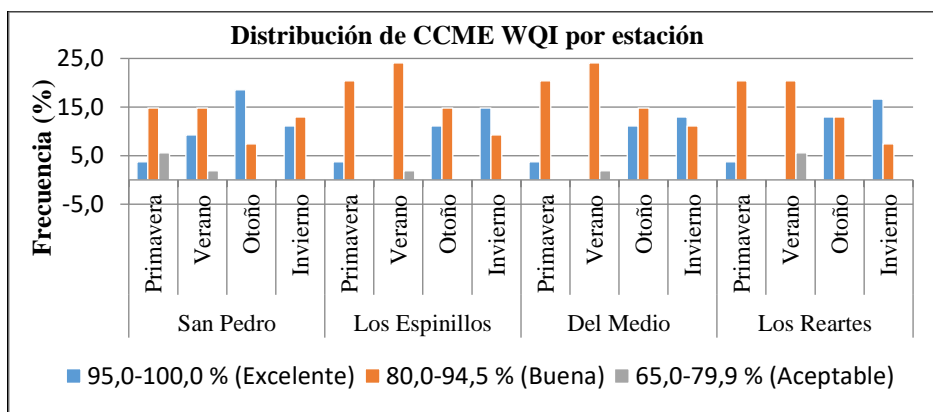


Figura 6. Distribución de frecuencias relativas de CCME WQI estacional por tributario. Fuente: Autor.

4. CONCLUSIONES

- Se analizó el comportamiento espacio-temporal de la calidad de agua en los cuatro tributarios principales de la cuenca del ELM en el periodo 2001-2016. El índice CCME WQI fue calculado en forma anual y estacional, considerando uso para consumo humano después de tratamiento simplificado, protección de comunidades acuáticas, recreación e irrigación de frutas y hortalizas.
- Debido a que la frecuencia de los muestreos no fue siempre la misma, en los años 2015 y 2016 se dispusieron de pocos datos, no resultando apropiado el cálculo estacional como indicador de la evolución de la calidad del agua. No obstante, permitió visualizar que las calidades más bajas fueron obtenidas en primavera y verano.
- Los índices anuales correspondieron a calidad buena en la mayoría de los años, con 68,8 %, 81,3 %, 87,5 % y 100,0 % del total en los ríos SP, LE, DM y LR, respectivamente. También hubo años donde la calidad fue excelente en los ríos SP, LE y DM, siendo 18,8 %, 12,5 % y 6,3 % del total. Sin embargo, se obtuvieron valores de calidad aceptable en los años 2009 (DM), 2002 (LE), y 2004 y 2006 (SP), representando 6,3 % en los dos primeros y 12,5 % en el último.
- De los 13 parámetros incorporados al índice, los que mostraron apartamiento de los valores de referencia fueron: pH, PT, COT, DT, FeT, turbiedad, F¹⁻ y MnT. De todos, el que presentó el porcentaje de test fallidos más elevado y con mayor frecuencia en el periodo de estudio fue PT. Este parámetro se ve influenciado por el uso del suelo en cada cuenca de aporte, por el aumento poblacional, sobre todo en temporada turística, sin un correcto tratamiento de efluentes domiciliarios, por actividades agrícola-ganaderas, y por la ocurrencia de incendios en la región.

5. BIBLIOGRAFÍA

Bazán, R., García, M., Díaz Lozada, J., Chalimond, M., Herrero, H., Bonansea, M.; Bonfanti E., Busso, F. y Cossavella, A. (2018). Estudio multidisciplinario e interinstitucional de dos fuentes principales de agua potable para la provincia de Córdoba. *Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 5, suplemento 2, 57-64.

Brown, A., Martínez Ortiz, U., Acerbi, M., y Corcuera, J. (2006). *La situación ambiental argentina 2005*. Buenos Aires, Fundación Vida Silvestre Argentina.

Canadian Council of Ministers of the Environment (2017) *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index, User's Manual—2017 Update*. In: *Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999*. <https://ccme.ca/en/res/wqimanualen.pdf>

Carnicelli, G., Cossavella, A., Lubrina, E., OMill, P., Rodriguez, I., y Roqué, M. (2018). Estudio de calidad de agua para diversos usos en el Río Tercero (Ctalamochita) Córdoba. 4^{to} Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos (IFRH 2018) organizado por el Instituto Nacional del Agua. Buenos Aires, Argentina.

Davies, J. y Mazumder, A. (2003). Health and environmental policy issues in Canada: the role of watershed management in sustaining clean drinking water quality at surface sources. *Journal of environmental management*, 68(3), 273-286.

Horton, R. (1965) An index number system for rating water quality. *J Water Pollut Control Fed* 37(3), 300–306.

Technical guidance document for Water Quality Indicator practitioners reporting under the Canadian Environmental Sustainability Indicators (CESI) initiative 2008. Gobierno de Canadá.

Uddin, M.; Nash, S. y Olbert, A. (2021). A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. *Ecological Indicators* 122 -107218.

Zandagba, J., Adandedji, F., Lokonon, B., Chabi, A., Dan, O. y Mama, D. (2017). Application use of Water Quality Index (WQI) and multivariate analysis for Nokoué lake water quality assessment. *American Journal of Environmental Science and Engineering*,1(4), 117-127.

ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE MODELOS DE CALIDAD DE AGUA DEL RÍO CRUZ DEL EJE, PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA

Lubrina, Esteban.¹; Roqué, Mariana S.¹; O'Mill, Patricia^{1,2}; Rodríguez, Ignacio C.¹;
Calvimonte, Helena^{1,2}; Carnicelli, Gabriel C.¹; Herrero, Horacio S. J.¹; Siner, Claudia
M.¹; Montachini, Gladys³

1: APRHI (Administración Provincial de Recursos Hídricos) Ministerio de Servicios Públicos de la
Provincia de Córdoba. Humberto Primo 607, CP: 5000, Ciudad de Córdoba.

e-mail: estebanlubrina@hotmail.com / msroque@gmail.com

2: Departamento de Química Industrial y Aplicada. FCEFYN-UNC. Av. Vélez Sarsfield 1611 CP:
5016, Ciudad de Córdoba.

email: patricia.o.mill@unc.edu.ar / helena.calvimonte@unc.edu.ar

3: Ministerio de Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba. Humberto Primo 607, CP: 5000,
Ciudad de Córdoba.

Resumen. *Un índice de calidad de agua es una herramienta útil para la identificación del estado de un cuerpo de agua. Este trabajo contribuye al desarrollo de un modelo de calidad de agua del Río Cruz Del Eje, curso en el que se descargan efluentes líquidos provenientes de la Estación depuradora de Aguas Residuales (EDAR) y desagües pluviales, además de aportes por fuentes difusas. Esta actividad forma parte de un programa de monitoreo periódico y continuo cuya organización es llevada a cabo por la Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHI) del Ministerio de Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba. El trabajo abarca la recopilación de la información para caracterizar el río haciendo uso del Software de Sistema de Información Geográfica QGIS 3.2.3, la medición de parámetros in-situ y en laboratorio en puntos georreferenciados representativos del tramo recorrido por el río y del procesamiento de los datos obtenidos. Se seleccionaron como modelos de Índice de Calidad de Agua el de la USEPA y el canadiense (WQI-CCME). El objetivo del trabajo es mejorar el conocimiento de la calidad del río Cruz del Eje y su evolución en el tiempo, usando los datos de parámetros físico - químicos de agua recopilados desde el año 2014 al 2021. Los resultados muestran una disminución de la calidad del agua en los últimos dos puntos de muestreo, ambos situados aguas abajo de la ciudad de Cruz Del Eje, con respecto a los puntos iniciales situados sobre el nacimiento del río, luego de la descarga del embalse Cruz Del Eje. Se pudo ver un ascenso de la DBO, coliformes totales y termotolerantes, y nutrientes como el nitrógeno de amonio, nitratos y fósforo total. El trabajo muestra también la importancia de las campañas de muestreo organizadas periódicamente, recomendándose dar continuidad a las mismas.*

Palabras clave: *Índice Calidad de Agua, río, monitoreo.*

1. INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta la significancia del agua para el mantenimiento de la biota, el uso y consumo humano, es necesario asegurar un abastecimiento satisfactorio del recurso hídrico. La calidad del agua está determinada por sus propiedades físicas, químicas y biológicas cuantificadas por diferentes variables medibles y/o analizables. De todos modos, hay que considerar que estas propiedades están afectadas por factores externos como pueden ser la topografía, el clima, y la actividad humana en la cuenca (Betancourt, et al., 2010). La provincia de Córdoba cuenta con dos zonas fisiográficas bien definidas. Una de ellas se encuentra al oeste, que es principalmente una región montañosa con alturas máximas de casi 2.800 msnm. Buena parte de la misma presenta condiciones de semiaridez. Los ríos y arroyos que recorren las sierras de Córdoba son cursos de poco caudal que sirven, entre otros usos, para abastecer de agua a la mayoría de las poblaciones locales.

El río Cruz del Eje posee un caudal promedio de 3 m³/s y una longitud de 200 km, naciendo del embalse Cruz del Eje que se da a su vez por la unión de los ríos San Marcos, Quilpo y La Candelaria, tributarios a dicho embalse. Su desembocadura está en la región de las salinas grandes. El recorrido del mismo se ve en la figura 2.

La ciudad de Cruz del Eje, cabecera del departamento del mismo nombre, se encuentra al noroeste de Córdoba en la región transicional seca entre las Sierras de Córdoba y la desértica gran depresión de las Salinas Grandes, a unos 144 km de distancia de la ciudad de Córdoba, capital de la provincia. Sus actividades económicas principales son la olivicultura y la apicultura. La región presenta un clima cálido y húmedo, con un período de lluvias de octubre a marzo y un período seco de abril a septiembre. El verano es cálido, con temperaturas altas. El invierno es seco y no riguroso. Las precipitaciones medias anuales oscilan alrededor de los 700 mm. y alrededor de unos 300 días al año se presentan cielos despejados y cálidos.

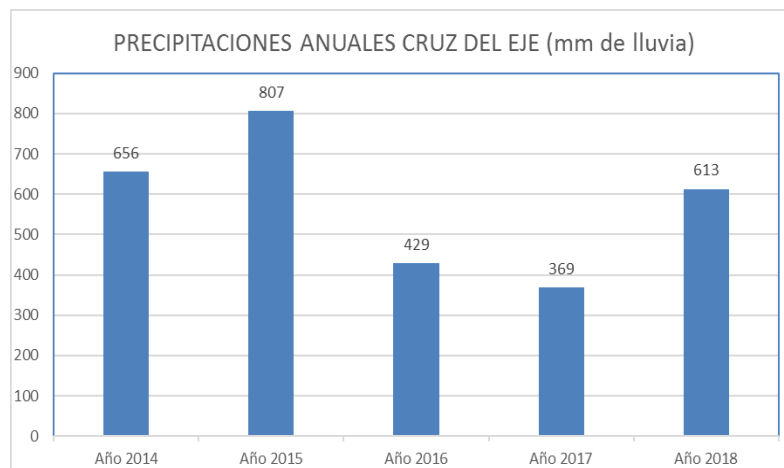


Figura 1. Distribución anual de precipitaciones en el departamento Cruz del Eje.

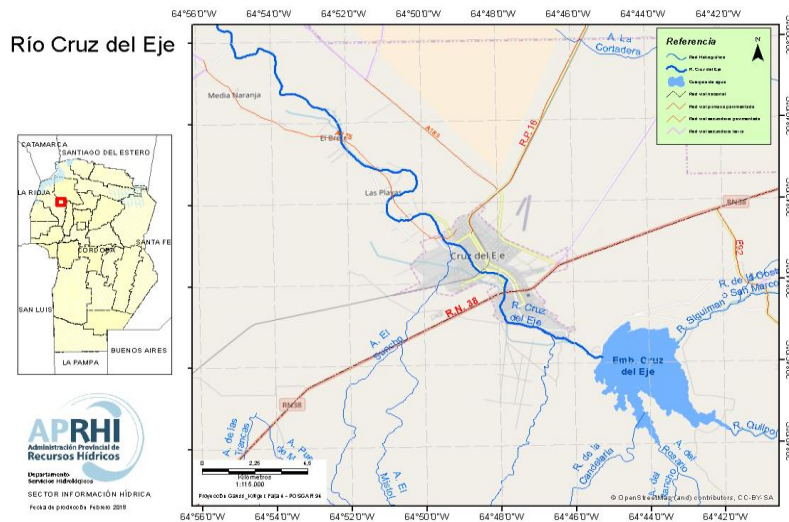


Figura 2. Ciudad de Cruz del Eje y recorrido del río Cruz del Eje.

Durante la campaña de enero de 2017 a diciembre de 2018, se observa una disminución en la acumulación de precipitaciones en gran parte del territorio del Departamento Cruz del Eje, con aproximadamente 40 milímetros menos que la histórica para la provincia de Córdoba. Se extrajeron datos sobre las precipitaciones en los años de estudio, de la bolsa de cereales de Córdoba, elaborando la figura 1, presentada en la página 2.

2. METODOLOGÍA

Las campañas de monitoreo parten desde la salida de las turbinas del embalse Cruz del Eje hasta 5 km aguas abajo del límite del ejido de la ciudad cabecera del Dpto. Cruz Del Eje. Se seleccionaron cinco sitios de muestreo teniendo mayor interés la proximidad de fuentes de descargas cloacales, comerciales y/o industriales y los balnearios (Figura 3).

2.1. Sitios de muestreo

Salida turbina

Este sitio se encuentra a 70 mts aguas abajo del punto de descarga del dique embalse Cruz del Eje. Coordenadas 30° 45' 43,05" latitud Sur, 64° 45' 33,4" longitud Oeste.

Balneario La Cartuja

Es el balneario del camping ubicado a la altura del río con esa denominación. Se encuentra aguas arriba de la ciudad de Cruz del Eje. Coordenadas 30° 45' 10,25" latitud Sur, 64° 46' 51,62" longitud Oeste.

Centro

Ubicado en el centro de la ciudad de Cruz del Eje, frente a Tribunales. Coordenadas $30^{\circ} 43' 43,7''$ latitud Sur, $64^{\circ} 48' 27,6''$ longitud Oeste.

Aguas abajo ciudad

Este sitio está ubicado en los límites del ejido de la ciudad de Cruz del Eje, frente al establecimiento procesador de productos cárnicos, sin embargo, el mismo no descarga sus efluentes en el río. Coordenadas $30^{\circ} 42' 23,9''$ latitud Sur, $64^{\circ} 49' 42''$ longitud Oeste.

Aguas abajo EDAR

Está ubicado aguas abajo de la ciudad y recibe la descarga de líquidos residuales de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de Cruz Del Eje. Coordenadas $30^{\circ} 41' 11,7''$ latitud Sur, $64^{\circ} 50' 29,4''$ longitud Oeste.



Figura 3. Sitios de muestreo del río Cruz del Eje.

2.2. Muestreo y ensayos

Mediciones in situ

En los puntos de muestreo se tomó registro de la temperatura del agua, temperatura ambiente, concentración de oxígeno disuelto en agua, porcentaje de saturación del oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales. En las últimas campañas se agregó medición de turbidez. A lo largo de los años se fueron utilizando diferentes equipos de medición. Al comienzo se usó una sonda multiparamétrica Horiba U-22, más tarde, a partir del año 2017 se usaron equipos con menos parámetros de medición, como el pH-metro Hanna HI 98129, el Oxímetro Hanna HI 9146, el conductímetro Hach Hq40d y la sonda multiparamétrica SQUAREAD AP-2000-D. Desde el año 2021 a la actualidad, el Oxímetro Hanna HI 98123, un pH-metro Hanna HI 98129 y el turbidímetro Hanna HI 93414. Los cambios en los equipos de medición usados fueron por el fin de la vida útil de los electrodos de medición de pH y OD, el

mal funcionamiento del equipo o para sumar más parámetros de medición como lo fue el caso de la turbidez.

Mediciones en Laboratorio

Las muestras de agua fueron recolectadas en envases de plástico opacos de 1 y 2 litros de capacidad para los parámetros físicoquímicos y en envases estériles de 125 ml de capacidad para los análisis bacteriológicos. Se recogieron directamente en la botella, sumergiéndola 20 cm de la superficie del río o con un balde previamente enjuagado con el agua del sitio muestreado en los casos donde la recolección era más complicada. Luego se solicitó al laboratorio de la Secretaría de Recursos Hídricos, la determinación y cuantificación de los siguientes parámetros: serie de nitrógeno, fósforo total, sólidos en suspensión, DBO, DQO, turbidez, dureza, iones mayoritarios (Sodio, potasio, calcio y magnesio), bacterias coliformes totales, coliformes termotolerantes, *E. coli*, cloruros, fluoruros, sulfatos, y sulfuros totales. Los métodos analíticos utilizados son los descritos por el manual de métodos estándar para el examen de agua y efluentes (Standard Methods, 2005).

Frecuencia

Para los registros de datos se mantuvo en lo posible una frecuencia semestral, realizando un muestreo en temporada seca y otro en temporada húmeda (a su vez fría y cálida respectivamente). En los años 2015 y 2018 se realizó una frecuencia estacional. Mientras que en el año 2020 por razones de fuerza mayor como las restricciones impuestas por la pandemia de COVID-19 no pudo realizarse monitoreo alguno. La frecuencia adoptada fue para comparar y estudiar los cambios producidos en estas etapas climáticas bien diferenciadas. Se realizaron en total 19 campañas de muestreo desde el año 2014 al 2021 inclusive.

A partir de los datos obtenidos in situ, sumados a las determinaciones de laboratorio se calcularon los valores de los Índices de Calidad de Agua (ICA) por el método de la USEPA y por el método canadiense CCME para la comparación de sus resultados.

Determinación del Índice de Calidad del Agua (ICA)

El ICA de la USEPA se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$ICA_a = \sum_{i=1}^9 (Sub_i * w_i) \quad (1)$$

Donde:

Sub_i = valor normalizado del parámetro

w_i = peso relativo asignado a cada parámetro.

Tabla 1. Parámetros utilizados por el ICA USEPA y los valores de sus respectivos pesos relativos w_i .

Parámetro	Valor	Unidades	Sub _i	w_i	Total
1	Coliformes Fecales	NMP/100 mL		0.15	
2	pH	unidades de pH		0.12	
3	DBO ₅	mg/ L		0.10	
4	Nitratos	mg/ L		0.10	
5	Fosfatos	mg/ L		0.10	
6	Cambio de la Temperatura	°C		0.10	
7	Turbidez	FAU		0.08	
8	Sólidos disueltos Totales	mg/ L		0.08	
9	Oxígeno Disuelto	% saturación		0.17	
Valor del "ICA"				Σ	

En cuanto a los w_i , los valores dados a los parámetros tienen relación con la mayor o menor importancia que tengan para la preservación de la vida acuática. Los valores de los w_i figuran en la **Tabla 1**. Así, el ICA calculado es un número adimensional comprendido entre 0 y 100 que califica la calidad del agua, a partir del cual y en función del uso, permite estimar el nivel de contaminación.

En la **Tabla 2** se muestran los rangos de valoración del ICA en función del uso del agua destinada a consumo humano propuestos por la USEPA. Por otro lado, en relación al valor numérico del ICA el agua se define en las calidades en 5 categorías: Excelente, Buena, Regular, Mala y Pésima.

Tabla 2. Rangos de valoración del ICA.

CALIDAD DE AGUA	COLOR	VALOR
Excelente		91 a 100
Buena		71 a 90
Regular		51 a 70
Mala		26 a 50
Pésima		0 a 25

Fuente: Lobos, José. Evaluación de los Contaminantes del Embalse del Cerrón Grande PAES 2002.

El ICA del Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (WQI CCME por sus siglas en inglés) se calcula con la siguiente ecuación:

$$WQI = 100 - \left(\frac{\sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}}{1.732} \right) \quad (2)$$

Donde F_1 representa el grado de incumplimiento de los parámetros de calidad del agua durante el período de interés. F_2 representa el porcentaje de análisis individuales que no cumplen los objetivos y F_3 representa la cantidad por la cual los análisis fallidos no cumplen con sus objetivos (F_3 se calcula en tres pasos). F_1 , F_2 , F_3 se detallan en la ecuación 3:

$$F_1 = \left(\frac{\text{Number of failed variables}}{\text{Total number of variables}} \right) \times 100 \tag{3}$$

$$F_2 = \left(\frac{\text{Number of failed tests}}{\text{Total number of tests}} \right) \times 100$$

$$\text{excursion}_i = \left(\frac{\text{Failed Test Value}_i}{\text{Objective}_j} \right) - 1$$

$$\text{excursion}_i = \left(\frac{\text{Objective}_j}{\text{Failed Test Value}_i} \right) - 1$$

$$nse = \frac{\sum_{i=1}^n \text{excursion}_i}{\text{Number of tests}}$$

$$F_3 = \left(\frac{nse}{0.01nse + 0.01} \right)$$

La ecuación 3c se usa cuando el valor del parámetro no debe exceder al valor objetivo, mientras que la ecuación 3d es para lo contrario, cuando el valor del parámetro no debe ser menor al objetivo. En este ICA el rango de valores numéricos definidos para las diferentes calidades son muy parecidos a los de la EPA; Excelente, Buena, Aceptable, Marginal y Pobre. Los rangos de valoración se exhiben en la Tabla 3. Como valores objetivo o de referencia para los parámetros de agua se utilizaron los establecidos por la Resolución de la CoNaMA (Consejo Nacional de Medio Ambiente, Ministerio de Medio Ambiente de Brasil) de agua para consumo humano después de un tratamiento convencional.

Tabla 3. Rangos de valoración del ICA Canadiense.

VALOR DEL ÍNDICE (CCME WQI)	CATEGORÍA
95-100: libre de contaminantes que la deterioren. Cerca de las condiciones de agua pura.	EXCELENTE
80-94: cercana a las condiciones naturales o los niveles de calidad deseables.	BUENA
65-79: Calidad regular, en ocasiones alejada de los criterios deseables de calidad.	ACEPTABLE
45-64: Agua contaminada. Calidad deteriorada o amenazada.	MARGINAL
0-44: Agua de muy baja calidad. Fuera de los criterios deseables en todo momento.	POBRE

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 expone los diferentes ICAs por punto de monitoreo en cada una de las fechas de las campañas donde se determinaron los datos requeridos para calcular los índices, con la línea que marca el límite entre las calidades de agua “BUENA” y “REGULAR”. Se puede ver también la variación de los ICA según las temporadas del año. Aguas abajo ciudad y Aguas abajo EDAR son los dos puntos con valores más bajos, y los más afectados por la actividad antrópica. No se observa una tendencia muy clara, pero se puede decir que hay diferencia en los valores de los ICA en las distintas temporadas siendo las frías las que dan valores algo mayores a las temporadas cálidas, sobretodo en las primeras tres estaciones, Salida turbina, Balneario la Cartuja y Centro. Por último, en Aguas abajo EDAR se observa una mejora de la calidad con respecto al penúltimo punto, siendo más lenta la recuperación en temporada cálida. El aumento de las concentraciones de la serie nitrógeno (nitratos, nitritos y amonio) y de los coliformes fecales fue lo que más impactó en los cálculos de los índices de calidad EPA.

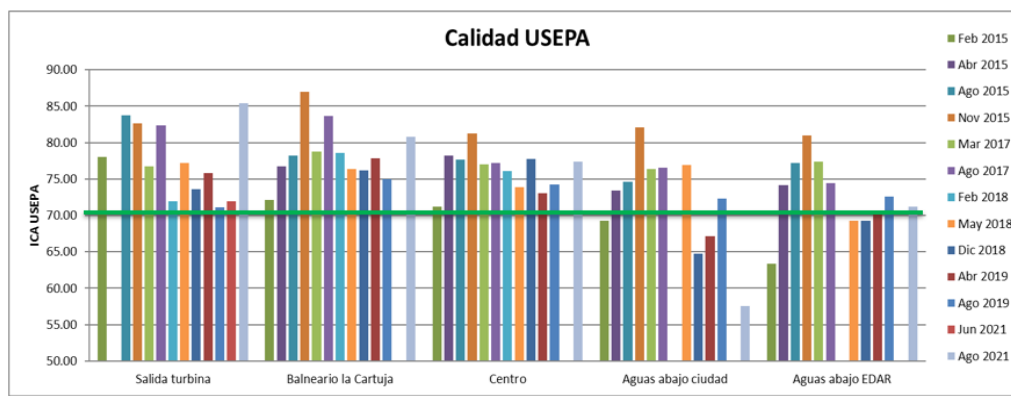


Figura 4. Resultados ICA USEPA del río Cruz del Eje.

El resumen de los valores obtenidos con el ICA Canadiense se exhibe en la figura 5. Lo que puede verse con estos resultados es que las calidades del agua del río rondan entre “MARGINAL”, “ACEPTABLE” y “POBRE” que apareció sólo en el último punto (Aguas abajo EDAR) en diciembre de 2018. Las líneas de colores amarillo y naranja del gráfico marcan los límites de los criterios de calidad para una visualización más clara. Resulta evidente la baja en la calidad del agua del río al pasar por el centro de la ciudad hasta aguas abajo de la planta de tratamiento de líquidos cloacales, pero a diferencia del análisis espacial, el análisis temporal no muestra una tendencia clara en cuanto a la mejora o el deterioro del cuerpo de agua, con una disminución durante los años 2017 y 2018, mostrando mejoras en el año 2021. El vertido de los líquidos cloacales tratados en el último punto y las actividades antrópicas en la zona más poblada de la ciudad contribuyen a la disminución de la calidad del agua, aunque salvo la última fecha de 2018 no reviste problemas mayores para consumo con previo tratamiento (cabe aclarar que este río no se usa con esos fines) o para la protección de la biota acuática o recreación.

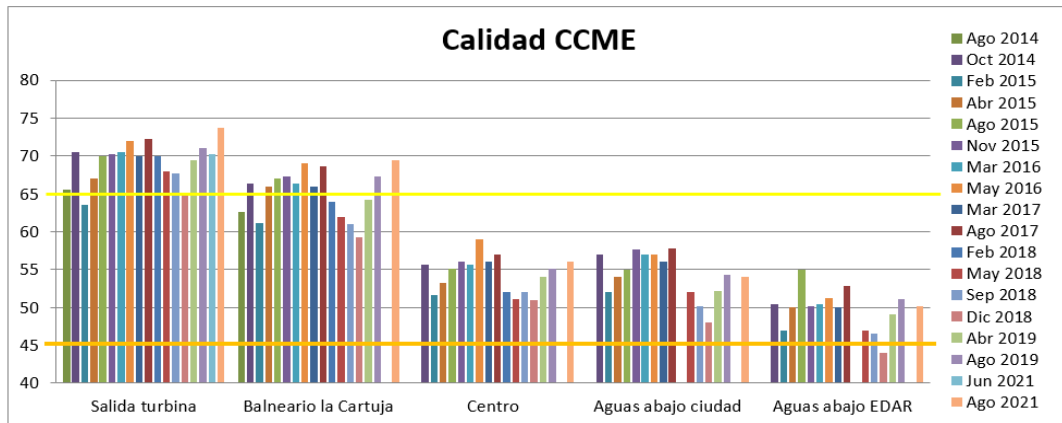


Figura 5. Resultados WQI CCME del río Cruz del Eje.

Si se comparan los valores de los ICA calculados con los dos criterios antes explicados y la tendencia observada en el recorrido del río es claro que los resultados poseen cierta similitud entre sí, aunque usando el método de la CCME se pudieron determinar los valores en las campañas de monitoreo donde no fue posible determinar en laboratorio todos los parámetros exigidos por el método de la USEPA, lo cual es la mayor ventaja de este método de cálculo, y que este mismo es más riguroso que el de la EPA, siendo más clara la baja en la calidad del río al pasar por la ciudad de Cruz del Eje. La disminución de los valores ICA canadienses se debe principalmente a la sensibilidad que tiene el factor F_3 con respecto a los valores bacteriológicos, los cuales se exceden de los límites establecidos y sumándole que el modelo de cálculo es lineal para todos los parámetros, lo que resultó en bajas significativas de la calidad dándole a la bacteriología más peso que a cualquier otro parámetro medido, lo cual para el autor representó una desventaja frente al ICA USEPA y otros modelos propuestos y usados por otros autores.

4. CONCLUSIONES

- Al utilizar ambos métodos para la determinación de la calidad se puede decir que el de la USEPA da resultados más representativos del río que el de la CCME, pudiendo usarse el segundo cuando, por razones de fuerza mayor, falten analizar parámetros para el cálculo usando el primer método. Si se plantea el cálculo del ICA de la CCME utilizando una escala logarítmica y no lineal para los parámetros bacteriológicos el modelo sería más provechoso que el modelo norteamericano.
- El río Cruz del Eje posee calidades entre aceptables y buenas para las actividades en las que es usado, presentando un deterioro comprensible en aquellas zonas urbanas donde existe mayor actividad antrópica, sobre todo en los años 2017 y 18, mostrando luego una mejora en el último año.
- Se puede decir que las descargas de efluentes constituyen fuentes puntuales que originan la disminución de la calidad del cuerpo lótico y su capacidad de autodepuración, aunque el deterioro visto no evidencia una señal de alerta para las localidades emplazadas sobre sus costas.
- Sería positivo en un futuro agregar un sitio de monitoreo más, algunos kilómetros

aguas abajo del punto “Aguas abajo EDAR”, donde se da una mayor dilución de los efluentes tratados en el cuerpo de agua para estimar si los parámetros químicos en particular, y la calidad en general, mejoran o se mantienen, en otros términos, evaluar mejor la capacidad de autodepuración del cuerpo lótico.

- La recolección, procesamiento y estudio de los datos obtenidos vía in situ o con análisis de laboratorio ha ayudado a la mejor comprensión del estado del río Cruz del Eje, como puede afectar a la población que lo circunda y usa y a la fauna que lo habita. Como así también como las actividades humanas lo afectan desde su inicio al ser erogado del embalse Cruz del Eje, pasando por la ciudad cabecera del departamento del mismo nombre.
- El Área Preservación del Recurso de la Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHI) de Córdoba va a continuar realizando las campañas de monitoreo sobre el citado cuerpo de agua para ampliar conocimientos y seguir realizando diagnósticos e informes sobre el estado del río Cruz del Eje.
- El trabajo muestra también la importancia de las campañas de muestreo organizadas periódicamente, y la comunicación entre los entes públicos de la provincia y de la zona.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BCCBA - Bolsa de Cereales de Córdoba. <https://www.bccba.org.ar/>

Carranza P, Larrosa N, Oviedo Zabala S, Bazán R, Glastein D, Cossavella A M, “Estudio de la calidad del agua del río Tercero (Ctalamochita) y su relación con las actividades antropogénicas”.

CoNaMA (2006). Resoluções Do CoNaMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente – Brasil. www.mma.gov.br/conama

Federation, W. E., & American Public Health Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.

Khan H, Khan A, Hall S, The Canadian water quality index: a tool for water resources management. <https://www.researchgate.net/publication/242689965>.

León Vizcaíno, L F. (2000). Índices de Calidad del Agua (ICA). Forma de estimarlos y aplicación en la Cuenca Lerma-Chapala.

Limnetica, 29 (2): 341-352 (2010) Asociación Ibérica de Limnología, Madrid. Spain. ISSN: 0213-8409. Variabilidad iónica y características tróficas del embalse de Abreus, Cuba Carmen Betancourt, Roberto Suárez y Liliana Toledo.

Lobos J, “Monitoreo de la Contaminación Hídrica de los Afluentes del Embalse del Cerrón Grande”. Consultoría PAES 2002/09/04/07 MRH.

Pesce S F, Wunderlin D A, (2000) Use of water quality indices to verify the impact of Cordoba City (Argentina) on Suquia River, Water Res. 34, pp. 2915-2926.

PIHC (Portal de Información Hídrica de la provincia de Córdoba). <https://portal-aprhi.opendata.arcgis.com/>

**TECNICA 9308 (FILTRACIÓN POR MEMBRANA) DE *Escherichia coli* EN AGUA.
ANÁLISIS DE LA ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN (2016).**

Moyano, Silvia A¹; Biolé, Fernanda G¹ y Bellotti Camila¹.

1: Laboratorio de Química y Microbiología.

Facultad Regional Villa María.

Universidad Tecnológica Nacional

Av. Universidad 450 Villa María

e-mail: silmoyano@hotmail.com, fernandabirole@hotmail.com, camibellotti@hotmail.com

Resumen. *El objetivo de este trabajo fue comparar y analizar la técnica 9301(2001) con la última actualización de la misma del año 2016 (Thirdedition 2014-09-15 Reference number ISO 9308-1:2014/Amd.1:2016(E) AMENDMENT1 2016-12-15. La filtración por membrana por trabajos anteriores demostró una mejor sensibilidad que la Técnica del Numero más probable para la determinación de coliformes totales y Escherichiacoli en agua. El propósito de este estudio fue determinar las diferencias que presentan las dos versiones de la norma 9308 para lograr la correcta implementación en un laboratorio de análisis de agua especializado en el monitoreo de rutina de agua para consumo humano. Como resultado se resalta que la principal diferencia aparece en el título (donde la última actualización es aplicada a agua de bajo grado de contaminación) y en el medio de cultivo utilizado. En la última versión se utiliza un medio cromogénico (Chromobrit CC Medio cromogénico selectivo – o Agar Chromogenic Coliform Agar (CCA) que permite visualizar las colonias de E. coli por acción de la enzima β -D-glucuronidaseenzyme dando un color azul luego de la incubación a 44 ± 1 °C. Se concluye que la puesta a punto de la última actualización y validación de la técnica con las cepas de referencias correspondientes (Escherichiacoli ATCC 25922 y un coliforme total (Enterobacterspp) requiere de la adquisición del medio de cultivo y de disponer en el laboratorio de una estufa de cultivo calibrada a 44 ± 1 °C para incubar las membranas luego de la filtración.*

Palabras clave: Norma ISO 9308, Actualización 2016. Medio cromogénico.

INTRODUCCIÓN

La determinación de *Escherichia coli* en agua es un parámetro microbiológico obligatorio para establecer si la misma es apta para consumo humano, sin que sea vehículo de enfermedades de origen bacteriano (bacterias entéricas), como infecciones producidas por *Shigella*, *E. coli* (APHA, 2017; MAAySP, 2016).

En los últimos 20 años, con el fin de garantizar la inocuidad del agua, especialmente analizadas por los sistemas de servicio público de agua potable de distintas poblaciones, hubo un avance en la legislación tanto provincial, nacional como internacional. A partir de 2008, hubo una sustitución de la metodología tradicional de tubos múltiples por filtración por membrana solicitada por SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria) para la determinación de coliformes totales y *E. coli* en agua.

Los métodos de filtración por membrana, que consisten en pasar la muestra de agua a través de una membrana de un tamaño de poro de 0,45µm, permiten retener los microorganismos presentes y son utilizados para determinar la presencia de patógenos cuya ausencia debe ser corroborada con un alto grado de sensibilidad. Por ejemplo, en trabajos realizados en Colombia se validó el método de filtración por membrana en la determinación de *Legionella spp* y *Clostridium perfringens* en agua potable, donde se demostró la importancia de este método debido a la sensibilidad del análisis arrojando resultados confiables y precisos (1 ufc/100 ml) (Sepúlveda Sánchez et al., 2016; Rodríguez López, et al., 2016). Moyano y Marín, (2017) obtuvieron una mayor sensibilidad con la filtración por membrana en relación a la Técnica del Numero más probable para la determinación de coliformes totales y *E. coli* en agua potable de la localidad de Villa María, Córdoba.

El objetivo de este trabajo es comparar y analizar la técnica 9301(2001) considerando la última actualización de la misma del año 2016 (Third edition 2014-09-15 Reference number ISO 9308-1:2014/Amd.1:2016(E) AMENDMENT1 2016-12-15).

A través de este estudio se obtendrán las diferencias que presentan las dos versiones de la Norma 9308 para lograr la correcta implementación en futuros análisis de agua de un laboratorio de análisis de agua especializado en el monitoreo de rutina de agua para consumo humano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para lograr los objetivos se analizaron las siguientes normas sobre la calidad de agua para consumo humano:

- 1) ISO 9308-1:2000. Detección y enumeración de *Escherichia coli* y bacterias coliformes (Parte 1: Método de Filtración por Membrana)
- 2) ISO 9308:2016 (Third edition 2014-09-15 Referencenumber 9308-1:2014/Amd.1:2016(E) AMENDMENT1 2016-12-15. Water quality — Enumeration of *Escherichia coli* and coliform bacteria. Part 1: Membrane filtration method for Waters with low bacterial background flora.
- 3) Norma Argentina IRAM 29107-1.2015. Calidad ambiental-Calidad del agua. Detección y recuento de bacterias coliformes y de *Escherichia coli* Parte 1-

Método de filtración por membrana para agua con bajo contenido de flora bacteriana.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La determinación de coliformes totales y *E. coli* son parámetros microbiológicos que deben ser analizados en muestras de agua por su importancia en salud pública con el objetivo de evitar enfermedades hídricas, especialmente en aguas destinada a consumo humano. El título y el campo de aplicación de las normas ISO 9308-1:2000 y Norma Argentina. IRAM 29107-1 se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Título y campo de aplicación de las normas ISO 9308-1:2000 y NORMA ARGENTINA. IRAM 29107-1.

NORMA	ISO 9308-1:2000	Norma Argentina. IRAM 29107-1 Calidad ambiental. Calidad del agua. Detección y recuento de bacterias coliformes y <i>Escherichiacoli</i> .
TÍTULO	Parte 1 Método de Filtración por Membrana	Parte 1 Método de Filtración por Membrana para agua bajo contenido de flora bacteriana.
CAMPO DE APLICACIÓN	<p>“Son aplicables a otros tipos de aguas, siempre que la materia en suspensión o la flora de fondo no interfieran en la filtración, el cultivo y el recuento.....”</p> <p>“...el método estándar es poco selectivo y permite la detección de bacterias dañadas. debido a esta baja selectividad, el crecimiento de la flora bacteriana general puede afectar a la fiabilidad del recuento de <i>E. coli</i> y bacterias coliformes, por ejemplo, en algunas aguas potables, tales como las aguas de pozos poco profundos, que no han sido desinfectadas y que dan lugar a importantes crecimientos de flora interferente. esta parte de la norma ISO 9308 es, por tanto, especialmente adecuada para agua desinfectada y otras aguas potables con bajas densidades bacterianas”.</p>	<p>“Esta norma describe un método para la detección y el recuento de <i>Escherichia coli</i> y bacterias coliformes en agua para consumo humano y otros usos, siempre y cuando la materia en suspensión y la flora acompañante no interfieran con las etapas de filtración, cultivo y recuento. Este método se basa en un procedimiento de filtración a través de una membrana, el posterior cultivo en un medio cromogénico y el recuento de organismos presentes en la muestra.</p> <p>Esta norma es adecuada para aguas con bajo número de bacterias (menores que 100 UFC en el Agar Cromogénico para Coliformes”.</p>

Cabe destacar que la Norma Argentina IRAM 29107-1 está fundamentada en la Norma ISO 9308-2014 (Actualización 2016). Puede observarse que el título difiere en que el método de filtración por membrana sólo puede aplicarse a agua con bajo contenido de flora bacteriana.

Esta restricción, fue una dificultad en la puesta a punto de la técnica 9308-2000 en ensayos realizados en el Laboratorio de Química y Microbiología de la UTN Facultad Regional Villa María (Moyano et al., 2011; Moyano y Marín, 2017). En la figura 1(A) se pueden visualizar monitores con Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7) con un grado de contaminación superior a 200 ufc/100 ml donde las colonias amarillas correspondientes a *E. coli* no pueden ser contabilizadas; mientras que en la figura 1(B) se muestra un monitor con un grado de contaminación de 30 ufc/100 ml. Estos resultados demuestran que esta técnica sólo debe ser aplicada en aguas destinadas a consumo con un grado de contaminación menor a 100 ufc/ml de bacterias aerobias, debido que a mayor grado de contaminación se provocaría una interferencia en la identificación y recuento de colonias típicas de *E. coli*.

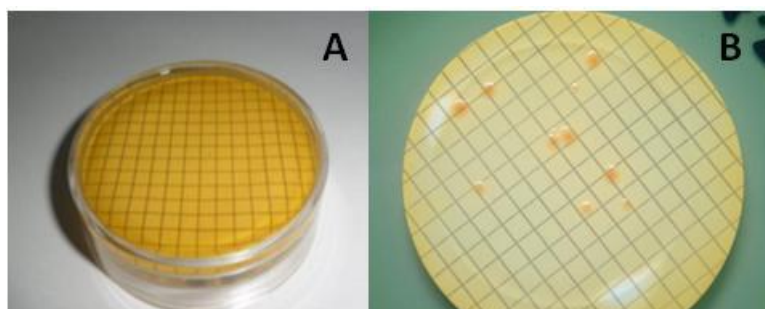


Figura 1. Monitores con (Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7) (tabla 1) con muestras de agua contaminadas con *Escherichia coli* ATCC 25922. A: > 200 ufc/100 ml. B: 30 ufc/100 ml.

Además, otra limitación de la técnica de filtración por membrana ISO 9301- 2000 de coliformes y *E. coli* es la baja selectividad del Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7) usado para el desarrollado de colonias amarillas características. En primer lugar, cuando en el Laboratorio de Química y Microbiología de la UTN Facultad Regional Villa María se aplicó esta técnica con bajo grado de contaminación se observó que también crecieron en Agar de Lactosa TCC (Tergitol@7) colonias amarillas que fueron analizadas mediante microscopía y fueron determinadas como bacilos esporulados Gram positivos y cocos Gram positivos (Moyano et al., 2012). Por otro lado, cuando se sembró la cepa de *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 en placas de Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7), se desarrolló dando colonias amarillas que pueden observarse en la figura 2(A). En la figura 2 (B) se muestran las colonias rojas de enterococos en Agar Slanetz y Bartley (específico de enterococos). Las fotografías presentadas en las figuras 1 y 2 corresponden a ensayos intralaboratorios de muestras de agua realizados con cepas de *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Enterococcus faecalis* ATCC 29212. Dichos ensayos se realizaron con la norma 9308-2000 (Moyano, S., et Marín, G., (2017)) donde esta explícitamente aclarada la baja selectividad del Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7) (Tabla 1).

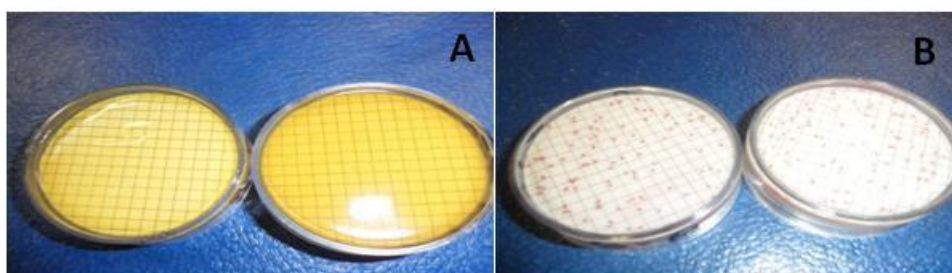


Figura 2. Monitores con muestras de agua contaminadas con *Enterococcus faecalis* ATCC 29212. A: Monitores con (Agar de Lactosa TCC con (Tergitol@7) (colonias amarillas). B: Monitores con Agar Slanetz y Bartley (colonias rojas).

En la norma 9308 (actualizada en 2016) para coliformes y *E. coli* en agua, el Agar cromogénico utilizado posee en su composición dos sustratos que permiten diferenciar las colonias de *E. coli* del resto de los coliformes. Estos sustratos son: a) salmón-gal® (6-cloro-3-indolil- β -dgalactopiranosido, sustrato de la β -d-galactosidasa, una enzima que se encuentra típicamente en las bacterias coliformes que da colonias de color rosado; b) X-Glucurónido (5-Bromo-4-cloro-3-indoxil- β -D-glucurónido) escindido por la enzima β -D-glucuronidasa (característica de *E. coli*) dando el color azul típico. La combinación de estos dos sustratos permite diferenciar *E. coli* de otros coliformes y bacterias Gram negativas sobre la base del color de las colonias. Además, este medio posee IPTG (isopropil- β -D-tiogalactopiranosido), un inductor para la expresión de β -D-galactosidasa (Tabla 2, figura 3).

Tabla2. Interpretación de los resultados en el Medio Cromogénico para coliformes y *E. coli*

Bacteria	Enzimas	Características de las colonias
<i>Escherichia coli</i>	β -Glucuronidasa: positivo. β -Galactosidasa: positivo.	Colonias azul-violáceas.
Grupo Coliforme	β -Glucuronidasa: negativo. β -Galactosidasa: positivo.	Colonias rosadas-rojizas.

Para validar la técnica de filtración por membrana para la búsqueda de coliformes y *E. coli* en agua con bajo grado de contaminación se deben realizar estos ensayos utilizando cepas patrones de *E. coli* ATCC 25922 y otra bacteria correspondiente del grupo de Coliformes (por ejemplo: *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter spp*, entre otras). Se debe trabajar para lograr diluciones, utilizando como referencia la escala de Mac Farland, lo que nos permitiría obtener un inóculo con una densidad bacteriana menor a 200 ufc/100 ml.

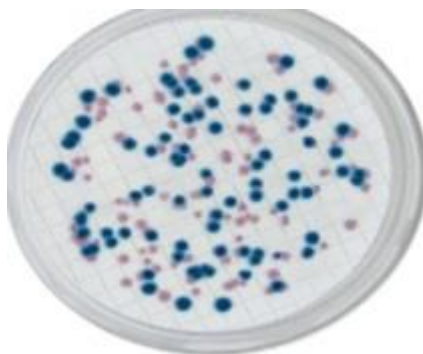


Figura 3. Agar Cromogénico para coliformes y *E. coli*. Las colonias rojas son coliformes no clasificados como *E. coli* y las colonias azules son coliformes clasificados como *E. coli*.

Los medios cromogénicos para coliformes y *E. coli* se encuentran disponibles en el mercado en diferentes laboratorios (BIOKAR, 2022; BRITANIA, 2022). En la figura 3 se muestran las colonias desarrolladas de *E. coli* y coliformes en el Agar Coliforme Cromogénico (CCA) marca Biokar. Por otro lado, se encuentra disponible la opción del medio preparado para la industria en frascos de 50 ml (presentación de 6 frascos en un empaque) marca Britania como (ChromoBrit). Dicha presentación tiene la ventaja de optimizar el tiempo de preparación y esterilización en relación a la presentación de 500 g de medio deshidratado (BRITANIA, 2022).

CONCLUSIONES

A partir del análisis de la actualización de la norma ISO 9308 (2016) se concluye que:

- La norma ISO 9308 para Coliformes totales y *E. coli* difiere de la versión anterior (2000) en que es más restrictiva, es decir se aplica en aguas con un bajo grado de contaminación.
- Lo anterior se debe a la dificultad de observar las bacterias típicas de coliformes y *E. coli* por la interferencia de la flora contaminante y que cuando hay más de 200 ufc/100 ml no puede realizarse el recuento correspondiente.
- El medio de cultivo que se debe utilizar es un medio cromogénico para coliformes que a diferencia de la versión anterior (norma ISO 9308, 2000), el Agar de Lactosa TCC con Tergitol@7, permite diferenciar a las colonias de coliformes de aquellas que son *E. coli*.

- Todas las modificaciones presentadas en el ISO 9308- actualizada en 2016 permiten mejorar la precisión del análisis (debido a la mayor selectividad y diferenciación de las colonias que son *E. coli* con respecto a las colonias de coliformes que no son *E. coli*) y acortar los tiempos de preparación de los medios y análisis de las muestras. Esto último si se dispone del medio cromogénico listo para usar.
- Finalmente, se propone una verificación e implementación de la misma en el Laboratorio de Química y Microbiología de la UTN Facultad Regional Villa María, destinado a análisis microbiológicos de agua potable de rutina.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA, (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23st Edition.
- BRITANIA, (2022). www.britanialab.com Consultada en febrero de 2022.
- BIOKAR-DIAGNOSTICS, (2022). https://www.solabia.com/ww/divisao_9/biokar-diagnostics.html. Consultada en Febrero de 2022.
- MAAySP - Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos Provincia de Córdoba, (2016). Normas provinciales de calidad y control de aguas de bebida. Resolución 174.
- Moyano, S., Pegoraro, L., Marín, G. (2011). Comparación de técnicas del número más probable y filtración por membrana para el análisis microbilógico de agua. III Reunión Anual PROIMCA y I Reunión Anual PRODECA. Mendoza Argentina.
- Moyano, S., Marín, G., Pegoraro, L. (2012). Aplicación de la técnica microbiológica de filtración ISO (9308) en la detección de coliformes totales en muestras de agua con baja contaminación. Congreso Internacional sobre Gestión y tratamiento del Agua. Córdoba. Argentina.
- Moyano, S., Marín, G., (2017). Técnica de filtración por membrana: Determinación de coliformes en agua potable (ISO 9308). ISBN 978-3-639-53909-7. Editorial Académica Española. España.
- Rodríguez López, M.L., Sepúlveda Sánchez, M., Arboleda Baena, C.M. Arismendy González, L.M., Betancur Urhán, J. (2016). Verificación del método para la detección y cuantificación de *Clostridium perfringens* en agua potable mediante filtración por membrana. Revista politécnica, 12, (23), 83-89.
- Sepúlveda Sánchez, M., Rodríguez López, M.L., Arboleda Baena, C.M., Arismendy González, L.M., Betancur Urán, J. (2016). Verificación del método de filtración por membrana para la detección y cuantificación de *Legionella spp.* en agua potable. Revista Politécnica, 12, (22), 95.

PROCESAMIENTO Y DIFUSIÓN DE LA INFORMACIÓN DE CALIDAD DE AGUAS DEL RÍO URUGUAY MEDIANTE GOOGLE DATA STUDIO

Zabalett, Alejandro¹; Cardini, Julio²; Magnin, Nadia; Bidal, Karen y Demus, Bruno

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: zabaleta@frcu.utn.edu.ar

2: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

Resumen. *Una problemática que hoy en día se presenta es el tratamiento, procesamiento y presentación de la información disponible por las organizaciones. Es por ello que este trabajo consiste en presentar como a través de una herramienta disponible y accesible como es Google Data Studio, es posible procesar, analizar y difundir los datos existentes de parámetros de calidad de agua de campañas de muestreo realizadas en el río Uruguay por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU), y muestreos propios del grupo de investigación GECRU de la FRCU, incorporados como bases de datos a través de Google Sheets, en el marco del Observatorio del río Uruguay que se ha conformado a partir de una iniciativa de la Unión de Parlamentarios Sudamericanos y del Mercosur (UPM).*

El objetivo de la difusión es posibilitar que la población de la zona tenga acceso a la información sobre calidad de aguas, de forma de empoderarla a través de ese conocimiento a fin de que pueda influir en forma adecuada sobre las decisiones de las autoridades para reducir su contaminación.

Si bien es una herramienta desarrollada para especialistas del marketing digital, es posible utilizarla para el cometido de incrementar la participación y concientización ciudadana, con el fin de crear, filtrar, compartir y visualizar informes de datos que pueden leerse y transmitirse a terceros con facilidad, realizar gráficos de evolución temporal y espacial, analizar variaciones de parámetros entre sí, establecer tendencias, e integrar bases de datos aisladas mediante el uso de registros comunes.

A partir de análisis y correlaciones realizados se concluyó que es factible encontrar en forma regional o local, relaciones y tendencias entre distintos parámetros físico-químicos y bacteriológicos de calidad de agua, con parámetros hidrodinámicos como el caudal y el nivel.

Palabras clave: Calidad de Agua, río Uruguay, procesamiento de datos, Google Data Studio.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación en curso consiste en la recopilación, difusión y el estudio estadístico de los datos de la calidad del agua en la Cuenca hidrográfica del río Uruguay (ver Figura 1) durante más de dos décadas -1990 a 2021- y en la agrupación de las subcuencas en base a su posición desde las nacientes del río hasta su desembocadura.

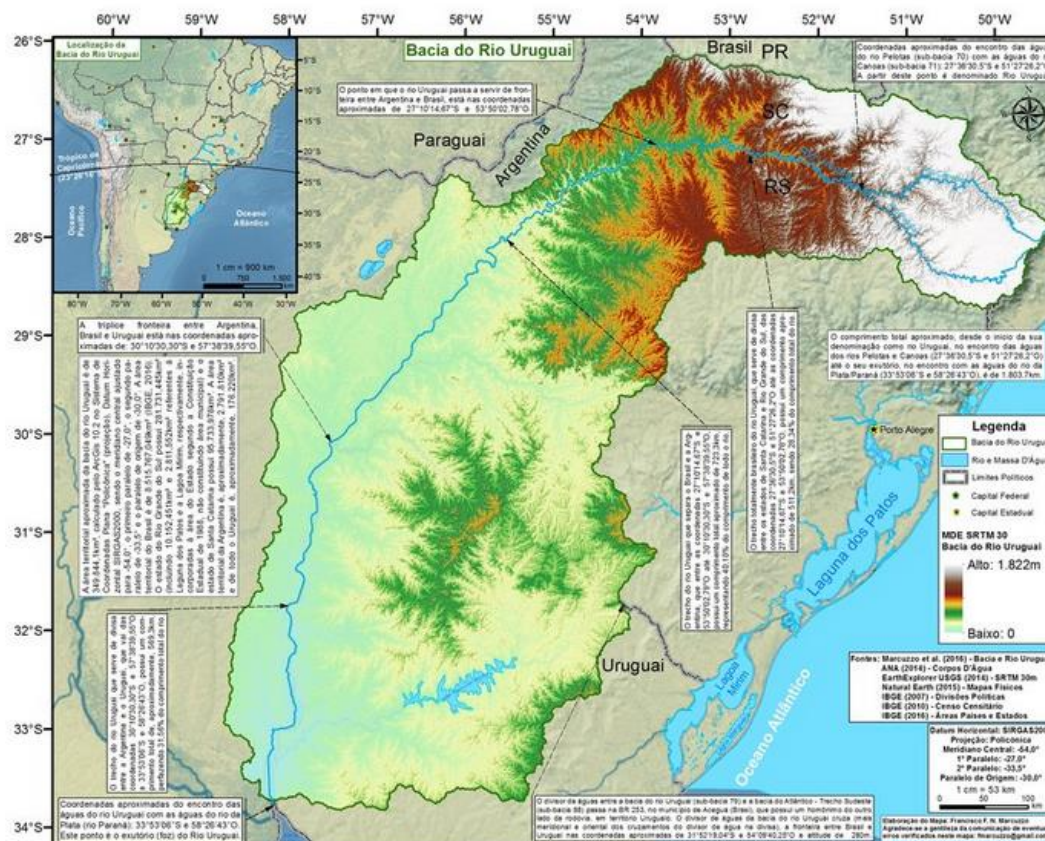


Figura 1. El río Uruguay está subdividido en subcuencas para el análisis y gestión de los datos. (1)

Los parámetros físico-químicos y bacteriológicos recopilados de estudios realizados hasta la fecha contabilizan más de 200 tipos, contando con 80.000 registros, y más de 20 bases de datos integradas. Para llevar a cabo esta sistematización y procesamiento se ha aplicado la herramienta informática libre Google Data Studio.

Este trabajo se ha centrado inicialmente en la recopilación y procesamiento de la información disponible en la cuenca del bajo río Uruguay, en el tramo compartido entre Argentina y Uruguay, la cual principalmente fue generada por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) y la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (CTMSG).

A través de la gestión del Foro Permanente de Conservación y Uso Racional del Río Uruguay y Acuíferos Guaraní, Serra Geral y Otros, de la Unión de Parlamentarios Sudamericanos y del Mercosur, se está recopilando información sobre la calidad de aguas en las subcuencas ubicadas aguas arriba del embalse de Salto Grande, generada por organismos de las provincias de

Corrientes y Misiones en Argentina, y de Brasil, así como información de afluentes al río en territorio de Uruguay.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para caracterizar adecuadamente los valores de cada parámetro en cada sitio o localidad a lo largo de un periodo de tiempo, estos deben analizarse como Series Temporales.

Los parámetros básicos analizados han sido: caudal, temperatura, pH, turbidez, demanda biológica de oxígeno, coliformes fecales, *Escherichia Coli*, enterococos, desagregados y clasificados por período, localidad, y sitio (playa, balneario, puerto, toma, etc..).

El tratamiento de series temporales aplicando el método de las medias móviles puede servir para establecer pronósticos y tendencias a futuro, en función de los registros más recientes. *Abraham y Ledolter*, (1983). Además, resulta necesario contar con una metodología que permita la reconstrucción de datos ausentes para mejorar estas series. *Benítez-Gilabert y Alvarez-Cobelas*, (2008)

Permite realizar en línea, a través de la opción presentación, el análisis estadístico mensual (media, desviación, etc..), de la variación de un parámetro de calidad de agua seleccionado, sobre un sitio o localidad preestablecido, y para un período de datos previamente fijado o para el total de los análisis registrados

Estas series se pueden utilizar para el cálculo de pronósticos en base a los datos históricos, mediante el método y graficación de los promedios móviles. A través del Google Data Studio se pueden generar sin recurrir a modificar la base de datos existente, columnas que permitan obtener el promedio móvil de forma diaria, semanal, mensual, trimestral y anual para cualquier parámetro establecido.

Los promedios móviles simples son útiles ya que muestran la dirección y duración de la tendencia, siendo uno de los indicadores técnicos más antiguos que existen.

La herramienta permite efectuar representaciones espaciales de los parámetros y analizar en forma sencilla relaciones funcionales entre los mismos.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al tratarse de una herramienta en elaboración, se presentan a continuación algunos ejemplos de sus amplias potencialidades.

La generación de un acceso en el sitio Web de la Unión de Parlamentarios del Mercosur se encuentra en proceso de gestión, mientras que se continúa la recopilación de información para alimentar la base de datos.

2.1. Evolución temporal de parámetros de calidad de agua

La Figura 2 ilustra la evolución de diversos parámetros de calidad de agua y las “pestañas” del programa que permiten seleccionar la localidad, sitio y período temporal a representar.

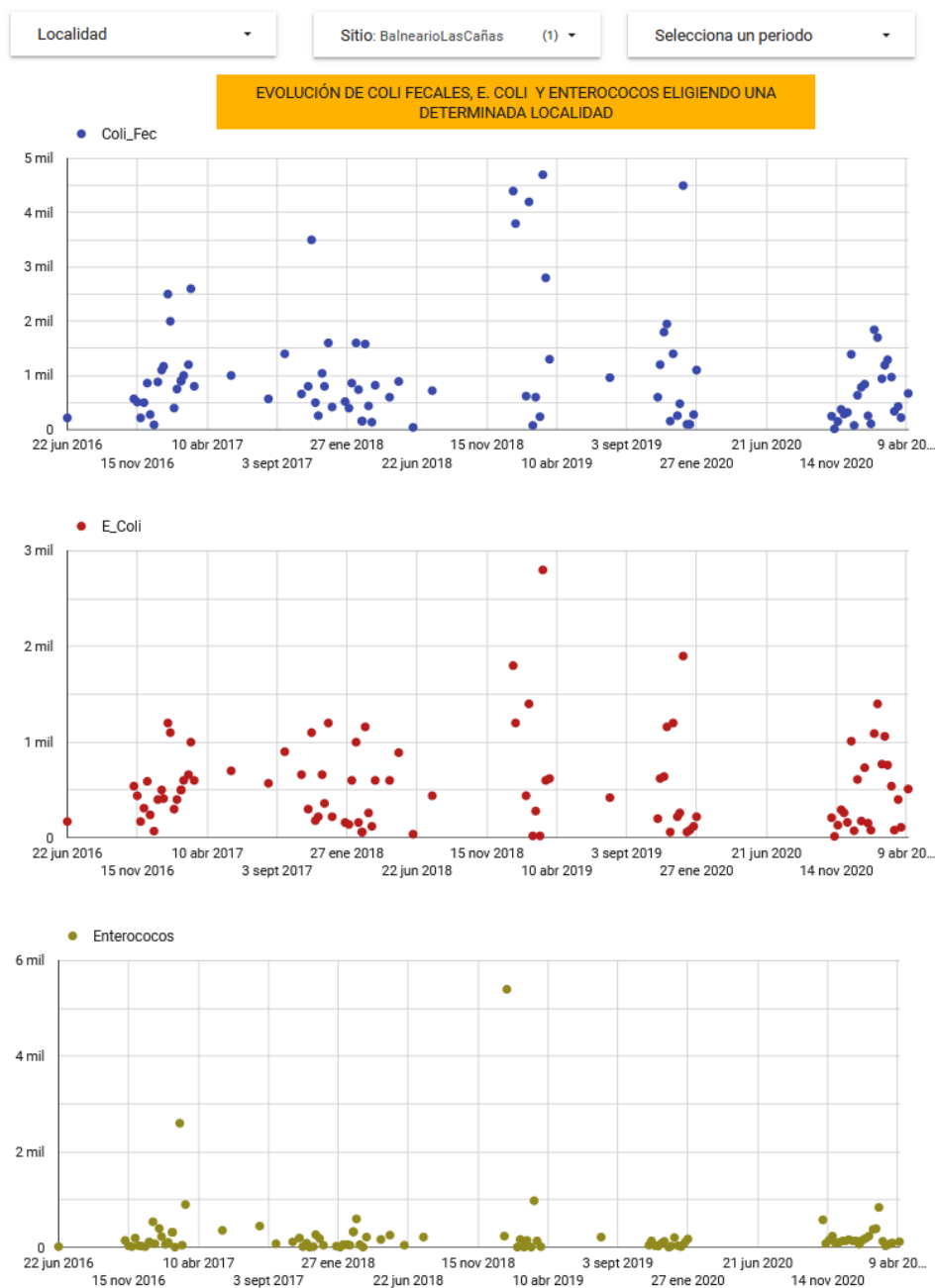


Figura 2. Evolución temporal de tres parámetros de calidad de agua (coliformes fecales, *Escherichia Coli*, enterococos), en el Balneario Las Cañas, localidad de Fray Bentos, ROU.

La Figura 3 ilustra un ejemplo de generación de promedios móviles para una variable.

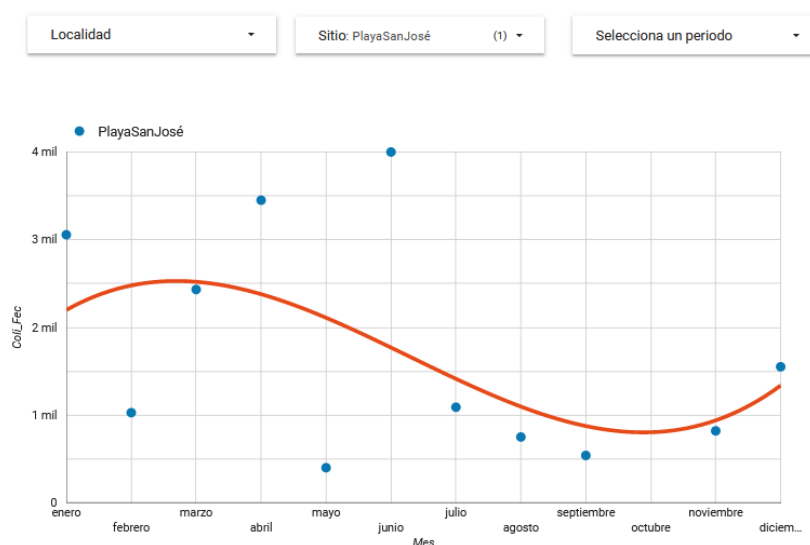


Figura 3. Evolución estadística media de todos los registros, desagregados mensualmente de Coliformes Fecales en la Playa de San José, provincia de Entre Ríos.

2.2. Evolución espacial de parámetros de calidad de agua

Los parámetros básicos analizados mediante la presentación espacial de contaminantes han sido los coliformes fecales (ver Figura 4), pero con el simple cambio de función se puede presentar cualquier parámetro de calidad de agua presente en la base de datos.

2.3. Relaciones entre parámetros de calidad de agua

Una posibilidad que ofrece esta herramienta, es la de generar interrelaciones entre parámetros y presentarlas de modo gráfico, tablas u otras presentaciones.

Permite analizar las diferentes líneas de tendencia para las relaciones entre parámetros previamente seleccionadas, para las diferentes localidades de la cuenca, y filtrar por periodo de análisis.

La Figura 5 ilustra la relación entre la concentración de coliformes fecales y *Escherichia Coli* en la localidad de Concordia.

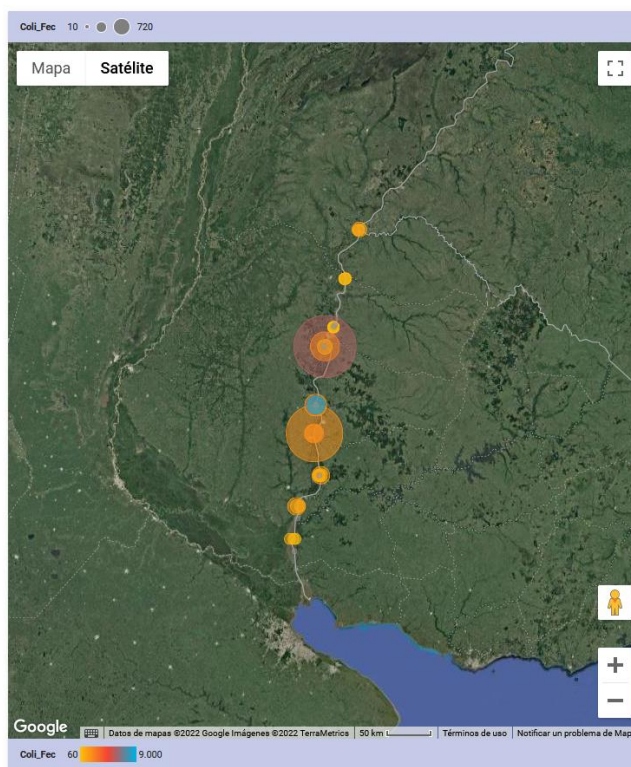


Figura 4. Evolución espacial georreferenciada y bajo un mapa de satélite, de los datos de coliformes fecales, presentes en los diferentes sitios, presentados en mapa de calor los valores máximos y en burbuja, los valores mínimos.

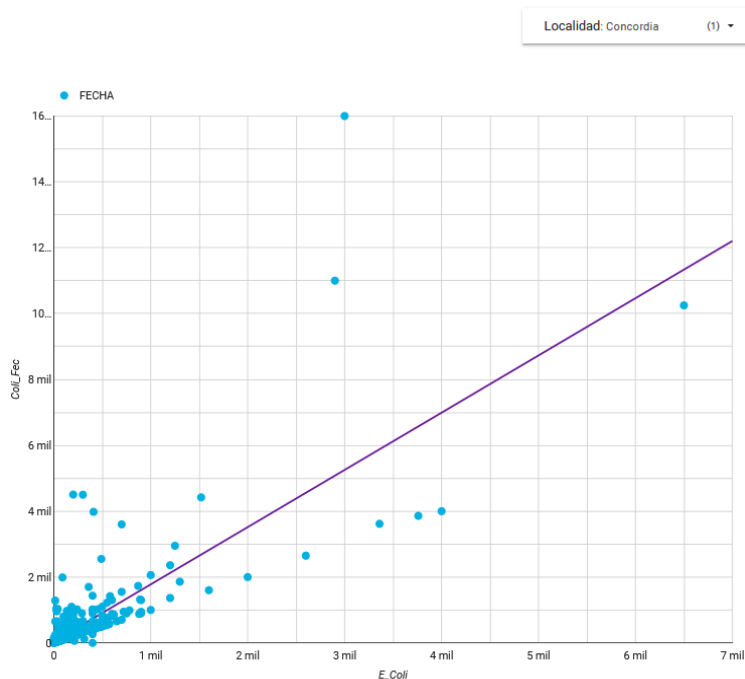


Figura 5. Relación entre coliformes fecales y *Escherichia Coli*, en la localidad de Concordia.

2.4. Trabajo con bases de datos integradas de parámetros de calidad de agua

La integración a través de un parámetro identificador común como lo puede ser la ubicación de un sitio, la coordenada, u otro que sirva para definir e identificar un lugar, permite, relacionar e integrar diferentes bases de datos que se complementen con los parámetros, puedan aportar información o simplemente ampliar la capacidad de la misma; siempre teniendo en cuenta que la velocidad de procesamiento se puede ver afectada por esta razón.

Un ejemplo de esta integración se presenta en la Figura 6, en la cual se representa la evolución georreferenciada del parámetro Coliformes Fecales sobre un mapa satelital del río Uruguay.

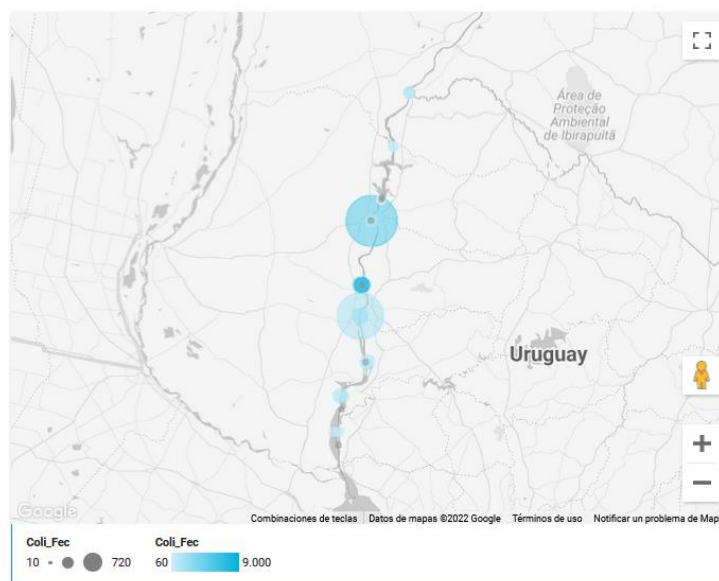


Figura 6. Evolución espacial georreferenciada de los valores medios diarios, representando los mínimos y máximos por localidad (mínimos por tamaño de la circunferencia y máximos en escala de calor)

A través de un gráfico de puntos como el de la Figura 7 se puede representar la variación temporal de un parámetro de calidad de agua como la turbidez en la localidad de Liebig, departamento de Colón; por el “Waypoint” o punto de muestreo, definido mediante su coordenada geográfica.

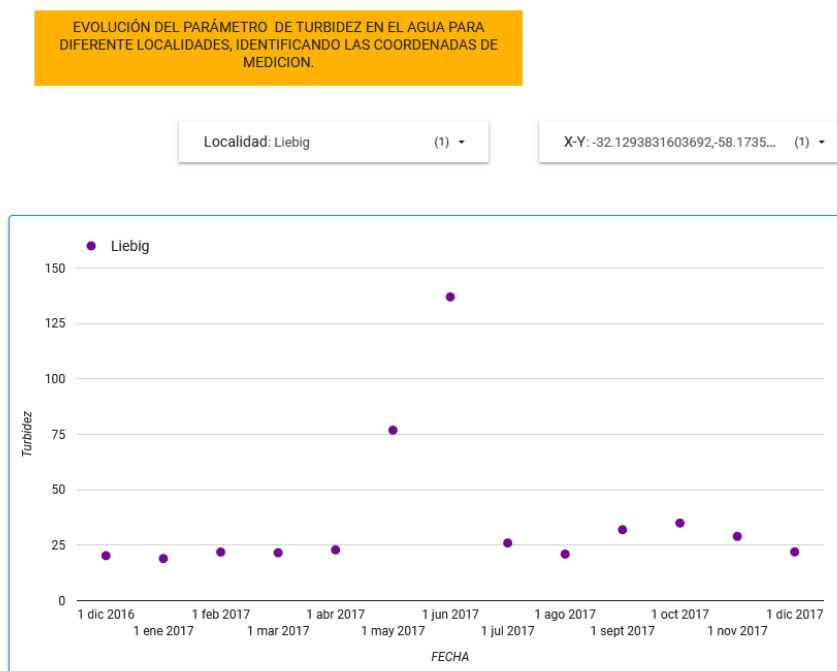


Figura 7. Evolución temporal media de la turbidez en la localidad de Liebig, departamento Colón.

De un total de 37.000 registros de niveles se pudieron obtener los valores promedio mensuales de todos los años de registros correspondientes a la localidad de Concepción del Uruguay, su valor medio total y una curva de tendencia polinómica de su variación anual, los que se ilustran en la Figura 8.

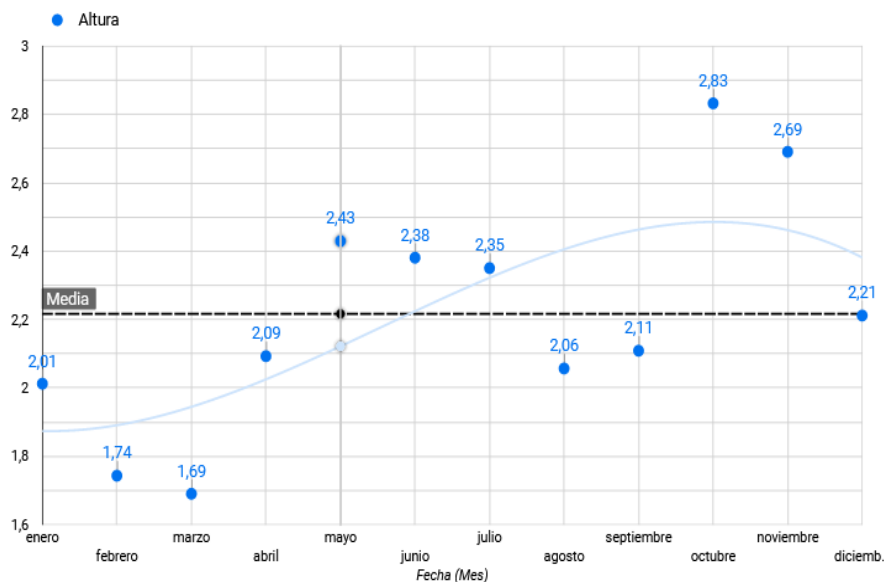


Figura 8. Niveles medios mensuales en la localidad de Concepción del Uruguay

La herramienta permite navegar a través del período de registro de datos, identificando por fecha los caudales registrados de las distintas localidades, como se ilustra en la Figura 9.

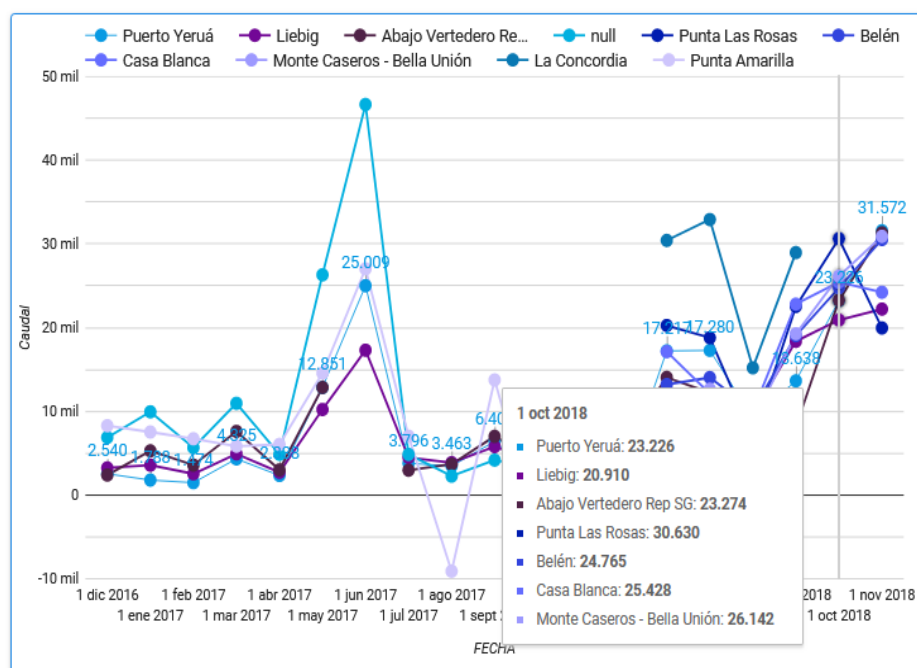


Figura 9. Caudales medios diarios en diferentes localidades de la cuenca del río Uruguay

4. CONCLUSIONES

A través del presente trabajo se llegó a las siguientes conclusiones que se consideran preliminares debido a que las bases de datos se están completando y porque se ha podido observar que se producen actualizaciones periódicas de las funcionalidades de la herramienta tanto gráficas como de presentación:

- Mediante Google Data Studio es factible almacenar la información de calidad de aguas del río Uruguay en una o más bases de datos fácilmente editables, generando nuevos campos, agregando formulaciones, pudiendo lograr muy buenas presentaciones e informes que se pueden disponibilizar en la web para conocimiento público.
- Es posible además generar series temporales, y espaciales, correlacionar parámetros de calidad de aguas de distintas fuentes de información, de una manera ágil y flexible, transmitiendo conocimientos sobre la evolución de la calidad de agua
- Es posible generar series temporales fácilmente desarrollables, con flexibilidad de cambios, y con una buena presentación
- Se espera que en el tiempo evolucione la plataforma para poder realizar y presentar una mayor cantidad de análisis estadísticos, los cuales actualmente se reducen a las formulaciones más generales.

5. BIBLIOGRAFÍA

Marcuzzo, Francisco (2016). Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai - Uruguai River WaterShed - <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/17127> DO - 10.13140/RG.2.2.34709.52961 ⁽¹⁾

Observatorio del río Uruguay (2021). Acceso y disponibilización de la información mediante Google Data Studio - <https://datastudio.google.com/reporting/5f2e2baf-06b4-4a91-bbbe-d4e28001b366>

Abraham, B., & Ledolter, J. (1983). Statistical methods for forecasting (Vol. 179). New York: Wiley.

Benítez-Gilabert, M. Álvarez-Cobelas, M (2008). Reconstrucción de series temporales en ciencias ambientales. Revista Latinoamericana De Recursos Naturales, 4(3), 326-335.

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS

Cáceres Ferroni, Florencia B.^{1,2}; Pepino Minetti, Roberto¹; Brito, Paulo²; Ribeiro, António²; Queiroz, Ana²

1: Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Córdoba -Universidad Tecnológica Nacional
Maestro M. López esquina Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Centro de Investigação de Montanha (CIMO)
, Instituto Politécnico de Bragança
Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal.

Resumen. *Los pesticidas son compuestos utilizados durante el proceso de producción agrícola para el control de enfermedades, plagas y malas hierbas. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, de los productos de degradación y de las características de los suelos, estas sustancias se degradan a niveles trazas y nuevos metabolitos. En algunos casos estas trazas afectan a todo el ecosistema contaminando el suelo, el aire y los recursos hídricos, como así también pueden ser transferidas a los seres humanos al entrar en la cadena alimentaria, siendo potencialmente dañinas para la salud. Este trabajo presenta los avances obtenidos en el marco de un proyecto final de Maestría en Ingeniería Química relacionado con la optimización de la micro extracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante la herramienta Box-Behnken Design (BBD) para el monitoreo de seis pesticidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacoloro y terbutilazina). Para la optimización, se seleccionaron cuatro parámetros influyentes en el proceso (temperatura de extracción, tiempo de extracción, pH de la muestra y fuerza iónica), y tras aplicar la metodología mencionada anteriormente, se determinaron los valores óptimos. Luego de la optimización del método analítico (SPME/GC-MS), se realizó el seguimiento en agua superficiales de seis de los pesticidas más utilizados en el noreste de Portugal.*

Palabras clave: Pesticidas, SPME/GC-MS, Contaminación del agua.

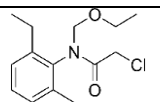
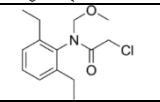
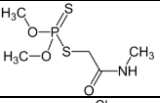
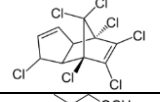
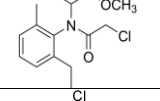
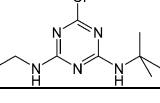
1. INTRODUCCIÓN

Para el año 2050 se espera que la población mundial crezca hasta casi 10.000 millones de personas, lo que impulsará la demanda agrícola, exigirá cambios proporcionales en la producción y añadirá presión a los recursos naturales como el agua, un recurso limitado y crucial (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2017).

Para lograr este aumento en la producción de alimentos derivados de la agricultura, se requiere la síntesis de diversas sustancias químicas. Junto con el incremento de estos productos, también ha aumentado el número de compuestos considerados potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud (Patiño et al., 2014). Muchos de estos compuestos acaban en diferentes recursos hídricos como lagos, ríos y aguas subterráneas. Por lo tanto, el desarrollo y la validación de métodos adecuados para detectar, cuantificar y eliminar los contaminantes del agua es crucial para el bienestar de la población y los ecosistemas (Schwarzenbach et al., 2006). El objetivo principal de este trabajo es la optimización de un método SPME/GC-MS para la el análisis rápido de pesticidas en fuentes de agua.

La metodología analítica incluye la optimización de la microextracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental mediante un diseño Box-Behnken (BBD). Tras la optimización de la metodología analítica completa (SPME/GC-MS) se aplica el método desarrollado al seguimiento de seis de los plaguicidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina) más utilizados en Portugal cuyas propiedades se presentan en la siguiente tabla (Lewis et al, 2016).

Tabla 1. Estructura química y propiedades fisicoquímicas

Compuesto químico	Estructura Molecular	Fórmula	CAS N°	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)
<i>Acetocloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	34256-82-1	269.8	282
<i>Alacloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	15972-60-8	269.8	240
<i>Dimetoato</i>		C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	60-51-5	229.3	25900
<i>Heptacloro</i>		C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373.3	0.06
<i>Metolacloro</i>		C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283.8	530
<i>Terbutilazina</i>		C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229.7	6.6

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y materiales

Los plaguicidas utilizados en este trabajo fueron estándares analíticos de alta pureza (98%) suministrados por Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Alemania).

Para preparar las soluciones estándar individuales se utilizó metanol de grado HPLC como disolvente, suministrado por Carlo Erba (Val de Reuil, Francia). Se prepararon seis soluciones madre individuales con las concentraciones presentadas en la Tabla 2, debido a la disponibilidad de los estándares analíticos y se almacenaron en el congelador a -18 °C.

Se utilizó una microespátula para la manipulación de los compuestos sólidos y una micropipeta para los compuestos líquidos.

Tabla 2. Concentración de las soluciones stock individuales

Pesticida	Concentración (mg/L)
Acetocloro	45
Alacloro	50
Dimetoato	50
Heptacloro	22
Metolacloro	50
Terbutilazina	50

2.3. Equipamiento

La micro extracción en fase sólida (SPME), es una forma de extracción simple, rápida con buena sensibilidad, de fácil automatización y 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 el adsorbente Poliacrilato (PA), 85 µm, marca Supelco.

Se realiza la extracción por inmersión directa, donde la fibra se introduce directamente en la muestra. Luego los analitos son desorbidos en el inyector del cromatógrafo.



Figura 1. Extracción SPME utilizando un soporte manual, una placa de agitación y calentamiento con un termómetro para controlar la temperatura y viales ámbar de 4 mL

Para llevar a cabo el análisis de detección y cuantificación, se utilizó un cromatógrafo gaseoso con detector de masas (GC-MS) marca Shimadzu, modelo QP2020, equipado con un

automuestreador AOC-20i y una columna capilar Rxi-5ms Low Bleed (30 m de longitud x 0,25 mm de diámetro interior y 0,25 μm de grosor de película) suministrada por Restek (Bellefonte, EE.UU.); véase la Fig. 2.

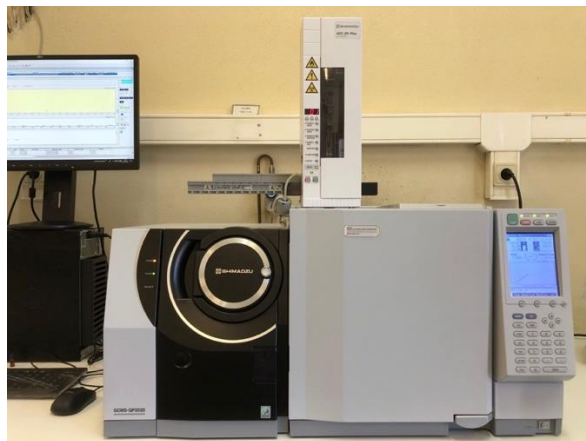


Figura 2. Sistema GC-MS equipado con automuestreador

2.4. Método desarrollado

La metodología experimental se basa en la optimización de la técnica de SPME, que permite la extracción y concentración de los seis plaguicidas a partir de matrices acuosas. Tras la extracción, la detección y cuantificación de los plaguicidas se realiza mediante GC-MS.

La etapa de extracción se optimiza mediante el uso de una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante un diseño Box-Behnken (BBD), herramienta que requiere 3 niveles para cada factor seleccionado (-1, 0 y 1). El RSM tiene la ventaja de que el número de ejecuciones es mínimo, lo que hace que la optimización simultánea de varios parámetros consuma menos tiempo y sea más rentable en comparación con las metodologías de una variable a la vez, que controlan la influencia de un solo parámetro a la vez mientras los demás permanecen constantes.

Se estudiaron los factores independientes, temperatura y tiempo de extracción en un intervalo de 50 °C a 70 °C y 40 min a 80 min respectivamente, valor del pH en un rango entre 2 y 6 y adición de sal entre 0 % y 20 %, utilizando una mezcla standard de 250 μg/L y considerando el valor del área total máxima (suma de las áreas obtenidas para cada pesticida) como respuesta, requiriéndose un total de 27 mediciones. El tratamiento de los datos se llevó a cabo utilizando un modelo cuadrático representado por la siguiente ecuación.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} \beta_{ji} X_j X_i \quad (1)$$

Donde Y es la respuesta, en este caso el área total, β_0 es el coeficiente de intercepción, β_i son los términos lineales, β_{ii} los términos cuadráticos, β_{ji} los términos de interacción y X_i y X_j son los factores independientes. Los valores de cada coeficiente pueden obtenerse por regresión lineal múltiple y maximizando la ecuación es posible obtener las condiciones óptimas para cada una de las respuestas por separado.

2.5. Determinación de las condiciones de operación del GS-MS

Tras una revisión bibliográfica y teniendo en cuenta los resultados previos obtenidos por Raed Ben Hmida (2019), que estudió diferentes programas de temperatura del horno, se decidió operar el horno del GC utilizando la rampa de temperatura presentada en la Tabla 3:

Tabla 3. Perfil de temperatura del horno GC

Velocidad (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo de mantenimiento (min)
-	120	2
15	190	4
10	227	2.33

Teniendo en cuenta que en los experimentos de SPME el disolvente utilizado fue agua para HPLC, para mejorar la seguridad durante el análisis GS-MS, la temperatura inicial del horno se fijó en 120°C, para evitar la posibilidad de condensación de agua residual dentro de la columna, que podría dañar la fase estacionaria.

Los parámetros fijados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación del GC-MS

Cromatógrafo Gaseoso (GC)	
Temperatura inicial del horno	120 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	2 µL
Modo Split	1:10
Espectrómetro de Masas (MS)	
Modo	Full Scan
m/z	35-450
Temperatura de la trampa de iones	200 °C
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C

2.6. Identificación de los tiempos de elución de los seis pesticidas

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3, donde los números representan el orden de elución de los diferentes plaguicidas siendo el número 1 con el menor tiempo de retención y correspondiente al dimetoato, el 2 para la terbutilazina, el 3 para el acetocloro, el 4 para el alacloro, el 5 para el heptacloro y el de mayor tiempo de retención el 6 es para el metolacoloro.

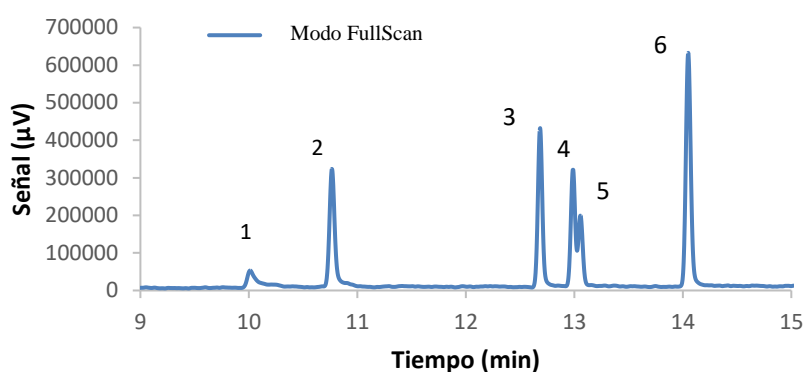


Figura 3. Análisis por GC-MS de la mezcla de los seis plaguicidas seleccionados

La identificación de cada plaguicida se realizó comparando el espectro de masas experimental con disponible en la base de datos de espectros de masas presente en el software del equipo (NIST). En la Tabla 5 se presenta para cada compuesto el tiempo de retención experimental y el área total del cromatograma obtenido mediante el modo “total ion chromatography (TIC)” reportado automáticamente por el software de tratamiento de datos del equipo.

Tabla 5. Identificación del orden de elución y de la intensidad de la señal (TIC) para cada plaguicida

Orden de elución	Pesticida	Tiempo de retención	Área Full Scan
1	Dimetoato	10.012	164615
2	Terbutilazina	10.766	1017238
3	Acetocloro	12.684	1222580
4	Alacloro	12.988	1416955
5	Heptacloro	13.056	
6	Metolacloro	14.050	1972617

Es posible observar una superposición parcial entre los perfiles de elución del alacloro y del heptacloro. La superposición de estos dos picos cromatográficos provoca problemas de integración para la cuantificación individual. En este estudio, el objetivo es optimizar los parámetros de funcionamiento de la GC-MS que mejoren la detección de todos los plaguicidas, es decir, encontrar los valores que permitan obtener el área total mayor (área total sumada para los 6 plaguicidas). Así, se consideró una única área como la suma de las áreas de estos dos plaguicidas (alacloro y heptacloro).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Optimización mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM)

El modelo se construyó estudiando cuatro parámetros utilizando tres niveles, requiriendo un total de 27 corridas. En la Tabla 6 se describen los tres niveles seleccionados para cada parámetro estudiado.

Tabla 6. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Factor	Código	Nivel		
		-1	0	1
Temperatura de extracción (°C)	A	50	60	70
Tiempo de extracción (min)	B	40	60	80
pH	C	2	4	6
Adición de NaCl (%)	D	0	10	20

En la Tabla 7 se describen los parámetros seleccionados y las condiciones aplicadas para cada análisis y la respuesta obtenida (área total), obtenida a partir de la herramienta de diseño Box-Behnken.

Tabla 7. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Análisis	Diseño experimental				Respuesta experimental
	Temperatura de extracción (°C)	Tiempo de extracción (min)	pH	Adición de NaCl (%)	Área total
	A	B	C	D	
1	60	80	2	10	16447081
2	60	60	2	20	18842103
3	60	40	4	20	13432733
4	60	60	4	10	12745574
5	50	60	4	0	4281965
6	50	60	6	10	4901716
7	60	40	6	10	7829340
8	60	60	4	10	13393704
9	50	40	4	10	7054733
10	60	60	6	20	6629241
11	60	80	4	0	12402834
12	60	60	4	10	8593632
13	60	60	6	0	5598822
14	60	40	2	10	6868399
15	50	60	2	10	4229305
16	70	60	4	0	9489513
17	70	60	4	20	35292617
18	60	80	4	20	29041252
19	50	60	4	20	12270951
20	60	80	6	10	13981297
21	60	60	2	0	5467626
22	70	60	6	10	15923133

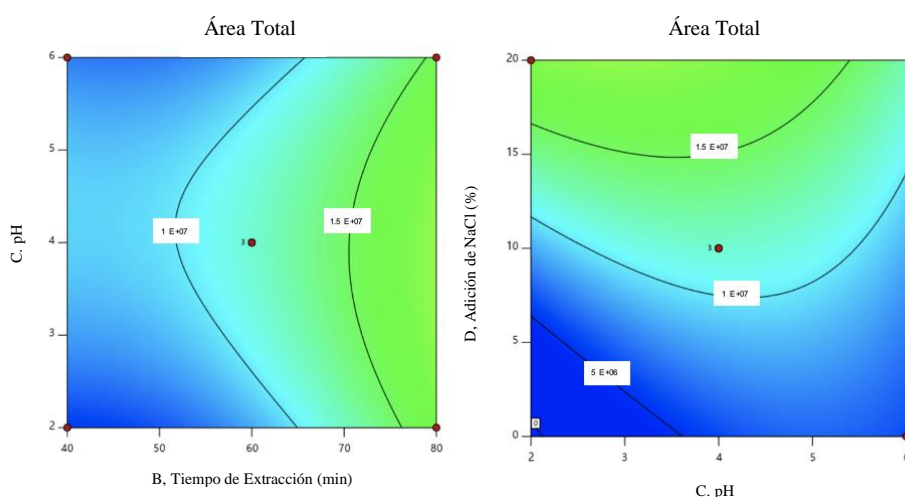
23	70	40	4	10	13418285
24	60	40	4	0	5088336
25	70	80	4	10	28275370
26	50	80	4	10	13622702
27	70	60	2	10	13729381

Los datos obtenidos fueron tratados aplicando un modelo cuadrático y mediante el análisis de la varianza (ANOVA), la cual permite determinar si un factor es estadísticamente significativo y la importancia de cada uno de ellos. También es factible determinar si la regresión sugerida es adecuada teniendo en cuenta los defectos experimentales relacionados con el proceso (Bezerra et al., 2008).

Luego del análisis de las gráficas obtenidas y de los valores de los coeficientes aplicando ANOVA, se observó que tres puntos superaban los límites de la influencia de los valores ajustados. Tras la identificación, se decidió eliminar las experiencias número 10, 17 y 21, obteniéndose así un modelo significativo y los coeficientes de la ecuación cuadrática la cual, al maximizarla, permite determinar la mejor combinación de valores de los parámetros seleccionados que entregan la mayor área (ver ecuación a continuación).

$$\begin{aligned}
 Y = & 1.158E07 + 5.165E06A + 5.007E06B + 1.005E06C + 6.443E06D \\
 & + 1.210E06A^2 + 2.805E06B^2 - 3.096E06C^2 + 6.043E05D^2 + 2.072E06A \\
 & + 3.803E05AC + 2.507E06AD - 8.567E05BC + 2.074E06BD - 3.135E06CD
 \end{aligned} \tag{2}$$

Después de maximizar la ecuación, la combinación que permite obtener el área máxima fue: 80 min para el tiempo de extracción, 70 °C para la temperatura de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20 %. En la Figura 4 se presentan diferentes gráficos, donde las dos variables restantes se fijaron en el nivel 0 para cada una.



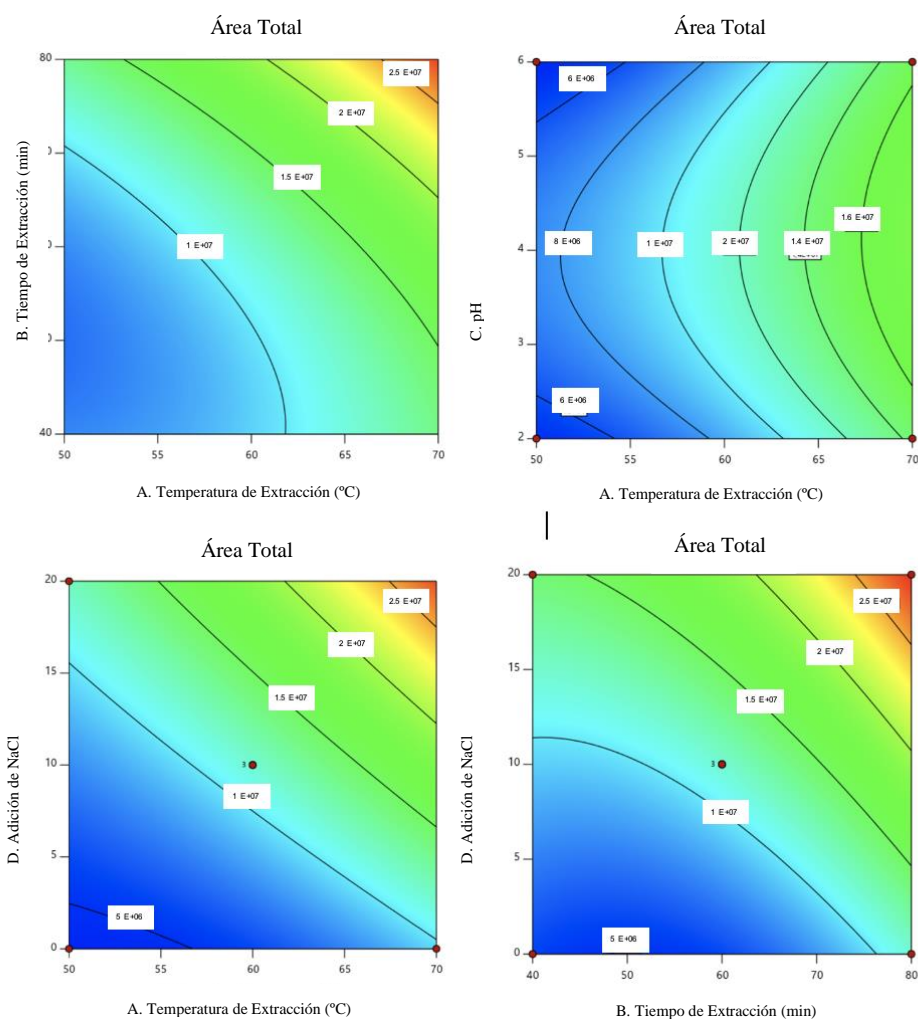


Figura 4. Seis mapas de contorno para el área total fijando 2 variables en el nivel 0.

Se puede observar en la Figura 4 que a medida que aumentan los valores de las variables, el valor de la respuesta aumenta, alcanzando su valor máximo cuando los parámetros relevantes están en el nivel más alto. También se puede observar que el valor del pH no tiene mayor influencia en la respuesta.

3.2. Análisis de muestras de agua de río

Aunque después de estimar las condiciones óptimas se debería avanzar con el cálculo del límite de detección (LOD), el límite de cuantificación (LOQ) y el porcentaje de recuperación del método analizando los blancos y soluciones enriquecidas cerca de la concentración mínima de calibración antes de analizar las muestras reales, este paso no pudo realizarse debido al contexto pandémico durante el que fue desarrollado este trabajo de investigación. Debido a la falta de tiempo se decidió seleccionar para el análisis de muestras reales, un tiempo de adsorción de 60 min, un valor de pH de 2 y un contenido de NaCl del 20% para analizar tres muestras procedentes de tres ríos diferentes del noreste de Portugal: río Sabor, Onor y Fervença. Los cromatogramas obtenidos se presentan en la Figura 5.

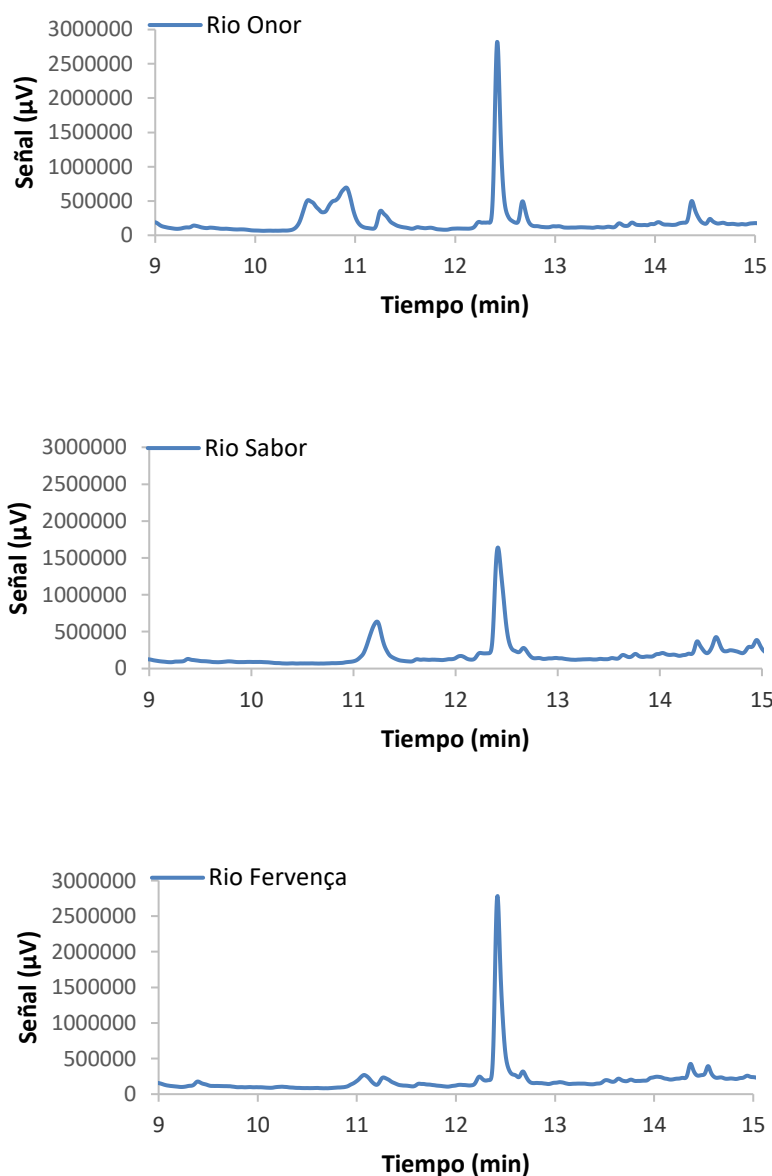


Figura 5. Cromatogramas de los análisis de tres muestras de río por SPME/GC-MS

No se detectó ninguno de los plaguicidas objeto de estudio en las muestras tomadas en los tres ríos, aunque los mismos podrían estar presentes en concentraciones por debajo del LOD. Sin embargo, el pico más alto es común entre los tres análisis e indica que la morfolina (fungicida) está presente en las tres muestras.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo proporciona los parámetros optimizados de SPME para la determinación de seis pesticidas alacloro, acetocloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina en muestras acuosas:

- Utilizando la RSM basada en el BBD, los valores óptimos de los cuatro parámetros estudiados se definieron como 70 °C para la temperatura de extracción, 80 min para el tiempo de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20%;
- El valor del pH no afecta significativamente al área cromatográfica total;
- Se analizaron tres muestras reales en las que no se detectaron los plaguicidas objeto de estudio;
- En todas las muestras analizadas se encontró un fungicida llamado morfolina, utilizado en el control de plagas.
- Para evaluar completamente la idoneidad de la optimización de la metodología SPME mediante RSM, es necesario realizar más investigaciones. A continuación se presentan algunas sugerencias para el trabajo futuro:
- Analizar las áreas resultantes de cada compuesto por separado, con el fin de identificar las condiciones óptimas para cada familia de compuestos.
- Estudiar el análisis por espectrometría de masas utilizando el modo de monitorización de iones simples (SIM).
- Estudiar la influencia de otros parámetros que intervienen en el proceso de extracción como la velocidad de agitación de la muestra y la extracción por espacio de cabeza.
- Estudiar la eficacia en la extracción de pesticidas de otros tipos de fibras diferentes como el CAR-PDMS o el PDMS/DVB.
- Hacer un estudio preliminar para corroborar los resultados predichos obtenidos a partir del diseño Box-Behnken para SPME con muestras estándar antes de aplicar el procedimiento a muestras reales.
- Hacer un estudio de repetitividad.
- Ampliar la lista de pesticidas para un mejor control de la calidad del agua.

5. BIBLIOGRAFÍA

Bezerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L., Escalera, L. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.

FAO: FAOSTAT Online Database (2017). <http://faostat.fao.org/.2019> (access on December 8th, 2020).

Hmida, R. (2019). Monitoring of pesticides in water media of northeast Portugal (Master Dissertation). Instituto Politécnico de Bragança.

Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.

Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. (2014). Micro contaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.

Schwarzenbach, R., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T., Johnson, C., Von Gunten, U., Wehri, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS (PROVINCIA DE SANTA FE).

Panigatti, María Cecilia, Griffa, Carina, Boglione, Rosana, Schierano, María Celeste, Asforno, Melina.

Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente). Facultad Regional Rafaela.
Universidad Tecnológica Nacional.
Acuña 49. CP 2300 Rafaela
e-mail: labquimicautn@gmail.com

Resumen. *El agua es un recurso natural necesario para satisfacer las necesidades básicas y el desarrollo socioeconómico de la población. Sin embargo, las aguas subterráneas están sujetas a problemas de agotamiento y contaminación cada vez mayores. El índice de calidad del agua (ICA) permite evaluar el estado de un cuerpo de agua incorporando datos de múltiples parámetros fisicoquímicos y biológicos, en una ecuación matemática y en un tiempo determinado. Además, permite realizar un análisis general de la calidad del agua en diferentes niveles, y determinar la vulnerabilidad del cuerpo frente a amenazas potenciales. El objetivo de este trabajo es calcular el Índice de Calidad de Agua en pozos de agua subterránea del departamento Castellanos (Santa Fe) y de esta forma clasificarla, en función a su aptitud para el consumo humano. Se realizaron muestreos en distintos puntos de la zona en estudio en un período comprendido entre 2016 y 2019 y las muestras tomadas se caracterizaron fisicoquímicamente. Para el cálculo de ICA, se utilizaron siete parámetros fisicoquímicos, a los que se les asignó una ponderación acorde con su importancia relativa en la calidad del agua y en función de los efectos adversos en la salud humana. Los resultados obtenidos demostraron que el mayor porcentaje de muestras analizadas se encuentra dentro de la clasificación “muy pobre”. El ICA permitió demostrar que la calidad química del agua subterránea del departamento Castellanos, con fines de abastecimiento, no es aceptable en ningún pozo monitoreado, lo que indica una degradación en su calidad. Es conveniente diseñar un esquema de monitoreo que refleje las eventuales variaciones de la calidad y cantidad del recurso, lo que permitirá utilizar medidas correctivas y/o paliativas ante su deterioro.*

Palabras clave: Índice de calidad, Castellanos, aguas subterráneas.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural imprescindible para satisfacer las necesidades básicas y para el desarrollo socioeconómico de los pueblos. Sin embargo, las aguas subterráneas están sujetas a problemas de agotamiento y contaminación cada vez mayores. La contaminación y la falta de control, puede convertirlas en un recurso no renovable, por lo que es necesario un apropiado diagnóstico y/o pautas de manejo dentro de un plan de gestión de los recursos hídricos para evitar el deterioro de estas.

La necesidad de disponer de agua segura, en cantidad y calidad, pone en evidencia la importancia de llevar adelante políticas y acciones que garanticen la protección de las aguas subterráneas. Para una administración ambientalmente confiable de las aguas subterráneas, la mejor práctica es proteger el recurso antes de su contaminación (Paris et al., 2014). En este sentido, un indicador ambiental es una medida directa o indirecta de su calidad que se puede usar para evaluar el estado y las tendencias en la capacidad del medio para mejorar la salud humana y ecológica. Dentro de estos indicadores ambientales, el índice de calidad de agua (ICA) es una herramienta que permite identificar la calidad del agua de un cuerpo superficial o subterráneo en un tiempo determinado. El ICA se define como una técnica de clasificación que engloba la influencia compuesta de cierto grupo de parámetros de calidad del agua en un solo valor general (Aly et al., 2014). Esta herramienta surge como una alternativa para la evaluación de los cuerpos hídricos permitiendo que los procesos de formulación de políticas públicas y seguimientos de los impactos sean más eficaces (Torres et al., 2009).

Horton (1965), propuso el primer índice de calidad del agua, que incluía una gran cantidad de consideraciones que han contribuido al desarrollo de éste. Posteriormente, se han utilizado varios métodos aritméticos que han incluido el agregado de datos de monitoreo de la calidad para producir un índice general de calidad (Liou et al., 2003; Debels et al., 2005).

En Argentina, en las poblaciones que se encuentran alejadas de cursos de agua superficial, el agua subterránea constituye la única fuente de provisión para consumo humano. En muchos casos, estas poblaciones están expuestas a aguas que no cumplen con los límites de potabilidad establecidos por el Código Alimentario Argentino (C.A.A., 2019). Las concentraciones elevadas de contaminantes pueden resultar perjudiciales para la salud, por lo que la generación de un índice de calidad de agua permite realizar un diagnóstico de aguas, en este caso, subterráneas. Por medio del ICA se puede realizar un análisis general de la calidad del agua en diferentes niveles, y determinar la vulnerabilidad del cuerpo frente a amenazas potenciales (Soni & Thomas, 2014), y, en consecuencia, promover tratamientos para la remoción de los contaminantes dañinos para el ser humano.

El objetivo de este trabajo es calcular el Índice de Calidad de Agua en pozos de agua subterránea del departamento Castellanos (Santa Fe) y de esta forma clasificarla, en función a su aptitud para el consumo humano.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Área de estudio

En el presente trabajo se realizaron extracciones de muestras de aguas en distintos pozos ubicados dentro del departamento Castellanos, el cual se encuentra en el centro-oeste de la provincia de Santa Fe (Figura 1). Limita al norte con el departamento San Cristóbal, al sur con San Martín, al este con Las Colonias y al oeste con la provincia de Córdoba. Ocupa una

superficie de 6.600 km² y se encuentran dos ciudades muy importantes como Rafaela y Sunchales. Es una de las zonas de producción lechera más importantes de Argentina al contar con grandes cantidades de tambos y se destaca tanto la cría de razas ganaderas productoras de leche como la producción agrícola.

Además, se encuentran localizadas numerosas industrias; las más destacadas son las que producen alimentos, en especial frigoríficos, industrias lácteas, aceiteras, molinos harineros y también las metalmecánicas.

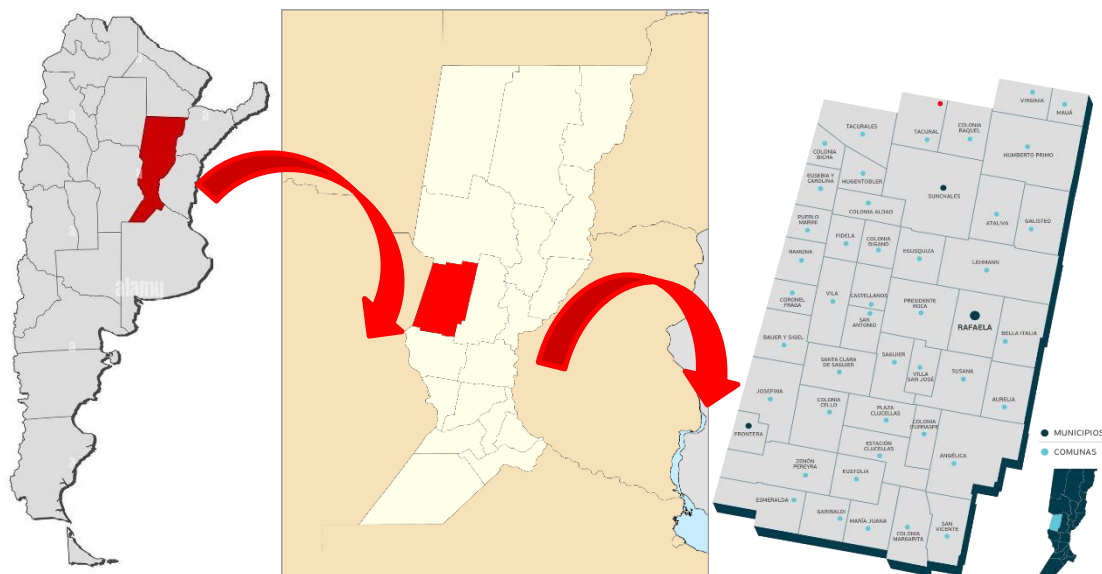


Figura 1. Área de estudio: departamento Castellanos (Santa Fe)

El departamento Castellanos se caracteriza por un relieve con suaves pendiente y con aguas de alta salinidad, resultando sólo aprovechables las capas superiores, de bajo caudal y calidad variable. En las poblaciones más pequeñas y en las zonas rurales el problema de acceso a este vital recurso también resulta complejo, ya que tanto las características del suelo como las actividades antropogénicas no permiten una adecuada calidad del agua para consumo.

2.2 Caracterización de las muestras de aguas subterráneas

Se realizaron 50 muestreos de aguas subterráneas en distintos puntos de la zona en estudio, en un período comprendido entre 2016 y 2019 y las muestras tomadas se caracterizaron fisicoquímicamente a través de los siguientes análisis: Arsénico Total (As, espectrometría de absorción atómica con inyección de flujo y generación de hidruros (FI-HGAAS)), Dureza Total (CaCO₃, titulación con EDTA), Nitrato (NO₃⁻, electrodo selectivo), Cloruro (Cl⁻, titulación argentométrica), Sulfato (SO₄²⁻, turbidimetría), pH (método electrométrico), Sólidos Totales (ST, evaporación y secado en estufa a 105 °C). Se utilizó, para los parámetros analizados, la metodología propuesta por APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017).

Los pozos muestreados, con profundidades entre 12 y 30 metros fueron georreferenciados utilizando un GPS Garmin Nüvi 30.

2.3 Índices de calidad de agua (ICA)

El ICA incorpora datos de múltiples parámetros fisicoquímicos y biológicos, en una ecuación matemática, mediante la cual se evalúa el estado de un cuerpo de agua (Yogendra & Puttaiah, 2008, Abbasi & Abbasi, 2012). Según Sadat-Noori et al., (2014), el método ICA ha sido utilizado debido a su capacidad de expresar de forma integral la información de la calidad del agua subterránea de alguna región determinada. En el presente trabajo, el ICA fue calculado para evaluar la calidad del agua subterránea según los límites máximos permitidos establecidos en el Código Alimentario Argentino (CAA, 2019). Se utilizaron siete parámetros químicos de calidad de agua: pH, sólidos totales (ST), dureza total, cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) y arsénico (As) y el cálculo consistió en cuatro etapas.

En la primera etapa, a cada uno de los siete parámetros (Tabla 1) se les asignó una ponderación (w_i) acorde con su importancia relativa en la calidad del agua para consumo humano, así como de las condiciones geohidrológicas de la zona de estudio. La ponderación máxima fue de cinco y se asignó a sólidos totales disueltos, nitratos y arsénico, en función de los efectos adversos en la salud humana que éstos provocan. Para la dureza total y el ion sulfato la ponderación fue de tres; cloruros de cuatro y al pH se le dio la ponderación mínima de uno por ser un parámetro de escasa variación entre las diferentes muestras.

En la segunda etapa se calculó el peso relativo (W_i) de cada parámetro de acuerdo con la ecuación del método del peso aritmético (Brown et al., 1970; Horton, 1965):

$$W_i = w_i / \sum_{i=1}^n w_i \quad (1)$$

W_i = peso relativo

w_i = peso de cada parámetro

n = número de parámetros

Tabla 1. Pesos relativos de los parámetros considerados para el cálculo del índice de calidad de agua subterránea según su importancia para la salud humana

Parámetros	w_i	W_i
pH	1,00	0,04
Sólidos totales (mg/L)	5,00	0,19
Dureza Total (mg CaCO_3/L)	3,00	0,12
Cloruros (mg Cl^-/L)	4,00	0,15
Sulfatos (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	3,00	0,12
Nitrato (mg NO_3^-/L)	5,00	0,19
As (mg As/L)	5,00	0,19

En la tercera etapa se determinó una escala de valoración de la calidad para cada parámetro (q_i). Para esto, se dividió la concentración resultante de cada muestra de agua analizada por su

respectivo límite máximo permisible (Si) de acuerdo con el Código Alimentario Argentino y el resultado fue multiplicado por 100:

$$q_i = C_i / S_i \times 100 \quad (2)$$

qi = calificación de la calidad

Ci = concentración de cada parámetro químico en cada muestra de agua en mg/L

Si= límite máximo permisible en mg/L (C.A.A., 2019)

Finalmente, para calcular el ICA se determinó el Sli usando la ecuación:

$$S_{li} = W_i \times q_i \quad (3)$$

Sli = subíndice de cada parámetro

Wi= ponderación relativa

qi = calificación de la calidad

y se integraron los Sli de todos los parámetros en la siguiente ecuación:

$$ICA = \sum S_{li} \quad (4)$$

ICA = índice de calidad del agua

Sli = subíndice de cada parámetro.

El resultado final es un único valor que permite clasificar el agua en cada punto de muestreo en cinco categorías, según la Tabla 2:

Tabla 2. Clasificación según la calidad del agua

Valor de ICA	Calidad del agua
Menor de 50	Excelente
De 50 a 100	Buena
De 100 a 200	Pobre
De 200 a300	Muy pobre
Mayor de 300	No apta para consumo humano

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN:

Los puntos de muestreos georreferenciados se localizaron en el siguiente mapa (Figura 2):

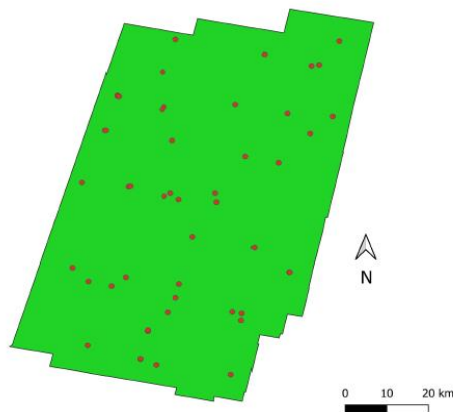


Figura 2. Localización de los pozos muestreados y georreferenciados en el departamento Castellanos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede observar en la Tabla 3, el promedio, mínimo y máximo de cada parámetro teniendo en cuenta las 50 muestras analizadas:

Tabla 3. Valores promedio, mínimos y máximos de los pozos monitoreados

Parámetros	Promedio (n=50)	Mínimo	Máximo	Límite máximo permisible (CAA)
pH	7,84	6,95	8,70	7,50
Sólidos totales (mg/L)	792,2	776	1535	1500
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	287,2	24,8	1821,5	400
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)	337,4	3,0	2565,9	350
Sulfatos (mg SO ₄ ⁻² /L)	516,2	44,6	2616,7	400
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	180,2	14,4	739,5	45
As (mg As/L)	0,067	0,001	0,551	0,01

Luego de realizar los cálculos correspondientes se determinó el ICA en cada uno de los pozos de muestreo, y los valores obtenidos se observan en la Figura 3:

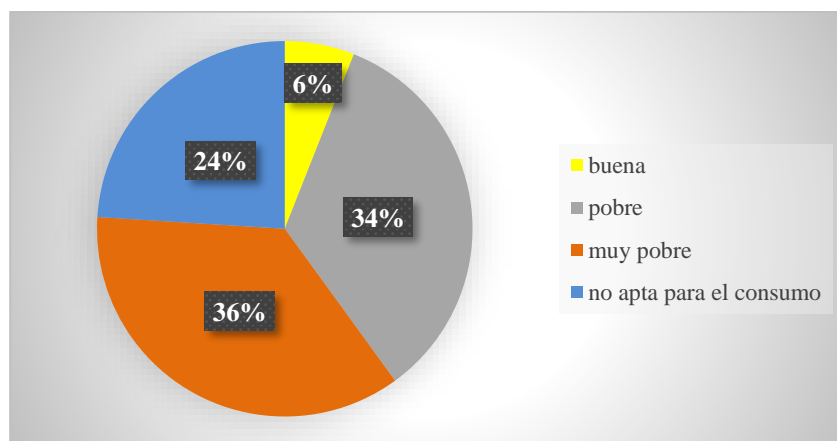


Figura 3. Porcentajes obtenidos según la clasificación del ICA en aguas subterráneas del departamento Castellanos

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede observar que no hay pozos muestreados/analizados/monitoreados con calidad de agua subterránea “excelente”, sólo el 6% de las muestras corresponde a aguas clasificadas como “buenas”. El mayor porcentaje (36%) resultó en la clasificación de calidad “muy pobre”, siguiendo la considerada “pobre” (34%) y el 24% corresponde a las “no apta para el consumo humano”.

En general, las muestras estudiadas no cumplen con algunos límites establecidos por el C.A.A. (2019) para consumo humano. Los resultados de ICA obtenidos se deben principalmente a que las muestras poseen altas concentraciones de sólidos totales, nitratos, sulfatos y arsénico. Los valores de pH oscilaron entre 6,5 - 8,5, rango que es adecuado según lo establecido por el C.A.A. (2019).

Los tipos de iones y las concentraciones que contiene el agua subterránea dependen de la naturaleza del material geológico y la calidad del agua de reposición. En las muestras analizadas, si bien algunas se encuentran por debajo del valor permitido por el CAA (1500 mg/L), el promedio de sólidos totales es levemente superior al permitido (1535 mg/L).

Se encontró que las aguas subterráneas de la zona en estudio se clasifican, de acuerdo con la dureza, en media a alta (límite del CAA: 400 mg/L). El cloruro, es un ion móvil que contribuye a la salinidad de las aguas, encontrándose en la mayoría de las aguas naturales. Las concentraciones de cloruro están, en su mayoría, por debajo del límite establecido por el CAA (350 mg Cl⁻/L). Si bien los valores de referencia de cloruros no están basados en efectos sobre la salud, las altas concentraciones de este confieren un sabor salado al agua y aumentan la velocidad de corrosión de los metales en las cañerías de distribución (OMS 2003a).

En el caso del ion sulfato, las concentraciones promedio (516,2 mg SO₄⁼/L) son mayores a 400 mg/L (límite del CAA). Este anión se encuentra generalmente formando sales solubles de sodio y magnesio. Altas concentraciones de sulfato en aguas para consumo humano, puede producir deshidratación, y muy altos niveles puede provocar un efecto laxante en los consumidores, siendo los niños más sensibles que los adultos (OMS, 2007).

Respecto a los nitratos, se consideran aguas no aptas para consumo humano, aquellas con concentraciones superiores a 45 mg NO₃⁻/L, límite máximo establecido por el CAA. Las concentraciones de nitratos encontradas fueron elevadas y variables, lo que se debería a la existencia de factores antropogénicos, tales como la proximidad a pozos negros, cercanía de actividades ganaderas y utilización de fertilizantes en actividades agrícolas. Las altas

concentraciones de nitratos resultan perjudiciales para los seres humanos y los animales, especialmente para los bebés y niños pequeños ya que, en el organismo se transforma en nitrito, el cual puede causar metahemoglobinemia, que es un incremento de metahemoglobina en la sangre. Se produce una excesiva conversión de hemoglobina a metahemoglobina, que es incapaz de fijar el oxígeno y provoca limitaciones de su transporte en los tejidos, pudiendo causar incluso la muerte (Larios Ortiz, 2009; Jingtao et al., 2010).

El arsénico es uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina. El área en estudio contiene altas concentraciones de As en el agua subterránea (superiores al límite recomendado por el CAA: 0,01 mg/L), debido a la meteorización de minerales de origen volcánico y debido a las condiciones fisicoquímicas del agua que favorece la migración de este elemento (Smedley et al., 2005). El arsénico en las aguas suele encontrarse como As(+5) y como As(+3). Los acuíferos libres transportan la forma oxidada del metaloide, ya que el oxígeno disuelto está presente en concentraciones considerables debido a la poca profundidad de la superficie freática (Apaza y Calcina, 2014). Las muestras en estudio pertenecientes al acuífero pampeano son, en general, aguas con concentraciones de As (V) (Boglione et al., 2015; Meichtry et al., 2015; Sigrist et al., 2013). Esta especie es menos móvil y de menor toxicidad que el arsénico trivalente (Litter et al., 2008). La obtención del ICA ha sido una herramienta útil que permitió identificar la calidad del agua subterránea en diferentes pozos de monitoreo, en un período de tiempo determinado. Los parámetros fisicoquímicos seleccionados para el cálculo han sido representativos/suficientes para la clasificación de las aguas de acuerdo con su aptitud para consumo humano.

4. CONCLUSIONES

- El ICA permitió demostrar que la calidad química del agua subterránea del departamento Castellanos, con fines de abastecimiento, no es aceptable en ningún pozo monitoreado. La baja calidad de las aguas, demostrada a través de los ICA, se puede justificar con las características naturales de la zona en estudio y a la degradación en su calidad por actividades antropogénicas
- Es conveniente diseñar un esquema de monitoreo de los pozos de aguas subterráneas, a través de mediciones sistemáticas de variables indicadoras, que reflejen las eventuales variaciones de la calidad y cantidad del recurso en el tiempo. Esto aportará una alerta temprana que permitirá utilizar medidas correctivas y/o paliativas ante su deterioro.

5. BIBLIOGRAFÍA

Abbasi S. A., Abbasi T. (2012). *Water Quality Indices*. Elsevier 384 pp Hardback ISBN 978-0-444-54304-2. eBook ISBN 978-0-444-54305-9. *Environ Earth Sci* 71:4625–4628 DOI 10.1007/s12665-014-3141-9

Aly, A. A., Al-Omran, A., & Alharby, M. (2014). The Water Quality Index and Hydrochemical Characterization of Groundwater Resources in Hafar Albatin, Saudi Arabia. *Arab. J. Geosci.* Doi: 10.1007/s12517-014-1463-2.

Apaza, R., Calcina, M. (2014). Contaminación natural de aguas subterráneas por Arsénico en la zona de Carancas y Huata, Puno. *Rev Investig Altoandin.*, 16(1), 51-58. <https://doi.org/10.18271/ria.2014.35>

APHA. Rice, E. W., Baird, R. B., & Eaton, A. D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 9-56. American Public Health Association, American Water Works Association,

Water Environment Federation.

Boglione, R., Panigatti, M. C., Griffa, C., Macaño H., Pepino Minetti R. (2015). Composición de Arsénico en muestras subterráneas en la Provincia de Santa Fe. Memorias del III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua. La Rioja, Argentina, 11 al 13 de agosto. Publicado en CD.

Brown R. (1970). A water quality index-do we dare?. *Water Sewage Works* 11: 339-343.

Código Alimentario Argentino. (2019). “Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2019)”.

Debels, P., Figueroa, R., Urrutia R., Barra R. (2005). Evaluation of Water Quality in the Chillán River (Central Chile) Using Physicochemical Parameters and a Modified Water Quality Index. *Environmental Monitoring and Assessment* 110(1-3):301-22.

Horton, R. (1965). “An Index Number System for Rating Water Quality,” *Journal of Water Pollution Control Federation*. Vol. 37.

Jingtao, L., Jichao, S., Yuxi, Z., Ying, Z., Jincui, W., Guanxing, H., ... & Haiwei, C. (2010). Study on Nitrite, Nitrate and Ammonia (NNA) Pollution of Goundwater in Typical Urbanization Areas. In 2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation 2, 518-522. IEEE.

Larios Ortiz, L. (2009). Contaminación del agua por nitratos: significación sanitaria. *Revista Archivo Médico de Camagüey*, 13(2). <http://www.revistaamc.sld.cu/index.php/amc/article/view/2434>

Liou, S.M.; Lo, S.L.; Hu, C.Y. (2003). Application of two-stage fuzzy set theory to river quality evaluation in Taiwan. *Water Res.* 37, 1406–1416.

Litter, M., Pérez, A., Morgada, M., Ramos, O., Quintanilla, J., & Fernández Cirelli, A. (2008). Capítulo 2. Formas presentes de arsénico en agua y suelo. En: *Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana IBEROARSEN*. CYTED ed.

Meichtry, J. M., Siegfried, K., De Seta, G., Reina, F., Panigatti, M.C., Boglione, R., Griffa, C., Litter, M. I. (2015). Determinación in situ de arsénico en agua subterránea en la región de Rafaela, Santa Fe. Memorias del III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua. La Rioja, Argentina, 11 al 13 de agosto. Publicado en CD.

Organización Mundial de la Salud, (2003 a): Chloride in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/3).

Paris, M., Tujchneider, O., Pérez, M., D’Elia, M. (2014). Protección de pozos de abastecimiento. Indicadores de la calidad del agua subterránea. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 5(4), 5-22.

Organización Mundial de la Salud, “Guías para la calidad del agua potable”, (2007). Biblioteca de la OMS, vol. 1, n.º 3, p. 1-398.

Sadat-Noori, S.M., Ebrahimi, K., Liaghat, A. (2014). Groundwater quality assessment using the Water Quality Index and GIS in Saveh-Nobaran aquifer, Iran. *Environmental Earth Sciences* 71(9).

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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.018>

Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G.; Macdonald, D.M.J.; Nicolli, H.B.; Barros, A.J.; Tullio, J.O.; Pearce, J.M.; Alonso, M.S. "Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa,

Argentina" (2005) Applied Geochemistry. 20(5):989-1016.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/paper_08832927_v20_n5_p989_Smedley

Soni, H.B., S. Thomas (2014). Assessment of surface water quality in relation to water quality index of tropical lentic environment, Central Gujarat, India. *International Journal of Environment*. 3 (1): 168-176. (ISSN: 2091-2854) (Nepal).

Torres, P.; Cruz, C. H., Patiño, P. J. (2009). Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano una revisión crítica. *Revista Ingenierías*, 8(15), 79-94.

Yogendra, K., Puttaiah, E. T. (2008). Determination of water quality index and sustainability of an urban waterbody in Shimoga Town, Karnataka. En M. Sengupta & R. Dalwani (Eds.), *Taal2007: The 12th world lake conference* (pp. 342-346). Jaipur, India: Ministry of Environment and Forests, Government of India.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Comparación de normas y ensayos. Intercomparación de laboratorios

**REGATAS DE MEDICIÓN DE CALIDAD Y CAUDAL DE AGUA DEL RÍO
PRIMERO (SUQUÍA).**

Pepino Minetti, Roberto ¹; Bazán, Raquel del V.²; Trucchi, Abril³; Roqué, Mariana S.⁴; García Ferreira, Carolina⁵; Luna, Agustín⁶; Heredia Ligorria, Ana I.^{7,8}, Herrero, Horacio S.⁴, García, C. Marcelo⁷ y Rovetto, Laura⁵.

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 - Córdoba
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Instituto Superior de Estudios Ambientales (ISEA)
Universidad Nacional de Córdoba.
Av. Filloy s/n - Ciudad Universitaria - Córdoba
e-mail: raquel.bazan@unc.edu.ar

3: Secretaría de Ambiente
Provincia de Córdoba
Av. Richieri 2187 - B° Rogelio Martínez - Córdoba
e-mail: abriltrucchi@gmail.com

4: Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHi)
Ministerio de Servicios Públicos- Gobierno de la Pcia. de Córdoba
Humberto Primo 607 - Córdoba
e-mail: msroque@gmail.com

5: Dirección de Evaluación de Impacto Ambiental y Cambio Climático.
Municipalidad de Córdoba.
Laprida 854 - Córdoba
e-mail: carogarcia007@gmail.com

6: Foro Ambiental Córdoba Asociación Civil
foroambientalcba@gmail.com
agustinluna@unc.edu.ar

7: Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba.
Av. Vélez Sarsfield 1611- Córdoba
e-mail: carlos.marcelo.garcia@unc.edu.ar

8: Instituto Nacional del Agua - Subgerencia Centro de la Región Semiárida.
Av. Ambrosio Olmos 951- Córdoba
e-mail: ana.heredia@unc.edu.ar

Resumen. *El río Primero (Suquía) es uno de ríos los más importantes de la provincia de Córdoba. Atraviesa la ciudad capital de oeste a este recibiendo principalmente en su tramo urbano el aporte de los arroyos La Cañada y El Infiernillo; y las descargas de la planta de tratamiento de efluentes cloacales de Bajo Grande y del Canal Industrial Fiat. Además, existen otros tipos de descargas que comprometen la calidad del agua del río. En el año 2015 se creó la Comisión del Río Suquía mediante Ordenanza N° 12451 con el objetivo de determinar los parámetros y niveles guía de calidad de agua para este recurso que fueron plasmados en el Decreto N° 3260/17. A partir del año 2019, al conformarse una nueva Comisión y en base a un fuerte espíritu colaborativo, se planteó el objetivo de mejorar las determinaciones analíticas de calidad de agua y de mediciones de caudal mediante la realización de monitoreos conjuntos denominados “Regatas de medición” inspirados en actividades similares que se realizan en otros lugares del mundo. La finalidad de este trabajo es mostrar los resultados de dichos eventos realizados en diciembre de 2020 y en agosto de 2021 y del cual participaron más de 10 instituciones públicas y privadas. Las regatas se dividen en dos partes: una de medición de parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos y la otra de mediciones del caudal del río. Estas regatas consisten en que diferentes instituciones, con distintos instrumentos, técnicas y operadores se convocan en un tramo de río para medir bajo las mismas condiciones de calidad y flujo de agua. Los resultados más importantes fueron: generar y fortalecer los vínculos interinstitucionales entre los participantes (Autoridades de Aplicación, Centros de Investigación e Institutos Universitarios y Estatales, Laboratorios Privados y ONGs), verificar el funcionamiento de los instrumentos empleados, intercambiar experiencias técnicas, medir el caudal en época seca y húmeda, estimar y comparar Índices de Calidad de Agua (completo frente a reducido) en dos puntos del río.*

Palabras clave: Regatas, Río Primero (Suquía), Índices de Calidad, Medición de caudal, Comisión del Río.

1. INTRODUCCIÓN

El río Primero (Suquía) está ubicado en una región semiárida en la provincia de Córdoba (Argentina) y desemboca en la laguna Mar Chiquita. La cuenca cubre aproximadamente 7700 km², de los cuales casi 900 km² corresponden al área de drenaje de la ciudad de Córdoba (Merlo et al., 2011). Este río atraviesa el ejido municipal de dicha ciudad de oeste a este (ver Fig. 1), recibiendo diferentes tipos de aportes entre los que se destacan: 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 (Monferran et al., 2011).

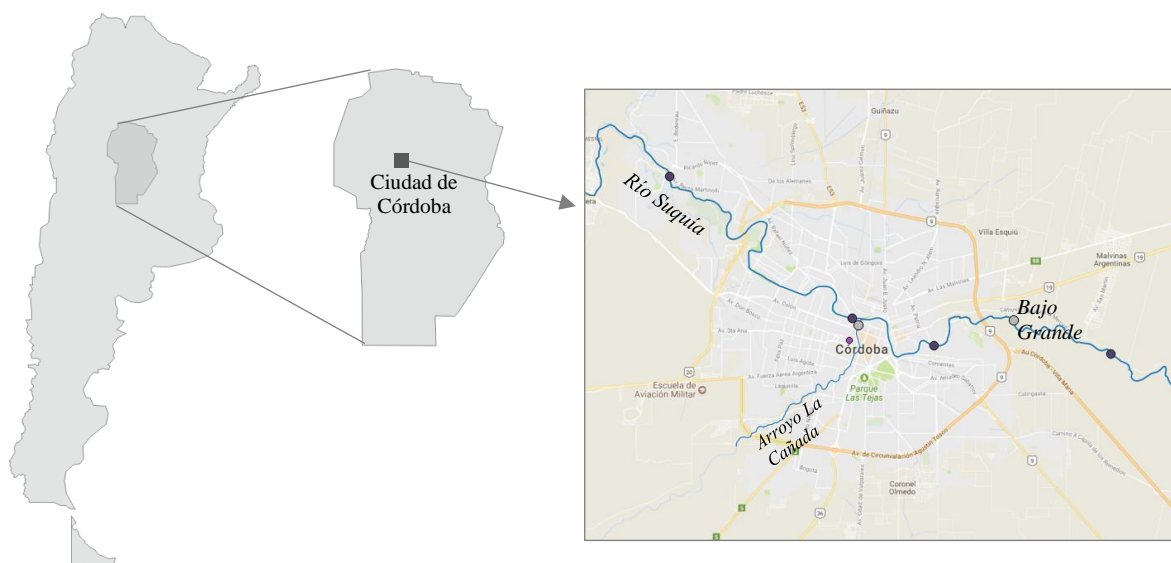


Figura 1. Área de trabajo

El río Primero (Suquía) constituye un importante atractivo para la ciudad y su protección y puesta en valor resulta urgente. En el año 2015, el Consejo Deliberante de la ciudad de Córdoba sancionó la Ordenanza N° 12451 (Municipalidad de Córdoba, 2015) la cual crea la Comisión de Trabajo Interjurisdiccional (llamada coloquialmente como “Comisión del Río”) para la definición, entre otras cosas, de niveles y parámetros guía para la calidad del agua del río y la gestión de su ribera. Como resultado del trabajo de esta Comisión se sanciona en el año 2017 el Decreto N° 3260 reglamentario de la Ord. N° 12451 y establece en su anexo II los niveles 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 (Zannier et al., 2019).

Distintas instituciones realizan monitoreos en este curso de agua con el fin de verificar el cumplimiento de las mencionadas normativas. Sin embargo, la incertidumbre asociada al uso por parte de cada institución de diferentes instrumentales y técnicas de medición, hace imprescindible una evaluación conjunta de las incertidumbres de los valores determinados experimentalmente.

Existen antecedentes a nivel mundial que trabajaron con problemáticas similares, pero específicamente focalizados en la medición de caudales de flujo con técnicas hidroacústicas. Específicamente, en los últimos años se han desarrollado en distintas partes del mundo (Alemania, Argentina, Canadá, Estados Unidos, Inglaterra, Croacia, Francia) regatas de medición de caudales de flujo con técnicas hidroacústicas, las cuales consisten en que diferentes instituciones, con distintos instrumentos, técnicas y operadores se convocan en un tramo de río midiendo bajo las mismas condiciones de flujo. Se denominan regatas porque generalmente los instrumentos hidroacústicos se instalan en botes (Le Coz et al., 2016).

A partir de 2020 e inspirados en las mencionadas experiencias previas, la Comisión del Río propuso la realización de “Regatas de medición de calidad y caudal del agua del Río Primero - Suquía”, de las cuales participan diversas instituciones públicas, privadas y del tercer sector, para llevar a cabo mediciones de la cantidad y calidad del agua del río de manera conjunta y simultánea con el objetivo de comparar metodologías y procedimientos de campo y de laboratorio para aunar criterios y uniformizar mediciones, toma de muestras, protocolos y comparar resultados interlaboratorios. Específicamente las Regatas realizadas en el Río Primero (Suquía) tienen la intención de:

- Verificar que los instrumentos funcionan correctamente, determinar cuál instrumento y/o técnica son óptimos para las determinaciones y que los operadores midan adecuadamente, de acuerdo con los demás participantes.
- Capacitar a técnicos y profesionales en instrumentos y metodologías experimentales.
- Generar y fortalecer los vínculos interinstitucionales entre las principales instituciones dedicadas a la medición de calidad y cantidad de cuerpos de agua superficiales.
- Evaluar empíricamente los niveles de incertidumbre presentes en la determinación experimental de los parámetros fundamentales y evaluar la contribución a esa incertidumbre de los diferentes componentes (instrumentos, condiciones experimentales, recursos humanos, etc.).

Es importante destacar que no se trata de una actividad de validación de los laboratorios intervinientes, sino que es una actividad colaborativa entre instituciones con objetivos comunes. Entre las instituciones participantes de las regatas de calidad de agua, se mencionan aquellas que integran la Comisión del Río Suquía:

- Observatorio Ambiental de la Municipalidad de Córdoba.
- Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHI) del Ministerio de Servicios Públicos de la provincia de Córdoba.
- Secretaría de Ambiente de la provincia de Córdoba.
- Universidad Nacional de Córdoba a través del Instituto Superior de Estudios Ambientales (ISEA-UNC) y la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (FCEFyN).
- Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC) a través del Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA).
- Foro Ambiental Córdoba.

También se invitaron a las siguientes instituciones:

- Centro de Excelencia en Productos y Procesos (CEPROCOR) dependiente del Gobierno de la Provincia de Córdoba.
- Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) dependiente de la Universidad Nacional

de Córdoba.

- Subgerencia Centro de la Región Semiárida (CIRSA) dependiente del Instituto Nacional del Agua.
- Laboratorio Central de la empresa Aguas Cordobesas S.A.
- Laboratorio Galatea Group.
- Municipalidad de Villa Carlos Paz.
- Observatorio Hidro-meteorológico de la Provincia de Córdoba.
- OMIXOM S.R.L.
- Universidad Católica de Córdoba (UCC).

Además, se contó con el apoyo de la Patrulla del Río (dependiente del Ministerio de Servicios Públicos de la provincia de Córdoba) para garantizar la seguridad durante las actividades.

Con los resultados obtenidos de las regatas de calidad de agua se elaboraron los respectivos informes que fueron compartidos con los laboratorios que participaron a los cuales se les asignó aleatoriamente un número que fue informado individualmente por correo electrónico a cada laboratorio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se definieron dos puntos de muestreo en cada regata para la medición de caudales y parámetros in situ y para la toma de muestras para análisis fisicoquímico y bacteriológico del agua. El primer punto considerado aguas arriba del río fue definido por su uso recreativo, razones de accesibilidad al lugar y por sus condiciones hidrológicas. El segundo punto considerado aguas abajo fue el mismo para ambas regatas y fue seleccionado por estar ubicado a 6,8 km aguas abajo de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) Bajo Grande y por ser un sitio que forma parte del programa de monitoreo en el río Primero (Suquía) que viene llevando a cabo históricamente el Observatorio Ambiental de la Municipalidad de Córdoba (ver Fig. 2). La distancia entre ambos puntos de muestreo es de 19,3 km.

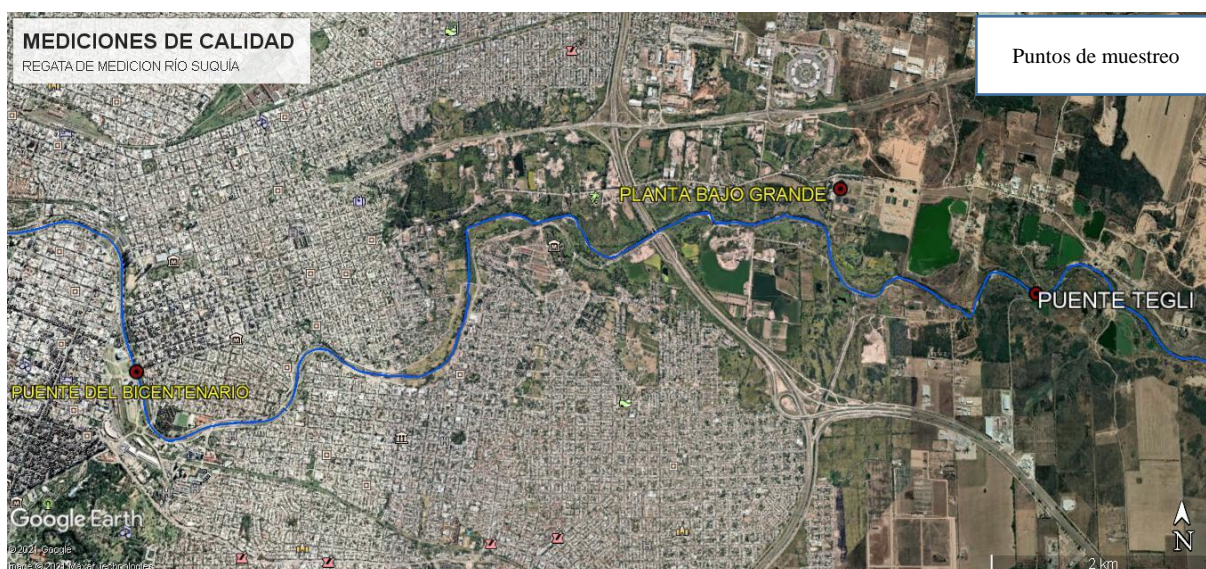


Figura 2. Puntos de muestreo en el Río Primero.

La primera regata de medición en el río Primero (Suquía) se realizó el 09 de diciembre de 2020 en dos puntos de muestreo:

- Aguas Arriba: Puente del Bicentenario - Centro Cívico (PB), Lat. $31^{\circ}25'6.81''\text{S}$, Long. $64^{\circ}10'22.35''\text{O}$ (ver Fig. 3).
- Aguas Abajo: Puente Tegli (PTeg), Lat. $31^{\circ}25'20.19''\text{S}$, Long. $64^{\circ}3'18.85''\text{O}$ (ver Fig. 5).

La segunda regata de medición se realizó el día martes 17 de agosto de 2021 en dos puntos de muestreo:

- Aguas Arriba: Isla de los Patos (IP), Lat. $31^{\circ}23'56.9''\text{S}$, Long. $64^{\circ}12'14.9''\text{O}$ (ver Fig. 4).
- Aguas Abajo: Puente Tegli (PTeg), Lat. $31^{\circ}25'20.19''\text{S}$, Long. $64^{\circ}3'18.85''\text{O}$

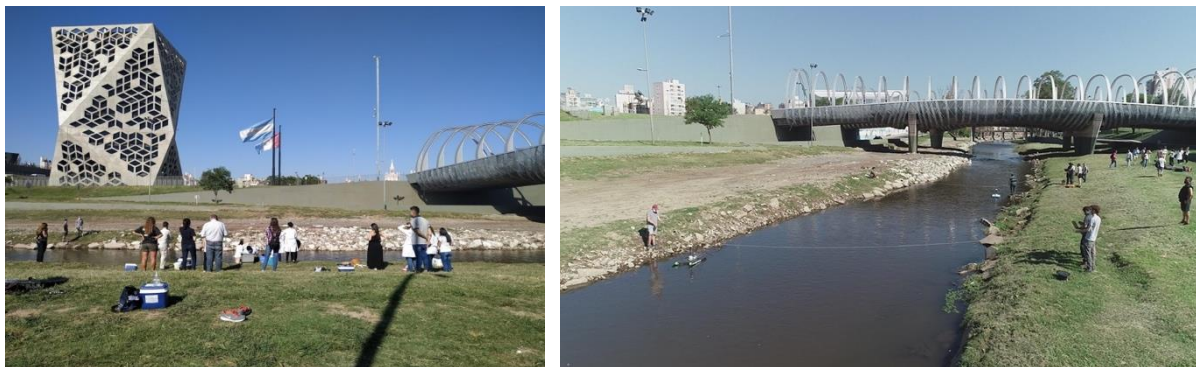


Figura 3. Punto aguas arriba de la 1° regata – Puente Bicentenario



Figura 4. Punto aguas arriba de la 2° regata – Isla de los Patos



Figura 5. Punto aguas abajo de la 1° y 2° regata – Puente Tegli

Previamente al día de la regata, el 16 de agosto de 2021 se realizó una calibración conjunta de los equipos multiparamétricos en el laboratorio del Observatorio Ambiental de la Municipalidad de Córdoba (ver Fig. 6). Esta actividad fue planteada como una mejora a lo realizado en la primera regata con el objetivo de disminuir la diferencia de resultados de los parámetros de campo que se observaron en la misma.

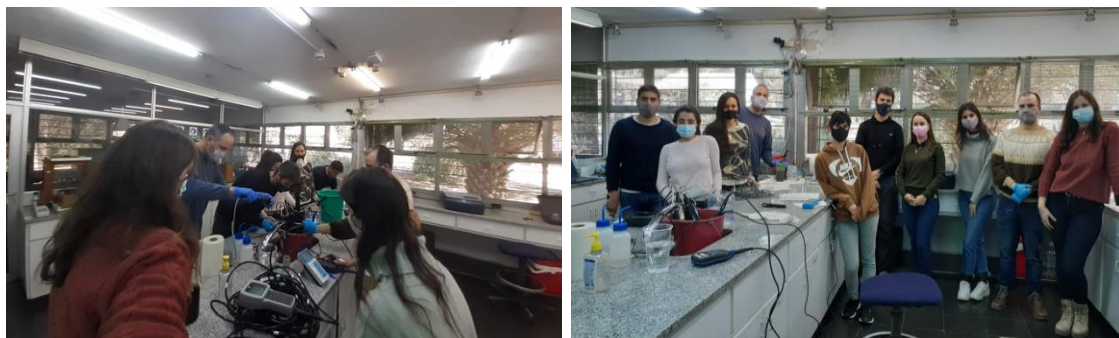


Figura 6. Regata de calibración de equipos de campo.

En ambos puntos se realizaron mediciones in situ de calidad de agua utilizando sondas multiparamétricas marca Horiba, Aquaread, Hach, entre otras; y determinaciones en laboratorio de las muestras extraídas para análisis físico-químico y bacteriológico. Las determinaciones se realizaron por duplicado y se hizo énfasis en los parámetros que mostraron mayor variabilidad en la primera regata. Los parámetros analizados corresponden a los estipulados en el Decreto Municipal N° 3260 (Reglamentario de la Ordenanza N° 12.451). A continuación, se enumeran dichos parámetros:

- Parámetros medidos in situ: conductividad, oxígeno disuelto, pH, temperatura y turbidez
- Parámetros físico-químicos medidos en laboratorio: cloruros, detergentes aniónicos, DBO₅, DQO, fósforo (ortofosfatos), fósforo total, grasas y aceites, magnesio, nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos, sólidos disueltos totales, sólidos en suspensión (MES) y sulfatos.
- Parámetros bacteriológicos medidos en laboratorio: Coliformes totales (CT), coliformes termotolerantes (CTT) y Escherichia coli.

El mencionado Decreto establece además la metodología para el cálculo de dos tipos de Índices de Calidad de Agua (ICA), un ICA completo conformado por los 21 parámetros y otro ICA reducido estimado a partir de 3 parámetros (oxígeno disuelto, conductividad y turbidez) que pueden ser medidos directamente en campo empleando instrumental portátil o sondas multiparamétricas. A su vez, se propone emplear un esquema de semáforo (Fig. 7) considerando los rangos señalados en la figura a continuación:




ICA	Valor	Calidad
	100 - 80	Apta para la vida acuática
	79 - 50	Aceptable para la vida acuática
	49 - 0	No apta para la vida acuática

Figura 7. Semáforo para el reporte del ICA según Decreto N° 3260.

Diferentes autores coinciden en que el ICA se ha convertido en una herramienta de uso común para evaluar e informar la calidad de los recursos hídricos superficiales. Generalmente, los diferentes modelos de ICA involucran cuatro etapas consecutivas; estos son: (1) la selección de los parámetros de calidad del agua, (2) la generación de subíndices para cada parámetro, (3) el cálculo de los valores de ponderación de los parámetros y (4) la agregación de subíndices para calcular el índice general de calidad del agua (Uddin et al., 2021). En el caso del Decreto 3260, el mismo adopta el modelo propuesto Martínez de Bascarón en 1979 (Conesa Fernandez-Vítora, 1997) (Pesce y Wunderlin, 2000). Si bien la mayoría de los modelos se han desarrollado de manera genérica, las aplicaciones de los mismos son bastante específicas de la región o sitio, por lo que debe discutirse la aplicabilidad de un modelo a un determinado recurso hídrico en base a su uso presente y futuro, tipo, normas de calidad, etc.

Las mediciones de caudales se realizaron de manera simultánea entre los participantes en el punto aguas arriba dadas sus condiciones de accesibilidad. Participaron de esta actividad las siguientes instituciones que realizan mediciones de caudal en diferentes ríos de la provincia de Córdoba:

- Universidad Nacional de Córdoba (UNC) a través del Centro de Estudios y Tecnología del Agua y el Laboratorio de Hidráulica de la facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba (CETA-LH- FCEFYN-UNC),
- Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos del Gobierno de la Provincia de Córdoba (MAAySP Cba),
- Instituto Nacional del Agua (Subgerencia Centro de la Región Semiárida – CIRSA)

En las regatas cada institución realizó mediciones de caudal del río con diferentes instrumentales. Se utilizaron ADCP de 2 modelos diferentes: S5 (x1) y M9 (x1), fabricados por YSI/SonTek; 3 ADV FlowTracker2 de YSI/SonTek y 1 ADC OTT Hydromet. Además, se implementó la técnica de Velocimetría por Imágenes a gran escala (LSPIV por sus siglas en inglés). Para su implementación se utilizaron dos modelos de drones: Mavic Pro y Phantom 4, ambos de la marca DJI.

A continuación, se detallan las metodologías experimentales implementadas durante las mediciones en las regatas.

Mediciones con ADCP: Los grupos realizaron mediciones con ADCP en distintas secciones. Al inicio se les entregó a cada grupo un breve resumen de la metodología a implementar al momento de realizar mediciones con ADCP. Además, se les brindó una guía rápida de sugerencias y explicaciones adicionales de cada tipo de ADCP (Mueller et al., 2013).

Mediciones con ADV: Las mediciones con Velocímetros Acústicos Doppler se realizaron en una sección que cumplía con las condiciones de accesibilidad y seguridad para realizar medición por vadeo. En esta sección las distancias de cada localización de medición se tomaron desde la margen izquierda (margen de inicio de todos los grupos) mediante el uso de un distanciómetro laser. Se realizaron mediciones puntuales cada un metro aproximadamente, lo que permitió realizar 30 verticales en todo el ancho de la sección. Las mediciones de velocidad se realizaron al 60% de la profundidad si el tirante era menor a 0,5 m y al 80% y 20% si el tirante era mayor a 0,5 m.

Medición con LSPIV: Se despejó completamente la sección, se marcaron 4 puntos en los márgenes (próximos a la superficie del agua), lo más espaciados posible en la región de

estudio (de manera que ocupen toda el área de la imagen). Dichos puntos se utilizaron para rectificar los resultados obtenidos. Debido a las condiciones de flujo analizadas (caudal relativamente bajo) no se encontraron trazadores naturales en la superficie. Por ello se arrojó un trazador artificial al río, se utilizó viruta de madera, la cual fue sembrada en el flujo desde aguas arriba. A medida que el trazador recorría el área de interés se filmaron dos videos de la sección con dos drones. La estimación de caudal con LSPIV requiere además el relevamiento batimétrico de la sección de interés. Para la determinación del caudal con esta técnica, se utilizó la batimetría relevada con los ADCP y ADV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para resumir la información recopilada en las Regatas, ya que varios participantes llevaron a cabo el análisis de más de 20 parámetros de calidad de agua, se aplicó la metodología de Índices de Calidad de Agua (ICA) para protección de vida acuática, mencionados en el Anexo III del Decreto 3260. Para el cálculo de los ICA se tomaron los valores medios de los resultados reportados por las Instituciones participantes. En la Fig. 8 a continuación se presentan los resultados obtenidos en ambos puntos de muestreo:

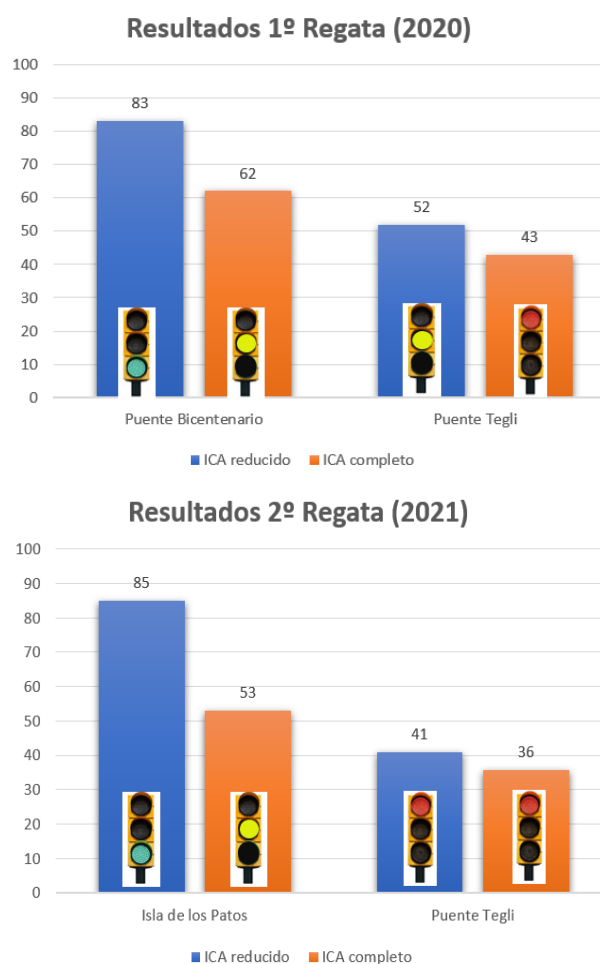


Figura 8. Índices de Calidad de Agua obtenidos en cada Regata.

Si bien el ICA es una herramienta útil porque reduce una gran cantidad de datos en una expresión única, a futuro se evaluará la metodología, parámetros incluidos y ponderación de los mismos debido a que, como podemos observar en la Fig. 8 existe una diferencia importante entre el valor del ICA completo y el reducido que influyen en la clasificación final del estado del recurso.

Al llevar a cabo la 1° Regata se observó que se presentaron resultados dispares de los parámetros analizados en campo empleando equipos multiparamétricos, por este motivo se planteó llevar a cabo una regata de calibración de dichos equipos el día previo a la regata de calidad de aguas. En la Fig. 9 se muestran los valores de pH reportados por los participantes en el punto aguas arriba en la primer Regata y los obtenidos en la segunda siendo que la cantidad de participantes aumentó en el último caso:

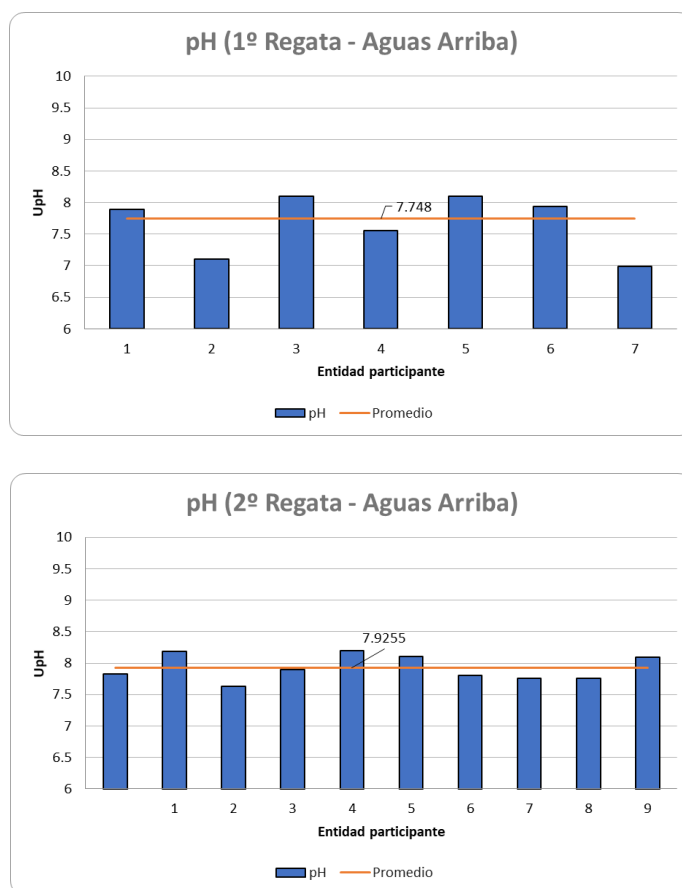


Figura 9. Índices de Calidad de Agua obtenidos en cada Regata.

En esta sección se reportan los resultados de las determinaciones de caudal realizadas durante las dos regatas con diferentes técnicas experimentales (Tabla 1). Se destaca el funcionamiento de los ADCPs para realizar mediciones en el sistema fluvial de estudio, ya que resultaron óptimos para medir en condiciones medias y bajas porque poseen alta frecuencia acústica (3 MHz para los instrumentos SonTek S5 y M9 presentes en la regata). Se evaluó además la metodología experimental óptima con ADCP (por ejemplo, velocidad de movimiento de la embarcación) recomendando realizar las transectas o cruces de manera lenta y suave con una velocidad de movimiento del bote constante.

Tabla 1. Resultado de aforos caudal líquido en el río Suquía

Técnica	Instrumento	Institución	Q [m ³ /s] 8/12/2020	Q [m ³ /s] 17/08/2021
ADCP	SonTek S5	CETA-LH-FCEFYN	2,25	-
	SonTek M9	APRHI	2,56	-
Velocímetro acústico	FlowTracker2	APRHI	2,26	0,86
	FlowTracker2	INA-CIRSA	-	0,99
	ADC OTT	INA-CIRSA	-	0,87
LSPIV	Drone		2,20	0,98

Además, en la regata se hicieron pruebas midiendo en diferentes secciones observándose que la selección de una sección adecuada (es decir aquella con profundidades adecuadas para el tipo de instrumento, sin cambios bruscos, ni presencia de remolinos u obstáculos) es fundamental para reducir la incertidumbre de las mediciones de caudal en el sistema de estudio.

En lo que se refiere a la implementación de ADV, la comparación fue muy satisfactoria ya que la diferencia porcentual máxima entre el promedio de caudales de todas las mediciones con Velocímetros Acústicos utilizados con el método por vadeo y cada medición fue de 1%. Finalmente, en lo que se refiere a la novedosa técnica LSPIV se obtuvieron resultados muy similares a los obtenidos con otras técnicas con mayor desarrollo tecnológico (ADCP y ADV). La importancia de validar esta técnica en el sistema de estudio, es que la misma puede ser aplicada en situaciones donde no puedan utilizarse las técnicas hidroacústicas (ADCP y ADV) como por ejemplo en condiciones en las que la velocidad del flujo es alta y la medición presenta riesgo para los operarios e instrumentos

4. CONCLUSIONES

- Se logró llevar a cabo exitosamente dos Regatas de medición de calidad y caudal de agua en el río Primero (Suquía), incluyendo una regata previa de calibración de equipos (en laboratorio).
- En la segunda Regata se logró incrementar en un 50 % la participación de instituciones tanto, públicas como privadas, alcanzando un total de 12 instituciones. Participaron técnicos e investigadores de más de 10 prestigiosas instituciones a nivel nacional con 2 diferentes técnicas hidro-acústicas y técnicas por imágenes de partículas (aspecto novedoso a las regatas que se realizaron en otros países en las que sólo se utilizaron ADCP) con diferentes características que generaron mediciones con distintas incertidumbres.
- La realización de estas actividades permitió fortalecer el vínculo interinstitucional acortando brechas, trabajar en equipo de manera colaborativa y consensuar metodologías.
- Al finalizar las Regatas se hizo una discusión general sobre los errores cometidos durante las mediciones como así también cómo solucionarlos y evitarlos en futuras mediciones.
- En la 2º Regata se disminuyó la variabilidad de resultados de aquellos parámetros que mostraron mayor dispersión en la regata anterior, entre los cuales podemos mencionar bacterias termotolerantes, Escherichia coli, detergentes, DBO₅, OD, pH

- y turbidez.
- La Regata de Calibración previa a la 2º Regata contribuyó a mejorar sustancialmente las mediciones en campo.
 - Se estimaron los Índices de Calidad de Agua reducido y completo según Decreto Municipal N° 3260 de la Ciudad de Córdoba para los puntos de muestreo de cada Regata. De la discusión de los mismos, se hizo evidente la necesidad de revisar dicha metodología dada las diferencias detectadas.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Conesa Fernández-Vitora, V. (1997). *Guía Metodológica para la Evaluación del Impacto Ambiental*. 2ª ed., Madrid, Mundi-Prensa.
- Le Coz, J., Blanquart, B., Pobanz, K., Dramais, G., Pierrefeu, G., Hauet, A., & Despax, A. (2016). Estimating the uncertainty of streamgauging techniques using in situ collaborative interlaboratory experiments. *Journal of Hydraulic Engineering*, 142 (7), 04016011.
- Merlo, C., Abril, A., Amé, M.V., Argüello, G.A., Carreras, H.A., Chiappero, M.S., Hued, A.C., Wannaz, E., Galanti, L.N., Monferrán, M.V., González, C.M., Solís, V.M. (2011). Integral assessment of pollution in the Suquía River (Córdoba, Argentina) as a contribution to lotic ecosystem restoration programs, *Science of The Total Environment*, 409 (23), 5034-5045.
- Monferrán, M. V., Galanti, L. N., Bonansea, R. I., Amé, M. V., Wunderlin, D. A. (2011). Integrated survey of water pollution in the Suquía River basin (Córdoba, Argentina), *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 398–409.
- Mueller, D. S., Wagner, C. R., Rehmel, M. S., Oberg, K. A., Rainville, F. (2013). Measuring discharge with acoustic Doppler current profilers from a moving boat. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Municipalidad de Córdoba. (2015). Ordenanza 15451. Decreto Reglamentario 3260/17. Web: <https://servicios2.cordoba.gov.ar/DigestoWeb/Page/Documento.aspx?Nro=53716>.
- Pesce, S. F., Wunderlin, D. A. (2000). Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City (Argentina) on Suquía River, *Water Research*, 34 (11), 2915-2926.
- Uddin, Md. G., Nash, S., Olbert, A. I. (2021). A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality, *Ecological Indicators*, 122.
- Zannier, M. P., Pepino Minetti, R. C., Allende García, María C. (2019). Aplicación del modelo Qual2k para la predicción de la calidad del agua del Río Suquía bajo diferentes escenarios de gestión. *Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina*, Tomo V, 1a ed., Editores: Panigatti, Schierano, Griffa, Bognione, Ed. Edutecne.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO_5^{20}) Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN DESCARGAS ANTRÓPICAS VERTIDAS A UN ESTUARIO (PERÍODO 2013-2017)

González, Mariana¹; Cifuentes, Olga¹; Castro, Lucía¹; Fernández, Rocío¹; Kapluk, Giuliana¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental
 Universidad Tecnológica Nacional
 Facultad Regional Bahía Blanca
 11 de abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca
 e-mails: mgonzal@frbb.utn.edu.ar, ocifuentes@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *La Municipalidad de Bahía Blanca (Argentina) genera anualmente el “Programa Integral de Monitoreo (Polo Petroquímico y Área Portuaria)”, que contiene los resultados de los monitoreos establecidos por Ley Provincia Buenos Aires N°12530. Basado en este Programa, surgió el Proyecto UTN-FRBB denominado “Estudio de la dinámica (espacial y temporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca (Período 2001-2012)”. En dicho estudio se dividían los resultados en dos períodos, 2001-2007 y 2008-2012, debido a los cambios en el modo de calificar al cuerpo receptor y a las mejoras tecnológicas incorporadas por las industrias en los primeros 5 años. Por tal motivo, en esta oportunidad, el objetivo es evaluar los nuevos resultados de las concentraciones de DBO_5^{20} y DQO en las descargas industriales y cloacales volcadas al Estuario de Bahía Blanca (Período 2013-2017) y compararlos con los resultados del último Período 2008-2012. Se comparan los resultados de cada parámetro respecto a los máximos admisibles para vuelco a cuerpo receptor según legislación vigente, se calcula el porcentaje de infracciones de cada descarga, se estiman las cargas máxicas diarias promedio aportadas y se comparan con el período anterior. Como resultado, en cuanto a la DBO_5^{20} , el porcentaje de infracciones disminuyó en la mayoría de las descargas industriales, así como las cargas máxicas diarias promedio. Respecto a la DQO el porcentaje de infracciones aumentó en 4 y disminuyó en 5 de las descargas, mientras la carga máxica promedio disminuyó para las descargas de mayor aporte. Se destaca la continuidad del monitoreo de las descargas industriales. Sin embargo, no sucedió lo mismo con las descargas cloacales. La única descarga cloacal monitoreada en ambos períodos, muestra para el Período 2013-2017, un porcentaje menor de infracciones de DBO_5^{20} y DQO, menores cargas máxicas promedio, y mayor frecuencia de muestreos. Se observa como positivo el acceso a la información, la continuidad de los monitoreos y la frecuencia de muestreo en las descargas industriales. En cuanto a las descargas cloacales se insinúa un retroceso en la falta de continuidad de monitoreos en la Planta Depuradora Primera Cuenca, que en el Período 2008-2012 resultó la más comprometida.*

Palabras clave: DBO_5^{20} , DQO, Descargas industriales y cloacales, Estuario.

1. INTRODUCCIÓN

La Municipalidad de Bahía Blanca (Argentina) genera anualmente el “Programa Integral de Monitoreo (Polo Petroquímico y Área Portuaria)”, que contiene los resultados de los monitoreos establecidos por Ley Provincia Buenos Aires N°12.530. Basado en este Programa, surgió el Estudio de la dinámica (espacial y temporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca (Período 2001-2012), cuyos resultados se reflejan en Cifuentes et al. (2014). En el mismo se dividían los resultados en dos períodos, 2001-2007 y 2008-2012, debido a los cambios en el modo de calificar al cuerpo receptor y a las mejoras tecnológicas incorporadas por las industrias en los primeros 5 años. Entre las conclusiones, para el período 2008-2012, se indicaba que *“independientemente del tipo de descarga, los parámetros con mayor número de desviaciones, ordenados en forma decreciente eran DBO, SS10min, SS2hs, DQO...”*. Además que *“respecto a la DBO la carga másica de la descarga cloacal principal Bahía Blanca era aproximadamente 30 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte, y la carga de la Tercera Cuenca, 3 veces superior”*; y *“en cuanto a la DQO la carga másica de la colectora Cloacal Cuenca Principal era unas 22 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte y la Tercera Cuenca 3 veces superior”*. Dados los impactos que se producen sobre los recursos hídricos ante la descarga de altas concentraciones de DBO y DQO, y para comparar la tendencia de estos dos parámetros, se estudian para el Período 2013-2017, los resultados del monitoreo de 18 descargas de efluentes líquidos industriales del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca y de 2 descargas cloacales, que directa o indirectamente vuelcan al estuario. Corresponde a este área, la aplicación de la Ley Provincia de Buenos Aires N° 12.530, en la que se designa como autoridad de contralor al Comité Técnico Ejecutivo de la Municipalidad de Bahía Blanca, quien ejecuta anualmente el Programa Integral de Monitoreo. El objetivo de esta investigación es evaluar los resultados de las concentraciones de DBO₅²⁰ y DQO en las descargas industriales y cloacales volcadas al Estuario de Bahía Blanca en el Período 2013-2017 y compararlos con los resultados del Período 2008-2012.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo se basa en los resultados de análisis de monitoreos realizados en el Área Industrial Portuaria (Período 2013-2017), extraídos del Programa Integral de Monitoreo (PIM), desarrollado por el Comité Técnico Ejecutivo (CTE) de la Municipalidad de Bahía Blanca (CTE, 2013 a 2017).

Para el Período 2008-2012, la información fue obtenida del Informe de Resultados del Proyecto de Investigación “Estudio de la dinámica (espacial y temporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca (Período 2001-2012)” (Cifuentes, et al., 2014).

Las descargas fueron geoposicionadas en un Sistema de Información Geográfico para facilitar su visualización (Figura 1).

Para el Período 2013-2017 se evaluaron los resultados de DBO₅²⁰ y DQO por descarga y se las comparó por parámetro. Además, y a fin de detectar infracciones, se compararon los resultados respecto a los máximos establecidos por la legislación vigente para vuelco a cuerpo receptor (Ley Provincia Buenos Aires N° 5.965 y Resolución ADA N° 336/03).

Luego, se calculó el porcentaje de infracciones por descarga, para cada parámetro y en ambos períodos.

Se obtuvieron los promedios ponderados de DBO_5^{20} y DQO , sólo para aquellos casos en los que en el monitoreo se midió simultáneamente el caudal.

Las cargas máxicas, se estimaron en función del promedio de los caudales aforados para cada descarga. Excepto para la descarga D5 para la que se consideró el promedio de caudales aforados en el Período 2008-2012 y para la descarga D13 para la que se consideró el caudal de diseño de la planta, así informado por el CTE (CTE, 2016).

Los indicadores mencionados, fueron comparados con los resultados del período anterior (Período 2008-2012), obtenidos de Cifuentes, et al (2014).

Se elaboraron consideraciones finales sobre los resultados obtenidos.

3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona en estudio corresponde al área de las descargas del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca, al sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.

En la Figura 1 se visualizan las distintas descargas, en las que se monitoreó DBO_5^{20} y DQO , enmarcadas en el contexto de las localidades de General Cerri, Ingeniero White y Bahía Blanca, de una reserva natural, un balneario municipal, así como los Puertos Cuatreros, Galván e Ingeniero White.

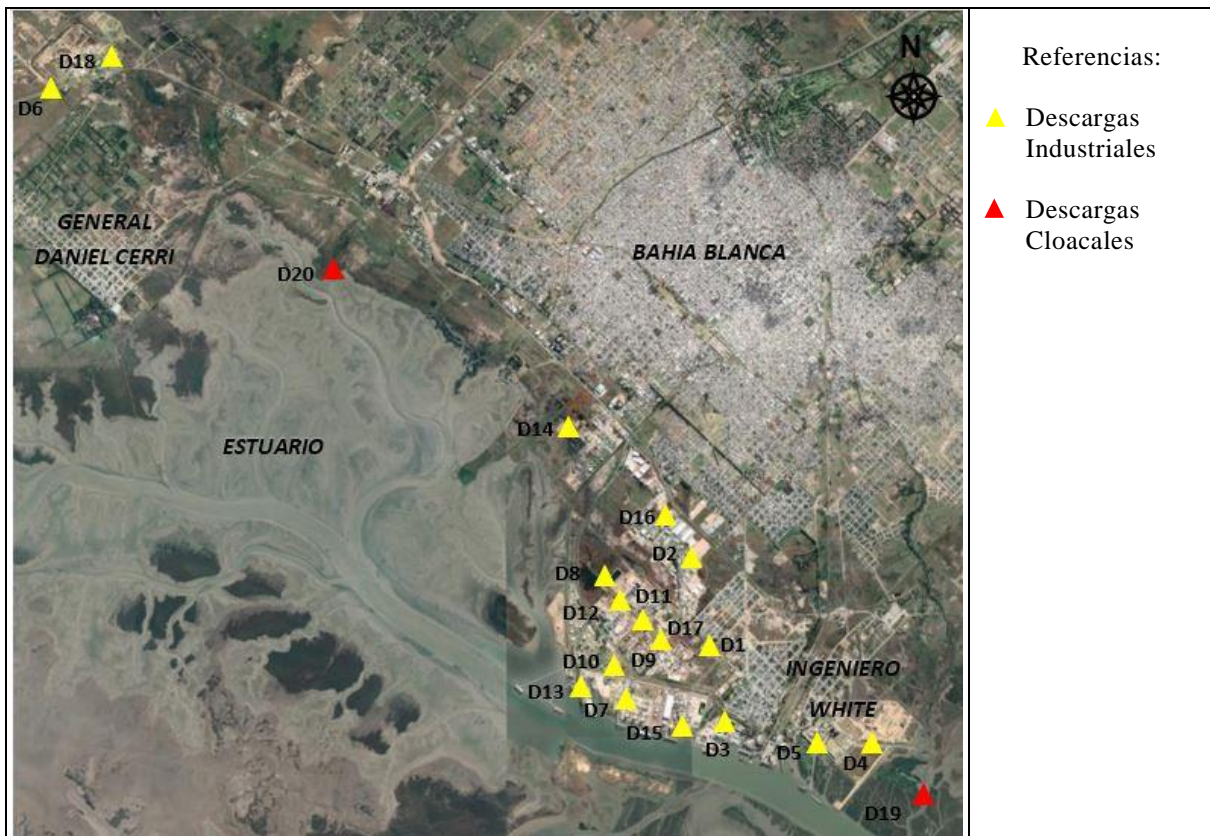


Figura 1. Geolocalización de las descargas de efluentes sobre el Área Industrial Portuaria de Bahía Blanca

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Ubicación y número de monitoreos de cada descarga

Tabla 1: Número de monitoreos en cada descarga industrial. Períodos 2008-2012 y 2013-2017.

Descarga	Designación	Localización geográfica		Período 2008 - 2012		Período 2013 - 2017	
		Latitud	Longitud	Número monitoreos DBO ₅ ²⁰	Número monitoreos DQO	Número monitoreos DBO ₅ ²⁰	Número monitoreos DQO
Air Liquide	D1	38°47'25.14" S	62°16'47.06" O	41	50	43	45
Biobahía S.A.	D2	38°45'40.27" S	62°17'12.08" O	*	*	7	9
Cargill S.A.C.I.	D3	38°47'12.26" S	62°16'15.94" O	44	52	46	50
Central Piedra Buena S.A. - M6	D4	38°47'19.76" S	62°15'02.02" O	-	2	-	-
Central Piedra Buena S.A. - Oleo	D5	38°47'19.68" S	62°15'27.96" O	16	22	6	6
Central Termoeléctrica Guillermo Brown	D6	38°41'11.90" S	62°25'28.18" O	*	*	3	3
Compañía Mega S.A.	D7	38°47'3.36" S	62°17'33.40" O	41	51	51	53
PBB - Polisor (EPE)	D8	38°46'04.34" S	62°17'39.87" O	6	14	15	15
PBB - Polisor (HDPE)	D9	38°46'25.40" S	62°17'12.08" O	18	22	36	37
PBB - Polisor (LDPE)	D10	38°46'08.83" S	62°17'34.02" O	12	17	9	10
PBB - Polisor (LHC I)	D11	38°46'12.40" S	62°17'28.99" O	38	49	54	58
PBB - Polisor (LHC II)	D12	38°46'06.31" S	62°17'36.91" O	36	47	55	58
PBB - Polisor (LLDPE)	D13	38°46'51.32" S	62°18'8.96" O	1	1	1	1
Petrobras Argentina S.A. / Pampa Energía S.A.	D14	38°44'41.43" S	62°18'02.77" O	42	53	56	58
Profertil S.A.	D15	38°47'14.71" S	62°17'04.89" O	49	53	58	61
Sermat S.A.	D16	38°45'26.74" S	62°17'12.70" O	*	*	5	5
Solvay-Indupa S.A.I.C. / Unipar Indupa S.A.I.C.	D17	38°46'25.47" S	62°17'12.20" O	57	116	53	55
Transportadora de Gas del Sur (Cerri)	D18	38°41'15.61" S	62°23'21.40" O	36	44	47	49
Planta Depuradora Primera Cuenca	D19	38°45'57.80" S	62°13'41.05" O	20	25	-	-
Planta Depuradora Tercera Cuenca	D20	38°43'01.78" S	62°20'52.86" O	48	59	47	55
Total	-	-	-	505	677	592	628

*Descarga incorporada en los monitoreos del Período 2013-2017.

La Tabla 1 muestra las descargas monitoreadas en el Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca, sus coordenadas geográficas y el número de monitoreos de DBO_5^{20} y DQO realizados en cada una durante los Períodos 2008-2012 y 2013-2017.

Del total de monitoreos, se desprende que en el primer período, se realizaron 505 monitoreos de DBO_5^{20} y 677 de DQO y en el segundo período, se realizaron 592 monitoreos de DBO_5^{20} y 628 de DQO .

Para el Período 2008-2012, las descargas industriales más monitoreadas para DBO_5^{20} y DQO , fueron D17 con 173, D20 con 107, con D15 con 102 y D3 con 96 monitoreos. Mientras que para el Período 2013-2017, las más monitoreadas fueron D15 con 119, D14 con 114 y D12 con 113 monitoreos.

4.2. Evaluación de los resultados de DBO_5^{20}

4.2.1. Resultados DBO_5^{20} . Período 2013-2017

La Tabla 2 muestra los resultados de DBO_5^{20} para el Período 2013-2017. De la misma surge que las descargas que superaron el máximo admisible fueron D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca, 24 infracciones), D3 (Cargill, 15 infracciones), D17 (Solvay, 4 infracciones), D14 (Petrobras, 3 infracciones), D7 (Mega, 1 infracción), D8 (EPE, 1 infracción), D9 (HDPE, 1 infracción), D12 (LHC-2, 1 infracción) y D15 (Profertil, 1 infracción).

Para la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) no se tuvo acceso a la información (por no existir o por no estar disponible en el PIM). Por tal motivo, no se pudo evaluar tendencias. Esto sugiere un retroceso en cuanto a los controles.

La descarga cloacal D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) superó el máximo admisible el 51,10% de las veces monitoreadas. En cuanto a las descargas industriales, D3 (Cargill) superó el máximo admisible el 32,61% de las veces; D17 (Solvay) el 7,55% y el resto estuvo por debajo del 7%.

Las concentraciones promedio de DBO_5^{20} más altas corresponden a D20 con 56,59 mg/l (promedio general) y a D3 con 55,59 mg/l (promedio ponderado). Es importante resaltar que ambos promedios superaron el máximo admisible para vuelco a curso de agua superficial ($DBO_5^{20} \leq 50$ mg/l).

Las máximas concentraciones puntuales se detectaron en D7 (Mega) con 207 mg/l; D8 (EPE) con 168 mg/l, D12 (LHC-2) con 148 mg/l, estando los promedios ponderados de estas tres descargas muy por debajo del máximo admisible. Por el contrario, en D3 (Cargill) se detectó un máximo de 148 mg/l, y como se mencionó, hasta su promedio ponderado superó el máximo admisible (55,6 mg/l).

Las mayores cargas másicas corresponden a D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 543,36 kg/día; D15 (Profertil) con 166 kg/día, D17 (Solvay) con 145,6 kg/día y a D3 (Cargill) con 60,7 kg/día. Esto implica que, respecto a DBO_5^{20} , la carga másica de la descarga D20 es unas 3 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte (D15).

Se puede observar que, pese a los promedios ponderados bajos, los valores de carga másica de D15 (Profertil) y D17 (Solvay) son elevados, esto se debe a la influencia de sus altos caudales. A la descarga D13 (LLDPE) no se le realizó análisis estadístico ya que sólo cuenta con un registro. En la descarga D4 (Termo M6) no se monitoreó DBO_5^{20} , por ser agua de neutralización y enfriamiento y considerarse que no posee contaminación orgánica.

Tabla 2: Resultados de DBO_5^{20} . Período 2013-2017.

INDICADOR	Caudal Medio Horario	Caudal Medio Diario	Caudal Medio Anual	Caudal Medio de Monitoreos DBO_5^{20}	Promedio Ponderado DBO_5^{20}	N° de Registros de DBO_5^{20}	Máximo DBO_5^{20}	N° veces Superado Máximo Admisible	% Superado Máximo Admisible	Mínimo DBO_5^{20}	Carga Másica Promedio Diaria	Carga Másica Promedio Anual
Unidad	m ³ /h	m ³ /día	m ³ /año	m ³ /h	mg/l	-	mg/l	-	%	mg/l	kg/día	ton/año
D1 ⁽¹⁾	0,83	19,92	7270,8	0,9	6	43	17	0	0	5	0,22	0,08
D2 ⁽¹⁾	10,20	244,80	89352,0	5,9	41,42	7	132	0	0	5	9,30	3,39
D3 ⁽²⁾	49,16	1179,84	430641,6	51,3	55,59	46	148	15	32,61	18	60,70	22,16
D4 ⁽²⁾⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D5 ⁽²⁾	19,3 ⁽⁵⁾	463,2	169068	19,3 ⁽⁵⁾	9,83	6	36	0	0	6	6,83	2,49
D6 ⁽²⁾	28,70	688,8	251412	28,7	8,67	3	21	0	0	5	8,95	3,27
D7 ⁽²⁾	13,22	317,28	115807,2	12,7	11,04	51	207	1	1,96	5	5,41	1,97
D8 ⁽²⁾	10,68	256,32	93556,8	10,3	23,64	15	168	1	6,67	6	7,05	2,57
D9 ⁽²⁾	13,06	313,44	114405,6	13	16,02	36	129	1	2,78	5	6,03	2,2
D10 ⁽²⁾	46,86	1124,64	410493,6	33,1	9,97	9	42	0	0	5	21,12	7,71
D11 ⁽²⁾	110,46	2651,04	967629,6	105,8	22,84	54	45	0	0	5	51,75	18,89
D12 ⁽²⁾	39,70	952,80	347772,0	41	18,70	55	148	1	1,82	5	23,07	8,42
D13 ⁽²⁾	0,43	10,40 ⁽³⁾	3796,0	0,43	32	1	32	0	0	32	0,33	0,12
D14 ⁽²⁾	34,92	837,60	305724,0	35	37,42	56	120	3	5,36	5	30,99	11,31
D15 ⁽²⁾	429,63	10310,40	3763296,0	437,5	16,28	58	100	1	1,72	5	166	60,59
D16 ⁽¹⁾	1,70	40,80	14892,0	1,7	6,60	5	12	0	0	9	0,45	0,16
D17 ⁽²⁾	170,95	4102,80	1497722,0	171,3	37,63	53	100	4	7,55	6	145,60	53,14
D18 ⁽²⁾	19,72	472,80	172572,0	20	8,87	47	24	0	0	5	5,19	1,89
D19 ⁽²⁾⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D20 ⁽²⁾	400 ⁽⁵⁾	9600	3504000	400 ⁽³⁾	56,59	47	126	24	51,10	3,2	543,36	198,29

(1) Descarga a colectora cloacal: MÁXIMO ADMISIBLE $DBO_5^{20} \leq 200$ mg/l. Resolución ADA 336/03.

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE $DBO_5^{20} \leq 50$ mg/l. Resolución ADA 336/03.

(3) Caudal de diseño. (CTE, 2016).

(4) No se tuvo acceso a la información por no existir o por no estar disponible.

(5) Sin datos de aforo. Caudal tomado del período 2008-2012. (Cifuentes et al., 2014).

Se observa la influencia del volumen de la descarga frente a la concentración de DBO_5^{20} , lo que sugiere la necesidad de revisar la legislación aplicable incorporando el concepto de carga másica y no sólo considerando los valores máximos admisibles de vuelco.

4.2.2. Resultados DBO_5^{20} . Período 2008-2012

Durante este período, las descargas que superaron el máximo admisible fueron D3 (Cargill, 20 infracciones), D7 (Mega, 2 infracciones), D11 (LHC-1, 2 infracciones), D12 (LHC-2, 1 infracción), D14 (Petrobras, 5 infracciones), D17 (Solvay, 13 infracciones), D18 (Transportadora Gas del Sur, 3 infracciones), D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca, 20 infracciones) y D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca, 38 infracciones).

La D19 superó el máximo admisible el 100% de las veces en que se monitoreó; D20 el 79,2%; D3 el 48,8%; D17 el 23,6%; D14 el 12,5% y el resto estuvo por debajo del 8%.

Las concentraciones promedio de DBO_5^{20} más altas correspondieron a las descargas D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 186,1 mg/l (promedio general); D3 (Cargill) con 135,3 mg/l (promedio ponderado); D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 91,3 mg/l (promedio general) y D17 (Solvay) con 48,8 mg/l (promedio ponderado). Excepto en esta última descarga, todos los promedios mencionados superaron el máximo admisible para vuelco a curso de agua superficial ($DBO_5^{20} \leq 50$ mg/l).

Las máximas concentraciones puntuales se detectaron en D3 (Cargill) con 992 mg/l; D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 294 mg/l; D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 241 mg/l; D17 (Solvay) con 160 mg/l; D12 (LHC-2) con 118 mg/l y D14 (Petrobras) con 110 mg/l.

Las mayores cargas másicas corresponden a las descargas D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 7.814,1 kg/día; D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 876,8 kg/día; D17 (Solvay) con 218,19 kg/día, D15 (Profertil) con 194,19 kg/día y D3 (Cargill) con 110,1 kg/día. Esto implica que, respecto a DBO_5^{20} , la carga másica de la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) es más de 35 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte (D17), y la carga de la D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca), 4 veces superior (esto debido a sus elevados caudales).

A la descarga D13 (LLDPE) no se le realizó análisis estadístico, ya que sólo cuenta con un registro. En la descarga D4 (Termo M6) no se monitoreó DBO_5^{20} .

4.2.3. Comparación resultados DBO_5^{20} . Período 2013-2017 versus 2008-2012.

Evaluadas las infracciones de las distintas descargas para ambos períodos, se observó que la descarga industrial D3 las disminuyó (de 48,8% a 32,6% de las veces monitoreadas), la descarga industrial D17 (de 23,6% a 7,55%) y la descarga cloacal D20 (de 79,2% a 51,1%). En las Tablas 3 y 4 se resumen, para ambos períodos, las descargas más significativas según su aporte, indicando caudales, número de registros, promedio ponderado, máximo, número y porcentaje de veces superado el máximo admisible, carga másica diaria y anual.

Tabla 3: Resumen de descargas industriales más significativas según aporte de DBO_5^{20} . Período 2008-2012 vs. 2013-2017.

INDICADOR	UN.	D3		D15		D17	
		2008-2012 ⁽²⁾⁽³⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2008-2012 ⁽²⁾⁽³⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2008-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾
Caudal promedio horario	m ³ /h	33,9	49,16	414,94	429,63	186,41	170,95
Nº de registros de DQO	nº	41	46	49	58	55	53
Promedio ponderado DQO	mg/l	135,35	55,59	19,5	16,28	48,8	37,63
Máximo DQO	mg/l	992	148	45	100	160	100
Nº Veces Sup. Máx. Admisible	nº	20	15	0	1	13	4
% Superado Máx. Admisible	%	48,8	32,61	0	1,72	23,6	7,55
Carga Másica promedio diaria	kg/día	110,09	60,70	194,19	166,00	218,19	145,60
Carga Másica promedio anual	ton/año	40,18	22,16	70,89	60,59	79,6	53,14

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE $DBO_5^{20} \leq 50$ mg/l. Resolución ADA 336/03.

(3) Descarga a cuerpo de mar abierto: MÁXIMO ADMISIBLE $DBO_5^{20} \leq 200$ mg/l. Resolución ADA 336/03.

Tabla 4: Resumen de descargas cloacales según aporte de DBO_5^{20} .
Período 2008-2012 vs. 2013-2017.

INDICADOR	UN.	D19		D20	
		2009-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2009-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾
Caudal promedio horario	m ³ /h	1750	-	400	400
Nº de registros de DQO	nº	20	-	48	47
Promedio ponderado DQO	mg/l	186,1	-	91,3	56,6
Máximo DQO	mg/l	241	-	294	126
Nº Veces Sup. Máx. Admisible	nº	20	-	38	24
% Superado Máx. Admisible	%	100	-	79,2	51,1
Carga Másica promedio diaria	kg/día	7814,1	-	876,8	543,36
Carga Másica promedio anual	ton/año	2852,1	-	320,02	198,32

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE $DBO_5^{20} \leq 50$ mg/l. Resolución ADA 336/03.

En las Tablas 3 y 4 se observa que:

- Para ambos períodos, las descargas industriales que aportan mayor carga másica promedio (D15 y D17), no son las que tienen los mayores promedios ponderados de DBO_5^{20} . Esto se debe a que sus caudales son más elevados que los del resto de las otras descargas.
- Para ambos períodos, la descarga industrial que posee mayor promedio ponderado de DBO_5^{20} , es la de menor carga másica promedio (D3) debido a su bajo caudal.
- Para el período 2013-2017 no se accedió a información de la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca), que fue la que en el período 2008-2012 mostró mayor aporte de carga másica de DBO_5^{20} , siendo 30 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte (en ese entonces D17). Esto insinúa un retroceso por la ausencia de monitoreos de control y/o una falta de accesibilidad a la información que debiera ser pública.
- La descarga D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) es la única descarga cloacal de la que se dispone de datos de monitoreo de DBO_5^{20} para ambos períodos. Para el período 2013-2017, muestra una disminución para el valor máximo de 57,1% y para el porcentaje de veces superado el máximo admisible de 35,4%. Se estima que esta mejora podría deberse a la incorporación de oxígeno envasado en el tratamiento biológico de la planta (a partir del año 2013), y/o mayores controles de la descarga de un frigorífico ubicado en el área de la cuenca del colector, que a su vez descarga en la planta y que aportaba altos valores de materia orgánica.

4.3. Evaluación de los resultados de DQO

4.3.1. Resultados DQO. Período 2013-2017

La Tabla 5 muestra los resultados de DQO para el Período 2013-2017. De la misma surge que superaron el máximo admisible, la nueva descarga D2 (Biobahía, 2 infracciones), D3 (Cargill, 7 infracciones), D7 (Mega, 1 infracción), D9 (HDPE, 1 infracción), D12 (LHC-2, 1 infracción), D14 (Petrobras, 1 infracción), D15 (Profertil, 1 infracción) y D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca, 4 infracciones).

De la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) no se obtuvieron datos por lo que

no se pudo evaluar su comportamiento en cuanto a la calidad de sus efluentes.

La nueva descarga D2 (Biobahía) superó el máximo admisible el 22,2% de las veces monitoreadas, D3 (Cargill) el 14%; D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) el 7,2% y el resto estuvo por debajo del 3%.

Las concentraciones promedio más altas de DQO corresponden también a D2 (Biobahía) con 3.747,56 mg/l (promedio ponderado) y D3 (Cargill) con 211,04 mg/l (promedio ponderado). De ellas, sólo la primera supera su máximo admisible de vuelco a colectora cloacal ($DQO \leq 700$ mg/l).

Las máximas concentraciones puntuales se detectaron en D2 (Biobahía) con 23500 mg/l, D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 556 mg/l y D3 (Cargill) con 541 mg/l.

Tabla 5: Resultados de DQO. Período 2013-2017.

INDICADOR	Caudal Medio Horario	Caudal Medio Diario	Caudal Medio Anual	Caudal Medio de Monitores DQO	Promedio Ponderado DQO	N° de Registros de DQO	Máximo DQO	N° veces Superado Máximo Admisible	% Superado Máximo Admisible	Mínimo DQO	Carga Máxima Promedio Diaria	Carga Máxima Promedio Anual
Unidad	m ³ /h	m ³ /día	m ³ /año	m ³ /h	mg/l	-	mg/l	-	%	mg/l	kg/día	ton/año
D1 ⁽¹⁾	0,83	19,92	7270,8	0,83	26,7	45	43	0	0	5	0,58	0,21
D2 ⁽¹⁾	10,20	244,80	89352,0	10,2	3747,56	9	23500	2	22,22	16	917,40	334,85
D3 ⁽²⁾	49,16	1179,84	430641,6	49,16	211,04	50	541	7	14	44	238,78	87,15
D4 ⁽²⁾⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D5 ⁽²⁾	19,3 ⁽⁵⁾	463,2	169068	19,3 ⁽⁵⁾	59,17	6	200	0	0	10	27,4	10
D6 ⁽²⁾	28,70	688,80	251412	28,7	39,31	3	50	0	0	31	28,47	10,39
D7 ⁽²⁾	13,22	317,28	115807,2	13,22	33,68	53	284	1	1,89	5	8,95	3,27
D8 ⁽²⁾	10,68	256,32	93556,8	10,68	90,85	15	242	0	0	46	25,16	9,18
D9 ⁽²⁾	13,06	313,44	114405,6	13,06	88,39	37	298	1	2,70	10	28,87	10,54
D10 ⁽²⁾	46,86	1124,64	410493,6	46,86	74,63	10	131	0	0	42	89,18	32,55
D11 ⁽²⁾	110,46	2651,04	967629,6	110,46	78,33	58	206	0	0	34	226,11	82,53
D12 ⁽²⁾	39,70	952,80	347772,0	39,7	104,93	58	357	1	1,72	48	113,11	41,29
D13 ⁽²⁾	0,43	10,40 ⁽³⁾	3796,0	0,43	137	1	137	0	0	137	1,41	0,51
D14 ⁽²⁾	34,92	837,60	305724,0	34,9	176,55	58	300	1	1,72	67	149,03	54,4
D15 ⁽²⁾	429,63	10310,40	3763296,0	429,6	47,82	61	366	1	1,64	9	509,99	186,15
D16 ⁽¹⁾	1,70	40,80	14892,0	1,7	22,07	5	67	0	0	15	1,27	0,46
D17 ⁽²⁾	170,95	4102,80	1497722,0	169,8	113,36	55	215	0	0	10	443,83	162
D18 ⁽²⁾	19,72	472,80	172572,0	19,7	33,96	49	127	0	0	7	17,93	6,54
D19 ⁽²⁾⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D20 ⁽²⁾	400	9600	3504000	400 ⁽⁴⁾	131,78	55	556	4	7,2	25	1265	461,76

(1) Descarga a colectora cloacal: MÁXIMO ADMISIBLE DQO ≤ 700 mg/l. Resolución ADA 336/03.

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE DQO ≤ 250 mg/l. Resolución ADA 336/03.

(3) Caudal de diseño. (CTE, 2016).

(4) No monitoreada.

(5) Sin datos de aforo. Caudal tomado del período 2008-2012. (Cifuentes et al, 2014).

Las mayores cargas másicas corresponden a D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 1.265 kg/día; D2 (Biobahía) con 917,4 kg/día, D15 (Profertil) con 509,1 kg/día y D17 (Solvay) con 443,83 kg/día. Esto implica que, respecto a DQO, la carga másica de la descarga D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) es 1,4 veces superior a la descarga industrial D2 con mayor aporte. Respecto a la descarga D13 (LLDPE) no se analiza estadísticamente ya que sólo cuenta con un registro.

Se observa la influencia del volumen de la descarga frente a la concentración de DQO, lo que sugiere la necesidad de revisar la legislación aplicable incorporando el concepto de carga másica y no sólo considerando los valores máximos admisibles de vuelco.

4.3.2. Resultados DQO. Período 2008-2012

Durante el período 2008-2012, las descargas que superaron el máximo admisible fueron D3 (Cargill, 21 infracciones), D11 (LHC-1, 2 infracciones), D12 (LHC-2, 4 infracciones), D14 (Petrobras, 2 infracciones), D17 (Solvay, 7 infracciones), D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca, 24 infracciones) y D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca, 14 infracciones).

De ellas, D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) superó el máximo admisible el 96% de las veces en que se monitoreó; D3 (Cargill) el 44,7%; D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) el 23,7% y el resto estuvo por debajo del 9%.

Las concentraciones promedio de DQO más altas corresponden a las descargas D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 380,1 mg/l (promedio general) y Cargill con 538,56 mg/l (promedio ponderado). Los promedios mencionados superan el máximo admisible (DQO ≤ 250 mg/l) para vuelco a curso de agua superficial.

Las máximas concentraciones se detectaron en D3 (Cargill) con 6560 mg/l, D12 (LHC-2) con 1472 mg/l, D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 674 mg/l y D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 563 mg/l.

Las mayores cargas másicas corresponden a: D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) con 15965 kg/día; D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) con 2038,6 kg/día; D17 (Solvay) con 590,1 kg/día, D15 (Profertil) con 551,51 kg/día y D3 (Cargill) con 437,91 kg/día. Esto implica que, respecto a DQO, la carga másica de la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) era 27 veces superior a la descarga industrial con mayor aporte, y la carga másica de la descarga D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) unas 3,5 veces superior.

A la descarga D13 (LLDPE) no se le realizó análisis estadístico ya que sólo cuenta con un registro. En la descarga D4 (Termo M6) no se monitoreó DQO.

4.3.3. Comparación resultados DQO. Período 2013-2017 versus 2008-2012

Evaluadas las infracciones de las distintas descargas para ambos períodos, se observó que la descarga industrial D3 (Cargill) disminuyó significativamente las mismas (de 48,68% a 14% de las veces monitoreadas) y la descarga cloacal D20 (de 23,7% a 7,2% de las veces). En las Tablas 6 y 7 se resumen, para ambos períodos, las descargas más significativas según su aporte, indicando caudales, número de registros, promedio ponderado, máximo, número y porcentaje de veces superado el máximo admisible y carga másica diaria y anual.

En la Tabla 6, se observa que:

- Para ambos períodos, las descargas industriales que aportan una elevada carga másica promedio de DQO (D15 y D17) no son las que tienen los mayores promedios ponderados. La elevada carga másica se debe a que los caudales de estas descargas son más elevados que los del resto.

- La nueva descarga, D2, es la que presenta mayor promedio ponderado de DQO.

Tabla 6: Resumen de descargas industriales más significativas según aporte de DQO.
Período 2008-2012 vs. 2013-2017.

INDICADOR	UN.	D2 ⁽³⁾	D3		D15		D17	
		2013-2017 ⁽¹⁾	2008-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2008-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2008-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾
Caudal promedio horario	m ³ /h	10,20	33,88	49,16	414,94	429,63	186,41	170,95
N° de registros de DQO	n°	45	47	50	53	61	116	55
Promedio ponderado DQO	mg/l	3747,5	538,56	211,04	55,38	47,82	131,9	113,36
Máximo DQO	mg/l	23500	6560	541	142	366	352	215
N° Veces Sup. Máx. Adm.	n°	2	21	7	0	1	7	0
% Superado Máx. Adm.	%	22,22	44,68	14	0	1,64	6,03	0
Carga Másica promedio diaria	kg/día	917,40	437,91	238,78	551,51	509,99	590,10	443,83
Carga Másica promedio anual	ton/año	334,85	159,83	87,15	201,30	186,15	215,60	162

(1) Descarga a colectora cloacal: MÁXIMO ADMISIBLE DQO ≤ 700 mg/l. Resolución ADA 336/03.

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE DQO ≤ 250 mg/l. Resolución ADA 336/03.

(3) Descarga incorporada en el período 2013-2017.

En la Tabla 7, se observa que:

- No se accedió a información del período 2013-2017, de la descarga D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca), siendo que la misma fue la de mayor carga másica de DQO para el período 2008-2012, con un aporte 27 veces superior a la descarga D17, que en ese entonces era la de mayor aporte. Esto insinúa un retroceso por la ausencia de monitoreos de control y/o por falta de accesibilidad a la información.
- La descarga D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca) es la única descarga cloacal de la que se dispone de datos de DQO para ambos períodos. Para el período 2013-2017, muestra una disminución para la concentración promedio del 37,9% y para el porcentaje de veces superado el máximo admisible del 69,6%. Como se mencionó para DBO_5^{20} respecto a esta disminución, existen dos posibles causas: la incorporación

Tabla 7: Resumen de descargas cloacales según aporte de DQO.
Período 2008-2012 vs. 2013-2017.

INDICADOR	UN.	D19		D20	
		2009-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾	2009-2012 ⁽²⁾	2013-2017 ⁽²⁾
Caudal promedio horario	m ³ /h	1750	-	400	400
N° de registros de DQO	n°	25	-	59	55
Promedio ponderado DQO	mg/l	380,1	-	212,4	131,8
Máximo DQO	mg/l	674	-	563	556
N° Veces Sup. Máx. Admisible	n°	24	-	14	4
% Superado Máx. Admisible	%	96	-	23,7	7,2
Carga Másica promedio diaria	kg/día	15965	-	2038,6	1265,09
Carga Másica promedio anual	ton/año	5827,24	-	744,09	461,75

(2) Descarga a cuerpo de agua superficial: MÁXIMO ADMISIBLE DQO ≤ 250 mg/l. Resolución 336/06.

- de oxígeno envasado en el tratamiento biológico de la planta, a partir del año 2013, y/o mayores controles a las descargas de un frigorífico ubicado en el área de la cuenca del colector que descarga a esta planta.

5. CONCLUSIONES

- Este estudio muestra la influencia del volumen de la descarga frente a la concentración, lo que pone de manifiesto la necesidad de revisar la legislación aplicable en cuanto a determinar infracciones sólo mediante la comparación con valores máximos admisibles de vuelco. En tal sentido, se destaca la importancia de considerar para su aplicación, no sólo la naturaleza del cuerpo receptor y la concentración máxima admisible sino también el caudal de vuelco. Es decir, considerar la calidad del efluente no sólo por la concentración del contaminante sino también incorporando el concepto de carga másica.
- Se observa que en aquellos casos en que las descargas son discontinuas no se cuenta con datos de monitoreo estadísticamente representativos. Esto limita la posibilidad de obtener conclusiones respecto de aquellas descargas que pudieran representar una carga contaminante de riesgo para la calidad del medio receptor.
- Comparando los resultados de ambos períodos, 2008-2012 versus 2013-2017, se destaca como positivo, que se dio continuidad al monitoreo de las descargas industriales y que se incorporaron nuevas descargas. Sin embargo, no sucedió lo mismo con las descargas cloacales, donde sólo se dio continuidad al monitoreo de la D20 (Planta Depuradora Tercera Cuenca). En tal sentido, se advierte sobre la discontinuidad del monitoreo de la descarga cloacal D19 (Planta Depuradora Primera Cuenca) que en el período anterior había superado la mayoría de las veces el máximo admisible de DBO_5^{20} y DQO y que por sus elevados caudales representaba las mayores cargas másicas. Esto insinúa un retroceso por la ausencia de monitoreos de control y/o una falta de accesibilidad a la información que debiera ser pública, si existiera.
- Respecto de las descargas industriales, se observa en D3 una disminución en las concentraciones promedio y en las cargas másicas de DBO_5^{20} y DQO , así como se advierte para D2 la necesidad de realizar un mayor seguimiento, aumentando la frecuencia de monitoreos de esta nueva descarga.
- Se destaca el acceso a la información, la disponibilidad de los datos y la continuidad de los monitoreos efectuados en las distintas descargas durante el período estudiado.

6. BIBLIOGRAFÍA

Cifuentes, O., Escudero, D., Medus, S., Bohn, A. (2014). Estudio de la dinámica (espacial y temporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca (Período 2001-2012). Buenos Aires: Editorial EduTecne. Web:

http://www.edutecne.utn.edu.ar/monografias/estudio_efluentes_bahia_blanca.pdf

CTE (2016 y 2013 a 2017). Programa Integral de Monitoreo 2016. Municipalidad de Bahía Blanca - Comité Técnico Ejecutivo. Págs. 10 y 38. Bahía Blanca, Argentina. Web: <https://www.bahia.gob.ar/cte/pim/>

ESTIMACIÓN DE LA DINÁMICA DE EROSIÓN-SEDIMENTACIÓN EN ESTUARIOS MEDIANTE UN MODELO SIMPLIFICADO

Stoklas, Cecilia Inés.¹; Cortínez, Víctor Hugo.^{1,2,3} y Dominguez, Patricia Neri.^{1,2}

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada,
Universidad Tecnológica Nacional,
Facultad Regional Bahía Blanca.
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina
e-mail: vcortine@hotmail.com, stoklas@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería,
Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000FTM Bahía Blanca, Argentina,
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

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

Resumen. *Los procesos de erosión-sedimentación en estuarios presentan una importancia crucial en el diseño de puertos, vías navegables y estructuras costeras en general. La predicción matemática de la evolución del lecho se basa en las ecuaciones de Saint Venant (continuidad y momentum) acopladas a la ecuación de Exner (continuidad de sedimento). La simulación transitoria de dichas ecuaciones, basada en el Método de Elementos Finitos, tiene un alto costo computacional. En este trabajo se presenta un modelo computacional simplificado de la dinámica de erosión-sedimentación en estuarios basado en la diferencia de escalas temporales de la hidrodinámica y la morfología, que permite realizar predicciones precisas en un tiempo de cálculo mucho menor. Se presenta la formulación matemática como así también un ejemplo numérico.*

Palabras clave: Estuarios, Modelo Hidromorfológico, Elementos Finitos.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de transporte, erosión y sedimentación de limo y arena tienen un enorme impacto en la transformación de ambientes naturales, tales como la formación y evolución de deltas, migración de ríos o variación de sus lechos. Por tal motivo, su conocimiento es de gran importancia tanto para el estudio de su influencia en el desarrollo de ecosistemas por parte de biólogos y geólogos. Asimismo, en escalas temporales más cortas, es de importancia en el diseño de obras de ingeniería portuaria y costera (rompeolas, obras de dragado, puertos y estructuras costeras en general) (Neill *et al.*, 2009; Dominguez *et al.*, 2019; Mohammadi y Bouharguane, 2011; Diab *et al.*, 2017).

Los procesos de transporte de sedimentos (en suspensión y de fondo) se producen por la acción de las corrientes hidrodinámicas. Asimismo, la variación del lecho debido a este proceso causa modificaciones en la batimetría y consecuentemente en las propias corrientes hidrodinámicas. Por lo tanto, los procesos hidrodinámico y morfológico se encuentran acoplados. Para analizar el impacto de diferentes obras de ingeniería sobre los mismos resulta de interés la utilización de modelos matemáticos que puedan realizar predicciones suficientemente precisas. Un modelo adecuado para la dinámica hidromorfológica consiste en la utilización acoplada de las ecuaciones de Saint Venant, que describen la conservación de masa y momentum en el agua del estuario, con la ecuación de Exner, que describe la conservación del sedimento (Neill *et al.*, 2009; Soulsby, 1997).

La solución transitoria de estas ecuaciones puede realizarse mediante el Método de Elementos Finitos aunque, en general, el cálculo resulta muy costoso desde el punto de vista computacional, sobre todo cuando sólo interesa conocer la evolución de la cota de fondo a largo plazo.

Una forma de reducir la demanda computacional insumida en la simulación del modelo hidro-morfológico, puede lograrse aprovechando las diferentes escalas de los procesos hidrodinámico y morfológico así como el carácter periódico de las corrientes mareales. En efecto, teniendo en cuenta que la escala temporal del proceso morfológico es mucho mayor (años) que la del proceso hidrodinámico mareal (horas), es posible asumir que en un lapso de tiempo que abarca varios períodos mareales, la variación del lecho es despreciable, por lo que puede resolverse la ecuación hidrodinámica de manera desacoplada. Con los correspondientes resultados de velocidad hidrodinámica puede alimentarse la ecuación de Exner para estudiar la evolución del lecho durante este lapso. Actualizando la profundidad, el cálculo puede repetirse para el siguiente lapso de tiempo. Tal enfoque debe aplicarse de manera sucesiva hasta cubrir el tiempo completo de interés. Por otra parte, considerando el carácter periódico de la marea, la variación temporal hidrodinámica puede expresarse de manera aproximada (linealizada) en términos de funciones trigonométricas (Stoklas, 2018). Esto reduce la formulación hidrodinámica a la solución de ecuaciones diferenciales independientes del tiempo. El enfoque simplificado puede presentar resultados de predicción aceptable con un tiempo de cálculo de hasta tres órdenes de magnitud menor que la solución original.

En este trabajo se desarrollan las ecuaciones fundamentales del modelo físico matemático de evolución del lecho de fondo y se desarrolla el enfoque simplificado propuesto. Asimismo, se describe la implementación computacional en un programa de elementos

finitos (*FlexPDE, 2015*) en combinación con el ambiente de programación (*Matlab, 2016*) para dirigir el enfoque iterativo. Se analiza numéricamente un ejemplo para mostrar la eficiencia del enfoque.

2. MODELO HIDROMORFOLOGICO

Se considera un estuario idealizado donde se realizan simplificaciones en la geometría para explorar la evolución morfodinámica a largo plazo. Se utiliza un dominio unidimensional, en el que se desprecia la curvatura del canal y se asume una profundidad H_0 inicial variable. La Figura 1 muestra un esquema del estuario y el sistema de coordenadas utilizado, donde el eje x corresponde a las coordenadas longitudinales y el eje z corresponde a las coordenadas verticales. La superficie libre se identifica con $z = \eta$ y el fondo marino con $z = -H$. Se supone que el ancho B_0 del canal sigue una función logarítmica con la distancia x desde la boca ($x=0$) hasta el extremo aguas arriba ($x=L_0$) y que el área inicial A_0 de sección transversal es rectangular.

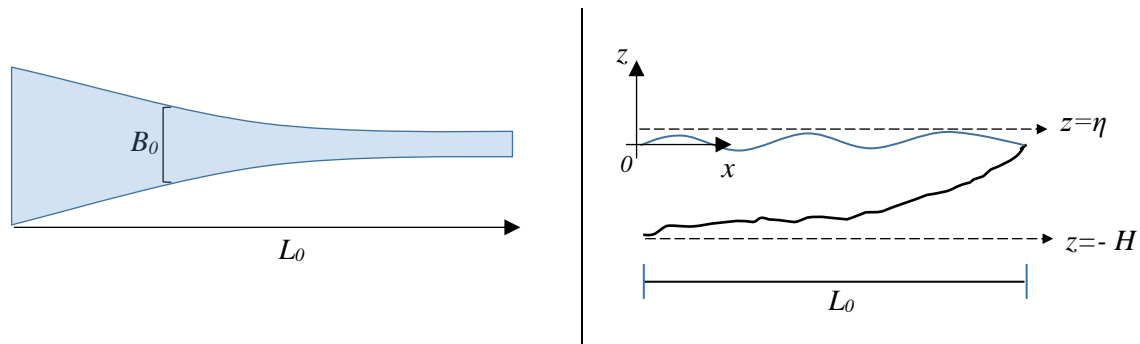


Figura 1. Geometría y plano de referencia.

Se asume que la variación inicial de la batimetría y el ancho se expresan de la siguiente manera:

$$H_0 = \frac{H_{\min} - H_{\max}}{L_0} x + H_{\max} \tag{1a, b}$$

$$B_0 = B \exp\left[\frac{\ln\left(\frac{1}{4}\right)}{L_0} x\right]$$

siendo H_{\max} y H_{\min} las profundidades máximas y mínimas, respectivamente y B el ancho en la boca.

Para determinar la evolución morfodinámica a largo plazo del lecho del estuario se debe conocer la dinámica del transporte de los sedimentos debido a las corrientes mareales que ingresan y egresan de forma periódica al estuario. Para ello se formulan a continuación las correspondientes ecuaciones.

2.1. Ecuaciones Fundamentales

Los estuarios en general presentan una dimensión (la profundidad) mucho menor que las dimensiones horizontales, con lo cual las velocidades horizontales del agua son mucho mayores que las verticales. Si además, el estuario es de gran longitud, es posible formular la hidrodinámica mareal mediante las ecuaciones unidimensionales de Saint Venant. En

este trabajo, se emplea una versión linealizada de las mismas que implica despreciar el término convectivo y tomar un valor constante de la fricción de fondo. Asimismo, resulta conveniente reexpresar dichas ecuaciones hidrodinámicas linealizadas, transformando la ecuación de continuidad en una ecuación de onda cuya incógnita viene dada por la elevación superficial (*Dominguez et al., 2019*). Por otra parte, la evolución morfológica se describe a partir de la ecuación de continuidad de sedimentos, o ecuación de Exner, que relaciona la carga transportada de sedimentos con el cambio del nivel del lecho (*Soulsby, 1997*). Tales ecuaciones se expresan como:

$$B_0 \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + B_0 f_0 \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(g B_0 (H_0 - z_b) \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -g \frac{\partial \eta}{\partial x} - f_0 U \quad (3)$$

$$\frac{\partial z_b}{\partial t} = -\frac{1}{1-p} \frac{\partial q_T}{\partial x} \quad (4)$$

donde U es la velocidad en la dirección longitudinal promediada en la sección, z_b es el nivel de fondo, g es la aceleración de la gravedad y f_0 es un coeficiente de fricción de fondo que puede expresarse como:

$$f_0 = \frac{8C_D |U_c|}{3\pi} \quad (5)$$

siendo U_c la amplitud de la velocidad característica en el estuario, por ejemplo, la velocidad en la boca y C_D el coeficiente de arrastre.

Asimismo, la ecuación (4) involucra a la porosidad del suelo del estuario p y al transporte total instantáneo q_T que se obtiene como la suma del transporte de sedimento suspendido q_s y el de fondo q_b :

$$q_s = 0.012U (H_0 - z_b) \left(\frac{U - U_{cr}}{\sqrt{(s-1)gd_{50}}} \right)^{2.4} \left(\frac{d_{50}}{H_0 - z_b} \right) D_*^{-0.6} \quad (6)$$

$$q_b = 0.005U (H_0 - z_b) \left(\frac{U - U_{cr}}{\sqrt{(s-1)gd_{50}}} \right)^{2.4} \left(\frac{d_{50}}{H_0 - z_b} \right)^{1.2} \quad (7)$$

donde U_{cr} es la velocidad umbral a partir de la cual el sedimento comienza a moverse, s es la relación entre la densidad del sedimento y el agua, d_{50} es el tamaño medio del grano y D_* es un tamaño de grano adimensional que depende de la viscosidad cinemática ν , del tamaño medio del tamiz de grano d y de otros parámetros ya definidos, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D_* = \sqrt[3]{\frac{g(s-1)}{\nu^2} d} \quad (8)$$

Por su parte, la velocidad umbral de la corriente de sedimento puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Ucr = 0.019(d_{50})^{0.1} \log_{10} \left(\frac{4(H_0 - z_b)}{d_{90}} \right) \quad 0.1 \leq (d_{50}) \leq 0.5mm \quad (9)$$

$$Ucr = 8.5(d_{50})^{0.6} \log_{10} \left(\frac{4(H_0 - z_b)}{d_{90}} \right) \quad 0.5 \leq (d_{50}) \leq 2mm \quad (10)$$

donde d_{90} es el tamaño de grano cuando el 90% de los granos en masa son más finos.

El sistema (2-4) se completa con las siguientes condiciones de borde e iniciales:

$$\begin{aligned} \eta|_{x=0} = \eta_0(t), \quad gH_0B_0 \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad \eta|_{t=0} = \bar{\eta}(x), \\ U|_{t=0} = \bar{U}(x), \quad z_b|_{t=0} = 0. \end{aligned} \quad (11 \text{ a, b, c, d})$$

En este trabajo, se considera la hidrodinámica estacionaria de un estuario forzado en la boca por una combinación de mareas M_2 y M_4 , por lo cual la correspondiente condición de borde se expresa como:

$$\eta_0(t) = \eta_{20} \cos(\omega_2 t) + \eta_{40} \cos(\omega_4 t - \phi) \quad (12)$$

donde ω_2 y ω_4 son las frecuencias angulares respectivas y ϕ es el ángulo de fase de la marea M_4 respecto a la M_2 .

2.2. Modelo Simplificado

Es posible resolver el sistema anterior mediante el MEF de manera transitoria (Neill et al., 2009). Sin embargo, este enfoque puede resultar muy costoso computacionalmente cuando el interés está en simular la evolución de fondo correspondiente a varios años. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la escala temporal de los procesos hidrodinámicos es mucho menor que la correspondiente a los morfológicos, es posible proponer un enfoque simplificado. Tal enfoque consiste en resolver el problema hidrodinámico en un lapso de tiempo relativamente corto (algunos ciclos mareales), asumiendo despreciable la variación de fondo: $\Delta t = N Tp_2$ (donde N es el número de períodos mareales en el cual puede considerarse invariable el nivel de fondo y Tp_2 el período de la marea M_2). Con las velocidades hidrodinámicas así obtenidas puede calcularse la evolución de fondo para este lapso de tiempo a partir de (4) y las expresiones (6), (7), (9) y (10). Debe tenerse en cuenta que en estas últimas expresiones z_b se mantiene constante en el tiempo e igual al del período previo. De esta manera la ecuación (4) se resuelve para un período mareal para obtener la correspondiente variación de nivel. Tal valor se multiplica luego por el número N asumiendo que la hidrodinámica es periódica en los $N-1$ períodos mareales restantes.

Una vez realizado tal cálculo, es posible actualizar la cota de fondo en las ecuaciones hidrodinámicas y realizar nuevamente el procedimiento para un lapso de tiempo posterior. El proceso se itera hasta alcanzar el período de tiempo de interés.

De acuerdo a este enfoque, en primer lugar, debe resolverse el problema hidrodinámico asumiendo una profundidad inicial H_0 . Como interesa la dinámica mareal estacionaria, no se consideran las condiciones iniciales (11c) y (11d). De esta forma, la solución estacionaria de las ecuaciones (2) y (3) puede ser expresada en componentes

trigonométricas:

$$\begin{aligned}
 \eta_2(x,t) &= \eta_{2C(x)} \cos(\omega_2 t) + \eta_{2S(x)} \text{sen}(\omega_2 t) \\
 \eta_4(x,t) &= \eta_{4C(x)} \cos(\omega_4 t) + \eta_{4S(x)} \text{sen}(\omega_4 t) \\
 U_2(x,t) &= U_{2C(x)} \cos(\omega_2 t) + U_{2S(x)} \text{sen}(\omega_2 t) \\
 U_4(x,t) &= U_{4C(x)} \cos(\omega_4 t) + U_{4S(x)} \text{sen}(\omega_4 t)
 \end{aligned} \tag{13 a, b, c, d}$$

donde las componentes de amplitud η_{2c} , η_{2s} , η_{4c} , η_{4s} y de velocidad U_{2c} , U_{2s} , U_{4c} y U_{4s} son funciones de (x) .

Luego, reemplazando las expresiones (13a) y (13b) en el sistema (2-3) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales independientes del tiempo, junto con sus correspondientes condiciones de borde, para cada componente de la superficie libre en forma acoplada, que permite obtener las amplitudes de elevación y de velocidad:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d}{dx} \left(gA_0 \frac{d\eta_{2C}}{dx} \right) - \omega_2^2 \eta_{2C} + f_0 \omega_2 \eta_{2S} &= 0 \\
 -\frac{d}{dx} \left(gA_0 \frac{d\eta_{2S}}{dx} \right) - \omega_2^2 \eta_{2S} - f_0 \omega_2 \eta_{2C} &= 0
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{d}{dx} \left(gA_0 \frac{d\eta_{4C}}{dx} \right) - \omega_4^2 \eta_{4C} + f_0 \omega_4 \eta_{4S} &= 0 \\
 -\frac{d}{dx} \left(gA_0 \frac{d\eta_{4S}}{dx} \right) - \omega_4^2 \eta_{4S} - f_0 \omega_4 \eta_{4C} &= 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_{2C}|_{x=0} &= \eta_{20} & , & & \eta_{2S}|_{x=0} &= 0 \\
 \eta_{4C}|_{x=0} &= \eta_{40} \cos \phi & , & & \eta_{4S}|_{x=0} &= \eta_{40} \text{sen} \phi \\
 gA_0 \frac{d\eta_{2C}}{dx} \Big|_{x=L_0} &= 0 & , & & gA_0 \frac{d\eta_{2S}}{dx} \Big|_{x=L_0} &= 0 \\
 gA_0 \frac{d\eta_{4C}}{dx} \Big|_{x=L_0} &= 0 & , & & gA_0 \frac{d\eta_{4S}}{dx} \Big|_{x=L_0} &= 0
 \end{aligned} \tag{15}$$

siendo η_{20} y η_{40} amplitudes conocidas y A_0 el área de la sección transversal definida como $H_0 B_0$. Finalmente, una vez resuelto (14) y (15), la velocidad hidrodinámica se obtiene reemplazando a partir de las ecuaciones (3) y (13), llegando a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 U_{2C} &= \frac{-gf_0 \frac{d\eta_{2C}}{dx} + \omega_2 g \frac{d\eta_{2S}}{dx}}{f_0^2 + \omega_2^2} & , & & U_{2S} &= \frac{-gf_0 \frac{d\eta_{2S}}{dx} - \omega_2 g \frac{d\eta_{2C}}{dx}}{f_0^2 + \omega_2^2} \\
 U_{4C} &= \frac{-gf_0 \frac{d\eta_{4C}}{dx} + \omega_4 g \frac{d\eta_{4S}}{dx}}{f_0^2 + \omega_4^2} & , & & U_{4S} &= \frac{-gf_0 \frac{d\eta_{4S}}{dx} - \omega_4 g \frac{d\eta_{4C}}{dx}}{f_0^2 + \omega_4^2}
 \end{aligned} \tag{16}$$

3. EJEMPLO NUMÉRICO

De acuerdo con lo explicado en 2.2, para determinar la variación de fondo del estuario se resuelve en forma consecutiva el problema hidrodinámico (14-16) y luego la ecuación de Exner (4). El modelo computacional propuesto se implementa en el programa de Elementos Finitos (FlexPDE, 2015) en combinación con el ambiente de programación (Matlab, 2016) para efectuar cada actualización.

Se realiza un estudio acerca del número N de períodos mareales que deben considerarse en los cuales el nivel de fondo z_b es invariable. En tal sentido, inicialmente se asume el cálculo más preciso, considerando $N=1$ (es decir, actualizando por períodos cada 12.42 hs, correspondiente a una marea semidiurna M_2). En la Tabla 1 se indican los parámetros y valores empleados para realizar esta estimación. El tiempo total de cálculo que demandó la simulación de la evolución de z_b para un tiempo final de 5 años fue de 2 horas.

Tabla 1. Parámetros y valores hidromorfológicos.

Descripción	Símbolo	Valor	Dimensión
Longitud del estuario	L_0	160000	m
Profundidad mínima	H_{min}	10	m
Profundidad máxima	H_{max}	50	m
Ancho boca del estuario	B	5000	m
Amplitud de marea M_2	η_{20}	3	m
Amplitud de marea M_4	η_{40}	0.11	m
Período marea M_2	Tp_2	12.42	hs
Período marea M_4	Tp_4	6.21	hs
Frecuencia angular de marea M_2	ω_2	1.41×10^{-4}	rad s ⁻¹
Frecuencia angular de marea M_4	ω_4	2.81×10^{-4}	rad s ⁻¹
Fase marea M_4	ϕ	$\pi/4$	rad
Aceleración de la gravedad	g	9.81	m s ⁻²
Coefficiente de arrastre	C_D	2.5×10^{-3}	--
Tasa de densidad sedimento/agua	s	2.65	--
Viscosidad	ν	1×10^{-6}	m ² s ⁻¹
Porosidad	p	0.4	--
Tamaño de grano percentil 35	d_{35}	0.175×10^{-3}	m
Tamaño de grano percentil 50	d_{50}	0.33×10^{-3}	m
Tamaño de grano percentil 90	d_{90}	0.315×10^{-3}	m

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos por cada año hasta alcanzar el tiempo final determinado. Asimismo, también se realizaron cálculos con el problema transitorio (2-4) considerando un tamaño de paso temporal de 15 minutos para lograr precisión. La solución con este enfoque se obtuvo en 4.33 hs., es decir, un poco más del doble de tiempo que el enfoque inicial.

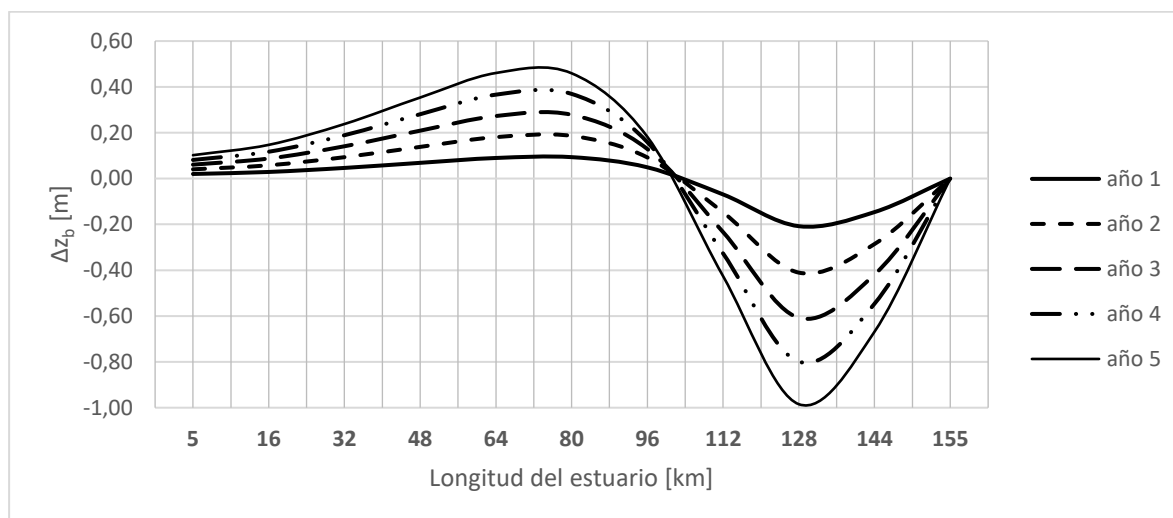


Figura 2: Evolución del nivel de fondo z_b modelado durante 5 años, actualizado cada Tp_2 (12.42 hs.)

Con el objeto de determinar la cantidad de N períodos que pueden considerarse, sin perder precisión en la solución y disminuir el tiempo total de cálculo computacional, se realizaron distintos estudios. Se comparó la solución inicial (de la variación del nivel de fondo z_b), con las soluciones obtenidas calculadas para períodos de tiempo más grandes.

Los períodos N considerados en cada estudio se indican en la Tabla 2, junto con las correspondientes diferencias porcentuales promediadas y máximas con respecto al enfoque de solución inicial ($N=1$). Por otra parte, se indican además los tiempos computacionales de cálculo de cada una.

Tabla 2. Diferencias porcentuales de distintos estudios con respecto a la solución inicial ($N=1$).

Período de actualización N	Errores porcentuales		Tiempo de calculo
	Promedio	Máximo	Segundos
cada 1 mes	0,15%	0,79%	120
cada 3 meses	0,47%	2,43%	39
cada 4 meses	0,63%	3,23%	35
cada 6 meses	0,96%	4,82%	20
cada 1 año	1,91%	9,52%	10

Como puede apreciarse en la Tabla 2, las diferencias promediadas de las soluciones son inferiores al 2 %, mientras que la diferencia máxima es del 9.52% para un período de actualización de un año. A los efectos de evitar un aumento del error en el cálculo de la evolución del nivel de fondo z_b a largo plazo, se considera una actualización cada 6 meses. Este período presenta un error máximo que no supera el 5% y el tiempo de cálculo insumido para determinar la evolución del lecho en 5 años es del orden de 375 veces menor que el detallado ($N=1$), con una precisión similar en las predicciones.

A continuación, se desarrolla un ejemplo para mostrar la dinámica del proceso de erosión – sedimentación que se produce a largo plazo (30 años), siguiendo la metodología explicada en 2.2, para el lapso temporal morfológico de 6 meses, y los datos indicados en la Tabla 1.

Los resultados obtenidos de la variación del nivel de fondo, la profundidad y la velocidad mareal alcanzada en 30 años se muestran en las siguientes figuras.

Se observa que la variación del nivel de fondo (Figura 3) alcanza un rango de 3 a 4 metros, modificando la profundidad H con respecto a la situación inicial (Figura 4), donde en el ingreso al estuario se produce una disminución de la cota de fondo (erosión), mientras que en el fondo una elevación (sedimentación). Puede observarse también (Figura 5a) que se corresponde con la variación de la velocidad hidrodinámica a lo largo del estuario, donde comienza a notarse a partir del segundo tramo una mayor disminución, con respecto a la situación inicial.

También se muestra una comparación entre la velocidad calculada en el último período del año 30 con respecto a la calculada al inicio (es decir en el primer período del año 1), en dos puntos dentro del estuario, $x=80\text{ km}$ (Figura 5b) y $x=128\text{ km}$ (Figura 5c). En dichas figuras se puede apreciar el comportamiento asimétrico en las amplitudes.

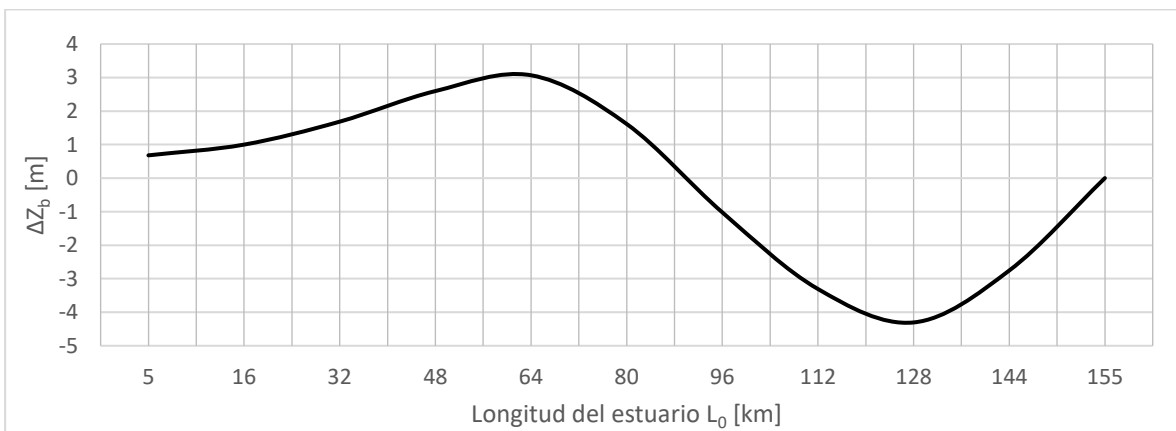


Figura 3: Evolución del nivel de fondo Z_b en 30 años, con actualizaciones $N = 6$ meses.

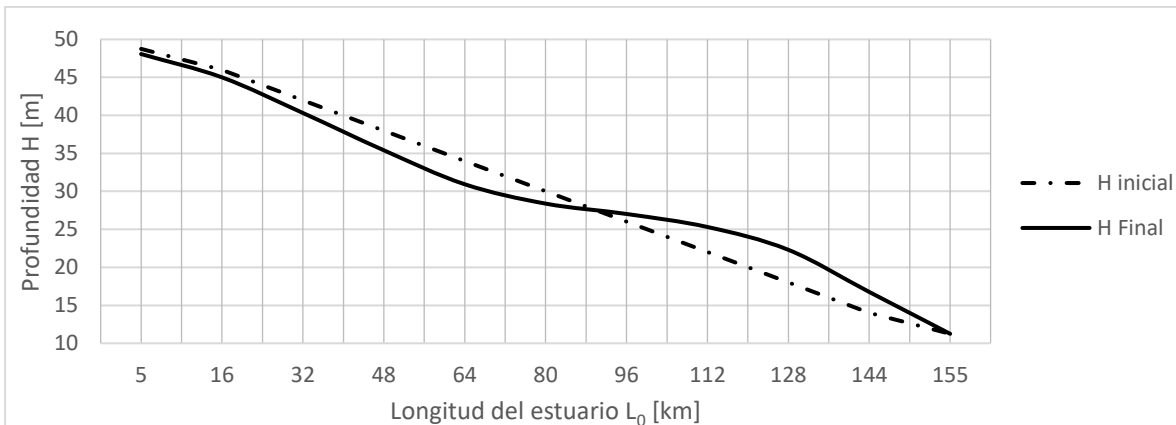


Figura 4: Evolución de la profundidad H en 30 años, con actualizaciones $N = 6$ meses.

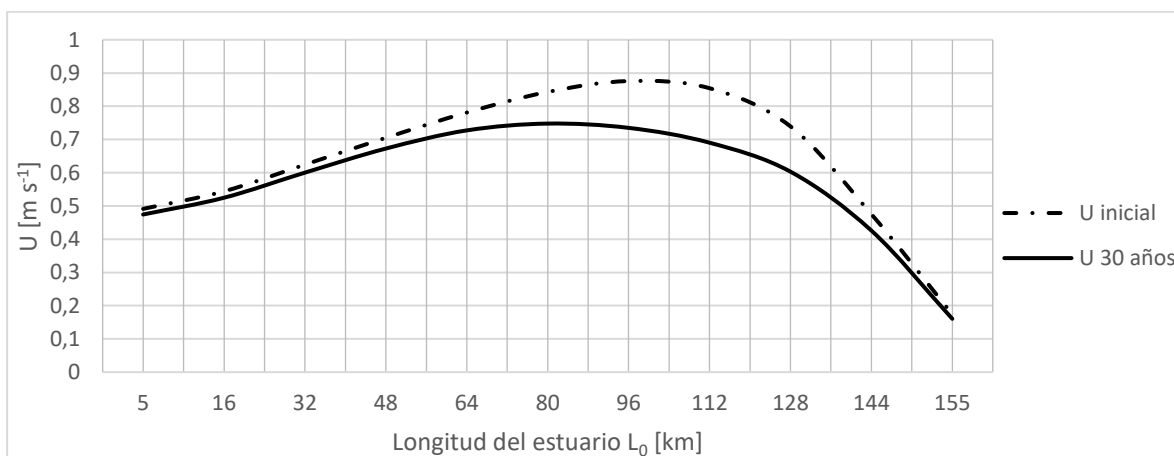


Figura 5a: Evolución longitudinal de la velocidad U en 30 años, con actualizaciones $N = 6$ meses.

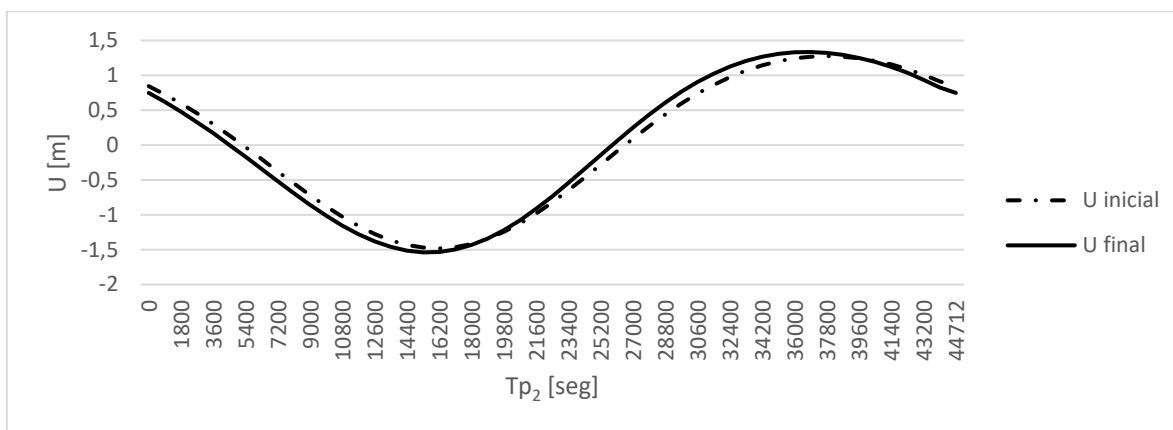


Figura 5b: Evolución en 30 años de la velocidad U en $x=80km$, con actualizaciones $N = 6$ meses.

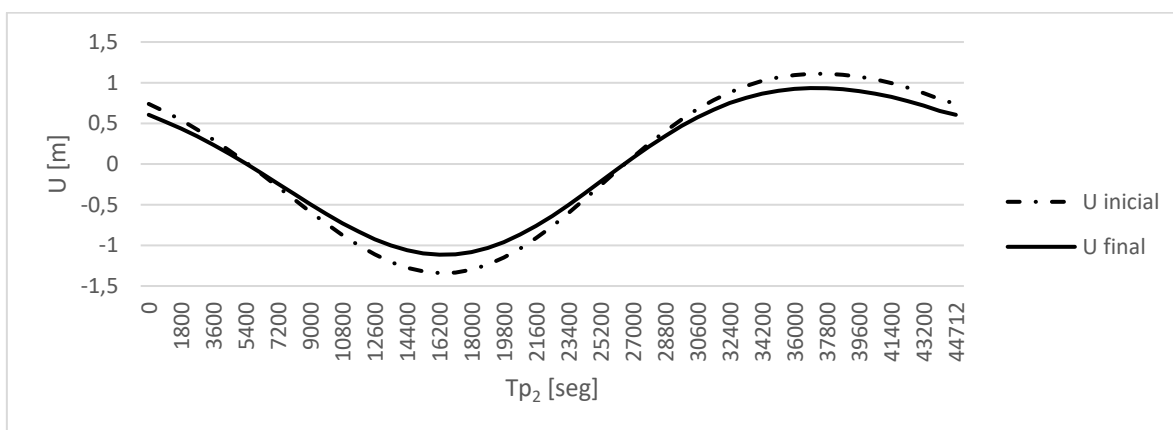


Figura 5c: Evolución en 30 años de la velocidad U en $x=128km$, con actualizaciones $N = 6$ meses.

4. CONCLUSIONES

- Se ha presentado un procedimiento simplificado para la determinación de la evolución a largo plazo del nivel de fondo en estuarios, basado en la diferencia de escala temporal del proceso hidrodinámico con respecto al morfológico.
- En este problema la hidrodinámica del sistema se planteó mediante un modelo unidimensional linealizado con un desarrollo en series de Fourier temporal, a los efectos de obtener un sistema estacionario independiente del tiempo.
- La formulación simplificada produce resultados precisos con un tiempo de cálculo computacional mucho menor que el necesario para resolver en forma transitoria las ecuaciones originales.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Diab, H., Younes, R. y Lafon, P. (2017). Survey of research on the optimal design of sea harbours. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering* 9, 460-472.
- Dominguez, P., Stoklas, C., Cortínez, V. (2019). Atenuación de amplitudes mareales en estuarios mediante lagunas de absorción: diseño óptimo. *Matemática Aplicada, Computacional e Industrial*, 7, 337-340.
- FlexPDE PDE. (2015). Copyright ©, Solutions Inc. www.pdesolutions.com.
- Matlab R2016a (2016). The Math Works, Inc. www.mathworks.com.
- Mohammadi, B. y Bouharguane, A. (2011). Optimal dynamics of soft shapes in shallow waters. *Computers & Fluids*. 40. 291-298. 10.1016/j.compfluid.2010.09.031.
- Neill, S., Litt, E., Couch, S., Davies, A. (2009). The impact of tidal stream turbines on large-scale sediment dynamics. *Renewable Energy*, 34 2803-2812.
- Schlegel, L. y Schultz, V. (2021). Shape optimization for the mitigation of coastal erosion via shallow water equations. arXiv:2107.09464v3 [math.OC].
- Soulsby, R. (1997). *Dynamics of marine sands. A manual for practical applications*. London. Ed. Thomas Telford.
- 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.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

**Calidad del agua y actividades contaminantes (Minería,
petróleo, complejos industriales y portuarios,
agropecuarios, etc.)**

MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES

Tomas, Germán Javier¹ y Acuña, Adrián Javier²

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional Santa Cruz
Universidad Tecnológica Nacional
Río Gallegos (C.P. 9400)
e-mail: germanjaviertomas@frsc.utn.edu.ar

2: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional Santa Cruz
Universidad Tecnológica Nacional
Río Gallegos (C.P. 9400)
e-mail: adrianjacuna@yahoo.com.ar

Resumen. *Los derrames de petróleo representan una problemática para las autoridades responsables de regular este tipo de siniestros ambientales. Esto se debe a que una vez que los hidrocarburos han impactado sobre sistemas acuáticos comienzan a actuar sobre ellos diferentes procesos de meteorización que modifican su composición. Como resultado se dificulta la asignación de responsabilidades respecto a las contaminaciones producidas con este recurso. Sin embargo, en el petróleo existen moléculas capaces de permanecer estables durante las agresivas condiciones en las que este se formó conocidas como biomarcadores. En el presente trabajo se analizó la estabilidad ambiental de estos marcadores biológicos en un crudo sometido a intemperización artificial en agua de mar, con el objetivo de probar su utilidad en problemáticas vinculadas a derrames y/o hurtos de petróleo. Para tal fin, se analizaron los perfiles de biomarcadores por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas a partir del crudo previamente tratado con sílica gel en primer lugar y de su fracción alifática obtenida mediante separación por cromatografía sólido-líquido en columna en segunda instancia. Parámetros específicos tales como $P/n-C_{17}$, $F/n-C_{18}$, G_{30}/H_{30} , M_{30}/H_{30} y M_{30}/H_{29} conocidos como relaciones de diagnóstico se modificaron en torno a valores menores del 5% respecto de su desviación estándar relativa para un período de un año. Cabe destacar que la relación P/F fue la única que sufrió variaciones por encima del límite del 5%. Estos resultados, más el análisis de los cromatogramas obtenidos, indicó que el proceso de meteorización predominante sobre la composición general del crudo fue la evaporación, sin embargo, la mayoría de los biomarcadores permanecieron inalterados a lo largo del tiempo de estudio lo que demuestra su efectividad en la resolución de los problemas antes mencionados.*

Palabras clave: Petróleo, Biomarcadores, Estabilidad Ambiental, Cromatografía.

1. INTRODUCCIÓN

Las reservas de hidrocarburos no están distribuidas homogéneamente en el planeta, pero su demanda es elevada especialmente en la mayoría de los países industrializados, esto implica que el transporte internacional a través del mundo se lleve a cabo principalmente de barcos. En consecuencia, este consumo excesivo de petróleo genera impactos negativos sobre el ser humano y el medio ambiente, ya sea de forma indirecta, por las emisiones de CO₂, o directamente por los posibles vertidos de crudo y/o sus derivados (Price, 1995). Una vez producido este tipo de siniestros, inicia un mecanismo de defensa natural en los ecosistemas afectados conocido como meteorización, el cual promueve la remediación de las zonas afectadas por los componentes del crudo (Wang *et al.*, 2007). Este es un proceso físico, geoquímico y biológico que altera la composición de este recurso no renovable. Tanto en la geoquímica del petróleo como en los estudios de impacto ambiental, el conocimiento de mecanismos, los tiempos de permanencia y los intermediarios químicos son esenciales para describir las bases científicas y técnicas de este fenómeno (Reyes *et al.*, 2014). Los estudios más recientes informan de los mecanismos implicados en la degradación de petróleo, y es bien sabido que, de acuerdo con la naturaleza de este el proceso de desgaste diferirá. Además de las características fisicoquímicas, también influyen los factores biofísico-geoquímicos alrededor de la zona afectada (Ron y Rosenberg, 2014). Todos los componentes del petróleo pueden ser alterados física y geoquímicamente por factores bióticos y abióticos aún en la roca yacimiento, durante los procesos de exploración y/o transporte y posibles vertidos (Joo *et al.*, 2013). Sin embargo, existen unas moléculas recalcitrantes conocidas como biomarcadores capaces de soportar en menor o mayor medida procesos de meteorización tales como biodegradación, dispersión, emulsión, evaporación, fotooxidación y deposición que actúan sinérgicamente, descomponiendo, deteriorando u oxidando los componentes del petróleo (Cai *et al.*, 2013). Los biomarcadores son moléculas de naturaleza compleja presentes en el petróleo que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica durante las etapas que originan el crudo (Peters *et al.*, 2005). Esa propiedad intrínseca está asociada a la estructura química de cada uno de los biomarcadores, permaneciendo sin grandes cambios moleculares, respecto de sus precursores biológicos (Killops y Killops, 2005).

La meteorización del petróleo puede evaluarse de tres maneras diferentes: 1) por la presencia o ausencia de sus componentes (Wang y Stout, 2007); 2) por la abundancia molecular relativa del petróleo (Reyes *et al.*, 2014) y 3) de forma paramétrica, utilizando relaciones entre alturas, áreas o concentraciones de biomarcadores y/o compuestos de interés geoquímico (Stout *et al.*, 2005). Esto constituye la base de los análisis ambientales relacionados al derrame de petróleo, ya que los biomarcadores tienen la capacidad de permanecer casi inalterados bajo la intemperie y vincular potenciales fuentes de contaminación o diferenciar entre distintos tipos de crudos involucrados en el suceso. En la mayoría de los casos, la coincidencia o no en la distribución de biomarcadores, es una fuerte evidencia para la correlación positiva o negativa del crudo derramado y las fuentes potenciales. Sin embargo, lo expuesto anteriormente no es concluyente, debido a que, en las zonas de meteorización, los patrones de distribución se modifican perdiendo su información original, haciendo más difícil la correlación y generando la necesidad del uso de otras herramientas (Wang *et al.*, 2006). La meteorización afecta el estado de diferentes biomarcadores y compuestos del crudo (Wang y Stout, 2007) y su abundancia molecular indica el nivel de meteorización y el tiempo de permanencia de

determinados petróleos. En general, los biomarcadores retienen gran cantidad de información del crudo original, y esta similitud estructural revela información bien específica sobre la fuente del crudo derramado. Por lo tanto, las características químicas de la fuente y de los biomarcadores persistentes a la meteorización, proporcionan información de gran importancia para las investigaciones forenses ambientales al momento de determinar la fuente, diferenciar y correlacionar crudos (Wang *et al.*, 2007). El objetivo del presente trabajo fue demostrar la estabilidad de los biomarcadores de una muestra de crudo frente a los procesos de meteorización que se producen en agua de mar en un período de tiempo de un año para utilizarlos como herramientas de validez en litigios por hurtos o derrames de crudo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestra

La muestra de crudo fue recolectada en el Yacimiento Del Mosquito (51°51'51"S, 68°57'7"W) perteneciente a la Cuenca Austral (Formación Springhill). Se transportó al laboratorio en una botella limpia de vidrio (un litro de capacidad color ámbar) para evitar la fotooxidación. En el llenado de la botella, se evitó la presencia de cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de la muestra y prevenir su biodegradación, luego fue almacenada en un lugar oscuro y seco a temperatura ambiente hasta la realización de la experiencia dentro de las siguientes 72 h.

2.2. Acondicionamiento de muestras de crudo

En primer lugar, se añadieron 100 ml de agua de mar en 18 frascos de vidrio transparentes de 300 ml de capacidad. Posteriormente se agregó 1 ml de crudo con pipeta Pasteur en cada uno de ellos y se agitaron los sistemas formados con varilla de vidrio. Los frascos se dejaron durante un período de tiempo previamente establecido a la intemperie (Tabla 1) para que fenómenos de meteorización tales como fotooxidación, evaporación y biodegradación modificaran la composición química del crudo.

Tabla 1. Tiempos de permanencia de los crudos

TIEMPO	DENOMINACIÓN	FRASCOS
0 DÍAS	T0	3
2 MESES	T1	3
4 MESES	T2	3
6 MESES	T3	3
9 MESES	T4	3
1 AÑO	T5	3

Cumplido el tiempo de permanencia de las muestras de crudo en tales condiciones se procedió a extraerlas del sistema acuoso. Se adicionó mediante pipeta aforada 10 ml de n-pentano. Posteriormente se trasvasó con el apoyo de un embudo de vidrio la mezcla (agua de mar – n-pentano – crudo) a una ampolla de decantación de 200 ml. Una vez estabilizado el sistema, se recogió primero el agua (más densa) en el frasco de vidrio y luego la fase oleosa (crudo + n-pentano) en un vial. Teniendo en consideración trabajos tales como Stashenko *et al.* (2014) y Tomas *et al.* (2020), se llevó a cabo la obtención de la fracción alifática a partir de las muestras de crudo mediante el empleo de cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna. Las muestras contenidas en los viales se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1.2 cm) empacada con 3 g de gel de sílice (activado a 150°C durante un período de 24 horas en la estufa), al

que se le adicionó 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior. Se sembraron aproximadamente 100 μl de crudo en la columna y luego se eluyeron con 10 ml de n-pentano, para obtener el extracto de hidrocarburos saturados. La fracción se concentró hasta 0,5 ml bajo corriente de nitrógeno, se transfirió a un vial, y se almacenó a -15°C hasta su análisis.

2.3. Análisis por GC/MS

El análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) se llevó a cabo teniendo en cuenta las publicaciones de Stashenko *et al.* (2014) y Tomas *et al.* (2020). Se inyectó en un cromatógrafo de gases un μl de los extractos alifáticos en modo Splitless. La separación se realizó en un equipo Agilent modelo 7890A, con un detector de espectrometría de masas de la misma marca (modelo 5975C). Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25 μm . La temperatura del inyector se ajustó a 290°C y se utilizó helio como gas acarreador con una velocidad de flujo de $1,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55°C durante 2 min, seguido de una rampa de $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los 270°C , pasando directamente a otra rampa de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar 300°C , temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 230°C y 180°C respectivamente y una energía de impacto de 70 eV. El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar la distribución de n-parafinas y los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. Por su parte, el monitoreo de iones seleccionados (modo SIM Scan) se usó para analizar los iones $m/z = 191$ (terpanos) y 217 (esteranos). De esta manera se obtuvieron los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, haciendo uso del software “MSD ChemStation Data Analysis Application”. A partir de los tiempos de retención, bibliografía de referencia e integración manual de los picos se identificaron semicuantitativamente los n-alcenos y los biomarcadores.

2.4. Reproducibilidad del análisis

Para la identificación de las señales y la selección de las relaciones de diagnóstico (RD) a evaluar se siguió lo planteado en la norma europea CEN/TR 15522-2. En general en la Norma, los compuestos que se incluyen para poder identificar la fuente de un derrame o comparar si dos muestras pertenecen a una misma fuente original contemplan compuestos específicos y diversos que se mantienen estables durante los procesos de envejecimiento y biodegradación del crudo, por tal motivo se utilizaron biomarcadores (terpanos y esteranos; Comité Europeo de Normalización, 2009). Todos los crudos se analizaron por triplicado en cada uno de los 6 períodos de tiempo definidos para la experiencia, eliminando así el efecto de la variabilidad analítica y la heterogeneidad de las muestras. La desviación estándar relativa (RSD) se empleó como indicador para evaluar la estabilidad de las relaciones de diagnóstico (Zhang *et al.*, 2015).

2.5. Análisis de los datos

Las relaciones de diagnóstico derivadas de los n-alcenos y de los biomarcadores han sido utilizadas desde 1990 para identificar fuentes de petróleo, vigilar procesos de degradación biológica e interpretar datos químicos asociados a vertidos de petróleo. La metodología implicada fue de tipo semicuantitativa, lo que permitió inducir un efecto de auto normalización sobre los datos y evitar así una laboriosa cuantificación de un número impráctico de sustancias (Wang *et al.*, 2006). De acuerdo con la literatura publicada por Fernández-Varela *et al.* (2010), se calcularon 12 relaciones de diagnóstico (Tabla 2) derivadas de hopanos y esteranos comúnmente utilizados para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos, con el fin de evaluar su recalcitrancia frente a los procesos de meteorización. Además, en base a trabajos de Wang *et al.* (2000) y Lemkau *et al.* (2010) se consideraron índices de diagnóstico generados a partir de alcanos e isoprenoides (Tabla 2). Para demostrar la estabilidad ambiental de los biomarcadores frente a las condiciones de meteorización se analizaron las relaciones de diagnóstico en función del tiempo a través de la desviación estándar relativa (DSR). Para que una relación de diagnóstico se considere estable a lo largo del tiempo definido debe ser menor al 5 % (Zhang *et al.*, 2015).

Tabla 2. Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo en agua

RD	T0	T1	T2	T3	T4	T5	DSR
P / F	1,85 ± 0,19	1,90 ± 0,04	1,85 ± 0,19	1,84 ± 0,09	1,93 ± 0,08	1,06 ± 0,01	33,3 %
P / N-C ₁₇	0,42 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,02	2,94 %
F / N-C ₁₈	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,00	0,18 ± 0,02	0,25 ± 0,01	2,85 %
TS / H ₃₀	0,10 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,95 %
G ₃₀ / H ₃₀	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,56 %
M ₃₀ / H ₃₀	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,69 %
TS / TM	0,49 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,50 ± 0,00	0,50 ± 0,01	0,52 ± 0,02	1,20 %
M ₃₀ / H ₂₉	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,13 ± 0,00	3,12 %
H ₃₁ (R) / H ₃₁ (S)	0,57 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,54 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,57 ± 0,01	1,38 %
D ₂₇ BA(R) / H ₃₀	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,57 %
D ₂₇ BA (S) / D ₂₇ BA (R)	2,34 ± 0,03	2,32 ± 0,14	2,33 ± 0,04	2,30 ± 0,04	2,35 ± 0,08	2,32 ± 0,05	1,63 %
S ₂₈ ABB (R + S) / H ₃₀	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	1,17 %
D ₂₇ BA (R) / S ₂₉ AAA (S)	0,20 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,26 ± 0,01	3,33 %
S ₂₉ AAA (S) / H ₃₀	0,14 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,18 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,16 ± 0,00	2,68 %
S ₂₉ AAA(S)/S ₂₉ ABB(R+S)	2,30 ± 0,10	2,24 ± 0,13	2,26 ± 0,19	2,24 ± 0,10	2,23 ± 0,07	2,20 ± 0,10	3,20 %

P/F = pristano/fitano; P/n-C₁₇ = pristano/heptadecano; F/n-C₁₈ = fitano/octadecano; Ts/H₃₀ = trisnorhopano/hopano C₃₀; G₃₀/H₃₀ = gammacerano/hopano C₃₀; M₃₀/H₃₀ = moretano/hopano C₃₀; Ts/Tm = trisnorhopano/ trisnorheohopano; M₃₀/H₂₉ = moretano/hopano C₂₉; H₃₁ (R)/H₃₁ (S) = homohopano (R)/homohopano (S); D₂₇ ba (R)/H₃₀ = diasterano C₂₇/ hopano C₃₀; D₂₇ ba (S)/D₂₇ ba (R) = diasterano C₂₇ (S)/diasterano C₂₇ (R); S₂₈ abb (R + S)/ H₃₀ = ergostano C₂₈/ hopano C₃₀; D₂₇ ba (R)/S₂₉ aaa (S) = diasterano C₂₇/estigmastano C₂₉; S₂₉ aaa (S) / H₃₀ = estigmastano C₂₉/hopano C₃₀; S₂₉ aaa (S)/S₂₉ abb (R + S) = estigmastano C₂₉/ estigmastano C₂₉ (R + S)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una manera de corroborar si existieron modificaciones en la composición del crudo en primera instancia es mediante la visualización del TIC y de los fragmentogramas correspondientes a lo largo del tiempo de estudio. Para las muestras de crudo extraídas del sistema acuoso en el tiempo cero (T0) se observó una distribución bimodal de los n-alcenos, la cual empezó con el nonano (n-C₉) y terminó con el triacontano (n-C₃₀; Figura 1A).

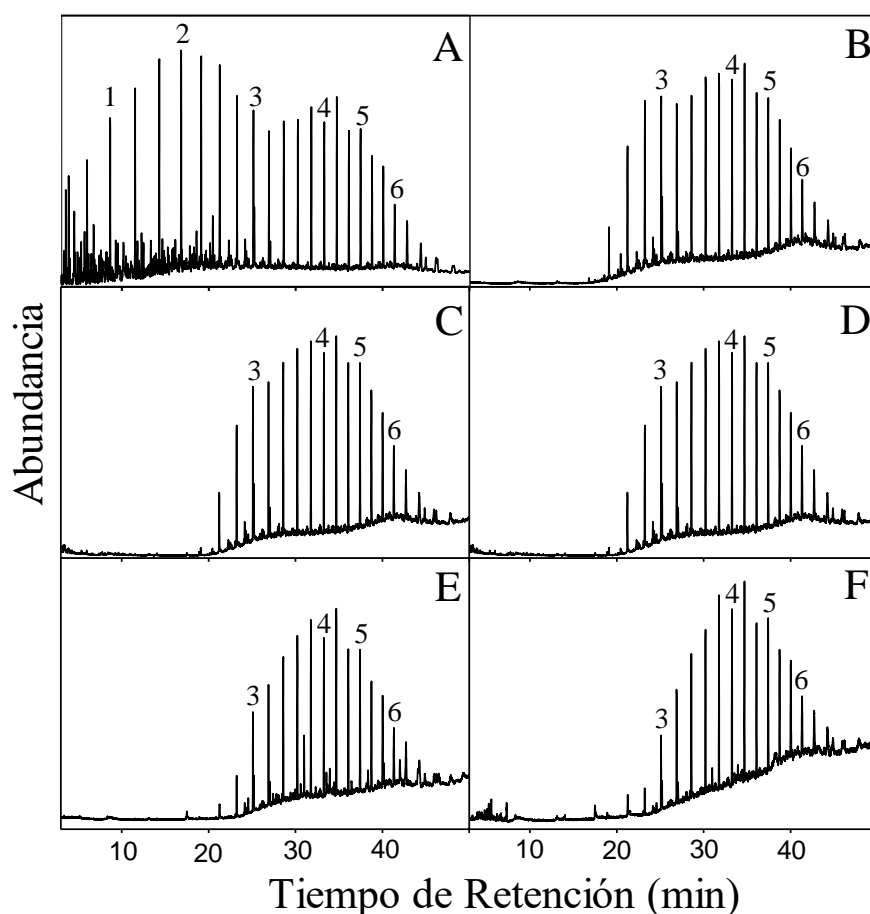


Figura 1. TIC para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: decano (n-C₁₀), 2: tridecano (n-C₁₃), 3: heptadecano (n-C₁₇), 4: docosano (n-C₂₂), 5: pentacosano (n-C₂₅), 6: octacosano (n-C₂₈).

A los dos meses (T1, meteorización inicial) el proceso dominante ha sido la evaporación evidenciada por un levantamiento de la línea de base en el TIC y una pérdida de alcanos hasta el dodecano (n-C₁₂) (Figura 1B). La mayoría de las muestras vinculadas a un vertido de crudo en China recogidas luego de tres meses estaban ligeramente erosionadas, y sólo faltaba la fracción de alcanos normales que van de n-C₈ a n-C₁₃ (Yim *et al.*, 2011). Durante T2, T3 y T4 (cuatros, seis y nueve meses, respectivamente) los cambios se agudizaron ligeramente en esa tendencia sin el significativo aporte de otro fenómeno de meteorización (Figura 1C-E). En este intervalo de tiempo el crudo perdió los alcanos n-C₁₃ a n-C₁₅ (meteorización moderada), lo cual es característico de derrames en agua donde las moléculas más livianas de este tipo se pierden por evaporación, debido a sus bajos pesos moleculares, durante los primeros meses de producido el derrame (Peters y Moldowan, 1993). Cumplido el año de experiencia se observó una sostenida pérdida de n-alcanos hasta n-C₁₇ que afectó al biomarcador pristano (Figura 1F). Respecto a los fragmentogramas, para el ion $m/z = 191$ se observó un levantamiento de la línea de base sin modificaciones en la composición de los terpanos (Figura 2A-F) y para el ion $m/z = 217$ correspondiente a los esteranos no se visualizaron cambios apreciables (Figura 3A-F).

Es importante destacar que la elevación de la línea de base constituye la etapa previa a la formación de una mezcla compleja no resuelta (UCM) característica de un cromatograma que marca el inicio de procesos biodegradativos (Farrington *et al.*, 2015).

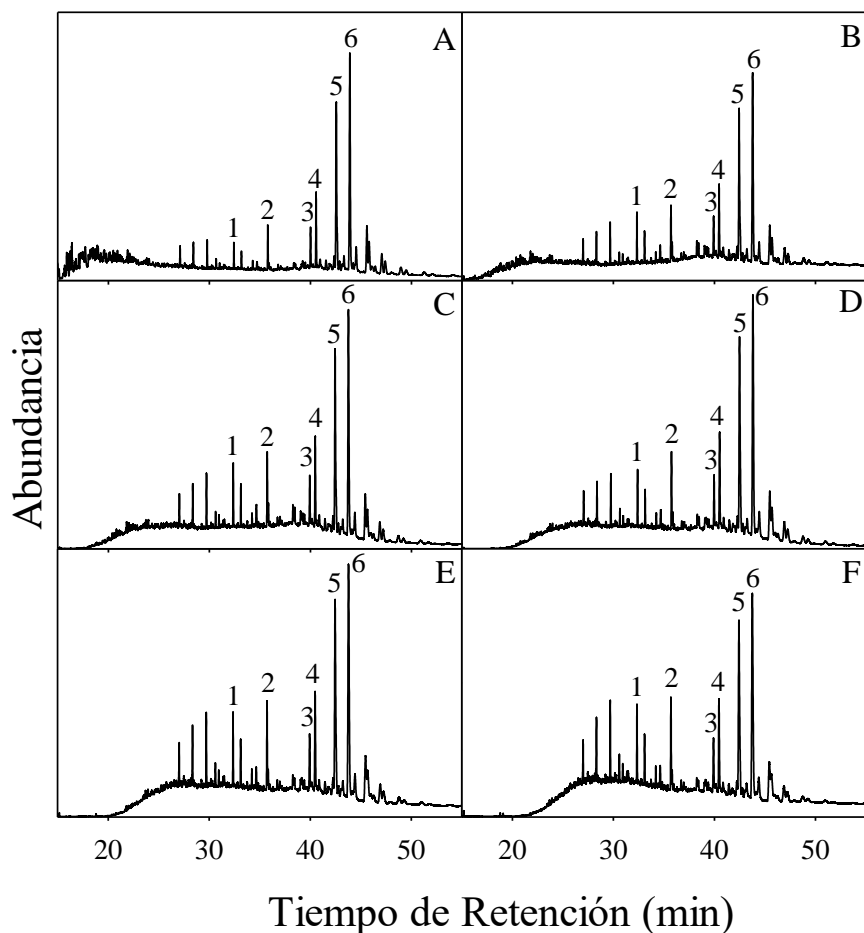


Figura 2. Fragmentogramas para el ion $m/z = 191$ para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: terpano tricíclico C_{23} (T_{23}), 2: terpano tricíclico C_{26} (T_{26}), 3: trisnorneohopano (Ts), 4: trisnorhopano (Tm), 5: norhopano C_{29} (H_{29}), 6: hopano C_{30} (H_{30}).

Estudios de laboratorio asociados al hopano H_{30} expusieron una elevada recalcitrancia de este frente a fenómenos de biodegradación o de fotooxidación (Aeppli *et al.*, 2014). Su degradación biológica y la de otros biomarcadores se ha logrado en condiciones agresivas de laboratorio utilizando cultivos de enriquecimiento aeróbico (Douglas *et al.*, 2012). Por lo cual cabría esperar que los biomarcadores permanecieran invariables en el tiempo, ya que la evaporación ha sido el factor de desgaste predominante y estos no se ven afectados por la misma debido a sus elevados pesos moleculares (Peters *et al.*, 2005). Finalmente, los resultados cuantitativos durante las simulaciones controladas en el laboratorio de un crudo expuesto a agua de mar, produjo disminuciones relativas de las cadenas alifáticas de menor peso molecular en el rango de n-alcenos ($n-C_{11}$ a $n-C_{15}$). Por otro lado, en los n-alcenos $> n-C_{15}$ y en los biomarcadores no se observaron disminuciones significativas después de 15 semanas (Agüero, 2019).

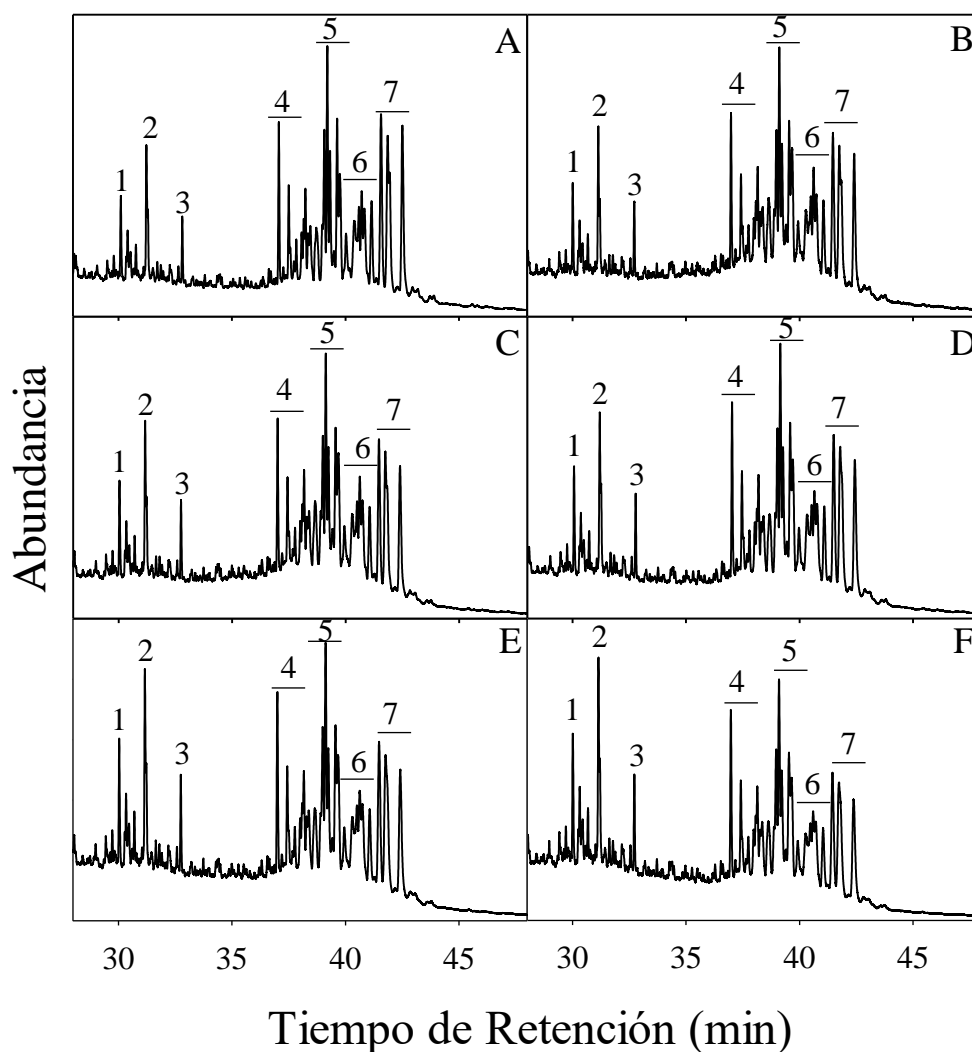


Figura 3. Fragmentogramas para el ion $m/z = 217$ para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: esterano C_{20} (S_{20}), 2: esterano C_{21} (S_{21}), 3: esterano C_{22} (S_{22}), 4: diasteranos C_{27} (D_{27}). 5: colestanos (S_{27}), 6: ergostanos (S_{28}), 7: estigmastanos (S_{29}).

Las relaciones de diagnóstico determinadas para las muestras de agua (Tabla 2) se situaron por debajo del 5% de la desviación estándar relativa, excepto para la relación entre el pristano y el fitano (P/F) que tuvo un valor superior al 30%. Si los índices son inferiores al 5%, significa que los mismos no han sido afectados por la intemperie, mientras que más del 5% sugiere que la meteorización tuvo efecto (Zhang, *et al.*, 2015). En general, estos resultados se vinculan a cambios poco significativos a lo largo del tiempo en el cual se llevó a cabo el estudio. Cuando la evaporación es el fenómeno predominante en un proceso de desgaste, moléculas semejantes pasan al estado gaseoso con la misma tendencia conservando la relación de diagnóstico. Por lo tanto, los valores de %DSR no deberían haberse modificado sustancialmente tal cual lo muestran los resultados obtenidos. Sin embargo, el menor peso molecular del fitano y por ende su mayor tasa de evaporación respecto al pristano generó una disminución en la relación de diagnóstico de estos dos compuestos (Peters *et al.*, 2005).

4. CONCLUSIONES

- Este estudio demuestra la estabilidad de la mayoría de los biomarcadores en el período de tiempo investigado y bajo las condiciones a las que fueron sometidas las muestras.
- El uso de biomarcadores tales como terpanos y esteranos constituye un patrón o firma química fiable y única para cada crudo que puede ser empleado en la identificación de petróleos robados o derramados accidental y/o intencionalmente.

5. BIBLIOGRAFÍA

Aeppli, C., Nelson, R., Radovic, J., Carmichael, C., Valentine, D., Reddy, C. (2014). Recalcitrance and Degradation of Petroleum Biomarkers Upon Abiotic and Biotic Natural Weathering of Deepwater Horizon Oil. *Environmental Science and Technology*, 48, 6726-6734.

Agüero Manzano, Y. (2019). Las Relaciones Isotópicas de Compuestos Específicos de Hidrocarburos (CSIA) Aplicada en las Ciencias Forenses Ambientales Asociadas a los Derrames Petroleros Marinos. Tesis de Maestría, Área de Ingeniería, Universidad Católica Andrés Bello, Caracas.

Cai, M., Yao, J., Yang, H., Wang, R., Masakorala, K. (2013). Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field. *Bioresource Technology*, 144, 100-106.

Comité Europeo de Normalización (2009). Oil Spill Identification - Waterborne Petroleum and Petroleum Products - Part 2: Analytical Methodology and Interpretation of Results Based on GC-FID and GC-MS Low Resolution Analyses (136). Comité Europeo de Normalización.

Douglas, G., Hardenstine, J., Liu, Bo., Uhler, A. (2012). Laboratory and Field Verification of a Method to Estimate the Extent of Petroleum Biodegradation in Soil. *Environmental Science Technology*, 46, 8279-8287.

Farrington, J., Quinn, J., Edu, J. (2015). Unresolved complex mixture (UCM): A Brief History of the Term and Moving Beyond It. *Marine Pollution Bulletin*, 96, 29-31.

Fernández-Varela, R., Andrade, J., Muniategui, S., Prada, D. (2010). Selecting a Reduced Suite of Diagnostic Ratios Calculated Between Petroleum Biomarkers and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Characterize a Set of Crude Oils. *Journal of Chromatography A*, 1217, 8279-8289.

Joo, C., Shim, W., Kim, G., Ha, S., Kim, M., An, J., Kim, E., Kim, B., Jung, S., Kim, Y., Yim, U. (2013). Mesocosm Study on Weathering Characteristics of Iranian Heavy Crude Oil with and without Dispersants. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 37-46.

Killops, S., Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Nueva Jersey: Blackwell Publishing.

Lemkau, K., Peacock, E., Nelson, R., Ventura, G., Kovacs, J., Reddy, C. (2010). The M/V Cosco

- Busan Spill: Source Identification and Short-Term Fate. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 2123-2129.
- Peters, K., Moldowan, J. (1993). *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice Hall.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Price, D. (1995). Weathering and Weathering Processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 28, 243-252.
- Reyes, C., Moreira, I., Oliveira, D., Medeiros, N., Almeida, M., Wandega, F., Soares, S., Oliveira, O. (2014). Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. *Open Access Library Journal*, 1, 1-2.
- Ron, E., Rosenberg, E. (2014). Enhanced Bioremediation of Oil Spills in the Sea. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 191-194.
- Stashenko, E., Martínez, J., Robles, M. (2014). Extracción Selectiva y Detección Específica de Biomarcadores Saturados del Petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6, 251-268.
- Stout, S., Douglas, G., Uhler, A., McCarthy, K., Emsbo-Mattingly, S. (2005). Identifying the Source of Mystery Waterborne Oil Spills - A Case for Quantitative Chemical Fingerprinting. *Environmental Claims Journal*, 17, 71-88.
- Tomas, G., Vargas, W., Acuña, A. (2020). Evaluación Geoquímica por Biomarcadores del Yacimiento Del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33, 31-40.
- Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L. (2000). Characterization and Source Identification of an Unknown Spilled Oil Using Fingerprinting Techniques by GC-MS and GC-FID. *Lc-Gc North America*, 10, 1058-1067.
- Wang, Z., Stout, S., Fingas, M. (2006). Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, 7, 105-146.
- Wang, Z., Stout, S. (2007). *Oil Spill Environmental Forensics*. En: *Fingerprint and Source Identification*. Waltham: Academic Press.
- Wang, Z., Yang, C., Yang, Z., Brown, C. (2007). Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Oil Spill Environmental Forensics*, 3, 73-146.
- Yim, U., Ha, S., An, J., Won, J., Han, G., Hong, S., Kim, M., Jung, J., Shim, W. (2011). Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 60-69.
- Zhang, H., Yin, X., Zhou, H., Wang, J., Han, L. (2015). Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China. *Aquatic Procedia*, 3, 238-244.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LIXIVIADOS DE DIFERENTES EDADES DEL RELLENO SANITARIO DE LA CIUDAD DE RAFAELA (SANTA FE)

Gutiérrez, Gonzalo^{1,2}; Panigatti, M. Cecilia¹; Schierano, M. Celeste^{1,2}; Griffa, Carina¹; Monay, Sabrina¹

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)

Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) - Santa Fe.
E-mail: labquimicautn@gmail.com

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Godoy Cruz 2290, CABA (C1425FQB)

Resumen. *En la ciudad de Rafaela, Santa Fe, desde 2003 se cuenta con un Relleno Sanitario (RS) para la disposición final de residuos como respuesta a la problemática de gestión de los mismos. El proceso que ocurre en un RS consiste en una descomposición anaeróbica de la materia orgánica, generando biogás y lixiviado, el cual a su vez puede incrementarse cuando se mezcla con el agua de lluvia. El lixiviado de un RS es un agua residual compleja, con considerables variaciones en la composición y el flujo volumétrico. Actualmente en la planta del RS de la ciudad, no se realiza un tratamiento al lixiviado generado, por lo que los mismos se recirculan dentro de la celda. La concentración y composición de contaminantes en el lixiviado pueden ser muy diferentes según el grado de compactación de los desechos, grado de humedad inicial de la basura, precipitaciones, temperatura, evapotranspiración, entre otros, pero además pueden variar de acuerdo con la edad del relleno. Los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo con el tiempo de operación del RS, se consideran jóvenes con menos de 5 años; intermedios de 5 a 10 años y maduros con más de 10 años de operación. El objetivo del trabajo es evaluar las características fisicoquímicas de los lixiviados producidos en el RS de Rafaela a diferentes edades. Para ello, se analizaron desde el año 2005, parámetros fisicoquímicos en sitios de monitoreo ubicados en las celdas. Los valores de DQO, DBO, SSEE, SST, fósforo total y ciertos metales pesados encontrados son superiores a los establecidos por la legislación provincial para el vuelco de efluentes. Estas características variaron a través del tiempo, y esto se relaciona con las diluciones con el agua de lluvia y los procesos de degradación de la materia orgánica.*

Palabras clave: Lixiviado, Relleno Sanitario, Contaminantes

1. INTRODUCCIÓN.

En nuestro país y específicamente en la Provincia de Santa Fe, se han promovido y puesto en práctica políticas ambientales que tienen como objetivo la gestión integral de los residuos sólidos urbanos (GIRSU). Basada en el concepto de Desarrollo Sostenible, la GIRSU tiene como objetivo primordial el mejoramiento de la salud de la población y la preservación ambiental. Uno de los principios fundamentales es la disposición final de los residuos sólidos urbanos (RSU) en forma adecuada y erradicación y posterior clausura de los basurales a cielo abierto (). La ciudad de Rafaela, con una población mayor a los cien mil habitantes, es reconocida por ser un polo industrial y comercial. Se considera como técnica de disposición final adecuada para los RSU a los RS.

En las afueras de la ciudad y dentro del predio actualmente denominado “Planta de tratamiento y disposición final de RSU y Residuos Sólidos Especiales (RSE)”, en 2003 se inaugura un Relleno Sanitario (RS) y, posteriormente, en 2005, se inaugura una Planta de Recupero.

Un RS está compuesto por diferentes partes (Figura 1): un manto de tierra que soportará la estructura, una membrana impermeabilizante, el relleno o celda de residuos, el manto vegetal que cubre la celda una vez finalizado y los conductos de control de lixiviado y agua subterránea. También es posible la utilización de conductos de escape de gases.

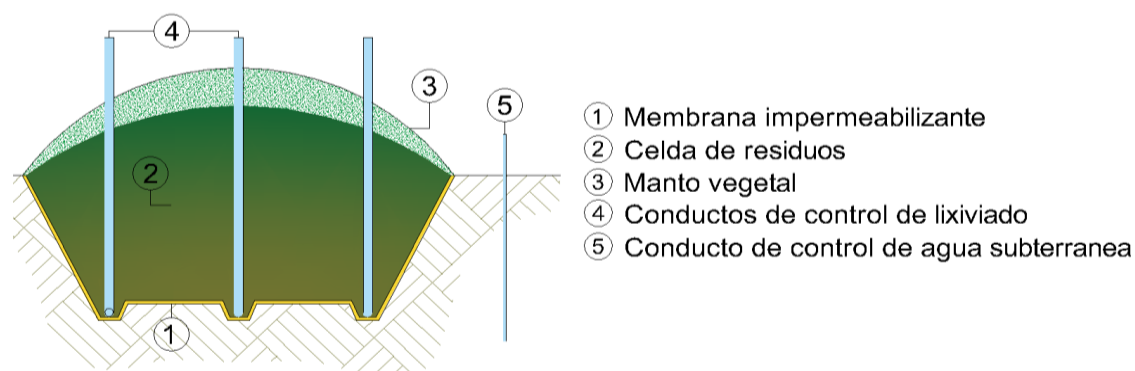


Figura 1. Esquema de un Relleno Sanitario

El proceso que ocurre en una celda consiste en una descomposición anaeróbica de la materia orgánica, generando biogás y lixiviado, el cual a su vez puede incrementarse cuando se mezcla con el agua de lluvia. Ésta se filtra a través de los residuos sólidos en descomposición, dando origen a corrientes líquidas caracterizadas por un gran número de sustancias (Wiszniewski et al., 2006), consideradas el principal contaminante del RS. Debido a esto, el tratamiento y disposición final de lixiviados es uno de los problemas más preocupantes en este método de disposición de residuos.

La generación de estos depende de factores tales como: grado de compactación de los desechos, grado de humedad inicial de la basura, material de cubierta de las celdas, precipitaciones, humedad atmosférica, temperatura, evaporación, evapotranspiración, escurrimiento, infiltración, entre otros. Además, la concentración y composición de contaminantes pueden variar de acuerdo con la edad del relleno (Ngo et al., 2010).

Según la bibliografía, los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo con el tiempo de operación del RS, se consideran jóvenes con menos de 5 años; intermedios de 5 a 10 años y maduros con más de 10 años de operación (Kang et al., 2002; Kulikowska y Klimiuk,

2008; Renou et al., 2008; Shouliang et al., 2008).

Debido a que los lixiviados suelen depositarse en el fondo de los RS se colocan membranas impermeabilizantes para evitar la infiltración de los mismos a las napas por escurrimientos pluviales y proteger los mantos acuíferos. También se instalan conductos para facilitar la extracción del lixiviado fuera de la celda de residuos, para su posterior tratamiento.

El lixiviado de un RS es un efluente complejo, con considerables variaciones en la composición y el flujo volumétrico (Trebouet et al., 2001). Actualmente, el RS de la ciudad, no cuenta con planta de tratamiento para el lixiviado generado, por lo que se recirculan dentro de la celda.

El objetivo de la presente investigación es estudiar la evolución de los parámetros fisicoquímicos del lixiviado del Relleno Sanitario de la ciudad de Rafaela a diferentes edades.

MATERIALES Y MÉTODOS

El RS (Figura 2) cuenta actualmente con 2 celdas: la primera operó desde 2003 y llegó a su clausura en 2013, por lo que se incorporó una segunda celda a partir del año 2013, la cual se encuentra operativa en la actualidad.



Figura 2. RS de la ciudad de Rafaela y sus dos celdas

Desde el año 2005 se comenzaron a extraer y analizar semestralmente muestras de lixiviados. En la actualidad existen 31 puntos de muestreo ubicados en ambas celdas. Se han recolectado datos de parámetros fisicoquímicos de un total de 76 muestras de los diferentes puntos antes mencionados.

En cada caso, se determinaron los siguientes parámetros: pH (Mét. Electrométrico), Conductividad (Mét. Conductimétrico), Demanda Química de Oxígeno (DQO), (Mét. de reflujos con dicromato de potasio), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅), (Mét. dilución. Incubación 20°C, 5 días), Alcalinidad (CaCO₃), (Titulación ácido-base), Sólidos suspendidos totales (SST), (Filtración 0,45 mm y secado en estufa 105°C), Sustancias solubles en éter etílico (SSEE), (Extracción con éter etílico y evaporación), Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK), (Determinación de Kjeldahl), Fósforo Total (PT), (Ataque ácido y colorimetría de ácido ascórbico). Además, se analizaron los siguientes metales por Espectrometría de Absorción

Atómica: Calcio, Magnesio, Cromo Total, Manganeso, Mercurio, Níquel, Plomo, Arsénico, Cadmio, Zinc y Cobre. Todos los análisis de metales fueron derivados y analizados por un laboratorio de servicios mediante ICP-Mass Espectrometry. Todas las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo con la metodología propuesta por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se comenzó con un análisis de los datos y una discretización por pozo y edad de operación de cada uno. Para ello se agruparon los muestreos según la fecha de muestreo, correlacionado con la edad de operación de cada uno y así, clasificarlos y reagrupar los datos para la clasificación deseada.

Se analizaron las características de los lixiviados generados y su variación en el tiempo. En la Tabla 1, se presentan los valores promedio, desviación estándar, máximo y mínimo de los parámetros analizados clasificados en: lixiviados jóvenes (hasta 5 años), lixiviados de edad intermedia (entre 5 – 10 años) y lixiviados maduros (mayores a 10 años); como así también los límites de volcamiento establecidos por la legislación provincial (Resolución 1089/82). Se referenciaron en color verde los valores por debajo de los límites de vuelco, en rojo aquellos que no cumplen con la normativa y en negro, los que no hay límite de vuelco para la reglamentación que se toma como referencia.

Considerando la Ley de la Provincia de Santa Fe para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales - Resolución 1089/82 (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento) los valores promedios de PT, Pb, Cd, SSEE, SST, DBO y DQO son superiores a los límites señalados por la legislación.

Como se puede observar en la Tabla 1 y la Figura 3, los valores de pH se encuentran cercanos a la neutralidad, oscilando entre 6,97 y 8,80 para todos los muestreos, lo cual puede deberse a la capacidad de amortiguamiento del material contenido y no observándose evidencia de predominancia de la fase acidogénica en la descomposición anaeróbica (Arias y Agudelo, 2005). Estos resultados se pueden relacionar además con los elevados valores de alcalinidad.

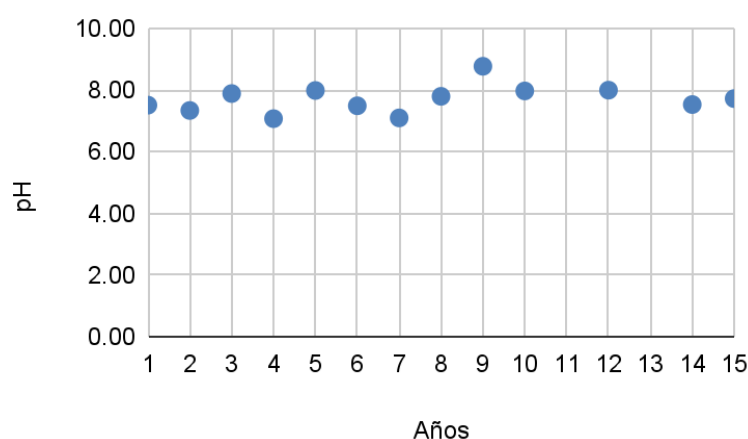


Figura 3. Valor de pH en los grupos de muestras por año de operación

Tabla 1. Valores de análisis fisicoquímicos de lixiviados de RS de Rafaela, Santa Fe

PARÁMETROS	LIX. JOVENES (n=53)			LIX. INTERMEDIOS (n=13)			LIX. MADUROS (n=10)			LÍM (*)			
	PROM	DES. EST	MIN	MAX	PROM	DES. EST	MIN	MAX	PROM		DES. EST	MIN	MAX
pH	7.56	0.44	6.97	8.77	7.79	0.62	6.68	8.80	7.81	0.33	7.50	8.32	5.5 - 10
Conductividad (mS/cm) (a 20 °C)	15.69	6.18	5.75	32.40	10.01	3.96	5.80	19.70	8.19	3.88	2.38	14.58	-
DQO (mg/l O ₂)	3454.4	2509.5	444	12134	2085.5	1512.1	748.8	6071	1241.5	878.4	82.6	2609.	75
DBO ₅ (mg/l O ₂)	1095.7	972	102.6	4060	872.5	588.7	183.3	1874.	297.3	244.5	53.0	887.8	50
Alcalinidad (mg/l CaCO ₃)	5060.2	2676.7	1728	11931	2590.3	2034.3	0.2	6536	2605.3	1979.1	415.8	6414.	-
Cr Tot (mg/l Cr)	0.73	0.83	0.05	3.86	0.40	0.42	0.10	1.52	0.22	0.15	0.10	0.53	1
P (mg/l P)	6.25	5.48	0.49	20.10	4.91	3.93	0.83	13.70	3.52	2.63	0.24	8.10	0.50
Mn (mg/l Mn)	1.80	1.06	0.40	5.60	1.57	0.66	0.61	2.85	2.01	1.19	0.56	4.40	NDC
Hg (mg/l Hg)	0.03	0.03	0.01	0.10	0.05	0.05	0.01	0.16	0.01	0.00	0.01	0.02	NDC
Ní (mg/l Ni)	0.42	0.15	0.10	0.96	0.25	0.12	0.10	0.50	0.22	0.10	0.10	0.36	NDC
NTK (mg/l N)	1030.9	765.8	190.4	3430	562	365.9	72.8	1380.2	432.6	337.9	21	995	-
Plomo (mg/l Pb)	0.24	0.12	0.10	0.50	0.15	0.05	0.10	0.20	0.15	0.07	0.10	0.30	0.1
Calcio (mg/l Ca)	188.98	115.74	81.00	667.00	118.00	67.41	33.00	275.00	182.29	107.06	53.00	407.00	-
Mg (mg/l Mg)	126.19	54.26	33.00	273.00	190.88	93.63	81.00	433.00	90.49	39.84	21.80	144.00	-
SST (mg/l)	686.54	568.31	56.00	2440.00	586.20	419.09	180.00	1388.00	488.75	371.09	42.00	1306.00	30
SSEE (mg/l)	297.1	181.5	53.20	898	139.6	70.2	66.0	304	62.4	55.2	8.8	158.8	100 (1) 10 (2)
As (mg/l As)	0.16	0.23	0.02	1.00	0.09	0.26	0.02	1.00	0.09	0.07	0.02	0.20	0.2
Cd (mg/l Cd)	0.06	0.04	0.01	0.30	0.04	0.02	0.01	0.05	0.05	0.00	0.05	0.05	0.02
Zn (mg/l Zn)	0.51	0.52	0.03	2.00	0.36	0.47	0.04	1.60	0.22	0.17	0.08	0.65	5
Cu (mg/l Cu)	0.19	0.19	0.08	1.00	0.13	0.15	0.05	0.50	0.16	0.14	0.05	0.50	0.4

(*) Límites Ley de la Provincia de Santa Fe (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales, Resolución 1089/82 (Dilución menor 360))

(1) Límite sustancias grasas polares

(2) Límite aceites minerales

NDC: No Debe Contener

Los elevados valores de conductividad hallados en las muestras demuestran la presencia de iones en los lixiviados, como consecuencia de las características de los desechos.

Las muestras poseen alto contenido de NTK (Figura 4) y Fósforo Total (Figura 5), esto se debería a que las celdas en el RS de Rafaela están compuestas principalmente por la fracción orgánica de los residuos, la cual está formada principalmente por restos de alimentos, en cuya composición indefectiblemente habrá presencia de estas especies, las cuales son nutrientes esenciales en la dieta. Puede observarse que, en ambos casos, los valores de las muestras de lixiviados jóvenes contienen estos contaminantes en mayor proporción que los lixiviados intermedios y maduros, siendo este comportamiento más acentuado para el caso de NTK. En la degradación anaeróbica, en una primera etapa se produce la hidrólisis de las macromoléculas (por ejemplo, proteínas) convirtiendo el nitrógeno orgánico en amonio. Este amonio, más el amonio que tiene el lixiviado, a pH alcalinos podría pasar a amoniaco. Esto hace que el NTK disminuya con el tiempo. El amonio se podría convertir en nitrógeno gaseoso en un proceso denominado Anammox donde el amonio no se oxida a nitrito y nitrato ya que no hay condiciones aeróbicas (Sanabria et al., 2009).

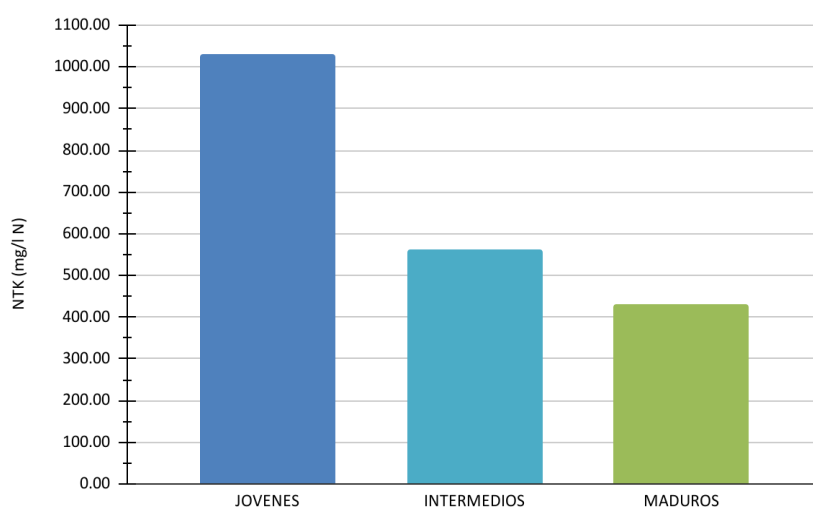


Figura 4. Concentraciones promedio Valor de NTK para la clasificación de lixiviados por edades

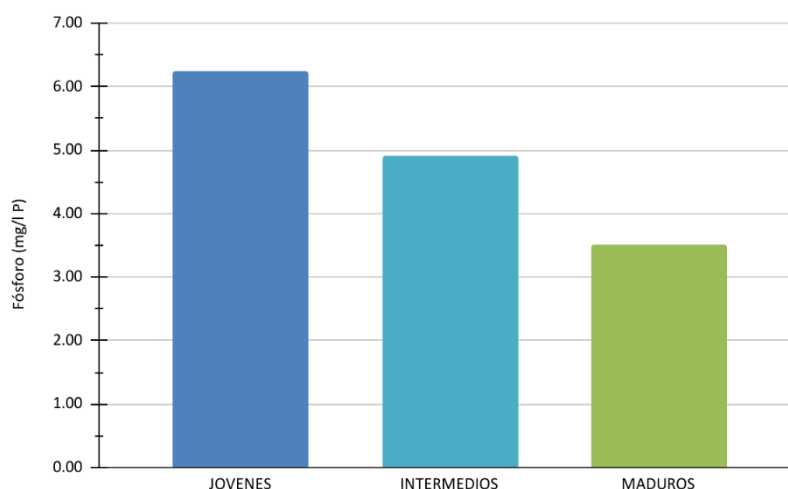


Figura 5. Concentraciones promedio Valor de PT para la clasificación de lixiviados por edades

Las celdas de un RS están diseñadas para recibir solamente la parte orgánica de la recolección semanal de RSU. Según la Tabla 1, se puede registrar la presencia de metales pesados en la composición de los lixiviados de RS de Rafaela. La presencia de los mismos corresponde con una inadecuada operación de los residuos recibidos en la celda, haciendo que la misma reciba no solamente la fracción orgánica.

En la Figura 6, se pueden observar las concentraciones de los metales pesados evaluados para la clasificación de los lixiviados por edades y, a su vez, una comparativa con los límites de vuelco (barra color violeta y números grises en el eje vertical auxiliar de cada parámetro) según la Ley de la Provincia de Santa Fe para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales - Resolución 1089/82 (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento).

En el caso de las concentraciones de manganeso, mercurio y níquel, según la legislación, el líquido no debe contener (NDC) estas sustancias, pero, en los análisis realizados se ha encontrado que sí están presentes en el lixiviado estudiado. En cambio, las concentraciones de arsénico, zinc y cobre, no superan los valores admitidos por la Ley de 0,20, 5,00 y 0,40 mg/L, respectivamente. x

Para los metales, en términos generales, se registra un comportamiento similar al observado para NTK y fósforo, en el cual los parámetros estudiados presentes en los lixiviados jóvenes están presentes en mayor proporción que en aquellos de lixiviados maduros. Esto puede deberse a la deposición de estos metales en el sustrato o material de composición de la celda.

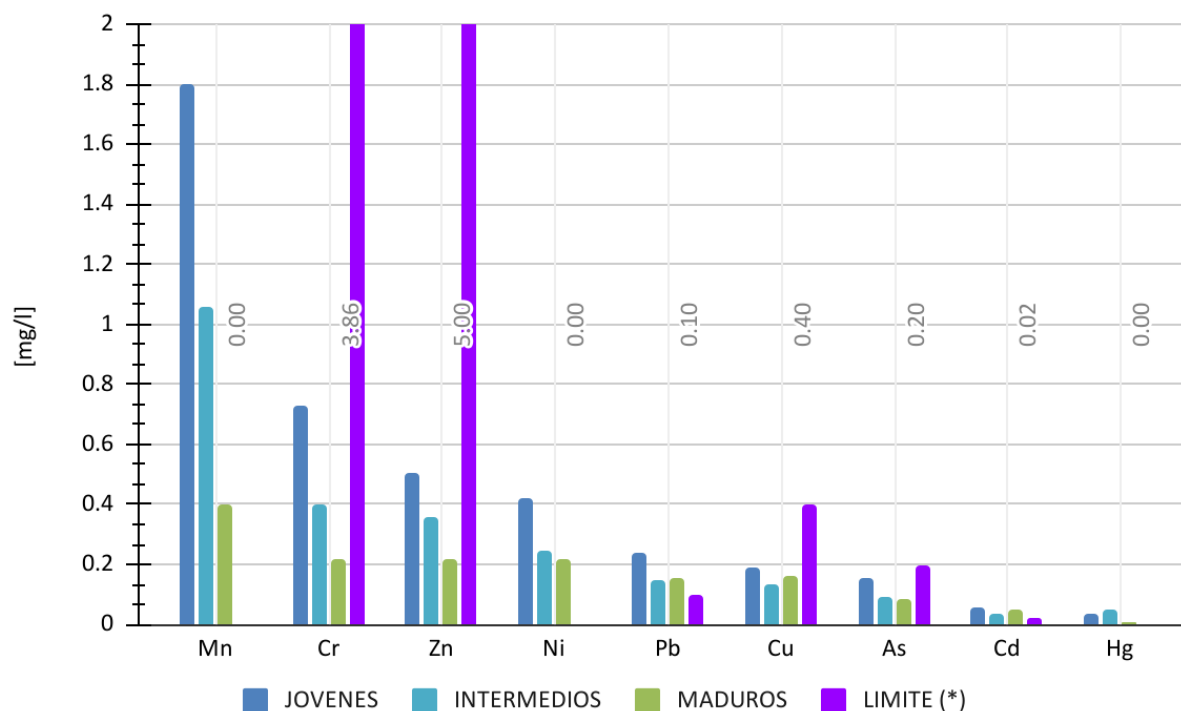


Figura 6. Valores promedios de Mn, Cr, Zn, Ni, Pb, Cu, As, Cd y Hg para la clasificación de lixiviados por edades

En la Figura 7 se pueden observar los valores de DQO, DBO₅, SSEE y SST de acuerdo a la clasificación por edad. Se observa que todas las concentraciones disminuyen con la edad del lixiviado, coincidiendo con Giraldo (2001) quien ha observado que las concentraciones de estos parámetros suelen ser mayores en un lixiviado joven que en un lixiviado maduro.

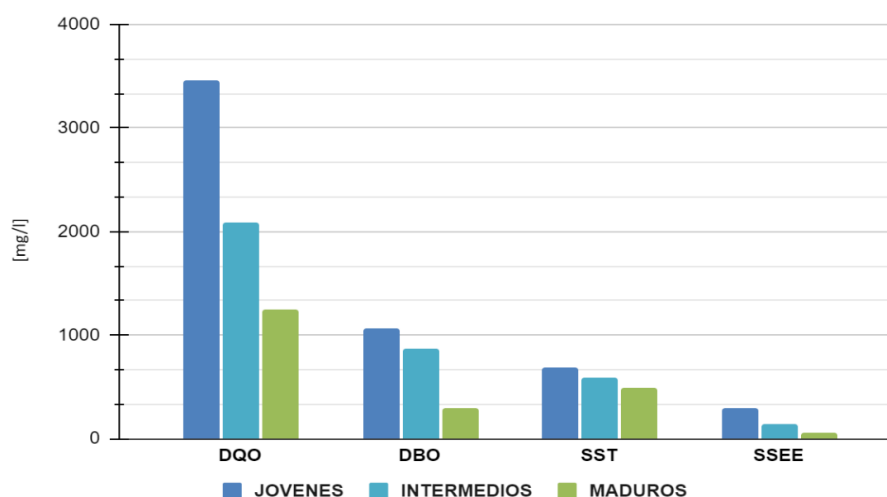


Figura 7. Valores promedio de DQO, DBO, SST y SSEE para la clasificación de lixiviados por edades

Según Adhikari y Khana (2015), la edad de los vertederos o rellenos sanitarios tiene gran influencia en la composición del lixiviado y, por ende, en el impacto de los mismos sobre el medio ambiente.

Un lixiviado de un RS con muchos años de funcionamiento tendrá una relación DBO/DQO comprendida entre 0,05 y 0,2 debido a la abundancia de ácidos húmicos y fúlvicos, difícilmente biodegradables, mientras que los lixiviados de vertederos jóvenes generalmente son más fáciles de tratar que los de vertederos más antiguos, con relaciones DBO/DQO que rondan valores cercanos o mayores a 0,7 debido a la alta biodegradabilidad de los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado. De este modo, un lixiviado con una DBO/DQO baja tiene como característica un contenido de materia orgánica altamente persistente difícil de tratar (Deng, 2007; Primo et al. 2008)

En el caso en estudio, se puede observar en la Figura 8 los valores obtenidos para las relaciones DBO/DQO promedio para el grupo de muestras. Si bien el valor de la relación para los lixiviados maduros no es menor a 0,2, se acerca a este valor. Esto puede deberse a la recirculación de los mismos en la celda.

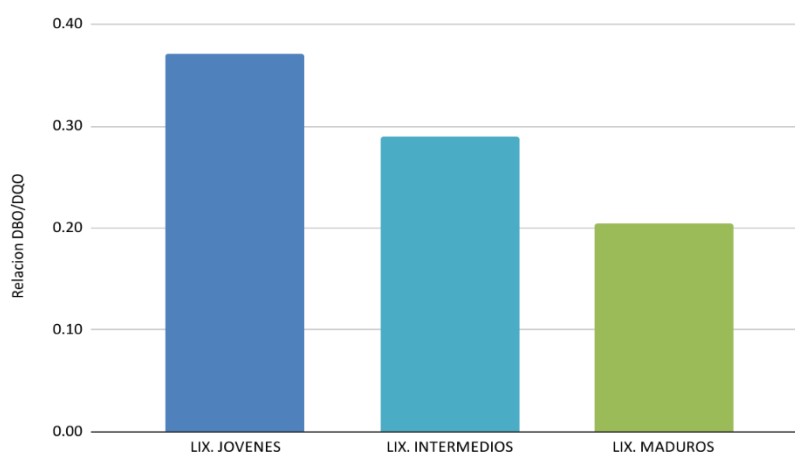


Figura 8. Relación DBO/DQO para la clasificación de lixiviados por edades

CONCLUSIONES

En términos generales:

- Las características fisicoquímicas de los lixiviados de RS variaron a través del tiempo, y esto se debe a las diluciones con el agua de lluvia y a los procesos de degradación de la materia orgánica.
- Se evidenció la presencia de elementos contaminantes en la composición de los lixiviados, los cuales no cumplen con los límites establecidos por la legislación para volcamiento de efluentes líquidos.
- Comparando las características entre la clasificación de los lixiviados, según las edades, se puede observar una tendencia a la disminución de la concentración en la mayoría de los contaminantes a lo largo del tiempo.
- Por lo tanto, se debería realizar un tratamiento de los mismos, el cual está planificado para un futuro cercano.

BIBLIOGRAFÍA

Adhikari, B., Khana, S.N. (2015). Qualitative study of landfill leachate from different ages of landfill sites of various countries including Nepal. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*9, 23–36.

APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition.

Arias, S.C.; Agudelo, R.A. (2005). “Seguimiento de una celda experimental de residuos sólidos urbanos”. *Revista EIA*. ISSN 1794-1237 Número 4 p. 33-42.

Deng, Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 334-340.

Giraldo, E. (2001). “Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios: avances recientes”. *Revista de Ingeniería*. (14) pp. 44-55.

Kang, K.; Shin, H.S.; Park, H. (2002). “Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications”. *Water Res.* 36:4023-4032.

Kulikowska, D.; Klimiuk, E. (2008) “The effect of landfill age on municipal leachate composition”. *Biores. Technol.* 99: 5981-5985.

Ngo, H.; W. Guo; W. Xing. (2010). “Applied Technologies in Municipal Solid Waste Landfill Leachate Treatment”. *Water and Wastewater Treatment Technologies*. UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).

Primo, O., Rivero, M. J., Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of hazardous materials*, 153(1-2), 834-842.

Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Diras Souyan, F.; Moulin, P. (2008). “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”. *J. Hazard Mat.*150: 468-493.

Resolución 1089/82. (1982). Ley de la Provincia de Santa Fe para “Control de Vertimiento de Líquidos Residuales” (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento).

Sanabria, J., Bedoya, L., Sánchez, J. (2009) Proceso ANAMMOX, una aplicación en ingeniería: Revisión general de los aspectos microbianos. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente [en línea]*. (8), 83-92. ISSN: 1692-9918.

Shouliang, H.; Beidou, X.; Haichan, Y.; Liansheng, H.; Shilei, F.; Hongliang, L. (2008). “Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages”. *J. Environ. Sci.* 20: 492-498.

Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaounen P., and Quemeneuer F. (2001). “Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration process”. *Water Research* 35(12): 2935-2942

Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. (2006). “Landfill leachate treatment methods, a review”. *Environ. Chem. Lett.* 4, 51-61.

CALIDAD Y USOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN TAMBOS DE LA CUENCA LECHERA DE VILLA MARÍA, ARGENTINA

Urseler, Noelia¹; Bachetti, Romina¹; Biolé, Fernanda¹; Morgante, Verónica²; Agostini, Elizabeth³; Morgante, Carolina^{1*}

1: Universidad Nacional de Villa María. Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agro-alimentaria y Biotecnológica, IMITAB-CONICET. Av. Arturo Jauretche 1555 (CP 5900), Villa María, Córdoba, Argentina.

2: Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación. Universidad Tecnológica Metropolitana Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.

3: Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto de Biotecnología Ambiental y Salud, INBIAS-CONICET. Ruta Nacional 36 Km 601 (CP 5800), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

*cmorgante@unvm.edu.ar

Resumen. *El agua es un recurso natural renovable, indispensable y necesario para las actividades humanas. Dentro de las reservas de agua dulce de la provincia de Córdoba, el agua subterránea constituye la principal fuente de agua para las diversas actividades socio-productivas (ganadería, agricultura, consumo humano). Las actividades agropecuarias pueden alterar la calidad natural del agua debido a la incorporación de contaminantes como materia orgánica, fertilizantes y/o plaguicidas. Los objetivos del trabajo fueron: 1) analizar la calidad físicoquímica y microbiológica del acuífero freático y 2) definir la aptitud de uso del agua para las diversas actividades (humano, animal y limpieza) en tambos de la cuenca lechera de Villa María. Se establecieron 12 sitios de muestreo en tambos de la región y se recolectaron muestras de agua correspondientes al acuífero freático (8-30 m de profundidad) durante diciembre de 2019. El diagrama de Piper mostró que las aguas subterráneas variaron entre bicarbonatadas sódica, bicarbonatadas-cloruradas sódicas, cloruradas-sulfatadas sódicas y sulfatadas sódicas. Los cationes (sodio, calcio, potasio y magnesio) y aniones (bicarbonatos, sulfatos y cloruros) presentaron correlación, lo que indica una fuerte interacción agua-roca, como la disolución de los minerales y el intercambio de cationes. El contenido de nitratos (NO_3^-) se correlacionó significativamente con el pH, la profundidad del pozo de agua y la distancia a las fuentes de contaminación. La alta correlación positiva entre el arsénico (As) y los iones bicarbonato, sulfato, sodio y cloruro ($p < 0,05$) indicaría un origen similar. El acuífero freático es el único suministro de agua en los establecimientos estudiados, empleándose para el consumo humano, bebida animal y limpieza de las instalaciones de ordeño. En general, la mayoría de las muestras de agua subterráneas no cumplieron con las normativas nacionales e internacionales en materia de agua potable e higiene láctea, debido al alto contenido de As, NO_3^- y bacterias. Sin embargo, la calidad del agua fue adecuada para la bebida del ganado. Los datos obtenidos en este estudio sugieren que la calidad del agua subterránea debe ser monitoreada permanentemente para evaluar los niveles de contaminantes (como As, NO_3^- y microorganismos patógenos) provenientes de las actividades agrícolas y ganaderas de la región. Este problema se agrava por el hecho de que la mayoría de los consumidores beben habitualmente el agua sin ningún tratamiento previo de potabilización. Asegurar la calidad del agua potable es un factor esencial para garantizar la salud pública, la protección del medio ambiente y el desarrollo sostenible.*

Palabras claves: agua subterránea, establecimientos lecheros, características hidrogeológicas, calidad microbiológica.

1. INTRODUCCIÓN

El agua subterránea representa la principal fuente de agua en numerosas regiones del mundo, especialmente en las zonas rurales que carecen de agua potable (Hanak et al. 2011). En consecuencia, la conservación de la composición natural de las aguas subterráneas y su gestión constituyen un importante reto ambiental, ya que su calidad no puede restablecerse una vez alterada (Blarasin et al., 2014).

En ocasiones, la contaminación de las aguas subterráneas es de origen natural (Bécher Quinodóz et al., 2019) debido a la influencia de las características geológicas y geográficas de la región. Por otra parte, la composición de las aguas subterráneas está influenciada por diversos factores, como la gestión de la tierra, las condiciones ambientales y las características de las perforaciones (Leite et al., 2018). En los últimos años, la implementación de actividades agropecuarias extensivas ha favorecido la contaminación del agua subterránea en varios países del mundo, principalmente debido a la aplicación de fertilizantes, plaguicidas y estiércol animal (Blarasin et al., 2020). Cuando los contaminantes se filtran al agua subterránea, pueden causar diferentes problemas de salud en la población y en el ambiente, como el aumento de la salinización y la alteración de la biomasa microbiana (Mauffret et al., 2017). Varios estudios han demostrado que las actividades agropecuarias han contribuido significativamente a aumentar la concentración de sales, nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}) y microorganismos patógenos en los acuíferos poco profundos, lo que puede suponer un riesgo para la población de las zonas rurales (Urseler et al., 2019).

En las zonas rurales, el agua subterránea es la principal fuente de agua para satisfacer las necesidades humanas domésticas y proporcionar beneficios económicos y sociales. Córdoba es una de las principales provincias de la llanura pampeana y la segunda más poblada con aproximadamente 3,3 millones de personas (8,2% de la población argentina) y el 5,1% corresponde a la población rural (INDEC, 2010). Además, esta provincia concentra la mayor producción de leche a nivel nacional (37%), con una producción de 3500 millones de L/año. Mientras que la cuenca lechera de Villa María aporta el 43% de la producción total de leche en Córdoba con 1181 tambos registrados (Taverna y Fariña, 2014).

Diversos estudios han evaluado la calidad del agua subterránea en la provincia de Córdoba (Blarasin et al., 2020; Urseler et al., 2019). En particular, la ocurrencia de As en el agua subterránea resulta el principal problema de contaminación natural, ya que proviene de los sedimentos de cenizas volcánicas meteorizadas presentes en los sedimentos loésicos de la región (Litter et al., 2019). Además, varios autores han reportado la presencia de NO_3^- , PO_4^{3-} , cloruros (Cl⁻) y bacterias en el agua subterránea debido al impacto de las actividades agrícolas y ganaderas, resultando un problema para la salud humana y animal (Blarasin et al., 2020; Lutri et al., 2020; Urseler et al., 2019). Sin embargo, para establecer una gestión sostenible de los recursos hídricos subterráneos, es relevante evaluar y monitorear regularmente su calidad, en base a su composición fisicoquímica y microbiana. A partir de esto, los objetivos de este trabajo fueron: 1) evaluar la calidad del agua subterránea en tambos ubicados en la cuenca lechera de Villa María, y 2) evaluar la conveniencia del uso del agua subterránea dentro del tambo según su calidad.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Recolección de muestras

Durante diciembre de 2018 se monitorearon 12 establecimientos lecheros (Figura 1). En todos los casos, se obtuvieron muestras de agua provenientes del acuífero freático (8 a 30 m de profundidad). Cada sitio fue georreferenciado con una unidad GPS Garmin y se representó gráficamente con el programa Corel DRAW11.

Para cada sitio de muestreo se utilizaron dos botellas: botella de plástico de 1,5 L (para el análisis fisicoquímico) y botella de vidrio estéril de 250 mL (para el análisis microbiológico). Las muestras se transportaron al laboratorio y se almacenaron en oscuridad a 4 °C hasta su análisis.

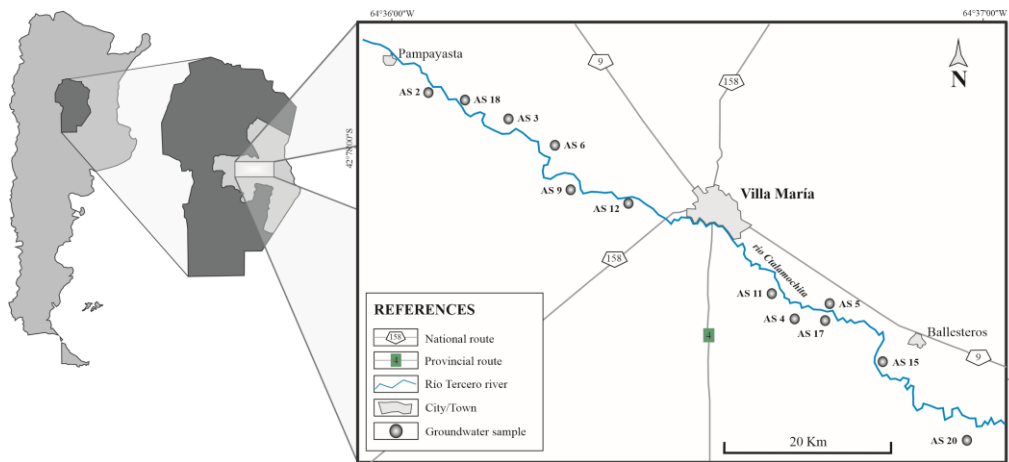


Figura 1. Sitios de monitoreo de agua subterránea en establecimientos lecheros de la cuenca de Villa María, Córdoba.

2.2. Procesamiento de las muestras

Las muestras de agua se analizaron según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA/AWWA/WEF, 2012). Los parámetros fisicoquímicos se evaluaron siguiendo la metodología propuesta por Becher Quinodoz et al. (2019). La clasificación geoquímica se realizó según Custodio y Llamas (1996). Los análisis microbiológicos se realizaron inmediatamente después de obtenidas las muestras de agua de los establecimientos lecheros. Los indicadores de calidad microbiológica se analizaron siguiendo la metodología descrita por Urseler et al. (2019) para estimar el número de bacterias aerobias mesófilas (BAM), coliformes totales (CT), coliformes fecales (CF) y presencia o ausencia de *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*.

2.3. Análisis e interpretación de datos

El análisis de los datos se realizó mediante estadísticas descriptivas y cálculos de correlación. Los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos se describieron como media, desviación estándar (D.E.), valores mínimos y máximos. Para evaluar las correlaciones entre los niveles de las variables, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson ($p < 0,05$). El análisis de datos se realizó con el software Infostat/P (Di Rienzo et al., 2019). Las clasificaciones hidrogeoquímicas se identificaron mediante diagramas de clasificación (diagramas de Piper y Stiff), utilizando el software AquaChem

(v. 2014, Schlumberger Water Services, Canadá).

La aptitud del agua para el consumo humano se categorizó según los criterios de potabilidad establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012). Esta normativa también fue considerada para evaluar la calidad del agua para la higiene del tambo. La idoneidad del agua para el consumo del ganado lechero se definió según las recomendaciones del National Research Council (NRC, 2005) y Broadwater (2007).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características hidroquímicas del agua subterránea

En la Tabla 1 se detallan los parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua subterránea analizadas en tambos de la cuenca lechera de Villa María. El pH de las muestras osciló entre 6,9 y 8,6. Estos valores fueron similares a los obtenidos en otros acuíferos freáticos de Córdoba (Maldonado et al., 2018). La conductividad eléctrica (CE) es un indicador de la presencia de iones y de otros componentes disueltos. En este estudio, los valores de CE fueron de 301,0 a 7680,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando una alta variabilidad hidrogeoquímica entre las muestras de agua. Lutri et al. (2020) informaron valores similares en la zona centro-sur de Córdoba (CE: 709 a 7900 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Las muestras con bajos valores de CE (agua dulce) estarían vinculadas a antiguos paleocanales del sistema de abanico aluvial del río Ctalamochita. Mientras que en el área sureste (SE), el agua subterránea resultó salobre debido a la presencia de sedimentos finos y a la baja velocidad del flujo subterráneo, promoviendo el aumento de los sólidos disueltos totales (SDT) por el mayor contacto agua-mineral (Lutri et al., 2020). Por lo tanto, la variación espacial de la salinidad del agua subterránea está controlada por la litología y la distancia de las perforaciones desde el área de recarga en el piedemonte de la región montañosa.

Tabla 1. Resultados fisicoquímicos en las muestras de agua subterránea.

Sitio	pH	CE	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	DT	As
		[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[mg/L]							[$\mu\text{g}/\text{L}$]			
AS2	7,1	869,0	365,0	71,4	35,0	9,9	50,7	120,3	11,6	21,6	14,1	150,0	30,0
AS3	6,8	789,0	277,5	59,4	30,0	11,1	47,0	91,0	10,4	32,0	9,3	164,0	25,0
AS4	7,1	3570,0	440,0	249,8	308,0	12,0	61,2	671,4	20,5	18,4	12,7	200,0	280,0
AS5	7,5	3230,0	1012,5	194,0	278,0	13,2	34,9	691,6	18,9	15,2	14,1	140,0	125,0
AS6	7,5	404,0	202,5	28,6	10,0	11,7	6,0	60,7	7,0	14,4	8,3	94,0	25,0
AS9	7,4	809,0	347,5	62,0	38,0	12,3	36,5	146,6	6,6	12,0	7,8	72,0	60,0
AS11	6,5	3610,0	892,5	217,9	378,0	13,2	155,9	707,8	19,8	21,6	18,5	240,0	80,0
AS12	7,0	1050,0	515,0	58,5	38,0	11,7	46,8	220,4	4,7	7,2	5,4	48,0	70,0
AS15	7,1	7350,0	675,0	2045,5	858,0	12,0	18,2	1670,4	59,5	57,6	34,6	600,0	45,0
AS17	6,5	1087,0	230,0	29,6	60,0	9,6	145,6	194,1	12,2	11,2	6,3	64,0	15,0
AS18	8,6	301,0	117,5	21,7	23,0	9,0	5,7	23,3	6,2	19,2	6,8	108,0	5,0
AS20	7,1	7680,0	1030,0	1518,8	1058,0	11,4	42,8	1617,8	51,3	32,8	28,3	360,0	450,0
CAA (2012)	6,5-8,5			400	350		45					400	10
NRC (2001)	5,5-8,5			<1000			<44						50

Los tipos de agua subterránea clasificaron como bicarbonatadas sódicas y bicarbonatadas cálcicas en la zona occidental de la ciudad de Villa María (zona de recarga), mientras que en la zona oriental (zona de descarga) resultaron bicarbonatadas sódicas, cloruradas

bicarbonatadas sódicas, cloruradas sulfatadas sódicas y sulfatadas sódicas, sugiriendo que las sales solubles fueron lavadas y descargadas en las zonas bajas (Figura 2). En el sur de Córdoba, la composición del agua subterránea varió en dirección NO-SE, volviéndose más salina hacia el este y SE de la provincia debido a su alejamiento de las zonas de recarga del acuífero (Blarasin et al., 2014).

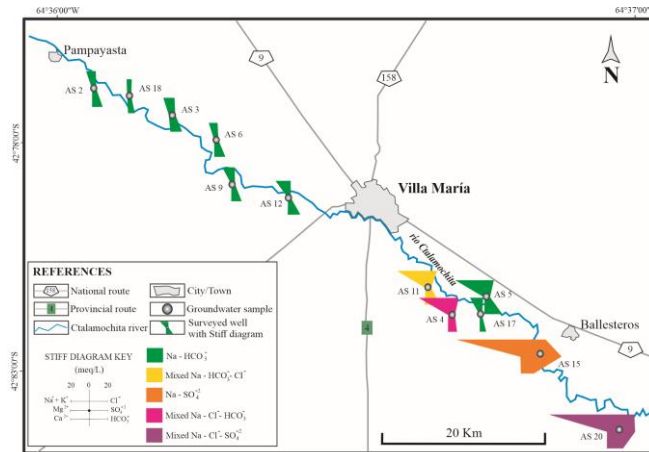


Figura 2. Características hidrogeoquímicas del agua subterránea.

El diagrama de Piper (Figura 3) mostró la dispersión del contenido de cationes y aniones en las muestras de agua subterránea, indicando la heterogeneidad litológica. El HCO_3^- , el sodio (Na^+) y el Cl^- mostraron la mayor variación en sus concentraciones (Tabla 1). La abundancia relativa de los principales cationes en las muestras de agua subterránea fue: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. El Na^+ está relacionado con los procesos de intercambio catiónico, entre el agua y los minerales de arcilla, aunque una gran cantidad de Na^+ resulta de la hidrólisis de los minerales de silicato (Blarasin et al., 2014). En el caso de los aniones, la abundancia relativa basada en los valores medios fue: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. La mayor concentración de HCO_3^- puede ser resultado de la disolución de carbonatos.

Los coeficientes de correlación de Pearson mostraron que la CE estaba correlacionada con los aniones (Cl^- , HCO_3^- y SO_4^{2-}) y los cationes (Na^+ , K^+ y Mg^{2+}), excepto el ion Ca^{2+} . En general, los cationes y los aniones mostraron una correlación alta y significativa en las muestras de agua subterránea, lo que indica una fuerte interacción agua-roca debido a la disolución de los minerales y al intercambio de cationes. El Ca^{2+} y el Mg^{2+} presentaron una correlación positiva alta ($r = 0,83$; $p < 0,01$), indicando una fuente de origen común. El Na^+ se correlacionó significativamente con el Cl^- ($r = 0,98$; $p < 0,01$) lo que indica el aporte del mineral halita al acuífero freático, ya que su presencia favorece la liberación de concentraciones iguales de Na^+ y Cl^- en la solución (Maldonado et al., 2018).

En la zona de estudio, los niveles de NO_3^- oscilaron entre 5,7 y 155,9 mg/L (Tabla 1) mostrando una alta variabilidad espacial en las concentraciones de NO_3^- entre los puntos de muestreo. Según Giuliano Albo y Blarasin (2014) el rango natural de referencia (RNR) de NO_3^- en el acuífero freático oscila entre 5,0 y 15,0 mg/L. Por lo tanto, el 83,3% de las muestras de agua subterránea superaron el RNR, lo que sugiere que las actividades agrícolas y ganaderas en la zona de estudio aumentaron la concentración de NO_3^- en las muestras de agua subterránea. Bonton et al. (2010) mostraron que el transporte de NO_3^-

desde el sistema séptico de establecimientos rurales de Canadá proporciona sólo el 4,3% del total de NO_3^- lixiviado a las aguas subterráneas, lo que indica que su ubicación inadecuada y su mala construcción pueden suponer un riesgo para la salud de la población rural.

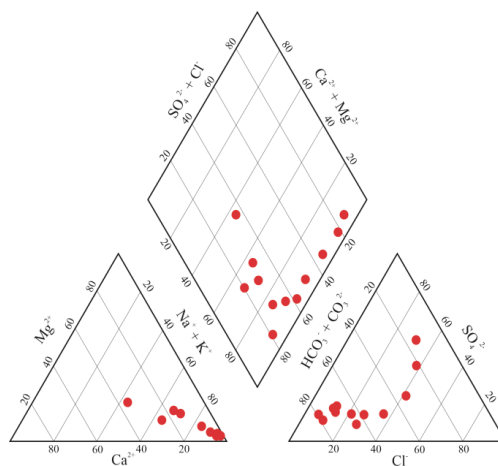


Figura 3. Diagrama de Piper para las muestras de agua subterránea en la zona de estudio.

En las muestras de agua se observó una correlación positiva pero no significativa ($p > 0,05$) entre la concentración de NO_3^- y la mayoría de los parámetros químicos analizados, sugiriendo que el contenido de NO_3^- es una evidencia de contaminación de origen antropogénico como proponen varios autores (Cellone et al., 2020). La presencia de NO_3^- en el agua subterránea se debe principalmente a la descomposición de la materia fecal del ganado o a la aplicación de fertilizantes (Cellone et al., 2020). En este estudio el NO_3^- presentó una correlación negativa y significativa con la profundidad de la perforación de agua ($r = -0,94$; $p < 0,01$) y la distancia a una fuente potencial de contaminación (sistema séptico doméstico, lotes agrícolas, lagunas de efluentes y corrales de animales) ($r = -0,83$; $p < 0,01$). Townsend y Young (1995) demostraron que los acuíferos poco profundos son más susceptibles a la contaminación que los acuíferos más profundos, por lo que es probable que los niveles de NO_3^- sean más bajos en los pozos más profundos.

Los niveles de As encontrados en el área de estudio variaron entre 5 y 450 $\mu\text{g/L}$ (Tabla 1), sin un patrón bien definido en la distribución espacial. Estos valores de concentración fueron similares a los reportados por otros autores (Aullón Alcaine et al., 2020; Blanco et al., 2019). El análisis de correlación mostró una correlación significativamente positiva entre el As y la CE ($r = 0,68$; $p < 0,05$), lo que indicaría que los valores de As más elevados están asociados a los pozos situados en zonas de descarga (SE). Además, se observó una correlación positiva y significativa entre el As con el HCO_3^- , el SO_4^{2-} , el Na^+ y el Cl^- en las muestras de agua subterránea ($p < 0,05$), lo que refleja que estos minerales tienen un origen similar. Por lo tanto, el aumento en las concentraciones de HCO_3^- suele estar asociado a condiciones reductoras, donde el As toma la forma de arsenito (As^{3+}), que se adsorbe con menos fuerza que el arseniato (As^{5+}) (Devic et al., 2014). En Córdoba, los sedimentos loésicos aportan cantidades significativas de minerales y vidrio volcánicos. Un pH elevado y altas concentraciones de HCO_3^- facilitarían la disolución del vidrio volcánico y, por lo tanto, el paso de As al ciclo del agua subterránea (Bécher Quinodóz et al., 2019).

3.2. Análisis microbiológico del agua subterránea

La composición microbiana del agua potable es responsable de la mayoría de los problemas de salud pública. Del total de muestras analizadas, el 75% clasificaron como no aptas para el consumo humano, porque no cumplían con al menos uno de los parámetros establecidos por el CAA (2012).

El recuento BAM indica la calidad microbiológica general del agua porque estima la cantidad total de bacterias presentes. El recuento BAM fue de 11 a 4300 UFC/mL (Tabla 2). Los coliformes son bacterias que pueden encontrarse en el agua y causar problemas en la salud humana y animal. Los CT incluyen una amplia variedad de bacterias entéricas y ambientales. Por lo tanto, su presencia no está necesariamente relacionada con la contaminación fecal, sino con la carga total de bacterias dentro del acuífero. Sin embargo, los CF son exclusivamente de origen intestinal, por lo que su presencia está relacionada con contaminación fecal, incluyendo géneros bacterianos potencialmente patógenos (*Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio*). Los valores de los recuentos de CT y CF en las muestras de agua oscilaron entre 0 y 1600 NMP/100 mL y entre 0 y 140 NMP/100 mL, respectivamente (Tabla 2). Los recuentos de BAM, CT y CF superaron los valores encontrados en establecimientos ganaderos de la zona centro-sur de Córdoba (BAM: 377,2-589,4 UFC/mL, CT: 55,2-273,7 NMP/100 mL y CF: 2,13-2,51 NMP/100 mL) (Urseler et al., 2019). Esto podría explicarse por la época de muestreo (verano) donde se produce el esparcimiento del estiércol en los lotes y la migración de los microorganismos en la zonano saturada y saturada del acuífero. En este sentido, Bonton et al. (2010) reportaron una mayor contaminación microbiológica en perforaciones cercanas a campos agrícolas, durante el verano.

Tabla 2. Resultados microbiológicos en muestras de agua subterránea.

Sitio	BAM [UFC/mL]	CT [NMP/100 mL]	CF	<i>E. coli</i> [Ausencia/100 mL]	<i>P. aeruginosa</i> [Ausencia/100 mL]
AS2	67	5	0	Ausencia	Ausencia
AS3	1500	0	0	Ausencia	Ausencia
AS4	11	0	0	Ausencia	Presencia
AS5	75	1600	140	Presencia	Presencia
AS6	387	0	0	Ausencia	Ausencia
AS9	186	0	0	Ausencia	Ausencia
AS11	4300	8	2	Ausencia	Presencia
AS12	171	130	14	Presencia	Presencia
AS15	1343	95	0	Ausencia	Ausencia
AS17	1676	0	0	Ausencia	Ausencia
AS18	22	0	0	Ausencia	Presencia
AS20	53	0	0	Ausencia	Ausencia

BAM: Bacterias aerobias mesófilas; CT: coliformes totales; CF: coliformes fecales.

La presencia de *E. coli* permitió confirmar la contaminación fecal en el 16,7% de las muestras de agua subterránea (Tabla 2). Estos resultados coincidieron con los reportados por Bettera et al. (2011), donde se encontró *E. coli* en el 20% de los tambos (n = 50) de la cuenca de Villa María, Córdoba. Mientras que, *P. aeruginosa* se detectó en el 41,7% de las muestras de agua. Esta bacteria se caracteriza por ser muy ubicua, además de un patógeno oportunista. Por esta razón, su presencia en el agua sugiere un problema potencial para la salud humana. Estudios anteriores mostraron que un alto porcentaje de las muestras de agua subterránea (44%) presentaron crecimiento de *P. aeruginosa* en

establecimientos ganaderos de la región centro-sur de Córdoba (Urseler et al., 2019).

3.3. Aptitud del agua subterránea para consumo humano y otros usos en establecimientos lecheros

En las zonas rurales, el agua potable se suministra generalmente a través de pozos individuales. Teniendo en cuenta los parámetros de calidad establecidos por el CAA (2012) para el agua potable, solo una muestra de agua (8,3%) podría considerarse apta para el consumo humano. La mala calidad de estas muestras se debió principalmente a la alta concentración de As, NO_3^- y SDT, superando la normativa nacional en el 91,7%, 50,0% y 41,7%, respectivamente. Estudios realizados en la llanura pampeana de Córdoba detectaron niveles de As entre 8 a 2400 $\mu\text{g/L}$ en muestras de agua subterránea (Bécher Quinodóz et al., 2019).

En cuanto a la calidad microbiológica, el 33,3% de las muestras de agua subterránea presentaron recuentos de BAM superiores al límite del CAA (< 500 UFC/mL). El consumo de agua con recuentos elevados de BAM puede afectar principalmente a las personas inmunodeprimidas y niños pequeños. Los resultados para CT, CF y *E. coli* mostraron que el 41,7%, 16,7% y 16,7% (respectivamente) de las muestras de agua subterránea superaron el valor límite del CAA (Tabla 2). La presencia de *E. coli* indica la existencia de organismos causantes de enfermedades y, por lo tanto, puede ser un riesgo para la población que utiliza el agua para el consumo o la producción de alimentos, especialmente cuando se consume sin tratamiento previo, como hervido, cloración o filtración. *P. aeruginosa* se detectó en el 41,7% de las muestras de agua subterránea. Los acuíferos freáticos suelen contener *P. aeruginosa* porque se encuentra en el ambiente (suelo, heces de animales y piensos).

El agua es un recurso fundamental para el ganado lechero y es necesaria para las funciones fisiológicas esenciales. Los niveles de SDT, proporcionados por el NRC (2005), sugieren que el 58,3% de las muestras de agua estaban por debajo del valor considerado seguro para el consumo animal (1000 mg/L). Sin embargo, el 25% de los tambos presentaron concentraciones entre 1000 y 3000 mg/L, pudiendo causar diarrea temporal a animales no acostumbrados a esta calidad de agua. Los sulfatos son esenciales para la nutrición de los animales, pero en elevada concentración provoca un sabor salado, trastornos gastrointestinales y diarrea, con la consiguiente disminución de la producción de leche. A partir de esto, el 20,8% de las muestras de agua presentaron concentraciones por encima del nivel sugerido de 1000 mg/L (NRC, 2005). La concentración de NO_3^- inferior a 44 mg/L se considera generalmente segura para el ganado lechero, por lo que el 50% de las muestras de agua estaban por encima del límite (NRC, 2005). Los síntomas de intoxicación aguda por NO_3^- incluyen dificultad para respirar, convulsiones, hocico azul y ojeras (Waldner y Looper, 2007).

La calidad microbiológica del agua destinada al ganado lechero adulto no es un requisito, ya que son bastante resistentes a diversas bacterias debido a su condición de rumiantes. Sin embargo, el agua destinada a los terneros debe estar prácticamente libre de CF, ya que se comportan como monogástricos, pudiendo provocar diarreas, daños hepáticos e incluso la muerte (NRC, 2005). Los resultados mostraron que los recuentos de BAM no superaron el valor recomendado (10000 UFC/mL) (Tabla 2). Otros indicadores de contaminación microbiológica del agua destinada al consumo animal son CT y CF. En este sentido, el 25,0% y el 16,7% de las muestras de agua subterránea superaron los límites recomendados

para CT y CF, respectivamente. Estos resultados coinciden con los reportados en estudios anteriores, donde el 15% y el 6% de las muestras superaron los límites establecidos para CT y CF, respectivamente en establecimientos ganaderos de la región centro-sur de Córdoba (Urseler et al., 2019).

El parámetro químico más importante que influye la vida útil de los equipamientos lecheros es la dureza total (DT), especialmente cuando los valores superan los 380 mg/L debido a la acumulación de depósitos de carbonatos. Del total de establecimientos monitoreados, solo un tambo (8,3%) presentaba valores superiores a 400 mg/L. Por lo tanto, se recomienda un mayor lavado con detergentes ácidos para la limpieza de la máquina de ordeño. Dado que la leche es una fuente rica en nutrientes (proteínas, grasas, minerales y azúcares), es muy propensa a la contaminación microbiana. En consecuencia, el agua utilizada durante el ordeño puede ser una fuente potencial de contaminación microbiana para la leche, con implicaciones para la seguridad alimentaria. *E. coli* y *P. aeruginosa* tienen la capacidad de formar biopelículas en las superficies de la maquinaria de ordeño y las mangueras, afectando a la calidad microbiológica de la leche (Urseler et al., 2019). Los resultados obtenidos evidencian una deficiente calidad microbiológica principalmente para el consumo humano y la limpieza de las instalaciones de ordeño. Esta contaminación microbiana puede deberse a deficiencias en la construcción y ubicación de los pozos, a la presencia de posibles fuentes de contaminación (corrales, efluentes, pozos negros), a la aplicación de fertilizantes y al elevado volumen de precipitaciones.

4. CONCLUSIONES

- La calidad del agua subterránea empleada en tambos de la cuenca lechera de Villa María (Córdoba, Argentina) se encuentra afectada negativamente por las actividades agrícolas y ganaderas, debido a los altos niveles de NO_3^- , bacterias y SDT.
- Las características geológicas de la región alteran la calidad natural del agua, debido a la alta concentración de As.
- Los cationes y aniones de las aguas subterráneas mostraron cierta correlación, evidenciando efectos de las interacciones agua-roca, como la disolución de minerales y el intercambio de cationes, en la química de las aguas subterráneas.
- La correlación negativa entre la concentración de NO_3^- con la profundidad de la perforación y la distancia a las posibles fuentes de contaminación pone de relieve la importancia de considerar la correcta ubicación y construcción de la perforación de agua para garantizar la calidad del agua subterránea.
- Los análisis fisicoquímicos indicaron que el 91,7% de las muestras no eran aptas para el consumo humano y la higiene de las instalaciones de ordeño según la normativa argentina, mostrando un aumento de los valores de SDT, NO_3^- y As.
- El análisis basado en parámetros fisicoquímicos y microbiológicos sugiere que la calidad de las aguas subterráneas obtenidas de los pozos de agua debe ser monitoreada permanentemente para evaluar los niveles de potenciales contaminantes (como As, NO_3^- y microorganismos patógenos) como consecuencia de las actividades agrícolas y ganaderas en la zona.
- Se requieren de la implementación de políticas públicas tendientes a proteger la calidad del agua por ser un recurso esencial para garantizar la salud pública, la protección del medio ambiente y el desarrollo sostenible.

5. BIBLIOGRAFÍA

APHA/AWWA/WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Stand Methods 541.

Aullón Alcaine, A., Schulz, C., Bundschuh, J., Jacks, G., Thunvik, R., Gustafsson, J.P., Mörtz, C.M., Sracek, O., Ahmad, A., Bhattacharya, P. (2020) Hydrogeochemical controls on the mobility of arsenic, fluoride and other geogenic co-contaminants in the shallow aquifers of northeastern La Pampa province in Argentina. *Sci Total Environ* 715:136671.

Bécher Quinodóz, F., Maldonado, L., Blarasin, M., Matteoda, E., Lutri, V., Cabrera, A., Giuliano Albo, J., Giacobone, D. (2019) The development of a conceptual model for arsenic mobilization in a fluvio-eolian aquifer using geochemical and statistical methods. *Environ Earth Sci* 78:1–24.

Bettera, S., Dieser, S.A., Vissio, C., Geuna, G., Díaz, C., Larriestra, A.J., Odierno, L.M., Frigerio, C. (2011) Calidad microbiológica del agua utilizada en establecimientos lecheros de la zona de Villa María (Córdoba). *Rev Argent Microbiol* 43:111–114.

Blanco, M., Esposito, M., Amiotti, N., Díaz, S., Ribet, D., Nicolli, H. (2019) Variabilidad de los niveles de As de los acuíferos freático y termal profundo en el espacio geográfico de la región Pampeana meridional (Argentina). *Cuad Geográficos* 58:27–46.

Blarasin, M., Cabrera, A., Matiatos, I., Quinodóz, F., Albo, J.G., Lutri, V., Matteoda, E., Panarello, H. (2020) Comparative evaluation of urban versus agricultural nitrate sources and sinks in an unconfined aquifer by isotopic and multivariate analyses. *Sci Total Environ* 741:140374.

Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E., Felizzia, J., Maldonado, L., Quinodóz, F., Albo, J.G. (2014) El agua subterránea y la actividad ganadera-tambera. *UniRío Editora, Río Cuarto, Argentina*

Bonton, A., Rouleau, A., Bouchard, C., Rodriguez, M.J. (2010) Assessment of groundwater quality and its variations in the capture zone of a pumping well in an agricultural area. *Agric Water Manag* 97:824–834.

Broadwater, N. (2007) What if cows don't drink enough water? In: Univ. Minnesota Ext. <http://www.thebeefsite.com/articles/1223/what-if-cows-dont-drink-enough-water-part-2/>.

CAA. (2012) Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. *Código Alimentario Argentino* 7–21

Cellone, F., Carol, E., Pugliese, I., Córdoba, J., Butler, L., Lamarche, L. (2020) Nitrate pollution in dairy farms and its impact on groundwater quality in a sector of the Pampas plain, Argentina. *Environ Earth Sci* 79:1–7.

Custodio, E., Llamas, M. (1996) *Hidrología Subterránea*. Volume 2, 1st edn, Barcelona O, Omega (ed) Barcelona, Spain, pp 1–2350

Devic, G., Djordjevic, D., Sakan, S. (2014) Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in Serbia. *Sci Total Environ* 468–469:933–942.

Di Rienzo, J.A., Casanoves, F., Balzarini, M.G., Gonzalez, L.A., Tablada, M.E., Robledo, C.W.

(2019) InfoStat v. 2019. Cent. Transf. InfoStat, FCA, Univ. Nac. Córdoba, Argentina

Giuliano Albo, M.J., Blarasin, M.T. (2014) Hydrochemical characterization and natural background nitrate assessment in groundwater in an agroecosystem, Córdoba province (Argentina). *Rev la AsocGeológica Argentina* 71(3):378–392.

Hanak, E., Lund, J., Dinar, A., Gray, B., Howitt, R., Moyle, P., Thompson, B. (2011) *Managing California's Water: From Conflict to Reconciliation*, Publ Policy Inst of Calif, San Francisco, pp 500

INDEC, (2010) Census of Population, Households and Dwellings. In: Inst. Nac. Estadísticas y Censos. <https://www.indec.gov.ar/indec/web/Nivel4-CensoNacional-3-6-Censo-2010>

Leite, N.K., Stolberg, J., da Cruz, S.P., Tavela, A., Safanelli, J.L., Marchini, H.R., Leite, M., Giovana, M.C., Krusche, A.V., Johnson, M.S. (2018) Hydrochemistry of shallow groundwater and springs used for potable supply in southern Brazil. *Environ Earth Sci* 77:1–17.

Litter, M.I., Ingallinella, A.M., Olmos, V., Savio, M., Botto, L., Farfán Torres, E.M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M., Berardozi, E., García Einschlag, F., Bhattacharya, P., Ahmad, A. (2019) Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices. *Sci Total Environ* 690:778–789.

Lutri, V., Matteoda, E., Blarasin, M., Aparicio, V., Giacobone, D., Maldonado, L., Becher Quinodoz, F., Cabrera, A., Giuliano Albo, J. (2020) Hydrogeological features affecting spatial distribution of glyphosate and AMPA in groundwater and surface water in an agroecosystem. Córdoba, Argentina. *Sci Total Environ* 711:134557.

Maldonado, L., Bécher Quinodóz, F., Cabrera, A., Blarasin, M., Lutri, V., Matteoda, E., Albo, J. (2018) Hydrogeochemical features and groundwater renewal rate estimates from deep aquifers in the Pampean plain, Córdoba province, Argentina. *J South Am Earth Sci* 85:126–134.

Mauffret, A., Baran, N., Joulian, C. (2017) Effect of pesticides and metabolites on groundwater bacterial community. *Sci Total Environ* 576:879–887.

NRC. (2005) National Research Council. Mineral tolerance of animals. The Second Revised Edition

Taverna, M., Fariña, S. (2014) La producción de leche en Argentina. *Anuario de la lechería Argentina*. FunPEL pp 7–14.

Townsend, M., Young, D. (1995) Factors affecting nitrate concentrations in ground water in Stafford County, Kansas. *Midcontinent Geoscience* 1–9

Urseler, N., Bachetti, R., Damilano, G., Morgante, V., Ingaramo, R., Saino, V., Morgante, C. (2019) Microbiological quality and uses of groundwater in the agricultural farms in the central-south area of Córdoba, Argentina. *Rev Int Contam Ambient* 35(4):839–848.

Waldner, D., Looper, M. (2007) Water for dairy cattle. In: Cooperative Extension Service. New Mexico State University, pp 1–5.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Remediación de aguas. Humedales

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELIMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA UTILIZANDO TiO₂ RUTILIO

Morgade Cecilia I.N.^{1,4}, Vidal Ezequiel M.², Lehr Ivana L.³, Loperena Ana P.³, Meier Lorena A.⁴, Schvval Ana B.², Neyertz Claudia A.⁵, Lorenzetti Anabela S.², Domini Claudia E.²

- 1: UTN-FRBB MatCat (Materiales Catalíticos para la remediación ambiental) 11 de abril 461. Bahía Blanca, Argentina cmorgade@frbb.utn.edu.ar
- 2: INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. ezquielvidal.estudio@gmail.com-abschvval@inquisur-conicet.gob.ar-anabela.lorenzetti@gmail.com-dominiclaudia@hotmail.com
- 3: INIEC, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. ivalehr@gmail.com-paulaloperena@uns.edu.ar
- 4: IFISUR, Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. GruMaSiCa. (Grupo Materiales y Sistemas Catalítico). lmeier@uns.edu.ar; cmorgade@uns.edu.ar
- 5: INCAPE, Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL)-CONICET, Colectora Ruta Nacional 168, km 0, Pje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina. cneyertz@fiq.unl.edu.ar

Resumen. *La presencia de fluoruros en agua potable puede ser beneficiosa o perjudicial para la salud humana dependiendo de su concentración. En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de la adsorción de fluoruro de sodio (NaF) sobre dióxido de titanio (TiO₂) en la forma polimórfica rutilo a diferentes pH (variando de 3 a 9), tiempos de exposición (de 0 a 50 h) y temperaturas (4, 27 y 50 °C). Los resultados muestran que la mejor remoción se evidencia a pH 3, siendo la más desfavorable a pH neutro. Tiempos de exposición mayores de 30 horas son aconsejables. Las temperaturas bajas favorecen la remoción del anión en solución comparativamente con temperaturas medias y altas. Además, se estudió el efecto del quitosano en dos formatos diferentes como material soporte para el óxido donde se observa un aumento de la capacidad de retención de fluoruros respecto al TiO₂ sin soportar y una mejor retención sobre el rutilo adsorbido sobre el soporte respecto al ubicado en forma intersticial.*

Palabras clave: Fluoruros, Remoción, Adsorción, TiO₂, Rutilo.

1. INTRODUCCIÓN

El flúor es considerado un micronutriente esencial para la prevención de caries y la formación de huesos. Sin embargo, la ingesta de este elemento produce fluorosis, y otras patologías que afectan la salud humana. Es por ello que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 1,50 mg/L como valor límite máximo de fluoruros en agua potable.

Dentro de las causas contaminantes, existen las generadas por efectos naturales debido a reacciones geoquímicas y las antropogénicas debido a la utilización del halógeno en varios procesos industriales. La fluorosis endémica por contaminación de aguas subterráneas afecta millones de habitantes en países como China, India, Senegal, Etiopía, México, Argentina, etc (*Meenakshi y Maheshwari, 2006*). Dentro de las tecnologías para la remoción de fluoruros en agua se pueden mencionar varios métodos tales como intercambio iónico, adsorción, precipitación-coagulación, nanofiltración y ósmosis. Entre ellos, la adsorción ha demostrado ser la técnica con mejor relación entre capacidad de remoción y costo. Dentro de los adsorbentes estudiados, se encuentran los basados en hierro, calcio, carbón, titanio, etc. El TiO_2 , es un fotocatalizador económico e inocuo que ha demostrado una buena eficiencia con respecto a la remediación de contaminantes emergentes en aguas y también para compuestos con arsénico. Si bien existen estudios con este óxido, muchos de ellos se realizan en su estructura anatasa o en su forma mixta comercial Degussa P50 (*Babaeivelni y Khodadoust, 2013*) sin haber sido suficientemente estudiado en su forma rutilo con respecto a la eliminación de fluoruros. Nuestro grupo, en un trabajo previo (*Ulacco et al, 2019 y Meier et al, 2022*) ha mostrado que la remediación de fluoruros en agua tratada con TiO_2 es principalmente el resultado de un proceso de adsorción y no de fotocatalisis. Por otro lado, se determinó que el rutilo presenta un mayor poder de remoción que la anatasa en las condiciones estudiadas.

En este trabajo se muestran los resultados del estudio de la adsorción de fluoruros (NaF) sobre TiO_2 en la forma rutilo a diferentes pH (variando entre 3 y 9), tiempos de exposición (de 0 a 50 horas) y temperaturas (4, 27 y 50 °C). Siendo la recuperación de estos adsorbentes en polvo uno de los grandes inconvenientes en su utilización, se estudió la fijación del óxido a un soporte. Para ello, se eligió el quitosano por ser un material que permite la fijación del TiO_2 (*Lehr et al, 2019*) y por ser un polisacárido que ya ha sido estudiado como soporte para la remoción de fluoruros (*Ma et al, 2007*). Los análisis experimentales de adsorción se complementaron con estudios teóricos DFT (Density Functional Theory) por medio de cálculos con código VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) sobre la superficie de TiO_2 rutilo (110) por ser esta la más estable.

2. MATERIALES Y METODO

2.1. Caracterización del TiO_2 utilizado

El TiO_2 utilizado en los estudios de adsorción se caracterizó por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y estudios de adsorción-desorción de N_2 para determinación de área BET y diámetro de poro. Los estudios de TEM se realizaron con un equipo JEOL 100 CX II operado con un voltaje de aceleración de 100kV y una magnificación de 50000x. Los estudios FRX con un espectrómetro EDX-720 Shimadzu y los estudios de fisisorción de N_2 se efectuaron en un equipo Micromeritics ASAP2020.

2.2. Preparación del TiO₂ rutilo soportado

El quitosano utilizado como soporte se preparó a partir de una solución al 10% de polvo del mismo (Tetrahedron) en ácido acético al 1%, que se dejó en agitación por 2 h a 60 °C y se filtró en vacío.

Para la fijación del TiO₂ al soporte se utilizaron dos métodos. Por un lado, láminas de quitosano (3 cm x 1 cm x 0.1 cm) se sumergieron en una solución de 1 g/L del rutilo a 20 °C durante 6 h obteniéndose así una relación de 0,043 g TiO₂/g de quitosano. Por otro lado, se preparó otra muestra introduciendo el rutilo en la solución de quitosano durante la preparación de este último y siguiendo un procedimiento similar al mencionado anteriormente.

2.3. Metodología utilizada para la determinación de concentración de fluoruros

En todos los análisis, la remoción de fluoruro en agua sobre TiO₂ rutilo se realizó en un sistema batch utilizando 50 mL de una solución 5 ppm de NaF (Merck, grado analítico) con una cantidad de óxido de 1g/L. En el caso del estudio a distintos pH, las soluciones de NaF fueron llevadas a valores entre 3 y 9 por medio del agregado de HCl o NaOH antes del agregado de TiO₂. Las muestras de TiO₂ en solución se agitaron durante 3 h y posteriormente 1 h antes de cada medición. Previo a la medición de fluoruros, las muestras se centrifugaron a 2500 rpm. Las mediciones se realizaron por triplicado utilizando un electrodo selectivo de fluoruro Orion pH/ISE metro 710 (Van London Co). Debido a que la determinación de F⁻ por medio de electrodo selectivo tiene al OH⁻ como principal interferente a pH mayores a 9, los análisis se han realizado considerando blancos a cada pH (*Rigalli, 2007*).

En forma similar a la descrita anteriormente, se realizaron estudios de sorción en función de la temperatura (4, 27 y 50 °C) con una incubación de 2 h.

El estudio sobre TiO₂ soportado sobre quitosano se realizó a distintos pH de forma similar a la mencionada con 25 mg de adsorbente en 25 mL de solución a 27 °C a 90 min.

En todos los casos, los resultados de remoción de fluoruro se determinaron según ecuación 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_m)}{m} \times V \quad (1)$$

donde q es el fluoruro adsorbido expresado como mg F⁻/g adsorbente, C₀ y C_m es la concentración inicial y la concentración medida en la solución (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

2.4. Modelado teórico de la adsorción

Los cálculos se realizaron utilizando el código VASP (*Kresse y Furthmüller, 1996*) dentro del formalismo de la Teoría de la Densidad Funcional con la inclusión del coeficiente de Hubbard (DFT + U) actuando sobre los estados 3d de Ti. En particular se utilizó el enfoque de Dudarev (*Dudarev y Botton, 1998*) implementado en el código. El parámetro U se optimizó cuidadosamente para representar correctamente el ancho de banda prohibida (BG). Los efectos de correlación e intercambio de electrones se describieron utilizando el enfoque de gradiente generalizado (GGA) y el funcional propuesto por Perdew-Wang (PW91) (*Perdew y Yue, 1986*). El criterio de convergencia de energía utilizado fue 0,1 meV. Las funciones de onda de un electrón de Kohn-Sham se ampliaron sobre la base de ondas planas con energía de corte optimizada de 400 eV para energía cinética.

La sorción de NaF se estudió en la superficie (110) por ser la más estable de TiO₂ rutilo. Para ello, la superficie se modeló usando planos de 3 capas de átomos de titanio y oxígeno. La

supercelda periódica utilizada fue de $(4 \times 1 \times 2)$ con una cuadrícula de $(3 \times 1 \times 5)$ puntos k. Se evaluó la respectiva densidad electrónica de estados (DOS) y se obtuvo la carga de los iones mediante el análisis de Bader (*Bader, 1990*).

La interacción entre la molécula de NaF y la superficie de TiO_2 con y sin agua se calculó en términos de la energía de adsorción, E_{ads} , definida como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbato/sustrato}} - E_{\text{sustrato}} - E_{\text{adsorbato}} \quad (2)$$

donde $E_{\text{adsorbato/sustrato}}$, E_{sustrato} y $E_{\text{adsorbato}}$ es la energía total del sistema adsorbato/sustrato, la del sustrato y la correspondiente a la molécula libre, respectivamente.

El carácter covalente de los enlaces químicos se analizó a través del concepto Bond Order (BO) y se ha calculado según el análisis de cargas DDEC6 (*Manz y Limas, 2016*). El mismo es una medida del número de pares de electrones compartidos en un enlace covalente entre dos átomos e indica la estabilidad del mismo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del TiO_2

La caracterización del TiO_2 se realizó para determinar su pureza y estructura. Los resultados FRX indican que la muestra presenta un 95,046 % m/m de TiO_2 , con 4,203 % de Al_2O_3 , 0,440 de ZrO_2 y 0,312 de P_2O_5 . Por otro lado, el estudio DRX (Figura 1) determina la presencia de picos correspondientes al polimorfo TiO_2 con estructura rutilo.

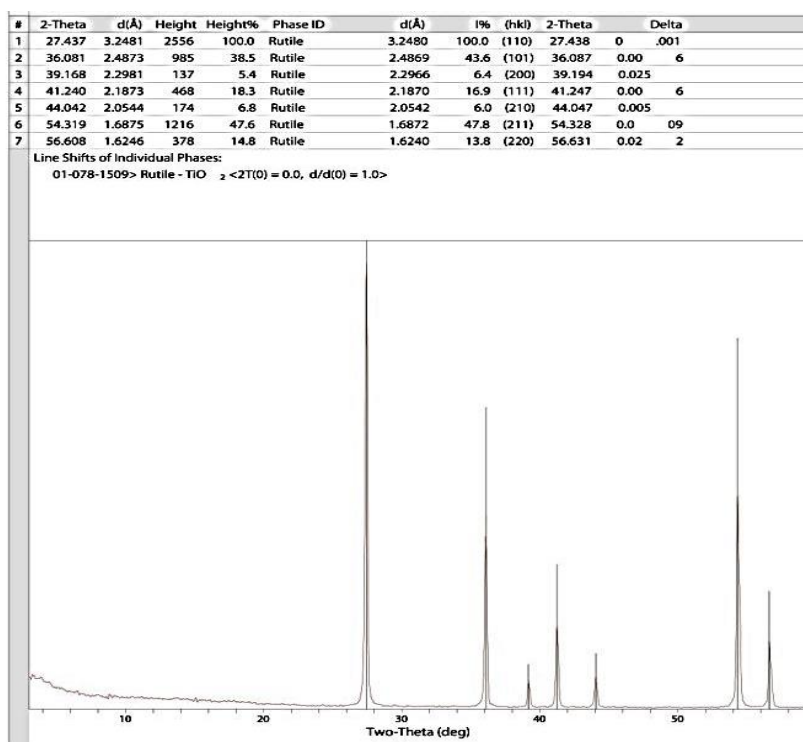


Figura 1. DRX del TiO_2 rutilo.

El estudio por microscopía TEM del TiO_2 rutilo utilizado se presenta en la Figura 2. Se observa que las partículas de rutilo presentan diferentes formas: rectangulares, ovaladas, hexagonales y

redondas. También se visualizaron partículas aisladas y otras agrupadas, y se encontraron partículas adheridas entre sí por una de sus superficies. La medición de los tamaños se realizó teniendo en cuenta todas las formas presentes y considerando la mayor longitud para la determinación de su tamaño. Los resultados obtenidos indican una distribución entre 52,3 y 451,0 nm, con una media de 230,8 nm.

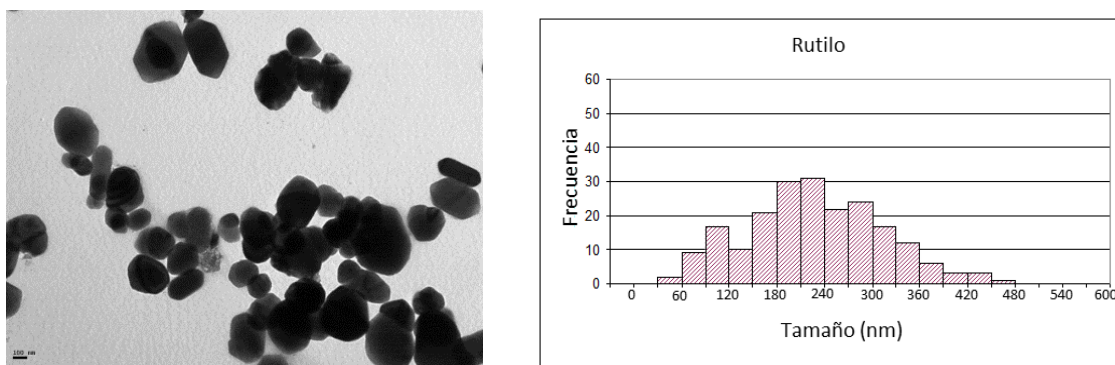


Figura 2. Fotografías TEM de la muestra de rutilo (5000x) y distribución del tamaño de las partículas

El análisis por fisisorción con N_2 determinó que el TiO_2 utilizado presenta un área BET de $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro de poro de $10,3 \text{ nm}$.

3.2. Estudios de Adsorción: Influencia del pH a temperatura ambiente

Debido a la variación de pH del agua en la naturaleza de acuerdo a su procedencia, se estudió la retención de fluoruros sobre el TiO_2 rutilo en función del pH inicial sobre una solución de NaF en agua destilada. Es importante destacar que siendo el NaF una sal proveniente de un ácido débil con una base fuerte su interacción con agua sin aditivos genera un ambiente alcalino. En el caso particular de los fluoruros, el predominio relativo de las especies a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es: HF , HF_2^- y F^- . Para $\text{pH} < 3$, HF es la especie mayoritaria, mientras que para $\text{pH} > 3$, el F^- es predominante (*Pourbaix et al., 1997*). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3, donde se observa un marcado aumento de la retención a pH 3 mientras que a pH neutros y/o alcalinos esta capacidad disminuye.

A pH alcalinos el F^- compite con el OH^- en la sorción sobre la superficie del TiO_2 mientras que a pH ácidos se generan sitios cargados positivamente que favorecen la sorción del fluoruro. Por otro lado, este resultado también puede explicarse por el efecto del pH en la carga de la superficie del adsorbente. A un pH inferior al punto de carga cero (PZC) del TiO_2 rutilo, que se encontraría entre 5,5 y 6,2 (*Kosmulski, 2002*), la superficie tiene una carga neta positiva que favorece la sorción de aniones, mientras que a pH mayores la superficie tiene una carga negativa. Por otro lado, también es importante el factor dispersión, ya que el TiO_2 en agua forma en realidad suspensiones. Se ha observado que a pH neutro o alcalino el contacto del TiO_2 con el NaF disuelto es menor lo que genera una turbiedad debido a la formación de suspensiones antes y después de la agitación.

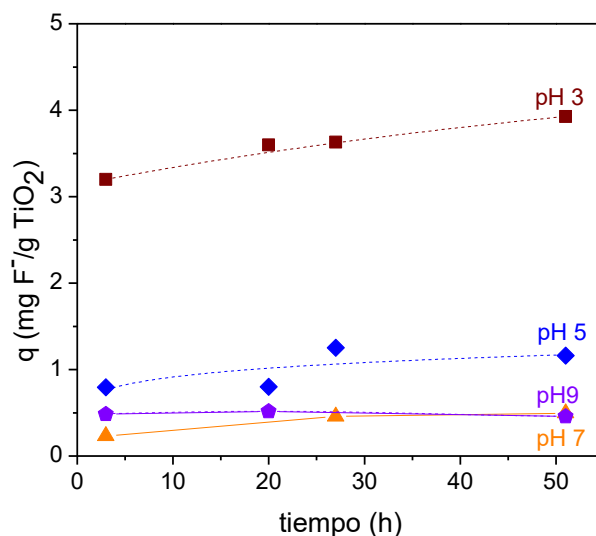


Figura 3. Estudio de retención de fluoruros sobre TiO₂ rutilo en función del pH inicial.

En los estudios de adsorción en función del pH (Figura 3) también se estudió el efecto del tiempo de contacto. Se observó que la adsorción tendería a una estabilización a partir de aproximadamente las 30 h.

3.3. Estudios de Adsorción: Influencia de la temperatura

Debido a que los estudios de adsorción indicaron una mayor retención a pH 3, se eligió esta condición para el estudio en función de la temperatura. Se eligieron tres temperaturas diferentes representativas de cierta amplitud térmica natural probable. En la Figura 4 puede observarse la capacidad de remoción de F⁻ a pH 3 para 4, 27 y 50 °C.

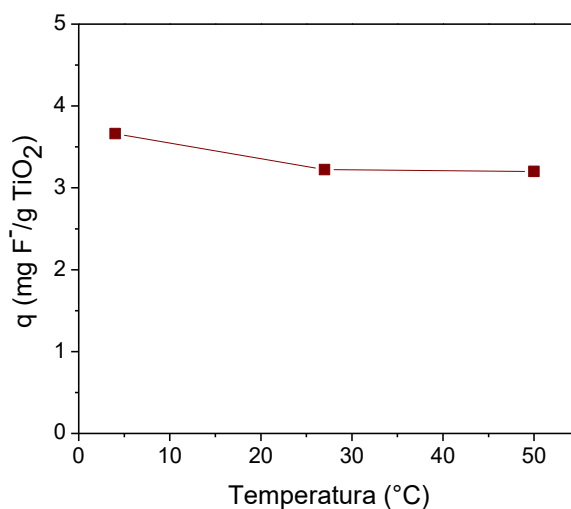


Figura 4. Estudio de retención de fluoruros sobre TiO₂ rutilo en función de a temperatura.

Se observa que la remoción disminuye levemente con el aumento de temperatura, lo cual podría sugerir que la adsorción es exotérmica.

3.4. Estudios de Adsorción: TiO₂ soportado sobre quitosano

Como se mencionó en la introducción, a pesar del significativo progreso que se ha realizado en el desarrollo de materiales basados en TiO₂, el postratamiento puede resultar costoso y lento debido a la dificultad de recuperación de las partículas del óxido y con ellas del contaminante retenido. Es por eso que en esta sección se estudia el TiO₂ soportado sobre quitosano, considerando además la eficiencia en la remoción de fluoruro de los materiales puros. El TiO₂ rutilo fue fijado al soporte por dos métodos: por medio de la adsorción del óxido sobre la superficie de un film de quitosano y por el agregado del rutilo durante la preparación del soporte por polimerización. En el primer caso, se obtendría un TiO₂ superficial mientras que en el segundo el mismo se encontraría en los intersticios del polímero. Los resultados de los estudios de sorción de fluoruros a distintos pH y temperatura ambiente sobre el TiO₂ soportado se presentan en la Figura 5, donde la capacidad de adsorción se expresa en función sólo del óxido (q como mg F⁻/gTiO₂). Los resultados indican un aumento de la capacidad de retención del fluoruro sobre el TiO₂ soportado, lo cual se debe a la adsorción propia del quitosano. Cuando se compara la efectividad de las muestras de rutilo soportado, se puede ver que cuando el óxido se encuentra adsorbido sobre la superficie la retención es mayor que cuando el óxido se encuentra en el interior del quitosano. Esto podría deberse a una mayor exposición del TiO₂ sobre la lámina de quitosano en la muestra obtenida por adsorción que disminuye el efecto difusional. Sin embargo, no se descarta un efecto de tamaño de partícula de acuerdo al método de fijación del rutilo al quitosano donde se genere una mayor distribución del óxido en la preparación por adsorción o que la fijación intersticial genere una disminución de los sitios de intercambio del quitosano.

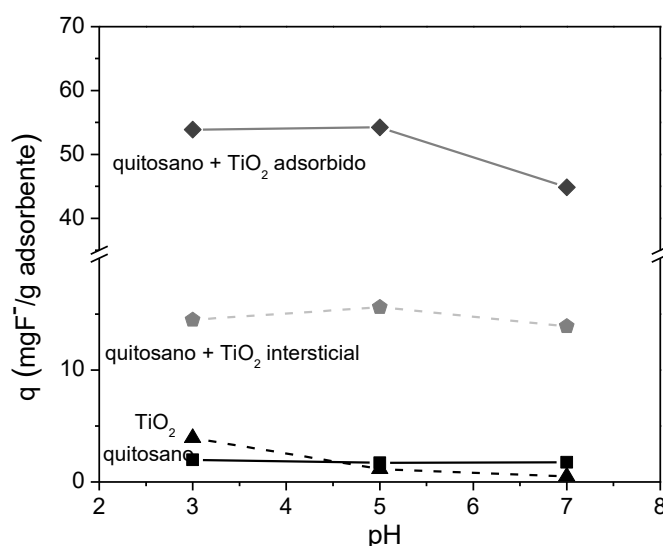


Figura 5. Estudio de adsorción de fluoruro a distintos pH para TiO₂, quitosano y TiO₂ soportado a 27 °C después de 90 min y agitación continua

3.4. Estudio teórico de la adsorción del fluoruro de sodio sobre la superficie más estable, TiO_2 (110)

Con el fin de explicar los resultados experimentales obtenidos, se estudió la sorción de una molécula de NaF sobre la superficie más estable del rutilo. El estudio con NaF se hace con y sin agua a fin de evaluar las características de la unión en el óxido hidratado y deshidratado. En la Figura 6 se muestran las superficies modeladas optimizadas del TiO_2 , del TiO_2 con NaF y del TiO_2 con NaF y H_2O .

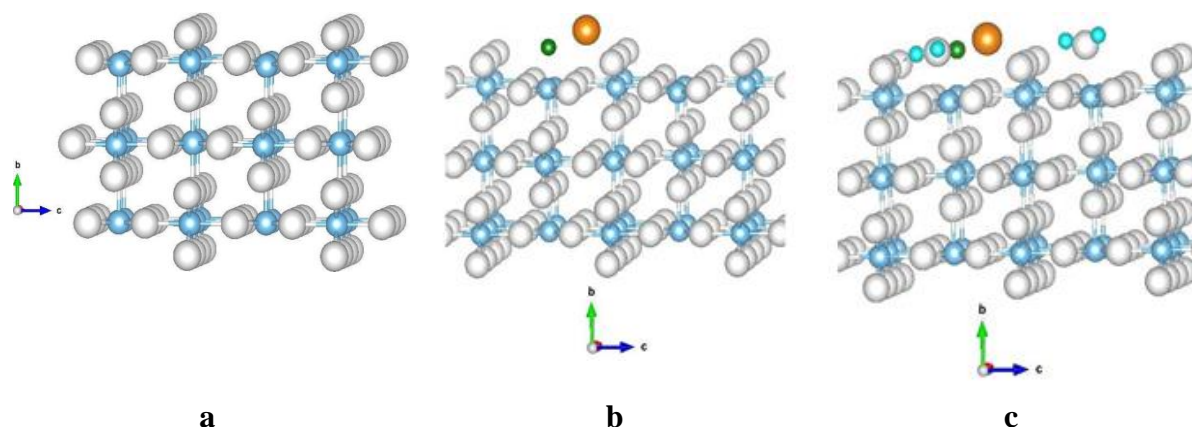


Figura 6. Geometría de las superficies de $\text{TiO}_2(110)$ rutilo estudiadas. a) Superficie TiO_2 limpia, b) superficie TiO_2 con NaF y c) Superficie TiO_2 hidratada con NaF. En blanco se indican los átomos de Oxígeno, en celeste los de Titanio, en amarillo el Sodio, en verde el Flúor y en turquesa los Hidrógenos.

Los resultados del estudio teórico muestran que la sorción de NaF sobre TiO_2 rutilo es del tipo quimisorbtiva (mayor a -20 kJ/mol), con un valor de $-338,66$ kJ/mol para el NaF sobre rutilo $4 \times 1 \times 2$. Siendo más favorable la sorción sobre la superficie de rutilo en presencia de agua ($5,94$ eV vs $3,42$ eV). Las distancias de enlace de la molécula de NaF cuando se adsorbe en TiO_2 , se relajan, lo que indica que el enlace NaF se debilita, pasando su enlace de $1,94$ Å a $2,18$ Å cuando se encuentra adsorbido. Por otro lado, los resultados indican que el átomo de F se adsorbe covalentemente (bond order $0,29$ para TiO_2 sólo y $0,25$ para TiO_2 hidratado) en un átomo de Ti insaturado pentacoordinado, mientras que el átomo de Na prefiere los átomos de O bicoordinados más cercanos y expuestos de la capa de dióxido de titanio, pero con un orden de enlace mucho menor ($0,13$ para TiO_2 sin agua y $0,08$ para el sistema hidratado).

4. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados presentados se puede concluir que:

- La mejor remoción de fluoruros con TiO_2 rutilo se evidencia a pH 3.
- A tiempos de exposición mayores de 30 h se observa una relativa estabilización de la retención.
- Las bajas temperaturas (4 °C) favorecen la remoción del anión en solución, lo cual podría deberse a ser una sorción exotérmica.
- Los estudios teóricos demuestran que remoción de NaF sobre el TiO_2 rutilo se produce a través de una quimisorción, ubicándose el átomo de F en un átomo de Ti insaturado

pentacoordinado, mientras que el átomo de Na prefiere los átomos de O bicoordinados más cercanos y expuestos de la capa de dióxido de titanio.

- En cuanto al estudio de eliminación de fluoruro sobre TiO₂ soportado, se observa que la fijación del rutilo en la superficie de láminas de quitosano genera una mayor remoción de F⁻ que el rutilo soportado en el interior del polímero. Esto podría deberse a que el tamaño de partícula de rutilo obtenido en el primer método es menor o a una disminución de los sitios de intercambio del quitosano por interferencia del óxido en el segundo, sin descartarse un efecto difusional. Sin embargo, los resultados del estudio de eliminación de fluoruros sobre TiO₂ soportado sobre quitosano demostraron una mayor retención que el rutilo sin soportar, debido a la contribución producida por el soporte y/o a una mayor distribución del óxido. Estos resultados indican la posibilidad de su utilización y de su recuperación en un sistema de eliminación de NaF en agua.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Babaeiveli K., Khodadoust A.P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 394, 419–427.
- Bader R.F. (1990). *Atoms in Molecules A Quantum Theory*, 10. 95-105.
- Dudarev S., Botton G. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 57, 1505–1509.
- Kosmulski M. (2002). The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Ad. Colloid Interface Sci.*, 99, 255–264.
- Kresse G., Furthmüller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 54, 11169–11186.
- Lehr I., Loperena P., Cepeda S., Aquino L., Ulacco S., Morgade C. I. N. (2019). Estudio de potenciales soportes del TiO₂ como catalizador. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Florencio Varela. ISBN 978-987-46096-4-9
- Ma W., Ya F., Han M., Wang R. (2007). Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *J. Hazard. Mat.*, 143, 296-302.
- Manz T.A., Limas N.G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.*, 6, 47771–47801.
- Meenakshi A., Maheshwari R.C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal, *J. Hazard. Mater.*, 137, 456–463.
- Meyer L., Schvval A.B., Lorenzetti A. S., Vidal E., Domini C. E. y Morgade C.I.N. (2022). Study of phase-pure TiO₂ for the removal of fluorides in water. *Mat Today Communications* 31 103389-103398.
- Perdew J.P., Yue W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.*, 33, 8800–8802.
- Pourbaix M., Zhang H., Pourbaix A. (1997). Presentation of an Atlas of Chemical and Electrochemical

Equilibria in the Presence of a Gaseous Phase. Mater. Sci. Forum., 251–254, 143–148.

Ulacco S. B., Lorenzetti A. S, Meier L., Vidal E., Domini C., Morgade C. I. N. (2019). Remediación comparativa de fluoruros en aguas utilizando diferentes polimorfos de TiO₂. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Florencio Varela, ISBN 978-987-46096-4-9

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA DE CONSUMO

Morgade Cecilia I. N.¹; Meier Lorena A.²; Schvval, Ana B.³; Rossi Fernández Ana C.³; y Fuente Silvia A.¹

1: UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET-UNS)
11 de abril 461-Av. Alem 1253
cmorgade@uns.edu.ar, sfuente@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos
IFISUR (CONICET-UNS)
Av. Alem 1253
lmeier@uns.edu.ar

3: INQUISUR (CONICET)-UNS
Av. Alem 1253
aschvval@inquisur-conicet.gob.ar, ana.rossi@uns.edu.ar

Resumen. *El flúor es un elemento frecuentemente presente en las fuentes naturales de agua que se utilizan para el consumo humano en todo el mundo. Es sabido que altas concentraciones de este elemento pueden ocasionar problemas graves en la salud. Por ello, es fundamental utilizar tecnología que permita su eliminación para alcanzar concentraciones no perjudiciales. Se han probado muchos materiales adsorbentes con éxito limitado. En el presente trabajo se analiza de forma comparativa la eficiencia catalítica de diferentes óxidos económicamente accesibles como óxido de magnesio (MgO), óxido férrico en su estructura hematita (Fe₂O₃) y óxido de titanio (TiO₂) fases anatasa y rutilo. Los cálculos teóricos se realizaron dentro del formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), utilizando el paquete comercial VASP, con una base de ondas planas y condiciones periódicas. Los efectos de correlación e intercambio entre los electrones se describen mediante la aproximación GGA utilizando la función PW91. La interacción entre los estados del núcleo y los electrones de valencia se calcula mediante potenciales PAW. Los resultados muestran que, tanto el TiO₂ estructura rutilo, como el MgO y el Fe₂O₃, son buenos eliminadores de fluoruros del agua; no así el caso de TiO₂ anatasa. En particular, el polimorfo rutilo sería el óxido más adecuado con una energía de adsorción de -5.94 eV.*

Palabras clave: Remedación de agua, Fluoruros, Adsorción, Óxidos, DFT.

1. INTRODUCCIÓN

La fluoración del agua tiene un efecto positivo, en cantidades adecuadas, sobre los dientes y los huesos (*Mitchell, 2011*). Mientras que un exceso en su consumo produce riesgos, como la fluorosis dental y ósea. Esto último se ha observado con la ingesta diaria prolongada de agua contaminada con más de 3-6 mg/L de fluoruros (*Sosa Rosales, 2003*). Las concentraciones de fluoruro, en aguas superficiales o de pozo, se deben a reacciones geoquímicas o causas antropogénicas. Entre estos últimos, encontramos efluentes de aguas residuales de la industria de fertilizantes superfosfato, procesos de fabricación de vidrio y cerámica, producción de acero, centrales eléctricas de carbón, refinerías de petróleo, plantas de incineración de residuos por emisiones de HF provocadas por la incineración de plásticos fluorados entre otros (*Habuda-Stanić et al., 2014*).

La Organización Mundial de la Salud ha establecido 1,50 mg/L como valor límite máximo para los fluoruros en el agua potable, y destaca la necesidad de tener en cuenta las condiciones climáticas, el volumen de agua ingerido y la ingesta de fluoruros de otras fuentes (*Fawell, 2001*). Por otro lado, la Comunidad Económica Europea establece concentraciones máximas según la temperatura de la zona: de 8 a 12°C el valor correspondiente de fluoruro es de 1,5 mg/L, y de 25 a 30°C el valor es de 0,7 mg/L (*Jordana, 2004*). La Agencia para la Protección Ambiental indica que el nivel máximo de fluoruros en el agua potable es de 4 mg/L (*U.S. EPA, 2009*).

Al presente, se utilizan varios métodos para la eliminación de fluoruro del agua, como la coagulación y la precipitación, el tratamiento electroquímico, las técnicas de membrana, el intercambio iónico, entre otros (*Mohapatra et al., 2009*). Sin embargo, el proceso de adsorción es el más aceptado ya que es el más económico y efectivo para la remoción de fluoruro. En la actualidad se está trabajando, en forma experimental, con procesos de adsorción en diferentes materiales, entre los que se encuentran Fe₂O₃, MgO y TiO₂ (*Habuda-Stanić et al., 2014*). Por esta razón, y con la finalidad de realizar a futuro un filtro doméstico, de bajo costo y con materiales disponibles en el mercado, para ser utilizado en zonas rurales que no cuentan con acceso a agua potable, se decidió realizar un análisis teórico como complemento de los estudios experimentales encontrados en la bibliografía. En el mismo, se analiza de forma comparativa la eficiencia catalítica (para la eliminación de fluoruros) de diferentes óxidos económicamente accesibles como son el óxido de magnesio (MgO), óxido férrico en su estructura hematita (Fe₂O₃) y óxido de titanio (TiO₂) fases anatasa y rutilo.

2. MODELO TEÓRICO

Los cálculos teóricos se realizaron dentro del formalismo de DFT, utilizando el paquete comercial VASP (*Kresse y Furthmüller, 1996*), con una base de ondas planas y condiciones periódicas. Los efectos de correlación e intercambio entre los electrones se describen mediante la aproximación de gradiente generalizada (GGA) utilizando la función Perdew-Wang (PW91) (*Perdew et al., 1992*) (*Perdew et al., 1993*). La interacción entre los estados del núcleo y los electrones de valencia se calcula mediante projector-augmented wave method (PAW) (*Bloch, 1994*) (*Kresse y Joubert, 1999*).

La superficie de MgO (100) fue construida con 72 átomos de Mg y O distribuidos en cuatro capas. Se utilizó una supercelda de 3x3x3 para evitar las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y se consideró una región de vacío de 15 Å para salvar la interacción de las moléculas adsorbidas con la repetición periódica de la superficie en

dirección perpendicular. Se consideró una energía de corte de 400 eV. Se usó una malla de puntos k de 3x3x1 de Monkhorst-Pack.

La superficie de Fe₂O₃(0001) se modeló utilizando una supercelda 2x2x2 con 32 átomos de Fe y 48 átomos de O distribuidos en 12 capas. Se consideró una energía de corte de 550 eV. Se usó una malla de puntos k de 2x2x1 de Monkhorst-Pack. En este material existe una fuerte correlación electrónica de los electrones 3d del Fe, lo cual se corrige utilizando la aproximación PW91 + U con U = 4 eV (Rollmann *et al.*, 2004).

En el caso del TiO₂, se consideraron las fases rutilo (110) y anatasa (101). Ambas se modelaron teniendo en cuenta un arreglo de tres capas de átomos de Ti y O. En el caso del rutilo se consideró una supercelda de 2x1x2 con una malla de puntos k de 7x1x5 y para la anatasa se utilizó una celda de 2x2x1 con 5x5x1 puntos k. Para estos cálculos se tuvo en cuenta la corrección de Hubbard y se consideró un U = 8 eV.

Las energías de adsorción (E_{ads}) se calcularon como la diferencia entre las energías de la molécula adsorbida sobre los diferentes óxidos y la superficie limpia más la molécula en fase gas.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{mol/subs}} - E_{\text{subs}} - E_{\text{mol}} \quad (1)$$

donde $E_{\text{mol/subs}}$, E_{subs} y E_{mol} son las energías para el sistema molécula/substrato, el substrato y la molécula en el vacío, respectivamente.

Se calcularon cargas atómicas utilizando el modelo de Bader (Bader, 1990). Asimismo, se consideró el cálculo del orden de enlace (BO) el cual da una idea de la estabilidad del enlace químico. Los BO se calcularon de acuerdo con el análisis DDEC6 (Manz y Limas, 2016) (Manz, 2017).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se estudió el efecto catalítico de diferentes semiconductores en la remoción de fluoruros presentes en agua. Particularmente, se consideraron las superficies de TiO₂(101) (anatasa), TiO₂(110) (rutilo), MgO (100) y Fe₂O₃(0001), las cuales se pueden observar en la Figura 1.

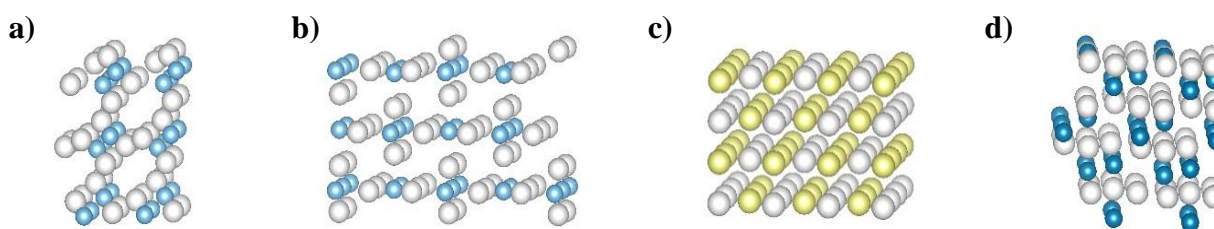
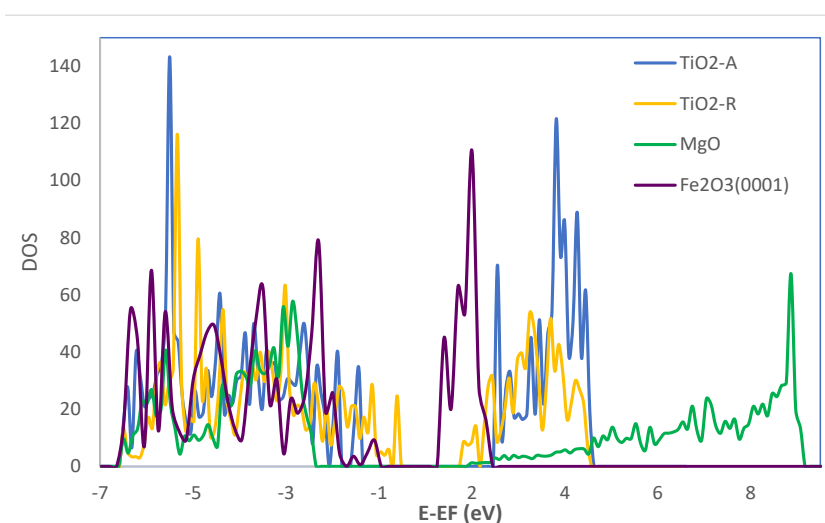


Figura 1. Superficies estudiadas: a) TiO₂(101), b) TiO₂(110), c) MgO(100) y d) Fe₂O₃(0001). Las esferas celestes corresponden a los átomos de titanio, las amarillas a los átomos de magnesio, las azules a los átomos de hierro y las blancas a los átomos de oxígeno.

Es sabido que, en estos óxidos semiconductores, la absorción de la energía adecuada puede excitar a los electrones y transferirlos de las bandas de valencia (BV) a las bandas de conducción (BC). Estos electrones en la BC o los huecos en la BV pueden migrar hacia la superficie del material y producir reacciones de reducción o de oxidación respectivamente. En particular frente al NaF las reacciones experimentales no son de fotocatalisis sino de adsorción, sin embargo, es posible realizar un estudio comparativo de las capacidades oxidoreductoras de los sistemas a priori por medio de una alineación de bandas basada en la teoría de anión común para semiconductores. La teoría de alineación por anión común tiene su motivación física en la característica en común de las bandas de valencia de la mayoría de los semiconductores que presentan en general carácter p no metálico. En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos para el alineamiento de bandas de la superficie de los óxidos estudiados.

a)



b)

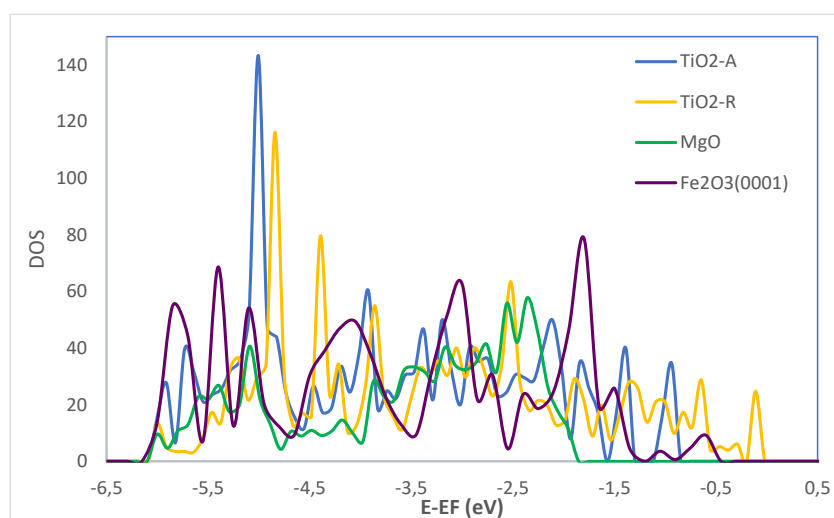


Figura 2. a) Alineación de bandas de la superficie de los distintos óxidos. b) Amplificación de la banda de valencia de los óxidos estudiados.

Por lo expuesto, considerando la remoción de fluoruros como procesos de adsorción solo se comparan las posiciones en energía de los bordes superiores de las BV (E_{BV}^S) que se presentan en la Tabla 1.

Las bandas de conducción en ausencia de radiación adecuada se encuentran vacías ya que el nivel de Fermi se encuentra en todos los casos en el rango de energía prohibida llamado comúnmente band gap (BG). De los datos de la Tabla 1 se puede observar que el rutilo posee una menor tendencia que el resto de los óxidos para atraer electrones. La alineación sitúa a la banda de valencia del rutilo por encima de la banda de valencia del resto de los óxidos estudiados; esto indica que el rutilo tendría un mayor poder reductor.

Tabla 1: Energía del borde superior de la banda de valencia (E_{BV}^S).

	TiO ₂ anatasa (101)	TiO ₂ rutilo (110)	MgO (100)	Fe ₂ O ₃ (0001)
E_{BV}^S (eV)	-1.389	-0.023	-1.953	-0.601

Posteriormente, se realizó un estudio teórico de la adsorción de NaF sobre las superficies mencionadas anteriormente, con y sin presencia de agua. La Figura 3 muestra las geometrías obtenidas después de la optimización. En general, el átomo de F se adsorbe sobre un átomo metálico a excepción del sistema NaF-H₂O/TiO₂-R donde el F se enlaza con los átomos de oxígeno como se detallará más adelante.

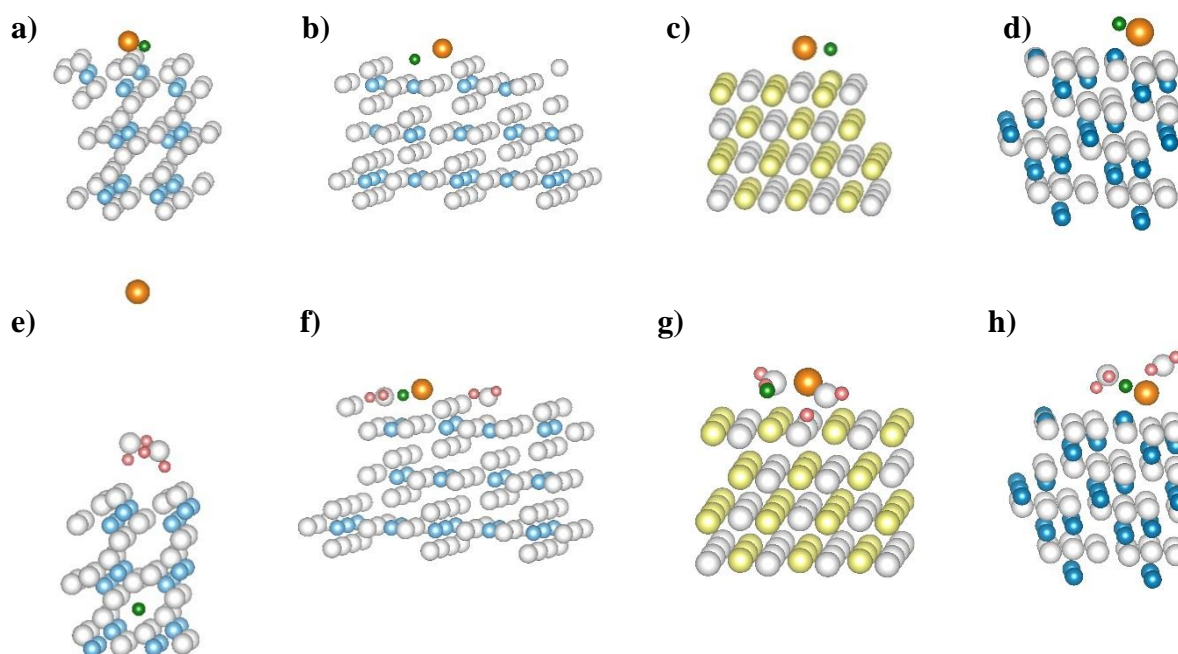


Figura 3. Geometrías de los sistemas estudiados luego de la optimización: a) NaF/TiO₂(101) (NaF/A), b) NaF/TiO₂(110) (NaF/R), c) NaF/MgO(100), d) NaF/Fe₂O₃(0001), e) NaF-H₂O/TiO₂(101) (NaF-H₂O/A), f) NaF-H₂O/TiO₂(110) (NaF-H₂O/R), g) NaF-H₂O/MgO(100), f) NaF-H₂O/Fe₂O₃(0001). Las esferas celestes corresponden a los átomos de titanio, las amarillas a los átomos de magnesio, las azules a los átomos de hierro, la verde al átomo de flúor, la naranja al átomo de sodio, las rosas a los átomos de hidrógeno y las blancas a los átomos de oxígeno.

En la Tabla 2 se presentan las energías de adsorción, distancias de enlace y orden de enlace para los sistemas analizados. Los valores de energía de adsorción, para los sistemas NaF/óxido varían entre -3.73 eV y -2.02 eV. Mientras que, en presencia de agua (NaF-H₂O/óxido), los valores de E_{ads} varían entre -5.94 y -4.23 eV a excepción de la adsorción de NaF-H₂O sobre anatasa que presenta una energía endotérmica de 3.60 eV. Este valor puede atribuirse a la disociación del NaF y posterior migración del átomo de F a un sitio intersticial subsuperficial (Meier et al., 2022). Estos resultados están de acuerdo con los informados por (Tosoni et al., 2013), quienes estudiaron la difusión de F a través de los polimorfos de anatasa, brookita y rutilo mediante cálculos basados en la teoría funcional de la densidad periódica. Los autores demostraron que la difusión de F está cinéticamente favorecida en el caso de anatasa y rutilo, aunque en este último, el proceso está termodinámicamente desfavorecido. En los tres polimorfos, el átomo de flúor incorporado tiene un carácter aniónico predominante. Además, indican que la densidad de espín se localiza, en todos los casos, en un átomo de oxígeno vecino que presenta el mayor desplazamiento desde su posición reticular, lo que induce una distorsión de tipo polarón en la estructura del TiO₂. Además, la difusión de F también puede verse favorecida por la menor densidad de anatasa (Densidad = 3,48 g/cm³) en relación con el rutilo (Densidad = 3,82 g/cm³) (Schvval et al., 2020). Los sistemas más estables corresponden a NaF/R, en presencia de agua, y NaF/Fe₂O₃(0001) en ausencia de la misma. De los valores reportados en la Tabla 2, se puede observar que la distancia de enlace Na-F se elonga en todos los casos, siendo en la molécula libre de 1.94 Å.

Tabla 2: Energías de adsorción, distancias de enlace, orden de enlace y carga electrónica.

		TiO ₂ anatasa (101)		TiO ₂ rutilo (110)		MgO (100)		Fe ₂ O ₃ (0001)	
		NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O
E_{ads} (eV)		-2.98	3.60	-3.42	-5.94	-2.02	-4.74	-3.73	-4.23
Distancias (Å)*	F-Na	2.11	21.55	2.18	2.29	2.05	2.22	2.25	2.78
	F-M	1.99	2.42	1.96	2.02	1.95	1.99	1.89	1.92
	F-O	2.68	1.84	2.80	2.83	3.04	2.81	2.99	3.05
	Na-M	3.35	15.81	3.25	3.03	3.24	3.02	3.00	3.17
	Na-O	2.40	15.31	2.21	2.43	2.25	2.42	2.32	2.36
Orden de enlace	F-Na	0.34	-	0.10	0.07	0.20	0.07	0.09	0.01
	F-M	-	0.04	0.29	0.25	0.25	0.19	0.53	0.47
	F-O	0.00	0.40	0.07	0.06	0.04	0.03	0.04	0.02
	Na-M	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
	Na-O	-	-	0.13	0.08	0.15	0.09	0.08	0.08

M: se refiere a los átomos metálicos según el sistema. M = Ti, Mg, Fe, según corresponda.

* Distancia entre los átomos de la molécula (F o Na) a el átomo de O o M más próximo.

En ausencia de agua esta distancia varía entre 5-16% mientras que, en presencia de esta, el enlace F-Na se rompe sobre la superficie de TiO₂ anatasa y el átomo de F migra a un sitio intersticial subsuperficial (Meier *et al.*, 2022). En el resto de los sistemas, la molécula de NaF se adsorbe sobre la superficie ubicándose el átomo de F próximo a un átomo metálico con una distancia de 1.89 a 2.42 Å. Estos resultados están de acuerdo con los reportados para los órdenes de enlace.

En la Tabla 3 se pueden observar los valores de carga electrónica de los sistemas analizados. Observando las cargas electrónicas se observa que existe una transferencia de la misma desde la molécula al sustrato, con excepción del MgO.

Tabla 3: Carga electrónica de los sistemas estudiados.

		TiO ₂ anatasa (101)		TiO ₂ rutilo (110)		MgO (100)		Fe ₂ O ₃ (0001)	
		NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O	NaF	NaF/H ₂ O
Carga electrónica (e)	F	-0.81	-0.44	-0.68	-0.80	-0.95	-0.89	-0.78	-0.78
	M ^{&(")}	2.79	2.79	2.49	2.48	2.00	2.00	1.90	1.77
	O ^{#(")}	-1.43	-1.28	-1.34	-1.28	-2.00	-1.98	-1,28	-1.30
	Na	0.92	0.89	0.94	0.91	0.87	0.89	0.92	0.90
	NaF	0.11	0.49	0.11	0.11	-0.08	0.00	0.14	0.10

M: se refiere a los átomos metálicos según el sistema. M = Ti, Mg, Fe, según corresponda.

& Metal próximo al átomo de F.

Oxígeno próximo al átomo de F.

“Carga electrónica de los átomos de metal u oxígeno más próximos al F en la superficie libre de adsorbato.

En la Figura 4 se muestran las diferencias de densidad de carga electrónica correspondientes a la adsorción de NaF en presencia de agua sobre los óxidos estudiados (NaF-H₂O/óxido). Hay una redistribución de la densidad de carga electrónica, con regiones de aumento (color azul) o disminución (color rojo). Sobre el sustrato de MgO se observa un aumento de carga en los alrededores de los átomos de F y O del agua, mientras que se observa una disminución en el átomo de Na. En el sistema NaF-H₂O/ Fe₂O₃ se aprecian zonas de aumento y disminución de carga entremezcladas. El análisis de $\Delta\rho$ del sistema NaF-H₂O/R muestra una zona de aumento de carga electrónica alrededor del anión fluoruro y una disminución de carga electrónica entre Na y F. Por otro lado, en el sistema NaF-H₂O/A, como se mencionó anteriormente, el átomo de flúor ocupa un sitio intersticial y se puede observar un aumento de carga electrónica en su vecindad y una disminución entre el F y los oxígenos vecinos. Estas observaciones refuerzan las conclusiones obtenidas del análisis de los valores de BO, mencionado anteriormente.

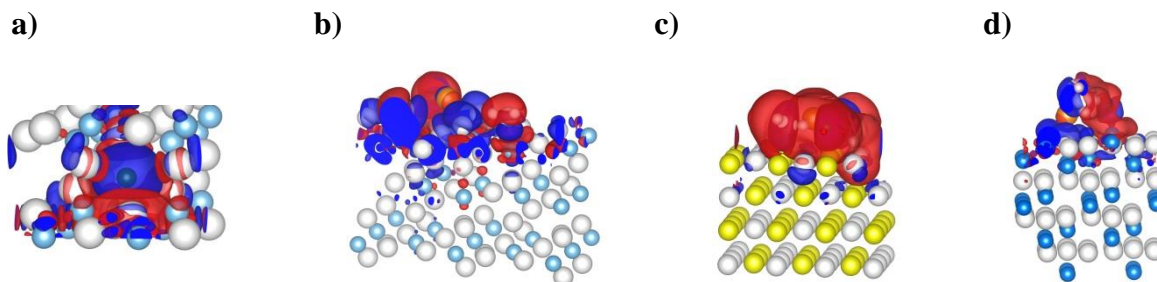


Figura 4. Diferencias de densidad de carga electrónica de los sistemas estudiados: a) NaF-H₂O/TiO₂(101) (NaF-H₂O/A), b) NaF-H₂O/TiO₂(110) (NaF-H₂O/R), c) NaF-H₂O/MgO(100), d) NaF-H₂O/Fe₂O₃(0001). $\Delta\rho = \pm 1.10^{-3} \text{ e/\AA}^{-3}$. La referencia de los colores de los átomos es la misma que la Figura 2.

Para evaluar el carácter óxido reductor de los sistemas NaF-H₂O/óxidos se procedió a realizar el alineamiento de bandas considerando la regla de anión común (Figura 5) cómo se realizó anteriormente con las superficies de los óxidos considerados.

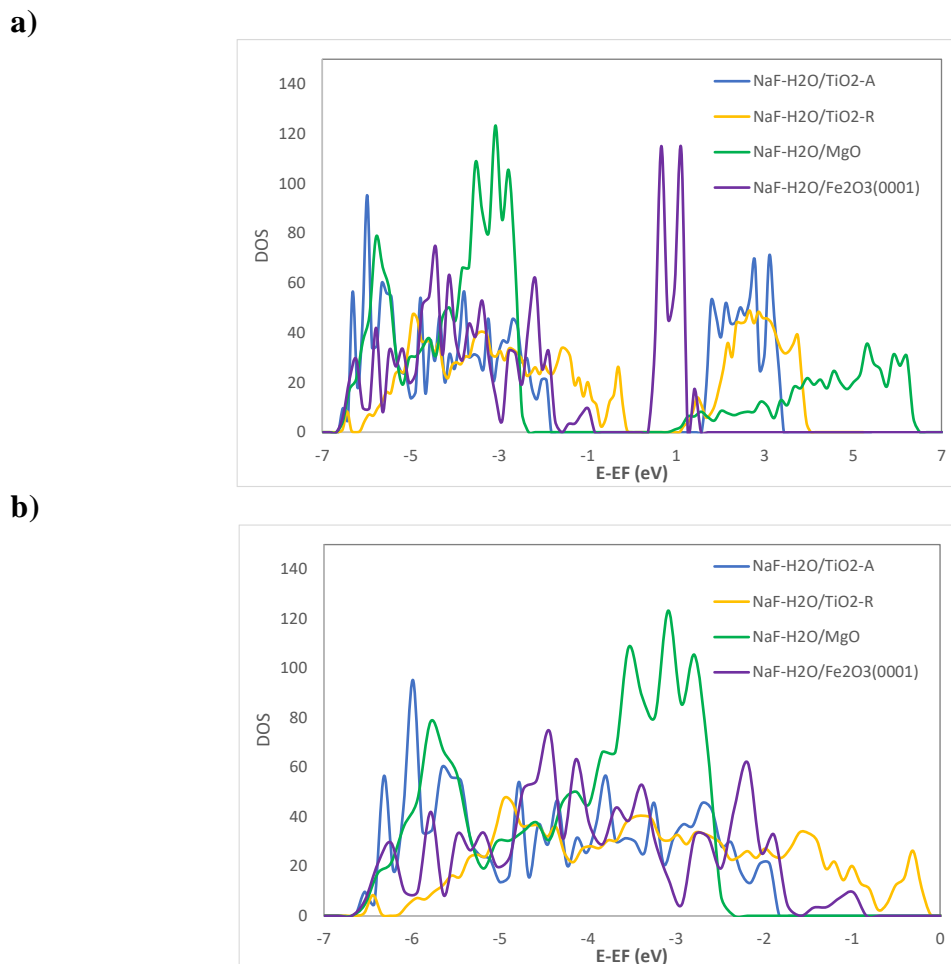


Figura 5. a) Alineación de bandas de los distintos sistemas NaF-H₂O/óxidos. b) Amplificación de la banda de valencia de los sistemas NaF-H₂O/óxidos estudiados.

En la Tabla 4 se pueden observar los valores de energía de la banda superior de valencia. Estos valores indican que el sistema NaF-H₂O/TiO₂-R posee una E_{BV}^S mayor que el resto de los sistemas indicando una menor tendencia para atraer electrones. La alineación sitúa a la banda de valencia de este sistema por encima de la banda del resto de los sistemas NaF-H₂O/óxido indicando que el NaF-H₂O/TiO₂-R es más reductor.

Tabla 4: Energía del borde superior de la banda de valencia (E_{BV}^S) para los sistemas NaF-H₂O/óxido.

	NaF-H ₂ O/A	NaF-H ₂ O/R	NaF-H ₂ O/MgO(100)	NaF-H ₂ O/Fe ₂ O ₃ (0001).
E _{BV} ^S (eV)	-1.93	-0.11	-2.49	-0.99

4. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados presentados se puede concluir que:

- Para los sistemas NaF/óxido, las energías de adsorción presentan el siguiente orden de estabilidad: Fe₂O₃ > TiO₂-R > TiO₂-A > MgO. En todos los casos hay una elongación del enlace Na-F. De los valores de carga electrónica se puede concluir que existe una transferencia de la misma desde la molécula de NaF a la superficie del óxido, a excepción del sistema MgO.
- En cuanto a los **sistemas NaF-H₂O/óxido** el orden de estabilidad es el siguiente: TiO₂-R > MgO > Fe₂O₃ > TiO₂-A. Se observa la elongación del enlace Na-F respecto a la molécula libre, a excepción del sistema NaF-H₂O/TiO₂-A donde el enlace NaF se rompe y el F ocupa un sitio intersticial subsuperficial. Los valores de orden de enlace indican que, el átomo de flúor se une fuertemente al metal de la superficie a excepción del sistema NaF/TiO₂-A donde la unión del átomo de F es con un O de la red. El análisis del alineamiento de bandas de energía indicó que el sistema NaF-H₂O/TiO₂-R es el más reductor.
- Los resultados muestran que, tanto el TiO₂ estructura rutilo, como el MgO y el Fe₂O₃, son buenos eliminadores de fluoruros del agua; no así el caso de TiO₂ anatasa. En particular, el polimorfo rutilo sería el óxido más adecuado con una energía de adsorción de -5.94 eV

5. BIBLIOGRAFÍA

- Bader R.F.W. (1990). Atoms in molecules: a quantum theory. Oxford: Oxford Science.
- Bloch P. (1994). Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50, 17953-17979.
- Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y. (2001). Web: <http://www.who.int/bookorders>.
- Habuda-Stanić M., Ravančić M., Flanagan A. (2014). Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. Materials (Basel), 7, 6317–6366.
- Jordana E, Batista S. (2004). Natural groundwater quality and health. Geol. Acta an Int. Earth Sci. J., 2, 175–188.

- Kresse G, Furthmüller J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 6, 15-50.
- Kresse G, Joubert D. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775.
- Manz T.A. (2017). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 3. Comprehensive method to compute bond orders. *RSC Adv.*, 7, 45552-45581.
- Manz T.A, Limas N.G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.*, 6, 47771-47801.
- Meier L.A, Schvval A.B, Ulacco S.B, Lorenzetti A.S, Vidal E, Domini C, Morgade C.I.N. (2022). Study of phase-pure TiO₂ for the removal of fluorides in water. *Materials Today Communications*, 31, 103389- 103399.
- Mitchell, C.E. (2011). Comparative Analysis of Salt and Water Fluoridation in Non- Industrialized Countries. Mississippi: University of Mississippi.
- Mohapatra M, Anand S, Mishra B.K, Giles D.E, Singh P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manage.*, 91, 67-77.
- Perdew J.P, Chevary J.A, Vosko S.H, Jackson K.A, Pederson M.R, Singh D.J, Fiolhais C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46, 6671-6687.
- Perdew J.P, Chevary J.A, Vosko S.H, Jackson K.A, Pederson M.R, Singh D.J, Fiolhais C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 48, 4978-4988.
- Rollmann G, Rohrbach A, Entel P, Hafner J. (2004). First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Phys. Rev. B*, 69, 165107-165117.
- Schvval A.B, Jiménez M.J, Fuente S, Cabeza G.F, Morgade C.I.N. (2020). Theoretical study of the modification of the oxide-reducing capacity of titania from selected dopant elements. *J. Comput. Electron*, 19, 493-506.
- Sosa Rosales, M. de la C. (2003). Evolución de la fluoruración como medida para prevenir la caries dental. *Rev. Cuba. Salud Pública*, 29, 268-274.
- Tosoni S, Lamiel-Garcia O, Fernandez Hevia D, Illas F. (2013). Theoretical study of atomic fluorine diffusion through bulk TiO₂ polymorphs. *J. Phys. Chem. C.*, 117, 5855-5860.
- U.S. EPA. (2009). National Primary Drinking Water Guidelines, Epa 816-F-09-004.1, United States.

TECNOLOGÍAS DE CORRECCIÓN DOMICILIARIAS PARA POTABILIZACIÓN DE AGUAS EN ZONAS PERI URBANAS

Dominighini, Claudio¹; Gottardo, Marcelo² y Cataldi, Zulma²

1: Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951. CABA
e-mail: cdominighini@frba.utn.edu.ar

2: Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951. CABA
e-mail: mgottardo@frba.utn.edu.ar, zcataldi@frba.utn.edu.ar

Resumen. *Esta presentación forma parte de una investigación (PID MSUTNBA 6561) que se focaliza en la corrección (según la OMS) de las aguas de pozo y de río para consumo humano. Se indagan las características del agua en zonas peri urbanas de la CABA, donde la misma resulta no ser potable. Luego, se determinará el sistema de potabilización más apto, disponible en el mercado para aplicar en cada caso y proponer mejoras en los mismos en función de su eficiencia.*

El objetivo consiste en diseñar un protocolo para que las familias de zonas peri urbanas puedan estimar a nivel macro las condiciones de potabilidad para consumo y en función de los resultados, solicitar los análisis respectivos, a fin de tomar conciencia de la relevancia del tema. Según el Código Alimentario Argentino en su Art 982: “ ... no deberá contener substancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente”.

Debido a la pandemia se ha avanzado en los fundamentos teóricos que dan sustento a las propuestas de mejoras en función del análisis tecnológico, de sus estructuras y funcionamientos. Por estos motivos como producción parcial se elaborará un abanico de acciones a seguir para delimitar la calidad del agua, tomando el caso de la Primera Sección de Islas de Tigre y si fuera necesario orientar respecto a la selección de equipos que existen en el mercado para efectuar las correcciones necesarias. La metodología es cuali- cuantitativa y el resultado parcial, en esta etapa es el diseño y validación del instrumento o protocolo y las orientaciones para elegir equipos adecuados.

Palabras clave: Potabilización, Corrección, Calidad.

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se realizó con el objetivo de conocer los métodos de potabilización utilizados por los habitantes de la Primera Sección de Islas de Tigre, para obtener agua apta para el consumo (OMS, 2005). Debido a la pandemia se pospuso la realización de los análisis químicos de aguas requeridos para la selección de tecnologías de corrección necesarias. La metodología es cuali-cuantitativa y el resultado es parcial. Debido a la situación sanitaria se ha avanzado en los fundamentos teóricos que dan sustento a las propuestas de mejoras, y se hace aquí una descripción pormenorizada de las características de la zona delimitada para este trabajo.

La primera sección de islas del Delta del Paraná que corresponde al partido de Tigre de la Provincia de Buenos Aires nombrado habitualmente solo como “el Delta” no es la porción insular mayor de este humedal, pero sí la más poblada (Fig 1). En el Delta se “rompe” la continuidad de la geografía que administra el Municipio de Tigre que reconoce un sector “continental” y uno “insular” (Fig 2). Tratándose de una parte del sistema de humedales (Fig 3) que cumple una importante acción natural regulatoria como amortiguador de inundaciones que desde hace más de dos siglos recibe el impacto de una ocupación humana anárquica y desestructurada aunque, de acuerdo conceptualmente con Bozzano (2000), no se pretende “reducir” la caracterización de este territorio solamente a sus características morfológicas pero sí tomar las características que distinguen al humedal asociado indivisiblemente con el isleño, ya que desde el enfoque ontológico, ambos se otorgan sentido. Los humedales se distinguen por las características particulares de sus suelos que reflejan la dinámica hidrológica local (hidromorfismo), y por la presencia de plantas adaptadas a las condiciones de inundación o de alternancia de períodos de exceso y déficit hídrico.



Figura 1. Comparación de la superficie de la Primera sección de islas del partido de Tigre “Islas Tigre” con la superficie de CABA. Fuente recorte de <https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022

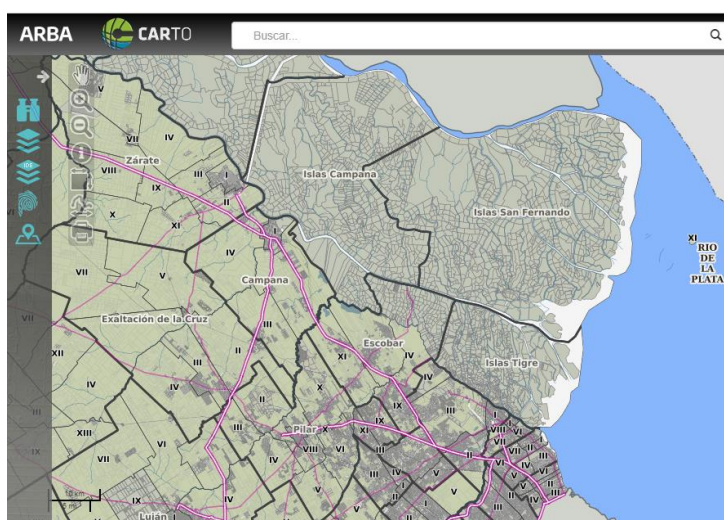


Figura 2. Comparación de la superficie insular del partido de Tigre “Islas Tigre” con las secciones insulares vecinas. Fuente recorte de <https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022

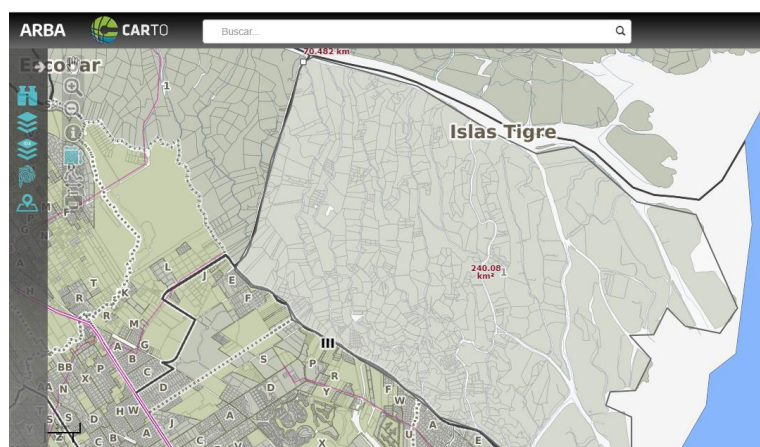


Figura 3. Detalle de la primera sección de islas del partido de Tigre “Islas Tigre” Superficie aproximada 240 km² y perímetro aproximado 70482 km. Fuente recorte de <https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022

En la sección del humedal que analizamos hay servicios de corriente eléctrica, pero no de gas, cloacas o de agua potable. Los sistemas de desagües cloacales son primitivos y son los únicos posibles en terrenos anegados e inundables: las aguas negras decantan y son parcialmente digeridas en cámaras sépticas y luego son volcadas a los ríos desde donde se toma el agua para consumo.

En el mejor de los casos se utilizan trincheras de retención con plantas que detienen parcialmente a los compuestos orgánicos, pero los anegamientos que suelen ser semanales y que cubren las cámaras sépticas, hacen que por efecto sifón se descargue el total de las aguas negras aún no tratadas al curso de los ríos. Esta situación es más preocupante en los arroyos, acequias y zanjas donde el agua sube y baja, sin una renovación completa salvo en las crecidas altas.

La zona en estudio tiene un régimen de dos mareas diarias y en el Servicio de Hidrografía Naval Argentino (SHN) para la primera sección de islas se toma como referencia el mareógrafo de San Fernando (Fig. 4)

San Fernando

Carta/s Argentina/s: H-154 - ENC/CNE AR201010 y AR420070

Lat. 34° 26' S Long. 58° 32' W

Huso Horario: +3

Régimen de marea: Mixto preponderantemente semidiurno

Establecimiento de puerto medio: VIIh 18min

Nivel medio: 0,79m

Las alturas están referidas al plano de reducción que pasa 0,79m debajo del nivel medio.

Alturas en metros sobre el plano de reducción, correspondientes a la predicción

2022					
Pleamar		Bajamar		Amplitud	
Máxima	Media	Más baja	Media	Máxima	Media
1,63	1,07	0,21	0,49	1,16	0,58

Figura 4. Datos del Mareógrafo de San Fernando predicción 2022 -

Fuente: SHN (2022) http://www.hidro.gov.ar/oceanografia/tmareas/RE_Mareas.asp consultado el 2/2/22

Las pleamares y bajamares se suceden más o menos como se predice en las Tablas de Mareas del SHN (2022), sin embargo son absolutamente dependientes de los vientos y estas tablas sufren alteraciones que la mayoría de las veces son anunciadas pero no pueden ser controladas. Un ejemplo de aviso es el de la Fig 5, en este caso es un aviso por debajo de las tablas, seguramente por acción del viento noroeste, pero si la acción del viento fuera sudeste (sudestada) las tablas de marea se modifican aumentando el nivel del agua. Ambos casos son importantes: en el caso de mareas altas, generan inundaciones y en el caso de las bajamares excesivas implican que muchos de los habitantes no tengan la altura del agua suficiente como para bombear agua de río y en el caso de poder acceder al agua, ésta es el producto del desagüe de los arroyos y acequias que con un régimen de aguas bajas trae residuos de las aguas grises que no pasan por cámara séptica sino que se vierten directamente a los cursos de agua.

Una altura superior a 2,60m implica que la gran mayoría de las cámaras sépticas se cubran con agua y se vacíen al descender la marea. Las casas en el delta están construidas en altura, de forma tal que, salvo mareas inusuales, las viviendas no son inundadas, pero son muy pocas en las que instalan las cámaras sépticas al ras del suelo o elevadas para impedir que se desagoten con las mareas, en la gran mayoría de los casos, las cámaras sépticas están enterradas un 90% para evitar que las mareas las muevan y desprendan los caños de los inodoros. Como las cámaras sépticas están ventiladas (tienen un caño de desprendimiento de gases a los cuatro vientos en la parte superior de los tejados) al subir la marea, el agua ingresa a las cámaras sépticas por los desagües y el aire del interior escapa por la ventilación lo que hace que la cámara séptica se llene con agua de río hasta la altura de la marea (vasos comunicantes), la creencia popular es que si no está enterrada puede flotar y ser arrastrada con la corriente, lo que es parcialmente cierto ya que hay una zona, la superior de la cámara que queda con aire y al ser éstas de material plástico, esa pequeña cámara puede hacer flotar a la cámara séptica y que se mueva con la marea, desprendiendo los caños del inodoro. La solución sería instalar las cámaras sépticas elevadas para evitar que las mareas las alcancen.

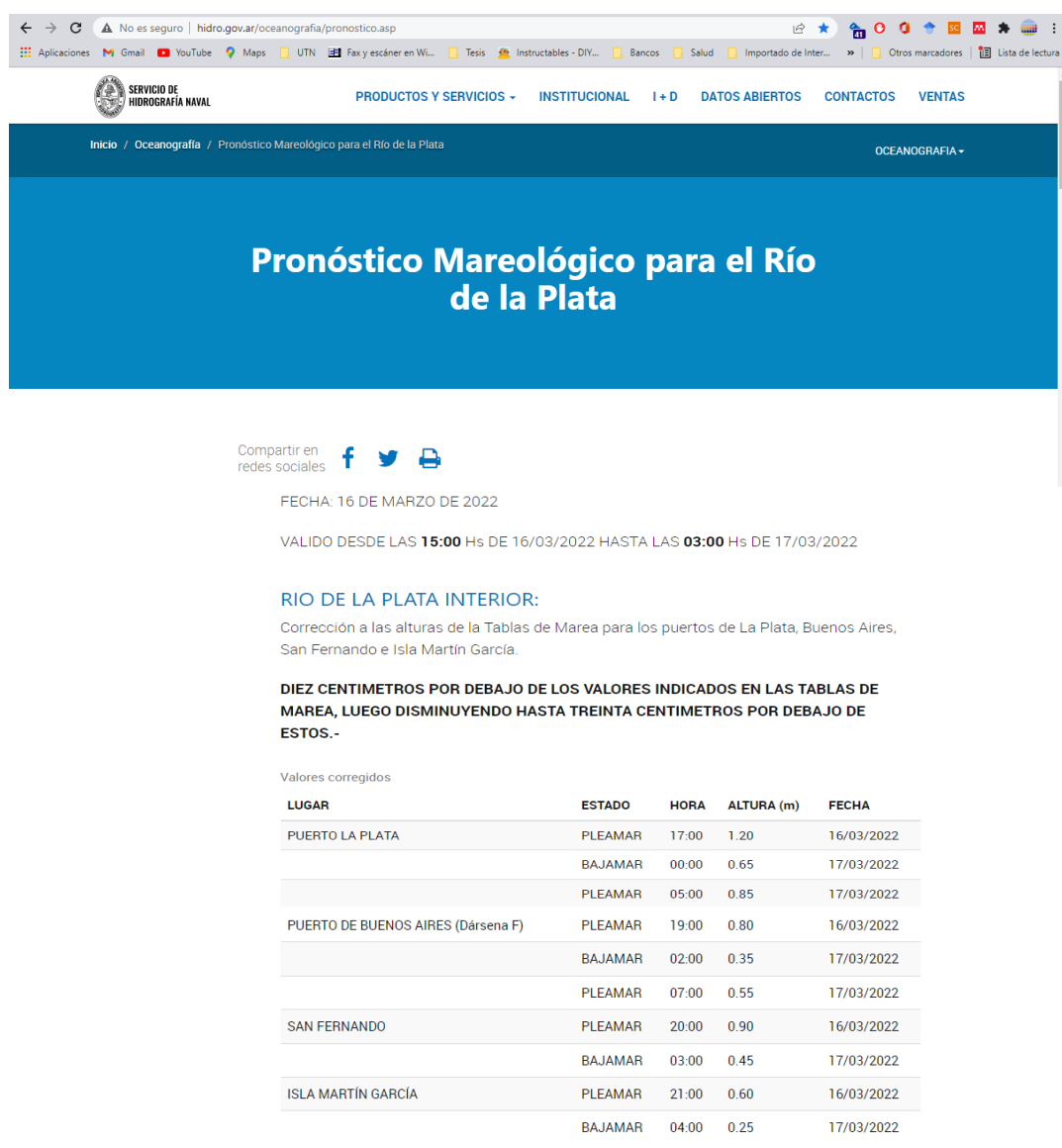


Figura 5. Pronóstico mareológico para el río de la Plata. Corrección de las alturas de las Tablas de Mareas. en <http://www.hidro.gov.ar/oceanografia/pronostico.asp> consultado el 16/3/22

Respecto al cuidado que se debe tener sobre esta zona, la Convención de Ramsar (1971) en Irán sobre los Humedales es un tratado intergubernamental cuya misión es “la conservación y el uso racional de los humedales mediante acciones locales, regionales y nacionales y gracias a la cooperación internacional, como contribución al logro de un desarrollo sostenible en todo el mundo”. En octubre de 2010 el total de naciones adheridas a la Convención como Partes Contratantes era de 160, y había más de 1.900 humedales de todo el mundo, con una superficie mayor de 186 millones de hectáreas, designados para su inclusión en la Lista de Humedales de Importancia Internacional de Ramsar. En el listado internacional actual, La Argentina ha consignado 21 lugares, y aunque no está incluida aún el Delta del Paraná se prevé que sea

incluida con la promulgación de la Ley de humedales.

El marco legal regulatorio actual sobre el humedal, comprendido en la 1ra Sección del Delta se consolida en el “Plan de Manejo Integral del Delta de Tigre”, donde expresa que: “Su función es la de trazar los criterios y estrategias centrales de ordenamiento ambiental del territorio, constituyéndose en un instrumento indispensable para gestionar el desarrollo sustentable del área insular. (...) período 2013/2018”, y su objetivo general “consiste en equilibrar el proceso de ocupación territorial de la Localidad Delta de Tigre con la preservación de los procesos naturales que actualmente se desarrollan en dicho territorio, destacando el valor estratégico del Delta para el Municipio de Tigre y toda la eco región.” (Decreto 905/2013),

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El proyecto que da origen a esta publicación se pensó y diseñó antes de la pandemia y por ese motivo se justifican las acciones realizadas y las que quedaron pendientes, para llevarlas a cabo con posterioridad.

2.1. Ubicación

El sector con jurisdicción en el Partido de Tigre forma parte del llamado Delta Inferior del Paraná y comprende la Primera Sección de las Islas del Delta. Tiene una superficie de 220 km² (lo que corresponde aproximadamente al 60% de la superficie total del citado partido), y está limitado al Oeste por el Canal Gobernador Arias, el Río Luján al Sur, el Paraná de las Palmas al norte y la prolongación de la calle Uruguay, que divide los partidos de San Fernando y San Isidro, por el Este, hasta encontrarse con el Río de la Plata, configurando un gigantesco cuadrilátero. La zona de estudio está delimitada por las siguientes coordenadas geográficas: Cartas LANDSAT S 34° 30' W 58° 45' – S 34° 20' W 58° 30' – S 34° 10' W 58° 45' – S 34° 10' W 58° 45'. IGM. Corresponde al Canal Gobernador Arias Hoja 3560-6-4. Ela: 1:50.000 y San Fernando 3560-12-2 E: 1:50.000. Levantadas el 10 de Enero de 1994. Límites del Partido: Norte: Paraná de las Palmas. Noreste: Río de la Plata. Este-Sudeste: Partido de San Fernando y de San Isidro. Sur: Partido de San Miguel y de San Martín. Sudoeste: Partido de Malvinas Argentinas. Oeste: Partido de Escobar.

Hasta el 2007, a diferencia del resto de las localidades que conforman el Partido de Tigre, no existía Delegación Municipal que atendiera a este territorio ni hubo jamás representación política de la población isleña (Decreto 679/2010). Hasta 2010, justificado en las condiciones y dificultades naturales del área, fue sumamente débil la prestación de servicios urbanos directos en el Delta, semejantes al alumbrado, barrido y limpieza, característicos del continente, ni sus residentes fueron sujetos de tributación por estos conceptos; circunstancia que se empieza a superar con la implementación del primer servicio fluvial de recolección de residuos a partir de este año, hasta ese momento los residuos se quemaban o se llevaban al continente, en algunos casos los vecinos se organizaban en sociedades de fomento para centralizar la recolección una

vez a la semana.

2.3. Población

La población permanente de las islas de Tigre (20% del territorio total) acusan la mayor densidad de población del Delta bonaerense. Según el censo poblacional de 2011 la población isleña en el Partido de Tigre era de 5.628 habitantes mientras que el resto del Delta bonaerense (80% del territorio) contaba para la misma fecha con una población de casi 6.000 habitantes. La población de fin de semana duplica la población permanente durante todo el año, ello impacta notoriamente en el desarrollo del área. “De la información relevada, y a partir de los distintos datos suministrados, se estima que la afluencia de turistas promedio es de 32.945 por mes. Esto implica que la población de los fines de semana alcanza las 11.900 personas, además de la población estable citada (un 237% mayor que la población permanente)”. (Decreto 679/2010)

2.4. Agua para consumo humano en la primera sección de islas

Este artículo sólo se ocupará del agua para consumo humano (OMS, 2005), pero se sabe que el manejo de aguas negras y grises no debe quedar desatendido ya que influye en la calidad del agua para beber.

Los análisis de aguas para consumo antes y después del tratamiento quedaron para una fase posterior debido a la pandemia y restricciones presupuestarias. La zona donde se realiza el estudio comprende el río Sarmiento desde la desembocadura del río Espera Grande aguas arriba hasta el Río San Antonio predominantemente sobre la margen izquierda del río Sarmiento que es la zona más urbanizada (Fig. 6). Las márgenes del Río Sarmiento seleccionadas comprenden una distancia de unos 2,5km. La elección de esta zona se justifica por: ser una zona media entre la zona más contaminada cercana a la estación Fluvial de Tigre, el Río Espera grande confluye en el Río Sarmiento provocando haloclinas y/o termoclinas que afectan las características de las aguas río abajo, en cambio desde el río San Antonio hasta esa confluencia el originante es solo el río Paraná, en la zona elegida se verifican diversos fenómenos como el río Sarmiento que en ese tramo corre de este a oeste, el río Abra Vieja que vincula al Río Sarmiento desde Tres Bocas hasta el Río Luján y su corriente es variable de norte a sur o de sur a norte dependiendo de los vientos y una serie de arroyos que suben y bajan en función de la altura de las aguas y es donde se encuentra la mayor cantidad de asentamientos permanentes.

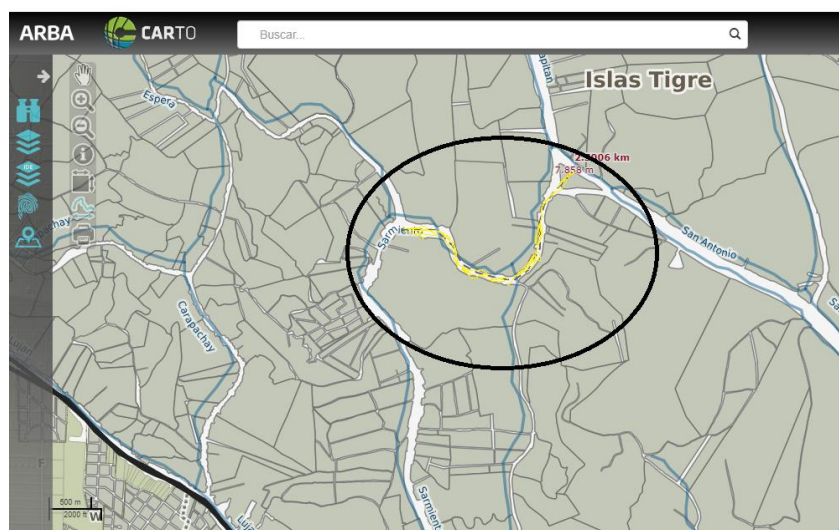


Figura 6. Detalle de la zona a estudiar. Fuente recorte de <https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022

En la Fig. 7 se puede ver un detalle de las demarcaciones de los terrenos según catastro y zonas de latifundios.

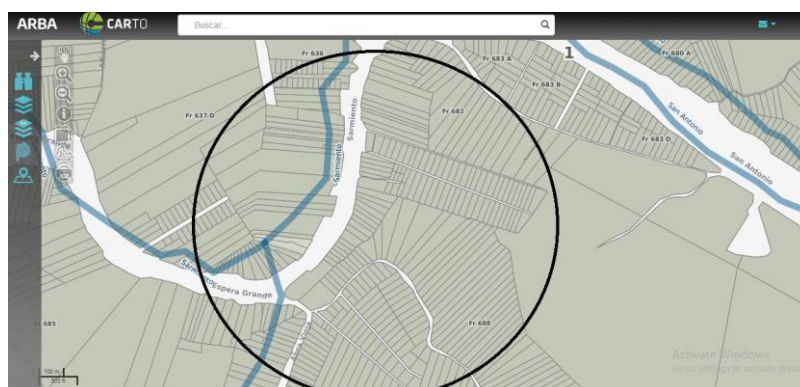


Figura 7. Detalle de las demarcaciones de los terrenos según catastro de la zona a estudiar. Fuente recorte de <https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022

2.5. Relevamiento

Para esta etapa especial que se desarrolló durante la pandemia se indagó en los pobladores de la zona geográfica seleccionada (Fig. 7) sobre los métodos utilizados habitualmente para la potabilización de agua para consumo y se sistematizaron los siguientes datos: del total de la población encuestada (Pérez Lalanne, 2000, 133-179), se determinó que el 83% de las unidades habitacionales de ocupación permanente (198) potabilizan el agua de río mientras que el 27% restante lleva el agua potable desde el continente o compra agua embotellada. El total de la

población usa el agua de río sin tratar para el resto de los usos. El 80% de los que potabilizan el agua lo usan no sólo para beber sino también para lavar ropa, inodoro, lavar platos, ducha, etc. Se relevaron 164 viviendas con habitantes permanentes que potabilizan el agua que toman del río frente a su terreno. Sobre 164 datos solo una vivienda utiliza electrólisis para la potabilización del agua para consumo, 163 viviendas utilizan sulfato de aluminio como floculante (Hawley, 1993) e hipoclorito de sodio como desinfectante.

Las encuestas se hicieron en forma oral, por teléfono o en persona y el criterio fue por saturación y accesibilidad a los encuestados para identificar los métodos de tratamiento y tener una aproximación de los compuestos y cantidades utilizadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sobre los datos relevados como se indicó en “materiales y métodos”, en esta etapa del trabajo se indagó sobre los métodos utilizados para la potabilización y se sistematizaron los datos. El vecino que utiliza electrólisis no aportó datos sobre el proveedor del servicio que contrata. En los casos de la floculación con sulfato de aluminio, las cantidades utilizadas no tienen un criterio común: agregan “un pocillo” de sulfato de aluminio por “tanque”. No tienen noción de la masa de sulfato de aluminio que agregan y tampoco tienen precisión sobre el tamaño del tanque que utilizan variando entre 350 litros y 1000 litros. Generalmente floculan en un tanque y después de un tiempo variable de entre 4 y 72 horas, lo pasan al tanque de uso. Al preguntar por el hipoclorito la mayoría coincide que calcularon 4 gotas de lavandina por litro de agua medido en un envase que utilizan solo para eso y replican la medida en cada carga. Sigue poco claro el tamaño del tanque y no tienen para nada en cuenta la concentración de la lavandina comercial (si es 26g de cloro por litro, 52 g de cloro por litro y algunos usan cloro para pileta que suele comercializarse en concentraciones que van de los 100g a 150g de cloro por litro) otros dicen “tomarle la mano hasta que el agua tiene un poco de olor a cloro y ya no tiene olor a río”.

Estas prácticas pueden ser perjudiciales para quienes toman el agua potabilizada por exceso o defecto de sulfato de aluminio y/o por exceso o defecto de hipoclorito de sodio, pero lo más importante es conocer las variables del agua a tratar según los momentos del régimen del río para poder sugerir, en lo posible, cargar los tanques en el régimen del río que favorezca la potabilización ideal.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se puede concluir que:

- Casi el total de los encuestados que potabilizan el agua en forma casera, el 99% (163/164 casos), desconoce los fundamentos químicos y las proporciones de floculante y desinfectante que utilizan diariamente para tratar el agua de río. Lo hacen por recomendación de otro vecino y sin criterio o asesoramiento técnico. Además se evidenció que no tienen en cuenta el volumen de agua de cada tanque domiciliario.

- A partir de las encuestas realizadas, se puede afirmar que los habitantes del delta del Paraná nunca recibieron asesoramiento técnico para la potabilización de agua para consumo humano.
- Esta investigación que es socialmente significativa para los habitantes de la zona de islas les aportará conocimientos técnicos para mejorar su calidad de vida al permitirles corregir los métodos de potabilización.
- De esta etapa parcial de investigación se concluye que, además de asesorar en la potabilización del agua, se debería actuar en el tratamiento de aguas grises y negras que influyen directamente en el tratamiento de agua para consumo.
- Pasada la pandemia se deben encarar las siguientes acciones: analizar el agua de río en diferentes momentos (río creciendo, río bajando, inundación y bajante pronunciada) en al menos 4 zonas distintas: donde el río fluye siempre aguas abajo, donde el río o arroyo puede correr en ambas direcciones (2 muestras) y donde el arroyo o acequia sube o baja sólo dependiendo del nivel del río Sarmiento.
- Las muestras, al contrario de como se suele hacer en un curso de agua a distintas profundidades, se tomarán en la entrada del tanque domiciliario de las familias seleccionadas para emular la situación real de carga del tanque con agua de río una vez pasados 10 minutos de circulación para evitar tomar agua estancada dentro de la cañería.
- Se buscará conocer las características del agua antes de la potabilización casera. Se espera tomar varias muestras del agua potabilizada en un grupo estratégico de vecinos, con registro de volumen del tanque, masa de sulfato de aluminio utilizada y volumen y concentración de hipoclorito de sodio.
- Los datos recogidos servirán para elaborar una guía de potabilización y diseñar un protocolo que permita estimar las características del agua a tratar, lo cual será beneficioso para los habitantes de la zona, y para el resto de los habitantes de islas que no dispone de agua potable.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ARBA Agencia de Recaudación de la Provincia de Buenos Aires- Catastro y Cartografía
<https://carto.arba.gov.ar/cartoArba/> consultado el 3/2/2022
- Bozzano, H, (2000) *Territorios Reales, Territorios Pensados, Territorios Posibles*. Centro de Investigaciones Ambientales, Facultad de Arquitectura, Urbanismo y Diseño, UNMP.
- Convención de Ramsar (1971):
<https://www.argentina.gob.ar/ambiente/agua/humedales/convencion>, consultado 2/2/22
- Hawley, G. G., Lewis, R. J., & Sax, N. I. (1993). *Hawley: diccionario de química y de productos químicos*
- Decreto 679 de 2010. Creación de Delegación Municipal. Boletín Oficial del Municipio de Tigre. Digesto Disponible en: www.tigre.gov.ar.
- Decreto 905 de 2013. Plan de manejo integral del delta tigre. Boletín Oficial del Municipio de Tigre. No disponible en Digesto.
- OMS (2005) *Guía para la calidad del agua potable*. Primer apéndice a la tercera edición, Volumen 1, Recomendaciones.
- Pérez Lalanne, R. (2000) *Investigación Social*. UNLZ
- Ramsar (2010) Evaluación del impacto: Directrices sobre evaluación del impacto ambiental y evaluación ambiental estratégica, incluida la diversidad biológica. *Manuales Ramsar para el uso racional de los humedales*, 4ª edición, vol. 16. Secretaría de la Convención de Ramsar, Gland.
- SHN (2022) Servicio de Hidrografía Naval Argentino
http://www.hidro.gov.ar/oceanografia/tmareas/RE_Mareas.asp consultado el 2/2/22

REMEDIACIÓN DE AGUA CON DOS TIPOS DE DESCARGAS NO-TÉRMICAS

Ferreira, M. G.¹; Chamorro, J. C.¹, Santamaría, B.¹, Fina, B. L.², Milardovich, N. J.¹,
Balestrasse, K.³, Prevosto, L.²

1: Grupo de Descargas Eléctricas
Facultad Regional Venado Tuerto
Universidad Tecnológica Nacional
Laprida 651, Venado Tuerto (2600), Santa Fe
e-mail: matiasg.ferreyra@hotmail.com, jcchamorro@utp.edu.co, brendasantamaria1989@gmail.com,
njmilardovich@gmail.com

2: Facultad Regional Venado Tuerto, Departamento Ing. Electromecánica, Grupo de Descargas Eléctricas,
Universidad Tecnológica Nacional, CONICET
Laprida 651, Venado Tuerto (2600), Santa Fe
e-mail: brendafina@gmail.com, prevosto@waycom.com.ar

3: Instituto de Investigaciones en Biociencias Agrícolas y Ambientales
Facultad de Agronomía
Universidad de Buenos Aires Universidad, CONICET
Av. San Martín 4453, CABA
e-mail: kbale@agro.uba.ar

Resumen. *Argentina enfrenta desafíos de calidad de aguas superficiales y subterráneas que representan una amenaza creciente para el estado ecológico de los recursos hídricos y para mantener un patrón sostenible de suministro de agua. En el marco de implementación del Plan Argentina Innovadora 2020, el cuidado del ambiente y la calidad de vida de la población constituyen uno de los ejes principales. En los últimos años, las descargas no-térmicas en (y en contacto con) líquidos, se han vuelto un tema de interés para el tratamiento de aguas contaminadas a través de la difusión y/o generación de especies químicas reactivas en el medio líquido por la exposición al plasma, sin la necesidad del agregado de agentes químicos (amigable con el medio ambiente). El objetivo de este trabajo fue la remediación de agua utilizando dos tipos de descargas no-térmicas en contacto con líquidos: corona pulsada (CP) y descarga estabilizada por barrera dieléctrica (DBD). Se reporta la degradación de una solución de 20 mg/l de un colorante orgánico (índigo carmín) luego de la exposición al plasma durante 10 minutos. Se alcanzó una descomposición del colorante del 80-100 % utilizando la DBD, y del 40-50 % con la CP. Sin embargo, la eficiencia energética asociada a la degradación fue mucho mayor para la CP. Paralelamente, se reportan mediciones de pH, conductividad eléctrica, y concentraciones de especies reactivas (ozono, peróxido de hidrógeno, nitrato y nitrito) de manera de establecer una relación con los resultados hallados.*

Palabras clave: Descargas no-térmicas, remediación de agua, degradación de índigo carmín, especies reactivas.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de los contaminantes orgánicos en el agua representa un conflicto a escala global debido a los severos problemas ocasionados en el medio ambiente y en la salud humana (Shannon et al., 2008). Estos contaminantes incluyen una amplia variedad de especies tales como desechos farmacéuticos, domésticos, industriales, compuestos orgánicos volátiles (como las emisiones de los motores de combustión interna), agrícolas (como los agroquímicos y pesticidas), etc.; que en muchos casos no pueden ser removidos a través de técnicas convencionales (filtración a través de membranas de ósmosis inversa seguida por desinfección). En particular, dentro de los nuevos procesos de oxidación avanzada para la destrucción de compuestos orgánicos, la tecnología para la purificación de aguas basada en plasmas se ha transformado en los últimos años en un método promisorio, debido a que resulta compatible con el cuidado del medio ambiente y posee elevada eficiencia de remoción (Foster, 2017; Wardenier et al., 2019).

Un plasma es un gas parcial o totalmente ionizado, consistente en una mezcla de electrones, iones y partículas neutras, donde la carga positiva y negativa se balancea mutuamente (Raizer, 1991). A escala de laboratorio, el modo de generación de plasmas más usual es a través de descargas eléctricas en un medio gaseoso (Raizer, 1991). Estas suelen dividirse en dos grandes categorías: i) descargas térmicas, donde las energías de las partículas pesadas son del orden de la energía de los electrones ($\sim 1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$) (Boulos et al., 1994); y ii) descargas no-térmicas, donde la energía de los electrones es mucho mayor ($\sim 1\text{-}3 \text{ eV}$) que la energía de las partículas pesadas ($\sim 300 - 1000 \text{ K}$) (Fridman et al., 2005). En este último grupo, la energía eléctrica que se aplica a la descarga es principalmente entregada a los electrones, los cuales excitan por colisiones las moléculas del gas donde se establece la descarga, generando grandes cantidades de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS), y radiación UV, en aire o mezclas similares (Fridman et al., 2005).

Las aplicaciones de las descargas no-térmicas son amplias; y en particular, en los últimos años el interés por los plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos ha ido en aumento debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas, abarcando áreas como la agricultura, la medicina, deposición de nanomateriales y cuidado del medioambiente, entre otras (Adamovich et al., 2017). En cuanto al cuidado del medio ambiente, por su capacidad para descomponer compuestos orgánicos en agua, la utilización de plasmas no-térmicos se ha enfocado en la degradación de tinturas y pigmentos (por ejemplo, el índigo carmín) utilizados en varios sectores industriales, los cuales son resistentes y refractarios a los procesos de tratamiento tradicionales y generan daños graves en la salud humana y en los organismos acuáticos (Crema et al., 2020).

La química en fase gaseosa de las descargas en un gas (por ejemplo, en aire ambiente) en contacto con líquidos produce grandes cantidades de RONS gaseosos (OH^\cdot , H_2O_2 , O_3 , NO , NO_2) que ingresan al volumen del líquido por difusión e inducen la formación de especies reactivas secundarias en el líquido, como OH^\cdot , H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- , peroxinitrito, radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ / HO_2^\cdot (Machala et al., 2019). Además, el plasma interactúa con la superficie del líquido, generando especies reactivas directamente en la interfase gas-líquido (Foster, 2017). Esto hace de los plasmas no-térmicos una tecnología de oxidación avanzada (Bruggeman et al., 2016). Debido a que la interacción entre el plasma y el líquido se concentra esencialmente en esta capa límite, un elevado nivel de interacción requiere elevados valores del área de la interfase gas-líquido –por ejemplo, inyectando el líquido en forma de aerosol o capas delgadas (Foster, 2017;

Malik, 2010) –.

En el presente trabajo se estudió la degradación del colorante índigo carmín en 100 ml de solución luego de 10 minutos de exposición al plasma con dos tipos de descargas no-térmicas en aire ambiente: una descarga corona positiva pulsada (CP) y una descarga estabilizada por barrera dieléctrica (DBD). Se estimó el rendimiento energético como la cantidad de colorante degradado por cada kWh entregado a la descarga (g/kWh). Para correlacionar la degradación del colorante con las especies reactivas generadas en el agua activada se midió la conductividad eléctrica, el pH, y las concentraciones en fase acuosa de las especies reactivas NO_3^- , NO_2^- , H_2O_2 , y O_3 .

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Arreglo experimental

La descarga CP en aire fue alimentada con una fuente pulsada capacitiva, capaz de entregar pulsos de voltaje con un ancho temporal ~ 100 ns, amplitudes de ~ 10 kV, y una frecuencia de repetición de pulsos de ≈ 40 Hz. Se eligió un diseño del tipo alambre-plano para el par de electrodos del reactor (Figura 1), construidos en AISI 304. El ánodo consistió en un arreglo de 10 alambres paralelos de 0.2 mm de diámetro y 100 mm de longitud, dispuestos paralelamente al cátodo, el cual consistió en una bandeja cuadrada de 140 mm de lado, que contuvo en forma de lámina delgada el agua destilada o la solución de IC a tratar. La potencia media de la descarga fue de ≈ 0.9 W.

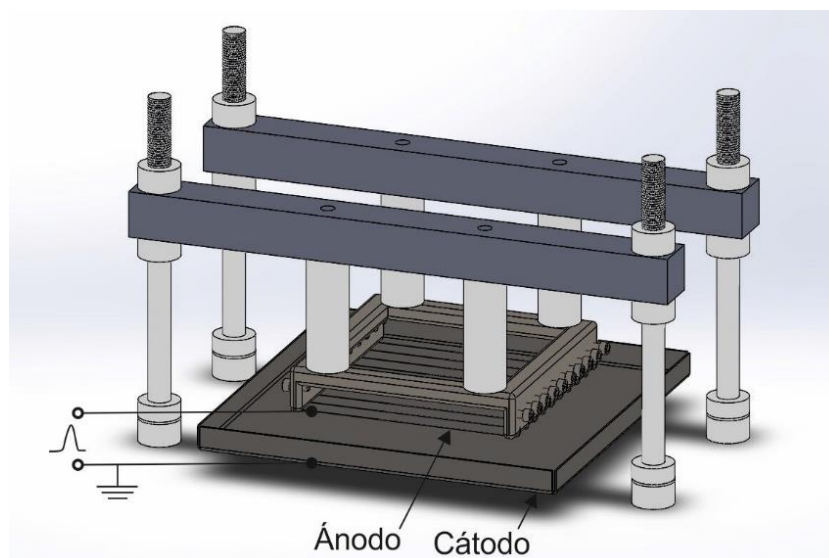


Figura 1. Reactor de la descarga CP

La descarga DBD en aire se alimentó a través de una fuente de alto voltaje AC senoidal (~ 10 kV) con una frecuencia de 50 Hz. El diseño de electrodos utilizado fue del tipo punta-plano (Figura 2). El electrodo plano se cubrió con 1 capa de dieléctrico (Thernophase®), y encima de este los 100 ml de solución IC o agua destilada a tratar se colocaron dentro de una placa de Petri. La potencia media de la descarga fue de ≈ 110 W.

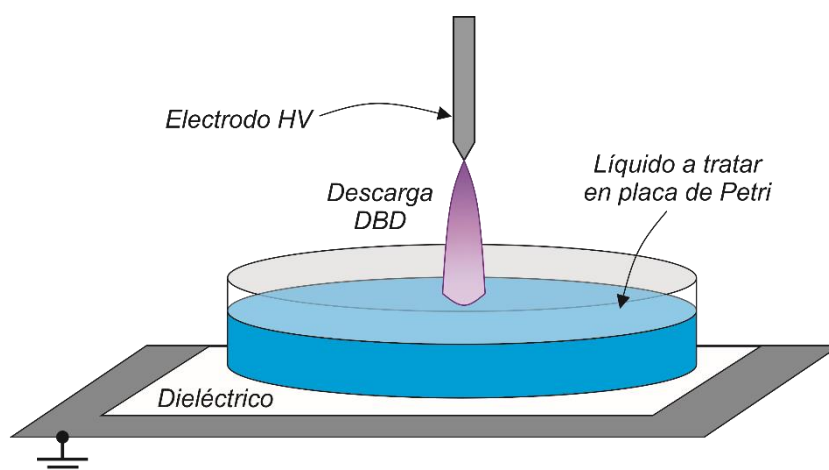


Figura 2. Reactor de la descarga DBD

2.2. Tratamientos y análisis estadístico

Se estudiaron 100 ml de agua destilada o solución de índigo carmín durante 10 minutos con cada tipo de descarga. La concentración de especies reactivas se midió en agua destilada luego de la exposición al plasma. La degradación del colorante se midió en una solución de 20 mg/l de índigo carmín. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Los análisis estadísticos se realizaron con el software R 4.1.1 (R Core Team, 2021). Los datos se muestran como media con su error cuadrático medio.

2.3. Determinaciones fisicoquímicas

Degradación del índigo carmín (IC): Para estudiar la degradación del IC, se trataron con plasma 100 ml de una solución de 20 mg/l de colorante (Acido 5,5'-Indigo sulfónico sal sódica, Cicarelli) y se midió la absorbancia a 285 nm (asociado al enlace insaturado) y 610 nm (asociado al enlace cromogénico) (Crema et al., 2020) inmediatamente al finalizar el tratamiento. Los resultados se muestran como porcentaje de degradación del IC respecto a la concentración inicial: $\% = 100 (1 - A/A_0)$, donde A es la absorbancia de la muestra tratada y A_0 es la absorbancia de la muestra sin tratar.

Conductividad eléctrica y pH: se determinaron utilizando un conductímetro CYBERSCAN COND 610 (Eutech Instruments) con rango de medición de 0 a 500 mS/cm con una precisión de 1 %; y un pH-metro HI 8314 (Hanna) con un rango de 0 a 14 y una resolución de 0.01. Ambos instrumentos se calibraron previo a las determinaciones utilizando soluciones estándares (buffer pH 7, buffer pH 4 y solución de KI 0.01M con $\sigma = 1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C). Las determinaciones se realizaron al finalizar el tratamiento con plasma.

Medición de ozono: Se utilizó el método del índigo trisulfonato (Baird et al., 2017), corregido por Gordon (Gordon & Bubnis, 2002). El O_3 decolora específicamente al índigo trisulfonato. La reacción se lleva a cabo en medio ácido para minimizar la destrucción rápida del ozono. La técnica consiste en medir la absorbancia a 600 nm de la muestra y restarla a la absorbancia de un blanco de reacción sin ozono.

Medición de peróxido de hidrógeno: Se utilizó un método que utiliza la peroxidasa (Baird et al., 2017). El método se basa en la reacción del H_2O_2 con una mezcla de 4-aminofenazona y fenol para dar como producto una quinoneimina roja (4-(p-benzoquinonamonoimino)-fenazona) que presenta un máximo de absorción a 505 nm.

Medición de nitrato: Se utilizó el método UV (Baird et al., 2017). Brevemente, se agregó

ácido clorhídrico en una proporción agua:HCl = 50:1 y se midió la absorbancia a 220 nm (A_{220}) y a 275 nm (A_{275}). Con dichos valores se obtuvo la absorbancia corregida ($A = A_{220} - 2 A_{275}$).

Medición de nitrito: se realizó utilizando los reactivos de Griess (I y II) (Baird et al., 2017). Esta técnica consiste en detectar un cambio de color de la solución a un rosado cuando los nitritos reaccionan secuencialmente con el ácido sulfanílico y α -naftilamina. Luego del agregado de los reactivos la muestra se deja reaccionar por 20 minutos y se mide la absorbancia a 520 nm.

De forma paralela, para las determinaciones de las especies reactivas se procesaron curvas de calibración y sus respectivos controles de calidad. Utilizando dichas curvas se calcularon las concentraciones de los compuestos en mg/l. Los testigos y los controles de calidad se prepararon con drogas de calidad analítica, con concentraciones conocidas y dentro del rango de las concentraciones medidas. Para el caso del ozono, como no es sencillo hacer una curva de calibración, la concentración se calculó utilizando la Ley de Lambert-Beer con un coeficiente de extinción molar corregido según el reactivo de índigo utilizado ($\epsilon = 19350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Gordon & Bubnis, 2002).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Conductividad eléctrica y pH

La conductividad eléctrica aumentó luego de 10 minutos de exposición para ambas descargas (Figura 3). La máxima conductividad se obtuvo para la descarga DBD, alcanzando $\approx 175 \mu\text{S/cm}$, valor marcadamente superior al obtenido con la CP (~ 10 veces). Este aumento de la conductividad con el tiempo de exposición al plasma se asocia con el incremento de iones en solución, como nitrito y nitrato (Crema et al., 2020), y se relaciona íntimamente con la disminución del pH.

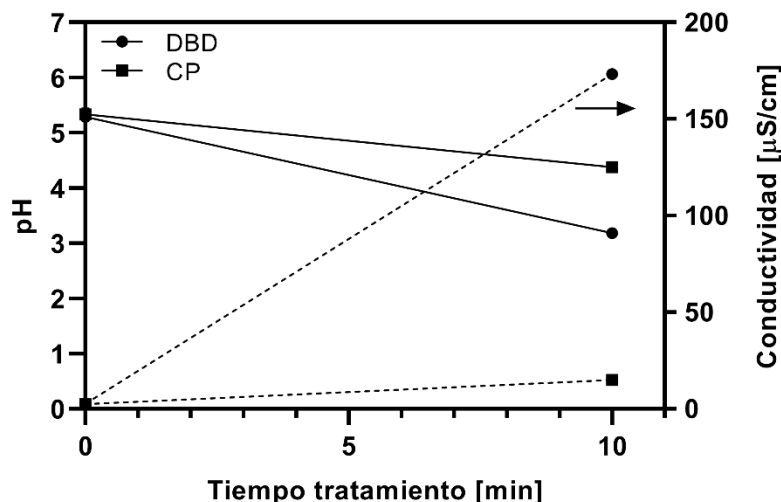


Figura 3. Conductividad eléctrica y pH obtenidos luego de 10 minutos de exposición al plasma en ambos tipos de descarga eléctrica (DBD y CP). ANOVA a dos criterios, $p < 0.05$

En la Figura 3 también se observa que el pH desciende para ambas descargas hasta valores de ≈ 4.4 para la CP y de ≈ 3.2 para la DBD. Li et al. (2019) utilizaron una descarga glow en aire ambiente con agua desionizada, reportando valores de conductividad eléctrica y pH

similares a los obtenidos en este trabajo con la DBD para el mismo tiempo de exposición. Típicamente se ha reportado disminución en el pH de soluciones acuosas tratadas con descargas eléctricas establecidas en aire, y esto se atribuye mayormente a la formación de ácidos nítrico y nitroso en solución, y a contribuciones por la formación de peróxido de hidrogeno (Lukes et al., 2012).

3.2. Concentración de especies reactivas en fase acuosa

En la Figura 4 se aprecia que las concentraciones de todas las especies reactivas crecieron de manera significativa respecto del control (sin tratar), tanto para la CP como para la DBD. Las concentraciones obtenidas con la DBD fueron significativamente mayores (aproximadamente un orden de magnitud) a las obtenidas con la CP. La diferencia hallada en las concentraciones de las especies reactivas en el líquido se debe a que la potencia media de la descarga DBD es ~ 100 veces mayor que la de la corona pulsada, por lo que la DBD produciría mayor cantidad de especies reactivas gaseosas capaces de difundir al líquido.

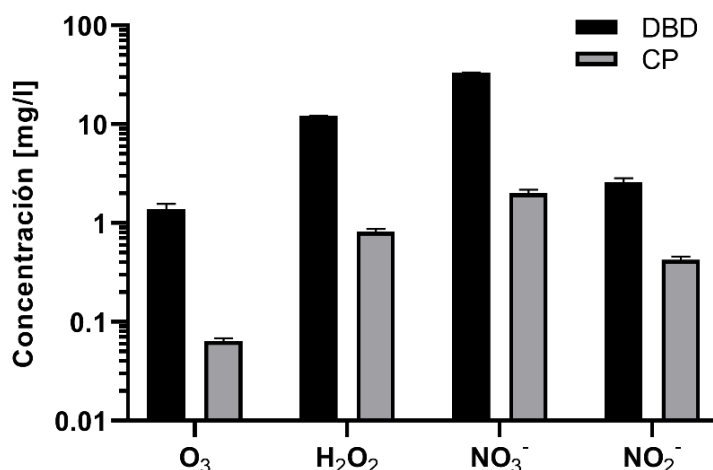


Figura 4. Concentraciones de especies reactivas en fase acuosa luego de 10 minutos de exposición al plasma para dos tipos de descarga eléctrica (DBD y CP). t de Student, $p < 0.05$

En descargas no-térmicas en aire se generan grandes cantidades de ozono. A través de impacto electrónico directo del O₂ y quenching de moléculas de nitrógeno excitadas se genera oxígeno atómico, que induce la formación de ozono por medio de una reacción a tres cuerpos (Machala et al., 2019):

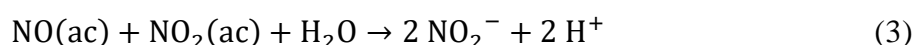
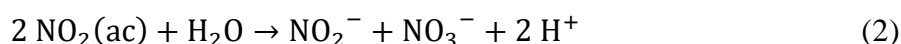


Aunque la cantidad de ozono gaseoso es elevada, el ozono que se disuelve en la fase acuosa es pequeña comparada con otras especies debido a su bajo coeficiente de solubilidad de Henry ($\approx 10^{-4} \text{ M}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) (Machala et al., 2019; Sander, 2015).

El H₂O₂ formado en fase gaseosa por la descarga posee un coeficiente de solubilidad de Henry alto ($\approx 9 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$), por lo que casi todo el H₂O₂(g) rápidamente se transfiere al líquido (Machala et al., 2019). Si bien el H₂O₂ tiene un potencial de oxidación relativamente alto, su efecto de oxidación directa en agua es bajo debido a que no reacciona significativamente con la mayoría de los compuestos orgánicos. Sin embargo, esta especie involucra procesos que afectan la química del agua, incluyendo la formación de radicales OH[·] al reaccionar con ozono a través del proceso de peroxono, o con nitrito a través de la

formación de peroxinitrito (Lukes et al., 2012). Consecuentemente, esta química de oxidación avanzada genera especies mucho más reactivas que el H_2O_2 ; por esta razón, las descargas no térmicas producen procesos muy eficientes para la degradación de compuestos orgánicos y la desinfección de agua.

El óxido nítrico (NO) formado a través del oxígeno y nitrógeno disociados en una descarga en aire reacciona con oxígeno u ozono para formar dióxido de nitrógeno (NO_2), que al disolverse en agua lleva a la formación de los iones NO_2^- y NO_3^- a través de la captura de un electrón por el NO_2 o a través de la oxidación del NO (Lukes et al., 2012):



De las reacciones (2) y (3) puede observarse claramente que la formación de estos iones en solución contribuye a la caída del pH por la liberación de iones H^+ al agua.

3.3. Degradación del IC

Se obtuvo una degradación significativa del colorante por la exposición de la solución a las descargas. Con la descarga DBD se alcanzó una degradación de ~ 80 % y del 100 % para los enlaces insaturado (285 nm) y cromogénico (610 nm), respectivamente; mientras que los correspondientes valores para la descarga CP fueron de ~ 40 % y 50 % (Figura 5).

Para poder estimar de una mejor manera el rendimiento energético G_{50} , se midieron puntos intermedios (5 y 7 min) para la descarga DBD.

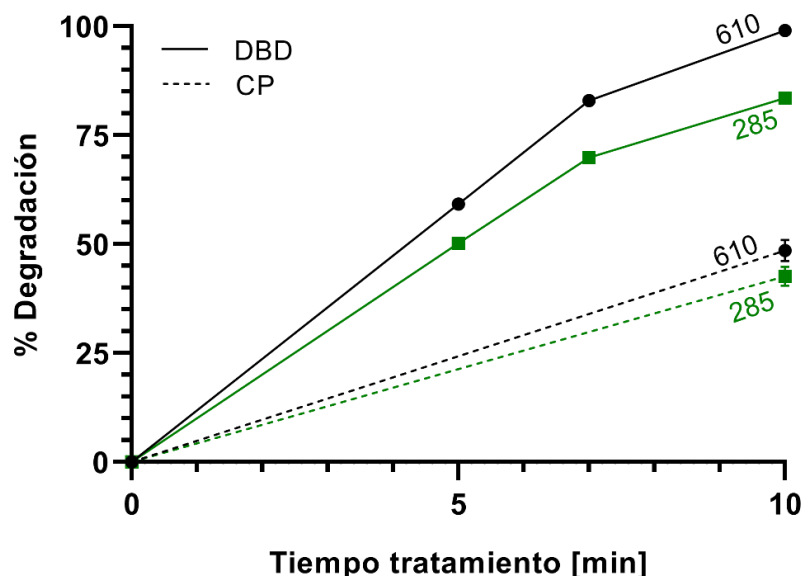


Figura 5. Porcentaje de degradación del IC respecto al Control sin tratar, luego de 10 minutos de tratamiento con las descargas DBD o CP. En negro se muestra la degradación del enlace cromogénico medido a 610 nm y en verde la degradación de los enlaces insaturados medidos a 285 nm. ANOVA a dos criterios, $p < 0.05$

La diferencia hallada en la degradación de los enlaces entre ambas descargas se debe a que existe una diferencia de un orden de magnitud en las concentraciones de las especies reactivas entre las descargas DBD y CP. La degradación del colorante por las descargas no térmicas puede asociarse a la difusión de O_3 y OH^\cdot desde la fase gaseosa al líquido –especies

reactivas principales—, siendo el O_3 la especie dominante en la descomposición del enlace cromogénico, mientras que el $OH\cdot$ la especie dominante en la ruptura de los enlaces insaturados del IC (Minamitani et al., 2008). En cuanto al O_3 , cabe mencionar que, a pesar de su hidrofobicidad y su bajo coeficiente de difusión de Henry, la difusión de éste en el volumen del líquido se ve favorecida ya que, al ingresar, reacciona con la molécula de IC, consumiéndose rápidamente en solución (Crema et al., 2020).

3.4. Rendimiento energético G_{50}

Se determinó el rendimiento energético G_{50} de la descarga como el cociente entre la cantidad del IC degradado (enlace cromogénico) y la energía requerida para la degradación del 50 % del IC: $G_{50} = 1.8 \times 10^6 C_0 V_0 M_0 / (P t_{50})$ [g/kWh], donde C_0 es la concentración molar del IC del control, V_0 es el volumen tratado en litros, M_0 es el peso molecular del IC, P es la potencia media del reactor de plasma en vatios, y t_{50} es el tiempo en segundos requerido para el 50 % de conversión (Malik, 2010). En la Tabla 1 se muestran los valores de G_{50} obtenidos.

Tabla 1. Valores de G_{50} para ambas descargas, obtenidos para el enlace cromogénico.

	G_{50} (610 nm)
DBD	0.13
CP	6.7

El valor de rendimiento G_{50} con la descarga CP fue mucho mayor al obtenido con la DBD (≈ 50 veces). Este resultado es consistente con otros previamente publicados (Malik, 2010). La gran diferencia en el valor de rendimiento energético entre ambas descargas probablemente se deba a la disipación de energía de cada tipo de descarga (Yano et al., 2009). En la DBD una cantidad apreciable de energía es destinada al calentamiento del gas (temperatura del gas $T_g \sim 1000$ K), mientras que en la CP el gas se mantiene esencialmente frío ($T_g \approx 300$ K) y la energía entregada a la descarga se emplea principalmente en la generación de especies reactivas. Notar que en el caso de la DBD la potencia media es ~ 100 veces mayor que en la CP.

4. CONCLUSIONES

Se comparó la degradación de índigo carmín y la generación de especies reactivas en agua por dos tipos de descargas eléctricas no térmicas: DBD y CP. En particular, se determinó que:

- la conductividad eléctrica generada por la descarga DBD fue ~ 10 veces mayor que la de la CP, mientras la diferencia en la disminución del pH no fue tan marcada.
- las concentraciones de las especies reactivas obtenidas con la DBD fueron significativamente mayores (aproximadamente un orden de magnitud) a las obtenidas con la CP.
- luego de 10 minutos de exposición al plasma, la DBD alcanzó $\sim 80\%$ y 100% de degradación del IC para los enlaces insaturados y cromogénico, respectivamente; mientras que la CP logró $\sim 40\%$ y 50% para los mismos enlaces.
- a pesar de conseguir una mayor degradación de IC y concentraciones más altas de especies reactivas, la descarga DBD posee un rendimiento energético ≈ 50 veces menor que la CP.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adamovich, I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., Ebert, U., Eden, J. G., Favia, P., Graves, D. B., Hamaguchi, S., Hieftje, G., Hori, M., Kaganovich, I. D., Kortshagen, U., Kushner, M. J., Mason, N. J., Mazouffre, S., ... Vardelle, A. (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(32). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- Baird, R. B., Eaton, A. D., & Rice, E. W. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice (Eds.), *American Public Health Association (23rd ed.)*. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00237-3>
- Boulos, M. I., Fauchais, P., & Pfender, E. (1994). *Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications*. (1st ed.). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1337-1>
- Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G. E., Graham, W. G., Graves, D. B., Hofman-Caris, R. C. H. M., Maric, D., Reid, J. P., Ceriani, E., Fernandez Rivas, D., Foster, J. E., Garrick, S. C., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., ... Zvereva, G. (2016). Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(5). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
- Crema, A. P. S., Piazza Borges, L. D., Micke, G. A., & Debacher, N. A. (2020). Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. *Chemosphere*, 244, 125502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125502>
- Foster, J. E. (2017). Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*, 24, 055501. <https://doi.org/10.1063/1.4977921>
- Fridman, A., Chirokov, A., & Gutsol, A. (2005). Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, R1–R24. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>
- Gordon, G., & Bubnis, B. (2002). Residual Ozone Measurement : Indigo Sensitivity Coefficient Adjustment. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 24(1), 17–28. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/01919510208901591>
- Lukes, P., Locke, B. R., & Brisset, J. L. (2012). Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid Environments. In V. I. Parvulescu, M. Magureanu, & P. Lukes (Eds.), *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* (1st ed., pp. 243–308). <https://doi.org/10.1002/9783527649525.ch7>

- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., & Hensel, K. (2019). Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807>
- Malik, M. A. (2010). Water purification by plasmas: Which reactors are most energy efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, 21–31. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>
- Minamitani, Y., Shoji, S., Ohba, Y., & Higashiyama, Y. (2008). Decomposition of dye in water solution by pulsed power discharge in a water droplet spray. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36(5 PART 3), 2586–2591. <https://doi.org/10.1109/TPS.2008.2004234>
- R Core Team. (2021). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing.
- Raizer, Y. P. (1991). *Gas Discharge Physics* (John E. Allen (Ed.); 1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
- Wardenier, N., Vanraes, P., Nikiforov, A., Van Hulle, S. W. H., & Leys, C. (2019). Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.095>
- Yano, T., Shimomura, N., Uchiyama, I., Fukawa, F., Teranishi, K., & Akiyama, H. (2009). Decolorization of indigo carmine solution using nanosecond pulsed power. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16(4), 1081–1087. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.5211858>

REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE Zr MOFs Y Fe MOFs

Heredia, Angélica C.¹; Bravo Fuchineco, Daiana A.¹; Burgos Gómez, Jhan C.²; Bernal, José E.³; Garay, Fernando S.² y Crivello, Mónica E.¹

1: CITeQ-CONICET

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

aheredia@frc.utn.edu.ar, dbravo@frc.utn.edu.ar, mcrivello@frc.utn.edu.ar

2: INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Nacional de Córdoba.

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria. X5000HUA Córdoba, Argentina.

fsgaray@unc.edu.ar, jhan.burgos@unc.edu.ar

3: Laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica.

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

jbernal@frc.utn.edu.ar

Resumen. *El arsénico (As) presente de forma natural en matrices acuosas, es una preocupación para gran parte de nuestro territorio debido a su alta toxicidad para la salud humana. El conjunto de enfermedades asociadas a su ingesta se denomina Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico que por sus siglas es conocido como HACRE. La Organización Mundial de la Salud y el Código Argentino determinan 10 ppb como el límite de concentración de As para agua de consumo. En busca de remediar las matrices contaminadas y cumplir con los requisitos internacionales, se estudiaron materiales con estructura organometálicas formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación, del tipo metalorgánicos estructurados (MOFs). Estos materiales han despertado especial interés por sus aplicaciones en catálisis, almacenamiento, adsorbentes y separación de gases. Se sintetizaron Zr-MOFs y Fe-MOFs por el método solvotermal, como fuente de cada catión metálico se emplearon los cloruros de Zr(IV) (16% - 21% p/p) y Fe(III) (23% - 32% p/p), utilizando, además, ácido tereftálico y aminotereftálico como ligantes orgánicos, dimetilformamida como solvente y acetona como su reemplazo entre 25 y 75%. Los sólidos se caracterizaron por DRX, BET, SEM, FT-IR, XPS y MP-AES. La capacidad de remoción de los MOFs se evaluó en reactores tipo batch con agitación magnética. La determinación de As(III) se realizó por técnicas electroquímicas de voltametría de onda cuadrada (SWV). Los sólidos se expusieron a soluciones de concentración de 190 ppb de As(III) durante, 3, 5, 7, 10, 15, 30 y 60 minutos, luego se filtró y midió la concentración de As. En todos los casos la remoción de As superó el 55%, siendo la serie Fe-MOFs la que mostró mejores resultados con 92% de remoción en la muestra Fe-M₇₅, sintetizada con reemplazo del 25% de DMF por acetona.*

Palabras clave: Arsénico, Remoción, Zr-MOFs, Fe-MOFs

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico junto a otros iones está presente en aguas naturales. 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. Las especies de arsénico inorgánicas son carcinógenas para los humanos y tóxicas para las plantas y los animales (Navarro Aragon, 2005). Los países más desarrollados modificaron el límite para el arsénico a 0,01 mg/L (10 µg/L).

Las especies As(III) y As(V) son las más comunes en ambientes naturales, la especiación y solubilidad dependen tanto de las condiciones redox como del 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 As(III) es la estable con mayor toxicidad y movilidad que la forma As(V) (Chang et al., 2009). En la provincia de Santiago del Estero, en un acuífero poco profundo (12 m), se observó el predominio de As(III) con un porcentaje entre el 46% y 56% del As total en muestras con alto contenido de carbono orgánico disuelto (Bhattacharya et al., 2006). Se han estudiado varias estrategias para controlar la contaminación por arsénico inorgánico, entre ellas la adsorción se considera la técnica más prometedora debido a sus ventajas de operación simple, bajo costo, alta eficiencia y reutilización. Se han evaluado una variedad de adsorbentes para la eliminación de arsénico, incluido el dióxido de manganeso (Byungryul and Dongye, 2012), carbón activado (Pattanayak et al., 2000), biochar (Luke y Marta, 2011), dióxido de titanio (Xiaohong et al., 2012), nanotubos de carbono (Jianglin et al., 2012) y quitosán (Poon et al., 2014). Sin embargo, todavía existen algunos problemas en los adsorbentes mencionados, como la baja capacidad de adsorción y selectividad.

Los compuestos metalorgánicos estructurados (MOFs) son materiales sólidos híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras tridimensionales cristalinas, en muchos casos porosas, y con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico (Lillerud et al., 2008)

Una de las mayores ventajas de los MOFs son sus sitios insaturados y la presencia de centros metalorgánicos que brindan sitios ácidos de Lewis y sitios de interacción electrostática respectivamente. Lin et al., (2016) reportaron una fuerte interacción entre aniones F^- y el sitio metálico (Zr) en la adsorción de fluoruro sobre UiO-66- NH_2 y UiO-66; Wang et al., (2015) reportaron 303 mg/g de remoción de arseniato sobre UiO-66 a pH óptimo igual a 2 mediante un grupo de Zr_6 a través de formación de enlaces de coordinación Zr-O-As. He et al., (2019) reportaron remociones de 205,0 mg/g y 68,21 mg/g para As(III) y As(V) en UiO-66 sin cambio de estado de oxidación y formación de complejos mononucleares bidentados para As(V) y complejos binucleares bidentados para As(III) en el grupo hexanuclear Zr de UiO-66. Por otro lado, Li et al., (2019) informaron remociones de 232,98 mg/g de As(V) con MIL-101 (Fe), por coordinación de la esfera interna de Fe-O-As formada entre las especies de arsénico y Fe catiónico coordinado incompletamente en el grupo MIL-101 (Fe). Vu et al., (2015) logró remociones de 21,27 mg/g de As(V) en MIL-53(Fe) con cinética de pseudo segundo orden. Los buenos resultados informados en la interacción de estos materiales con moléculas, intermediarios de reacción y oxoaniones, resultan alentadores para su aplicación en catálisis y adsorción (Hamed et al., 2018, Jie et al., 2018, Zohre et al., 2019). El objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y evaluación de materiales MOF en la remoción de As(III) en

matrices acuosas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y síntesis del material

Para la preparación de los materiales se utilizaron reactivos de grado analítico. FeCl_3 y ZrCl_4 (Merck, $\geq 98\%$), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), ácido aminotereftálico (BDC-NH_2 , Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, $\geq 99,8\%$), Acetona (Sintorgan, 99,5%).

Los materiales fueron sintetizados mediante el método solvotermal siguiendo lo descrito por Cirujano et al., 2015. Se realizaron tres síntesis variando el porcentaje de solvente (DMF) desde 25 a 100%. Se disolvió FeCl_3 y ZrCl_4 en 50 mL de DMF, la solución se agitó magnéticamente por 5 minutos. Luego se incorporó BDC a la solución de FeCl_3 y BDC-NH_2 a la solución de ZrCl_4 manteniendo la relación molar Metal/BDC = 1. La mezcla completa se mantuvo en agitación durante 30 minutos, luego se llevó a autoclave a 120 °C durante 24 hs y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El material obtenido se lavó con 30 mL de acetona, con el objetivo de intercambiar la DMF por un disolvente con un menor punto de ebullición, que pueda ser eliminado fácilmente. El sólido formado se separó del disolvente por centrifugación durante 20 min, obteniéndose un sólido pulverulento. Por último, el material se secó a 90 °C por 24hs.

La nomenclatura adoptada para las muestras es Fe-MOF_x y Zr-MOF_x, donde el subíndice “x” indica el porcentaje de DMF presente.

2.2. Caracterización de las muestras

- Difracción de rayos X (DRX): los materiales estudiados en este trabajo fueron caracterizados cristalográficamente mediante rayos X (DRX), haciendo uso de un difractor Xpert’ PANanalytical de radiación Cu-K α , a una velocidad de 1/4 min en 2 θ .
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): se estudió el estado químico y entorno de los metales en un equipo Thermo Scientific K-alpha.
- Espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES): los sólidos se analizaron en su composición elemental con un MP-AES, marca Agilent, modelo 4200.
- Espectroscopia infrarroja (FTIR): los espectros de FTIR, de las muestras compactadas con KBr, se registraron en el rango de 4000-400 cm^{-1} usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM): los análisis de SEM fueron realizados mediante un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con cromo.
- Medición del área superficial: el área superficial fue determinada utilizando un equipo Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700. Las muestras fueron tratadas a 200 °C por 60 min.

2.3. Adsorción de Arsénico

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por duplicado en un reactor tipo batch. En este reactor se pusieron en contacto 0,1g del material a examinar y 70 mL de solución de 190 $\mu\text{g/L}$ de As(III). La reacción transcurre a temperatura ambiente y bajo agitación

magnética durante diferentes tiempos de contacto (3, 5, 7, 10, 15, 30 y 60 min). Finalizado el tiempo de reacción, la fase líquida se separó de la sólida mediante filtración empleando papel de filtro de 0,45 μm de diámetro de poro. La solución remanente, fue almacenada con el objetivo de cuantificar la concentración de As(III). Cada tiempo de contacto se analiza por duplicado

2.4. Identificación y cuantificación de Arsénico

Para la detección y cuantificación de As(III) se utilizó la técnica de voltamperometría de onda cuadrada con redisolución catódica (CS-SWV). Las mediciones se realizaron con un Autolab (Eco-Chemie, Utrecht, Netherlands), equipado con un potenciostato PGSTAT101 y el paquete de software GPES 4.3 y NOVA 1.9. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de gota estática de mercurio (VA 663 Metrohm, Switzerland) con un área superficial de 0,40 mm^2 ; como contraelectrodo, una barra de carbono vítreo y como electrodo de referencia se utilizó el sistema $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl(ac)}$ (3 M).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Área Superficial y Análisis elemental

En la Tabla 1 se puede observar el área superficial medida para las muestras sintetizadas. La serie con Zr presenta un área mayor al doble del área de las muestras con Fe, esto puede ser debido a la diferencia del ligando orgánico utilizado en la síntesis. El ácido aminotereftálico podría favorecer la formación de estructuras más porosas con mayor área superficial. El contenido de Zr y Fe varían con respecto al valor teórico de síntesis 31,73 % p/p para el Zr y 23,98 % p/p para el Fe. Las muestras que presentan el mayor contenido del metal son Zr-MOF₁₀₀ y Fe-MOF₇₅.

Tabla 1. Composición elemental y Área superficial

MUESTRAS	AREA m^2/g	MP-AES Zr %p/p , Fe %p/p
Zr-MOF _{100%}	682	28,38
Zr-MOF _{75%}	430	25,85
Zr-MOF _{25%}	394	24,88
Fe-MOF _{100%}	254	23,34
Fe-MOF _{75%}	56	31,97
Fe-MOF _{25%}	100	28,70

3.2. DRX

En la Figura 1 (A y B) se observan los patrones de difracción para las muestras sintetizadas. La serie Fe-MOF presenta las principales señales de difracción de estructuras MOFs coincidentes con los patrones de difracción según bibliografía (Wu et al., 2013, Hou et al., 2018), la señal observada a $\sim 12,5^\circ$ en la muestra Fe-MOF₁₀₀ puede ser asignada a un cambio de fase en la síntesis como se reporta en la literatura (Rahmawati et al., 2014). En la muestra Fe-MOF₇₅ se observó la presencia de fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ asignada mediante la base de datos PCPDFWIN-98. Los patrones de Zr-MOF presentan las difracciones características según bibliografía (Huang et al., 2018, Shen et al., 2015), no

se observó la presencia de otras fases asociadas al Zr. Todos los materiales presentan un buen ordenamiento cristalino.

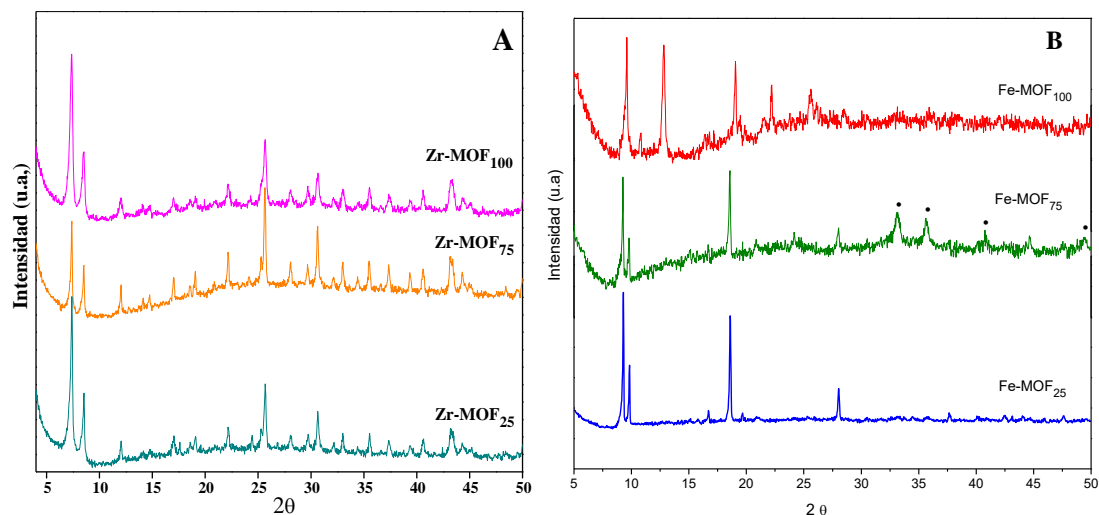


Figura 1. (A) DRX de materiales Zr-MOF_x. (B) DRX de materiales Fe-MOF_x. (•) α -Fe₂O₃

3.3. XPS

En la Figura 2 (A y B) se muestran los espectros de XPS de la región de Zr 3d y Fe 2p de los Zr-MOF_x y Fe-MOF_x respectivamente. Las muestras con Fe presentaron dos picos con energía de enlace $\sim 713,9$ eV para Fe 2p_{3/2} y $\sim 723,9$ eV para Fe 2p_{1/2} indicando la presencia de Fe³⁺ reportada para MOFs basados en Fe (III) (Shi et al., 2015, Srinivas et al., 2013). La señal alrededor de 713,9 eV, también indica la presencia de cationes Fe³⁺ en coordinación octaédrica (Zhang et al., 2008).

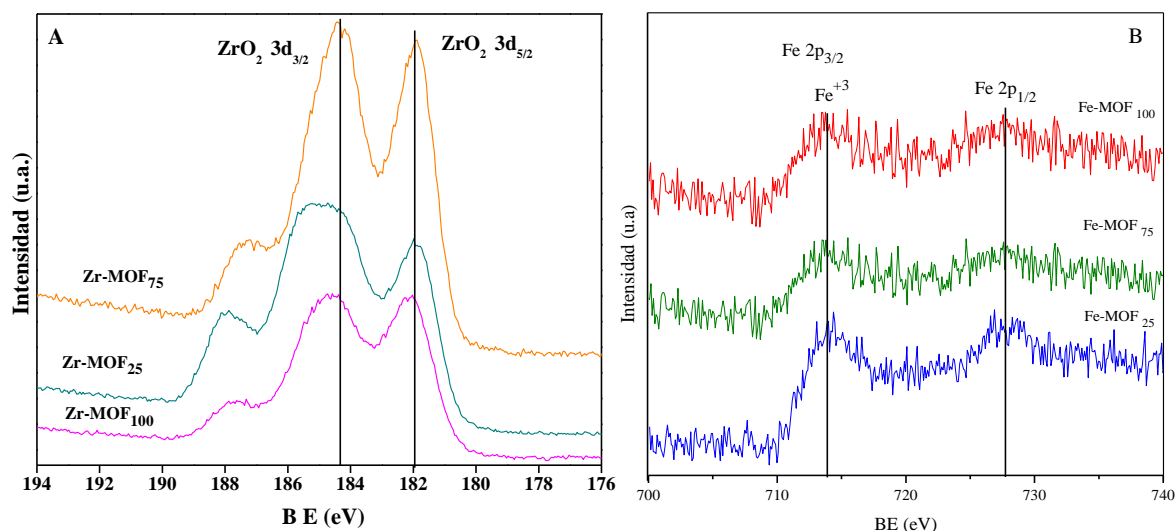


Figura 2. (A) XPS de materiales Zr-MOF_x. (B) XPS de materiales Fe-MOF_x

Los espectros de Zr 3d presentaron el doblete típico de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} con valores de energía de enlace ~ 182 eV asignado a átomos de circonio en clusters Zr₆ y $\sim 184,3$ eV atribuidos a átomos de circonio con defectos generados por enlaces ausentes (Zr⁴⁺, Zr-

OH₂ y Zr-OH) (Liao et al., 2020).

3.4. FT-IR

Por FT-IR se puede observar que en ambas series las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico correspondientes al grupo COO⁻ del agente ligante se encuentran entre los 1600 y 1380 cm⁻¹. La señal debida a la vibración del C=C del anillo bencénico se observa a los ~ 1500 cm⁻¹. Para el caso de los materiales con Zr, sintetizados con ácido aminotereftálico están presentes las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas a los 3447 y 3354 cm⁻¹, y otra a los 1257 cm⁻¹ debida a absorción del enlace C-N (Arrozi et al., 2015, Luu et al., 2015).

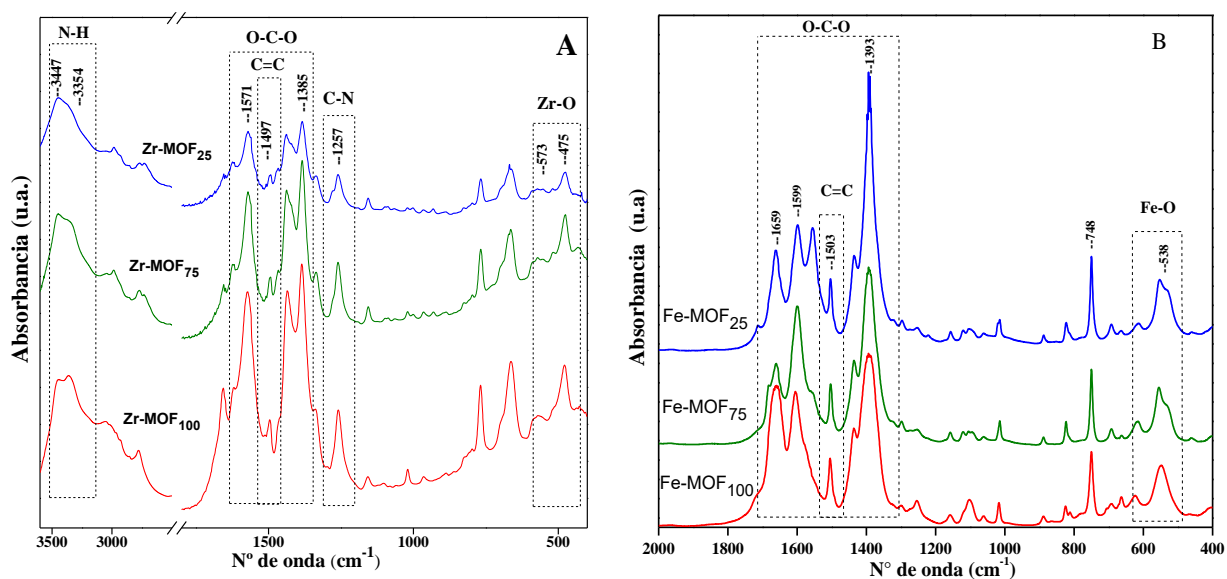


Figura 3. (A) FTIR de materiales Zr-MOF_x. (B) FTIR de materiales Fe-MOF_x

Los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF se presentan con dos señales de menor frecuencia a los 573 y 475 cm⁻¹ mientras que la señal a 538 cm⁻¹ corresponde a la interacción Fe-O, lo que explica la formación de una interacción Fe-Oxo entre el metal y el grupo carboxílico del ácido tereftálico (Gao, et al., 2017).

3.5. SEM

En la Figura 4 se presentan las imágenes SEM de los materiales Zr-MOF_x y Fe-MOF_x. Se destacan nanocristales simétricos de forma esférica, especialmente en la muestra Zr-MOF₂₅ (Eltaweil et al., 2020). Se observa en ambas series la formación de partículas pequeñas con superficie rugosa y bordes irregulares formando aglomerados o clusters. Se puede observar que el reemplazo de DMF por acetona en la síntesis promueve la formación de estructuras menos aglomeradas, con clusters más pequeños y segregados.

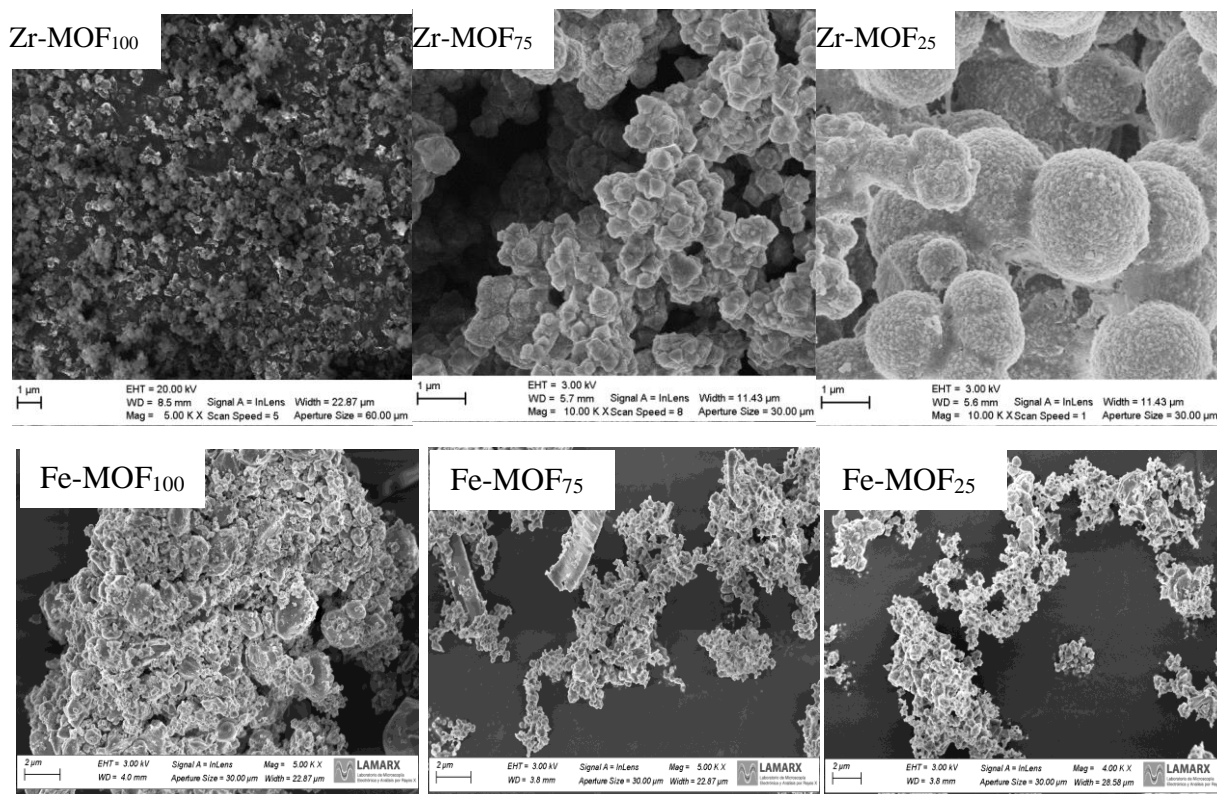


Figura 4. (A) Imágenes SEM de materiales Zr-MOF_x. (B) Imágenes SEM de materiales Fe-MOF_x

3.6. Adsorción de As

Luego de los 15 minutos de tiempo de contacto del material con la solución de As(III), se observó que los valores de remoción no presentaron grandes cambios, por lo cual se reportan a este tiempo los datos de eficiencia de remoción en la Tabla 2. La serie con Zr mostró rendimientos inferiores a la serie con Fe. La muestra Fe-MOF₇₅ mostró el mayor porcentaje de remoción junto a la muestra Fe-MOF₂₅ con el 92,51% y 90,86 % de remoción de As(III) respectivamente. Esto indicaría que el mayor contenido de Fe⁺³ en las muestras favorece la atracción electrostática y la adsorción de los iones arsenitos del medio sobre los sitios metálicos (Fe⁺³). La interacción del Zr⁺⁴ con los iones de As(III) es más débil impidiendo la remoción efectiva.

Tabla 2. Datos de eficiencia de la remoción a 15 minutos de contacto

MUESTRAS	µg/L de As FINAL	% DE REMOCIÓN DE As
Zr-MOF _{100%}	70,46	62,73
Zr-MOF _{75%}	76,06	59,76
Zr-MOF _{25%}	75,88	59,86
Fe-MOF _{100%}	21,80	88,47
Fe-MOF _{75%}	14,16	92,51
Fe-MOF _{25%}	17,28	90,86

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- El reemplazo del solvente entre 25% y 75% por acetona no afecta la síntesis de sistemas cristalinos del tipo metalorgánico estructurado (MOFs)
- Por MP-AES se cuantificó la carga real de metal en cada muestra.
- Por XPS y FTIR se determinó que Fe^{+3} se encuentra en la estructura en un entorno octaédrico enlazado al oxígeno del grupo carboxílico del ligante orgánico.
- Los materiales Fe-MOF_x removieron más del 88% de la concentración de As(III) en 15 minutos de contacto obteniendo soluciones con 14,16 $\mu\text{g/L}$ de As (III).
- El mayor contenido de Fe en las muestras favorece la interacción del anión arsenito en la superficie del material durante el proceso de remoción.

Los buenos resultados obtenidos con materiales Fe-MOF_x , resultan prometedores para el desarrollo de un sistema de remediación combinados con adsorbentes naturales de bajo costo, que permitiría mejorar la calidad de vida en las zonas afectadas por la presencia de As.

5. BIBLIOGRAFÍA

Arrozi, U. S. F., Wijaya, H. W., Patah, A., Permana, Y. (2015). Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Appl. Catal. A Gen.* 506, 77–84.

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.

Byungryul, A., Dongye, Z. (2012). Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles, *Journal of hazardous materials.* 211, 332-341.

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

Cirujano, F. G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F. X. (2015). Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catal. Today.* 257, 213–220.

Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, A. M., El-Subruiti, G. M., Abd El-Latif M. M., Omer, A. M. (2020) Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *RSC Adv.* 10, 19008–19019.

Gao, Y., Li, S., Li, Y., Yao, L., Zhang H. (2017). Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate. *Applied Catalysis B: Environmental.* 202, 165–174.

Hamed, R., Faranak, M. (2018). Synthesis of a novel MOF/CuWO₄ heterostructure for efficient photocatalytic degradation and removal of water pollutants. *Journal of cleaner production.* 172, 2655-2666.

- He, X., Deng, F., Shen, T., Yang, L., Chen, D., Luo, J., Luo, X., Min, X., Wang, F. (2019). Exceptional adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks: Engineering exploration and mechanism insight. *J. of Colloid and Interface Science*. 539, 223-234.
- Hou, S., Wu, Y., Feng, L., Chen, W., Wang, Y., Morlay C., Lia F. (2018). Green synthesis and evaluation of an iron-based metal-organic framework MIL-88B for efficient decontamination of arsenate from water. *Dalton Trans.* 47, 2222–2231
- Huang, A., Wan, L., Caro, J. (2018). Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66-NH₂ with high CO₂ adsorption capacity. *Mater. Res. Bull.* 98, 308–313.
- Jianglin, H., Zilin, T., Zhenhu, H., Guowei, C., Tianhu, C. (2012). Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes, *Journal of colloid and interface science*, 377 (1), 355-361.
- Jie, L., Zheng, W., Qingyun, D., Ahmed, A., Tasawar, H., Changlun, C. (2018). Decoration of ZIF-8 on polypyrrole nanotubes for highly efficient and selective capture of U (VI), *Journal of Cleaner Production*. 204, 896-905.
- Li, Z., Liu, X., Jin, W., Hu, Q., Zhao, Y. (2019). Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 554, 692-704.
- Liao, X., Wang X., Wang F., Yao Y., Lu S. (2020). Ligand Modified Metal Organic Framework UiO-66: A Highly Efficient and Stable Catalyst for Oxidative Desulfurization. *J Inorg. Organomet. Polym.* 31, 756–762.
- Lin, K. Y. A., Liu, Y. T. J., Chen, S.Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 461, 79–87.
- Luke, B., Marta, M. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environmental pollution*. 159 (2). 474-480.
- Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6, 025004.
- Navarro Aragon, J. C. *Drinking Water Quality in Northern Mexico and Arsenic Treatment with Iron Impregnated GAC*, Arizona State University (2005).
- Pattanayak, J., Mondal, J., Mathew, S., Lalvani, S., (2000). A parametric evaluation of the removal of As (V) and As (III) by carbon-based adsorbents. *Carbon*. 38 (4), 589-596.
- Poon, L., Younus, S., Wilson, L. D. (2014). Adsorption study of an organo-arsenical with chitosan-based sorbents, *Journal of colloid and interface science*. 420, 136-144.
- Rahmawati, I. D., Ediati, R., Prasetyoko, D. (2014). Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature. *IPTEK J. Proc. Ser.* 1, 42 - 46.
- Shen, L., Liang, R., Luo, M., Jing, F., Wu, L. (2015). Electronic effects of ligand substitution on metal-organic framework photocatalysts: the case study of UiO-66. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 117-121.
- Shi, L., Wang, T., Zhang, H., Chang, K., Meng, X., Liu, H., Ye, J. (2015). An Amine-Functionalized Iron (III) Metal-Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst

for Cr(VI) Reduction. *Advanced Science*. 2 (3), 1500006.

Srinivas, G., Travis, W., Ford, J., Wu, H., Guo, Z.-X. Yildirim, T. (2013). Nanoconfined ammonia borane in a flexible metal–organic framework Fe–MIL-53: clean hydrogen release with fast kinetics. *J. Mater. Chem. A*. 1, 4167.

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.

Vu, T. A., Le, G. H., Dao, C. D., Dang, L. Q., Nguyen, K. T., Nguyen, Q. K., Dang, P. T., Tran, H. T. K., Duong, Q. T., Nguyen, T. V., Lee, G. D. (2015). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent *RSC Adv.* 5, 5261-5268.

Wang, C., Liu, X., Chen, J. P., Li, K. (2015). Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Sci Rep.* 5, 16613.

Wu, B., Lin, X.C., Ge, L., Wu, L., Xu, T.W. (2013). A novel route for preparing highly proton conductive membrane materials with metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* 49, 143-145.

Xiaohong, G., Juanshan, D., Xiaoguang, M., Yuankui, S., Bo, S., Qinghai, S. (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review, *Journal of hazardous materials.* 215, 1-16.

Zhang, L. H., Xiang, X., Zhang, L., Li, F., Zhu, J., Evans, D. G., Duan, X. (2008). Influence of iron substitution on formation and structure of Cu-based mixed oxides derived from layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids.* 69, 1098-1101.

Zohre, M., Aboalfazl, A., Saeed, Y., Hasan, H. (2019). Removal of Atrazine from Water Using Titanium Dioxide Encapsulated in Salicylaldehyde-NH₂-MIL-101(Cr): Adsorption or Oxidation Mechanism. *Journal of Cleaner Production.* 224, 238-245.

SISTEMA DE TRATAMIENTO DE TRES ETAPAS PARA EFLUENTES DE UNA EMPRESA METALMECÁNICA: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN, CÁMARA SÉPTICA Y HUMEDAL CONSTRUIDO

Schierano, M. Celeste¹; Panigatti, M. Cecilia¹; Schmelzle, Manuel²;
Griffa, Carina¹; Boglione, Rosana¹ y Rodríguez, Eliana².

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) – Santa Fe
e-mail: labquimicaun@gmail.com

2: Laboratorio de Tecnologías Ambientales, UNRaf TEC
Universidad Nacional de Rafaela
Bv. Roca 989. Rafaela (2300)
e-mail: manuelschmelzle@unraf.edu.ar

Resumen. *El objetivo del trabajo es monitorear y evaluar la eficiencia de un sistema de tratamiento de efluentes de una industria metalmecánica para optimizarlo. El sistema consiste en un tratamiento primario del efluente industrial (coagulación-floculación y sedimentación), seguido de una etapa mecánica (cámara séptica) y una etapa biológica (humedal construido) para la mezcla del efluente industrial junto al cloacal. A partir del efluente industrial, se realizaron ensayos de laboratorio de coagulación-floculación empleando un equipo de Jar Test, y evaluando diferentes dosis de coagulante y floculante. Por su parte, el humedal construido es un sistema de flujo vertical subsuperficial con fondo saturado, con una superficie efectiva de 25 m². El sustrato tiene una altura de 80 cm y está compuesto por arena gruesa y granza. Las macrófitas utilizadas son *Canna indica*, *Cyperus papyrus* y *Cortaderia selloana*. Se realizaron muestreos y análisis fisicoquímicos y bacteriológicos de los efluentes en las distintas etapas de tratamiento, para evaluar la eficiencia del sistema. En los ensayos de coagulación-floculación se observaron remociones de hasta el 80% de DQO y superiores al 99% para fósforo total (PT). En cuanto a la eficiencia del sistema de tratamiento completo, se ha observado una remoción superior al 90% para sólidos suspendidos totales (SST), del 86% para DBO y de aproximadamente 90% para DQO. Las remociones de nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y PT han sido variables, oscilando entre 62-75% para el primero y 45-65% para el segundo, respectivamente. El efluente tratado es infiltrado al terreno en la cercanía del humedal construido, a través de un sistema de drenaje, observándose el cumplimiento de la normativa provincial en cuanto a valores de SST, DQO y DBO, no presentando exigencias para NTK y PT. No se han cumplido los límites para coliformes totales y fecales por lo que se requiere de un tratamiento posterior de desinfección.*

Palabras clave: metalmecánica, coagulación-floculación, humedal construido.

1. INTRODUCCIÓN

El sector metalmeccánico siempre tuvo una alta participación en la actividad económica de la ciudad de Rafaela, incluso algunas de las empresas de este rubro se dedican a la exportación de su producción. Del total de industrias de la ciudad, el 9,3% genera efluentes líquidos y de éstas, el 58% les da un tratamiento a los mismos, principalmente a través de cámaras de sedimentación (ICEDeL, 2018).

Las empresas metalmeccánicas originan efluentes de características variables, los cuales deben ser tratados para evitar problemas de contaminación, ya sea de suelos como de fuentes de aguas subterráneas y superficiales. Los mismos generalmente están compuestos, tanto por efluentes cloacales como los derivados de los procesos industriales, caracterizándose por la presencia de metales pesados, alta acidez o alcalinidad, color, turbiedad, sólidos suspendidos totales (SST), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), especies nitrogenadas y fósforo, entre otros contaminantes específicos (Wu et al., 2015). Dada la amplia diversidad de contaminantes presentes, para la disposición adecuada de estos líquidos se requiere de una combinación de tratamientos primarios y secundarios (Kuokkanen et al., 2022; Rivera et al., 1997; Poggi-Varaldo et al., 2002).

Para esta investigación en particular se trabajó con una empresa metalmeccánica local, dedicada a la fabricación de artículos para el jardín y el hogar, que genera efluentes líquidos principalmente cloacales (90%) e industriales (10%). En cuanto al efluente industrial, el mismo se genera en los procesos de preparación de chapas previos a la aplicación de pintura. Este proceso se lleva a cabo sumergiendo las piezas metálicas en cubas de desengrase y fosfatizado utilizando además cubas intermedias para enjuagar las piezas. También se producen líquidos cloacales, en los sectores de cocina y baños utilizados por los 40 empleados de la empresa. Como ya se mencionó, estos efluentes deben ser tratados para minimizar los efectos negativos sobre el medio ambiente por lo que se plantea un sistema de tratamiento de tres etapas. El mismo consiste en un tratamiento primario del líquido residual industrial (coagulación-floculación y sedimentación), seguido de una etapa mecánica (cámara séptica) y una etapa biológica (humedal construido) para el tratamiento de la mezcla del efluente industrial junto al cloacal.

Zhang et al. (2016a) han utilizado el proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de estos efluentes, específicamente para la reducción de carga de sustancias no deseadas como fósforo total, zinc y DQO. Saleh et al. (2022) también reportan a este proceso como uno de los más utilizados en el tratamiento de efluentes industriales conteniendo metales pesados.

Por su parte, los humedales construidos (HCs) son sistemas que emulan de manera simultánea procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en los humedales naturales para depurar efluentes de diversos tipos (Wu et al., 2018). En América Latina han sido ampliamente utilizados para la depuración de efluentes cloacales y aunque en Argentina esta tecnología aún se encuentra poco desarrollada e implementada a escala real (Maine et al., 2022), se cuenta con algunas experiencias específicas de aplicación en el tratamiento de efluentes de diversas industrias (Di Luca et al., 2011; Maine et al., 2017; 2019, Schierano et al., 2020).

El objetivo del presente trabajo es evaluar la eficiencia de un sistema de tratamiento de efluentes de una industria metalmeccánica aplicando un tratamiento físico-químico y un humedal construido.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Generación de efluentes y descripción del sistema de tratamiento.

La empresa metalmeccánica con la que se ha trabajado, genera tanto efluentes industriales como cloacales. Como ya se mencionó, los primeros provienen de la línea de preparación de chapas para la aplicación de pintura. El proceso consiste en cinco cubas contenedoras de líquidos: en la primera se lleva a cabo un proceso de desengrase (para eliminar aceites y grasas del material), en las dos siguientes se realizan enjuagues; luego una cuba de fosfatizado y, finalmente, una última cuba de enjuague. En este proceso, se pretende reutilizar la mayor cantidad de líquido y se propone un pretratamiento fisicoquímico para aquellos líquidos que se deben desechar. Por otra parte, para los efluentes cloacales, generados en baños y cocina, no se dispone de sistema de desagüe cloacal. Dada esta circunstancia, se propone brindar una alternativa de tratamiento para ambas corrientes (industrial y cloacal).

El sistema en estudio (Figura 1) consiste en un pretratamiento del efluente industrial (coagulación-floculación y sedimentación), el cual se lleva a cabo sin haber determinado previamente las dosis óptimas de reactivos y sólo teniendo en cuenta las recomendaciones del proveedor. A continuación, la mezcla del efluente industrial pretratado junto al cloacal atraviesa una etapa mecánica (cámara séptica) y una etapa biológica (humedal construido).

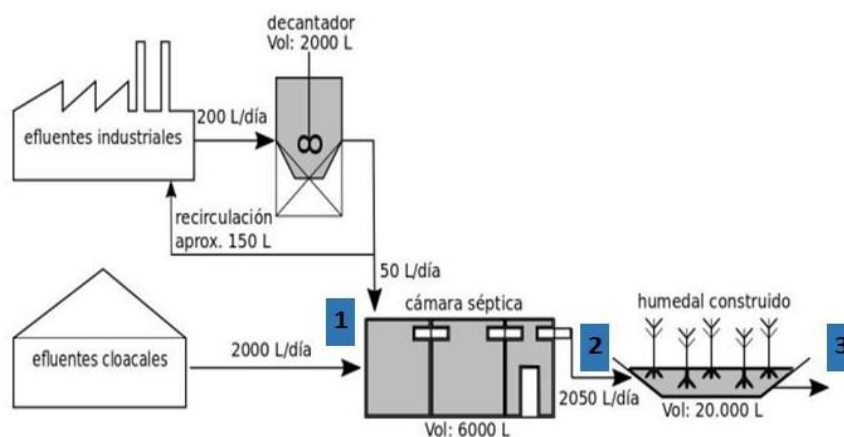


Figura 1. Diagrama de flujo del sistema de tratamiento propuesto.

2.2 Ensayos de coagulación-floculación como pretratamiento.

Estos ensayos tuvieron como objetivo seleccionar las dosis óptimas de coagulante y floculante para el pretratamiento del efluente industrial.

A partir del efluente industrial, proveniente de cubas de enjuague de desengrase y fosfatizado, se realizó el ajuste de pH a $9,0 \pm 0,1$ empleando ácido sulfúrico 5 N. Posteriormente se llevaron a cabo ensayos de coagulación-floculación a escala laboratorio, empleando un equipo de Jar Test (Figura 2), realizando pruebas con volúmenes de 500 ml de efluente. Se evaluó el agregado de diferentes dosis de coagulante (sulfato de aluminio) (9 dosis en un rango de 1-20 ml coagulante/L) y una vez seleccionada la dosis adecuada, se procedió a la selección de la dosis de floculante (polímero orgánico aniónico) óptima (11 dosis al 20 % en un rango de 0,2 – 15 ml/L).

Estos ensayos se realizaron en 4 oportunidades, al finalizar cada ensayo se estimó la cantidad

de fango generado para cada dosis evaluada, y se realizó el análisis del efluente inicial sin tratamiento y de los sobrenadantes correspondientes a las dosis óptimas elegidas, de acuerdo a apreciaciones visuales. Se llevaron a cabo las siguientes determinaciones para evaluar eficiencias de remoción: pH, SST, DQO, Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK), fósforo total (PT) y en algunos casos Zinc (Zn). Las dosis de coagulante y floculante se seleccionaron de acuerdo a la formación de los flóculos, tiempo de sedimentación y resultados de los análisis fisicoquímicos del efluente antes y luego del tratamiento.

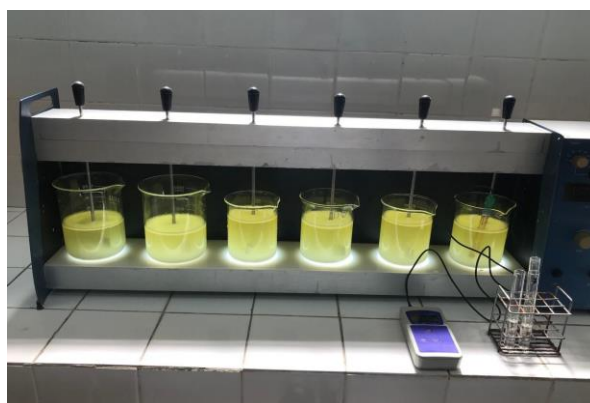


Figura 2. Equipo de Jar test y muestras de efluente industrial al inicio de la experiencia.

2.3 Monitoreo del sistema de tratamiento.

El humedal construido (HC) es un sistema de flujo subsuperficial vertical (HFSSV) con fondo saturado, con una superficie efectiva de 25 m². El sustrato tiene una altura de 80 cm y está compuesto por arena gruesa y grava. Las macrófitas utilizadas son *Canna indica* (Achira), *Cyperus papyrus* (Papiro) y *Cortaderia selloana* (Carrizo de la Pampa). En la Figura 3 se presenta el esquema de funcionamiento del tipo de humedal propuesto, mientras que en la Figura 4 se pueden visualizar fotos del mismo en distintas épocas del año.

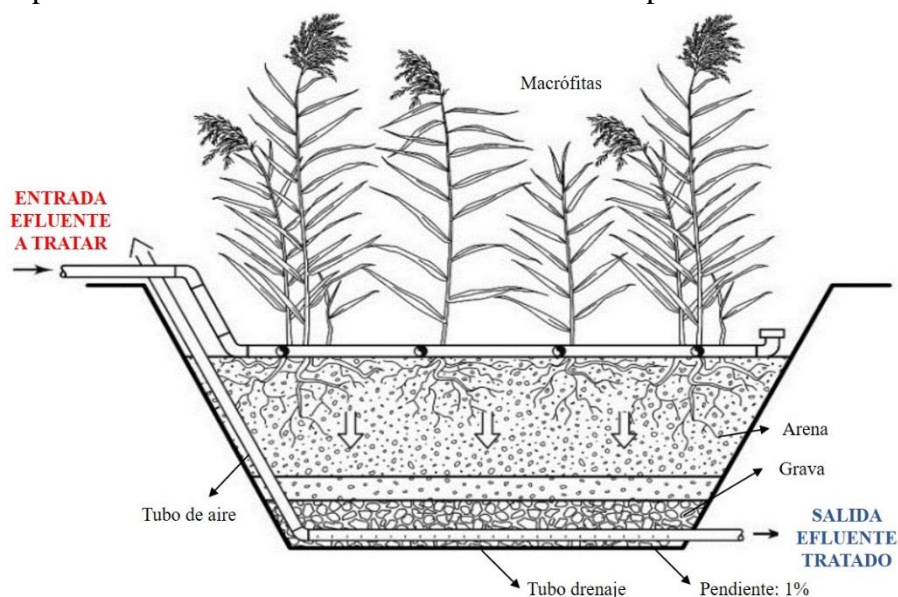


Figura 3. Esquema del HFSSV empleado en el sistema en estudio.



Figura 4. HC en diferentes épocas del año.

Se tomaron muestras y realizaron análisis de efluente en 3 puntos (Figura 1), para evaluar la eficiencia del sistema: 1) a la entrada de la cámara séptica, 2) a la salida de la cámara séptica y 3) a la salida del HC. Se realizaron 5 muestreos entre Septiembre de 2019 y Marzo de 2022. En cada uno de los puntos se realizaron las siguientes determinaciones: pH, SST, DBO, DQO, NTK, PT y en algunos casos también se determinó presencia de Zn, metal involucrado en el fosfatizado de chapas, a través del uso de Fosfato de Zinc. En los puntos 2 y 3, además se realizaron análisis bacteriológicos, determinando bacterias coliformes totales (CT) y coliformes fecales (CF). Para los parámetros analizados, se empleó la metodología propuesta por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017). Se calcularon las eficiencias de remoción en cada etapa y del sistema completo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos de coagulación-floculación para pretratamiento de efluentes industriales

Los resultados de los análisis del efluente industrial inicial empleado en los ensayos de coagulación-floculación se ubicaron en los siguientes rangos: pH=9,8-10,6; SST= 148-460 mg/L; DQO=2579-3415 mg/L; NTK=26-77 mg/L; PT= 174-312 mg/L; Zn=1,7 mg/L. Tal como puede observarse, el fósforo es un contaminante mayoritario en esta corriente líquida, lo cual es de esperar ya que proviene de los procesos de fosfatizado que se llevan a cabo en las piezas metálicas. La concentración máxima hallada fue superior a 300 mg P/L. Los valores de DQO hallados también son elevados y además se detectó presencia de zinc en los análisis realizados.

En la Figura 5 se puede observar la formación de precipitado y líquido sobrenadante luego de la sedimentación de los fangos en el ensayo de Jar Test.



Figura 5. Resultados de coagulación-floculación con fango sedimentado y sobrenadante.

La dosis de coagulante (C) óptima fue de 12 ml/L y fue determinada teniendo en cuenta la formación y compactación del fango precipitado y la turbiedad del líquido sobrenadante. Luego, sobre el efluente ya coagulado, se evaluaron 11 dosis de floculante (F) y se escogieron dos (teniendo en cuenta las mismas apreciaciones que para el coagulante): 0,8 ml/L y 1,4 ml/L. Finalmente, los análisis fisicoquímicos fueron llevados a cabo en las siguientes muestras:

- 1) C (12): Coagulante con dosis de 12 ml/L
- 2) C (12) + F (0,8): Coagulante con dosis de 12 ml/L + Floculante con dosis de 0,8 ml/L
- 3) C (12) + F (1,4): Coagulante con dosis de 12 ml/L + Floculante con dosis de 1,4 ml/L

En las Figuras 6 y 7 se pueden observar los resultados obtenidos para DQO, NTK y PT en los líquidos sobrenadantes seleccionados de acuerdo a apreciación visual, en los ensayos llevados a cabo en el Jar Test. En cuanto a DQO, se puede observar una importante remoción (80%) en el tratamiento con mayor dosis de floculante. Esto coincide con lo reportado por varios autores en los últimos años (Bakar et al., 2018; Owodunni y Ismail, 2021). Estos resultados demuestran la importancia de un pretratamiento del efluente, aunque también denotan la necesidad de un tratamiento posterior, ya que evaluando la concentración final de DQO en el caso de mejor desempeño, la misma es superior a 700 mg/L.

Al analizar los resultados obtenidos para PT y NTK se puede remarcar una eficiencia de remoción superior al 99 % para fósforo. Tanto los procesos de precipitación química como los de coagulación-floculación han sido ampliamente aplicados para la remoción de este nutriente en efluentes industriales, principalmente debido a su alta eficiencia, operación simple y baja inversión inicial (Chu et al., 2018; Liu et al., 2012; Vasudevan et al., 2008).

Para NTK, en cambio, se observa un aumento de este parámetro con el agregado de floculante, con lo que se puede inferir que el mismo estaría aportando a un aumento de nitrógeno. En la literatura se ha reportado esto como un inconveniente frecuente del proceso de coagulación-floculación: en ocasiones se suelen generar subproductos a partir de las reacciones entre el coagulante y algunas sustancias presentes en los efluentes (Kuokkanen et al., 2022).

Los valores de Zinc también se vieron reducidos, luego de los ensayos de coagulación-floculación, pasando de 1,70 mg/L a un rango entre 0,11-0,19 mg/L, dependiendo de las dosis de floculantes utilizadas.

A través de los ensayos de coagulación-floculación realizados en laboratorio se pueden ajustar las dosis a utilizar en el tratamiento de los efluentes en la planta industrial, de manera de lograr mejores resultados y menores gastos de reactivos, optimizando el proceso de manera integral.

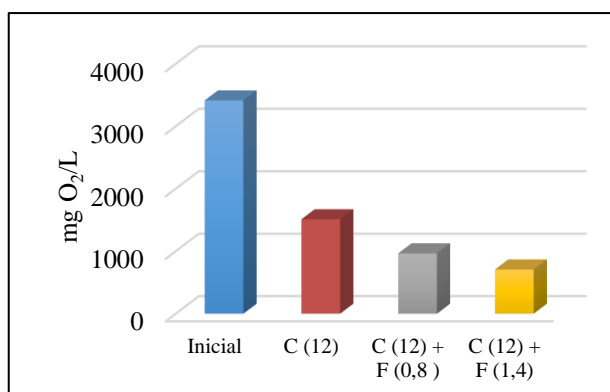


Figura 6. Resultados de DQO para muestra inicial y finales de efluente industrial luego del tratamiento coagulación-floculación.

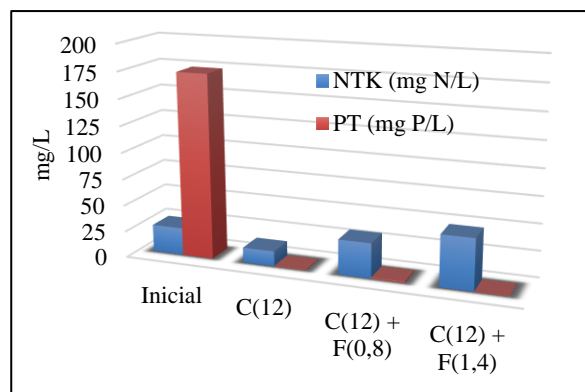


Figura 7. Resultados de NTK y PT para muestra inicial y finales de efluente industrial luego de tratamiento de coagulación-floculación.

3.2. Monitoreo del sistema de tratamiento.

En cuanto a la eficiencia del sistema de tratamiento completo, se ha observado una remoción superior al 90% para SST, tal como puede observarse en la Figura 8. La mayor eliminación de este contaminante se da en la etapa mecánica, ya que en la entrada a la cámara séptica la concentración es del orden de 300 mg/L, siendo inferior a 100 mg/L a la salida de la misma. El HC por su parte, presenta una eficiencia de remoción del 78% respecto a la concentración de SST que ingresa al mismo, lo cual también resulta en un desempeño satisfactorio. Tanto los valores de ingreso de sólidos suspendidos al HC como los rangos de eficiencia obtenidos, coinciden con los reportados por Vymazal (2019) en un estudio de más de 100 HCs en República Checa.

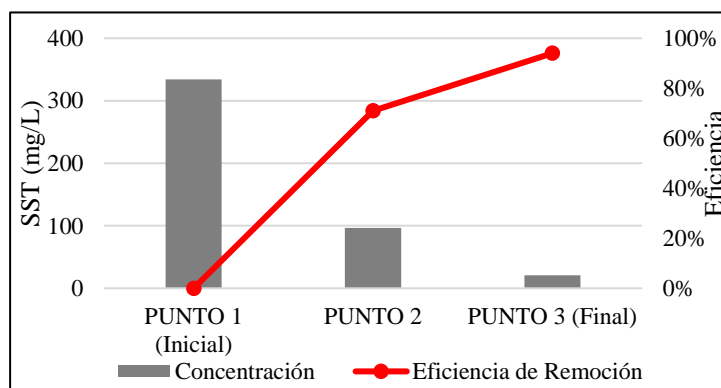


Figura 8. Concentraciones y eficiencias de remoción para SST en cada etapa del sistema de tratamiento.

La materia orgánica también presentó un considerable porcentaje de eliminación: se han obtenido eficiencias globales del 86% para DBO y de aproximadamente 90% para DQO. En las Figuras 9 y 10 pueden apreciarse tanto las mejoras obtenidas en cada etapa del tratamiento como las eficiencias de remoción, para cada uno. En cuanto a la cámara séptica, para ambos parámetros la eficiencia de remoción fue entre el 37-39%, mientras que la etapa del HC presentó porcentajes de eliminación del 80% para la DBO y del 85% para la DQO (ambos porcentajes medidos respecto a los valores de ingreso al mismo, provenientes de la cámara séptica). En los

humedales de flujo vertical los niveles de oxígeno adecuados favorecen la degradación aeróbica de la materia orgánica, por lo que los sistemas, generalmente exhiben altas remociones de DQO y DBO. Resultados similares han sido reportados en estudios previos (Zeng et al., 2020; Saeed et al., 2019; Zhao et al., 2019; Vymazal, 2013).

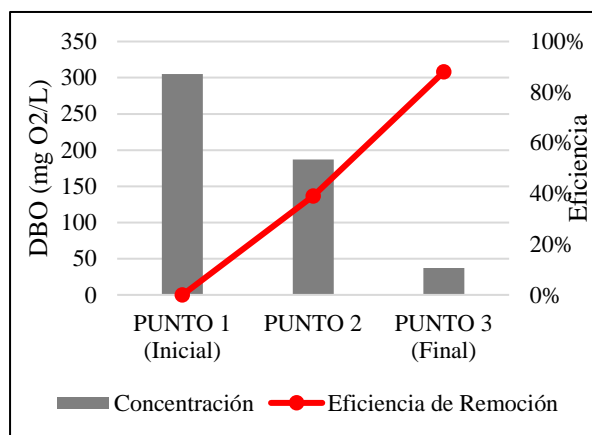


Figura 9. Concentraciones y eficiencias de remoción para DBO en cada etapa del sistema de tratamiento.

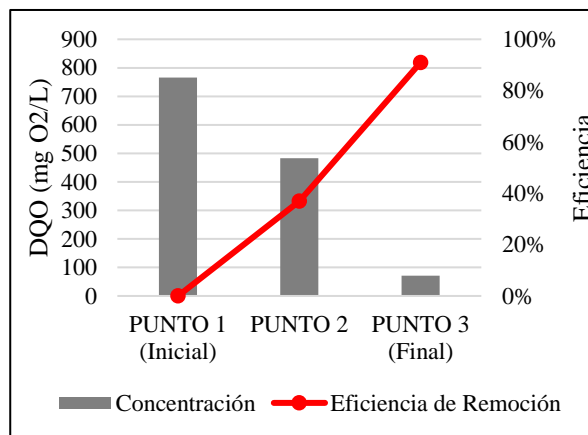


Figura 10. Concentraciones y eficiencias de remoción para DQO en cada etapa del sistema de tratamiento.

Las remociones de NTK (Figura 11) y PT (Figura 12) en el sistema completo han sido variables, con un valor promedio del 47% para el primero y 48% para el segundo. En ambos casos, el porcentaje de eliminación correspondiente a la etapa mecánica, no superó el 14%, de lo cual se deduce, que el humedal ha tenido un papel fundamental en la eliminación de estos contaminantes. Medidas respecto a la concentración del efluente de ingreso, esta etapa presentó una eficiencia de remoción del 41% para NTK y del 39% para PT. La vía principal de eliminación de nitrógeno en los HCs es el proceso biológico conocido como nitrificación-desnitrificación. Para que este proceso se lleve a cabo de manera completa es necesario que coexistan en el humedal condiciones de aerobiosis y anaerobiosis. Esto es particularmente complejo en los humedales de flujo vertical, donde por lo general, predominan las condiciones aeróbicas (Saeed y Sun, 2012), por lo que la segunda etapa del proceso (desnitrificación), la cual sucede bajo condiciones anaeróbicas, podría verse limitada, impidiendo la completa eliminación del nitrógeno. A pesar de esto, la reducción obtenida podría deberse a que el humedal posee fondo saturado (donde predominan condiciones anaeróbicas) que favorecerían esta segunda etapa, permitiendo una reducción del nitrógeno.

En cuanto al fósforo, la literatura es unánime respecto a que el principal mecanismo de eliminación es la adsorción por el sustrato, particularmente cuando éste cuenta con componentes de calcio, aluminio e hierro (Vohla et al., 2011; Ge et al., 2018) y que el mecanismo de captación por parte de la vegetación, al igual que en el caso del NTK, juegan un rol secundario (Saeed et al., 2019). Debido a esto y a la baja capacidad de adsorción del sustrato, es de esperar que la eficiencia de remoción para este nutriente en el humedal no supere el 40%.

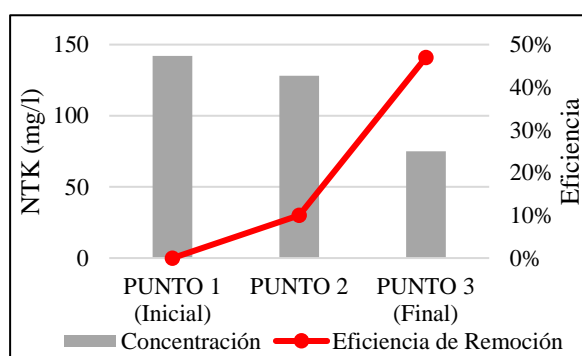


Figura 11. Concentraciones y eficiencias de remoción para NTK en cada etapa del sistema de tratamiento.

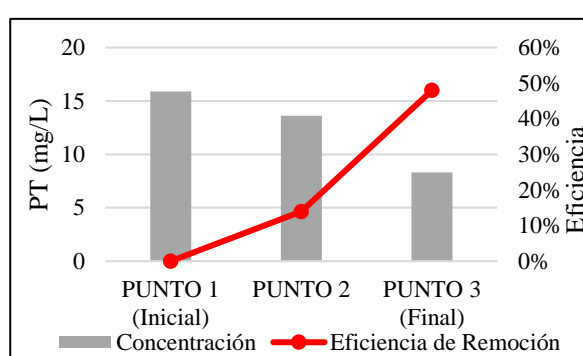


Figura 12. Concentraciones y eficiencias de remoción para PT en cada etapa del sistema de tratamiento.

El efluente tratado es infiltrado al terreno en la cercanía del humedal construido, a través de un sistema de drenaje, observándose el cumplimiento de la normativa provincial en cuanto a valores de SST, DQO y DBO (Resolución 1089/82, 1982), no presentando exigencias para NTK y PT.

En cuanto a la eliminación de bacterias, el humedal ha presentado un comportamiento variable: para las bacterias coliformes totales las eficiencias se situaron en un orden del 50-96%, mientras que para las bacterias coliformes fecales este rango fue del 65-96%. En el caso puntual del muestreo llevado a cabo en Octubre de 2021, el cual presentó los resultados más favorables, se lograron disminuciones de un orden de magnitud en ambos tipos de bacterias, pero partiendo de valores iniciales de $9,0 \times 10^6$ NMP/100 mL, con lo cual no es posible garantizar valores adecuados de descarga para estos parámetros (Ley Provincial 11.220, 1994). Aunque algunos autores han reportado eliminación de patógenos con disminuciones de 4 a 5 órdenes de magnitud, utilizando diferentes configuraciones de HCs (Wu et al., 2016), otros autores señalan que incluso HCs con diseños similares exhiben diferentes eficiencias de remoción de patógenos (Shingare et al., 2019). Una posible alternativa para dar respuesta a este inconveniente, podría ser introducir variantes en el diseño del humedal (por ejemplo, combinar varios HCs en serie) o bien, integrar el humedal con métodos de desinfección fisicoquímicos como la cloración, desinfección UV u oxidación avanzada (Azaizeh et al., 2013; Zhang et al., 2016b; Grafias et al., 2010).

4. CONCLUSIONES

- En los ensayos de coagulación-floculación se observaron remociones de hasta el 80% de DQO y superiores al 99% para PT.
- En cuanto a la eficiencia del sistema de tratamiento completo, se ha observado una remoción superior al 90% para SST, del 86% para DBO y del 90% para DQO, obteniéndose la adecuación de estos parámetros a los límites de vertido de la legislación provincial para infiltración en terrenos.
- Las eficiencias globales de remoción para NTK y PT fueron satisfactorias, y en gran medida obtenidas a partir de los mecanismos fisicoquímicos y biológicos que suceden en el HC.
- No se han cumplido los límites de vertido para coliformes totales y fecales por lo que se requiere de un tratamiento posterior de desinfección.

- El tratamiento propuesto es una alternativa sostenible con alto potencial de aplicación para el tratamiento de aguas residuales industriales de la ciudad de Rafaela y zona y es necesario continuar con el monitoreo del mismo para optimizar su desempeño.

5. BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition.
- Azaizeh, H., Linden, K. G., Barstow, C., Kalbouneh, S., Tellawi, A., Albalawneh, A., Gerchman, Y. (2013). Constructed wetlands combined with UV disinfection systems for removal of enteric pathogens and wastewater contaminants. *Water science and technology*, 67(3), 651-657.
- Bakar, S. N. H. A., Hasan, H. A., Mohammad, A. W., Abdullah, S. R. S., Haan, T. Y., Ngteni, R., Yusof, K. M. M. (2018). A review of moving-bed biofilm reactor technology for palm oil mill effluent treatment. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1532-1545.
- Chu, Y. B., Li, M., Liu, J. W., Xu, W., Cheng, S. H., Zhao, H. Z. (2018). Molecular insights into the mechanism and the efficiency-structure relationship of phosphorus removal by coagulation. *Water research*, 147, 195-203.
- Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R., Sánchez, G.C., Bonetto, C.A. (2011). Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial.
- Ge, Z., Wei, D., Zhang, J., Hu, J., Liu, Z., Li, R. (2019). Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: three years of pilot study. *Water research*, 148, 153-161.
- Grafias, P., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinou, D., Diamadopoulos, E. (2010). Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: an efficient hybrid process. *water research*, 44(9), 2773-2780.
- ICEDeL (Instituto de Capacitación y Estudios para el Desarrollo Local). (2018). 4° Censo Industrial Rafaela 2018. Rafaela, Argentina.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, M., Hynynen, I., Kuokkanen, T. (2022). Electrocoagulation treatment of metallurgical industry wastewater—A laboratory scale batch and pilot scale continuous study. *Hydrometallurgy*, 2022, 105596.
- Ley 11220 Anexo 1.2.2., 1994. Normas de calidad de agua potable y efluentes cloacales. Provincia de Santa Fe (Santa Fe, Argentina).
- Liu, N., Chen, X. G., Cui, Y. Z., Liu, J. S., Xu, X. X. (2012). Research progress of chemical dephosphorization process. *Chemical Industry Engineering Progress*, 31, 1597-1603.
- Maine, M.A., Hadad, H.R., Sánchez, G.C., Di Luca, G.A., Mufarrege, M.M., Caffaratti, S.E., Pedro, M.C. (2017). Long-term performance of two free-water surface wetlands for metallurgical effluent treatment. *Ecol. Eng.* 98, 372–377.
- Maine, M.A., Sanchez, G.C., Hadad, H.R., Caffaratti, S.E., Pedro, M.C., Mufarrege, M.M., Di Luca, G.A. (2019). Hybrid constructed wetlands for the treatment of wastewater from a fertilizer manufacturing plant: microcosms and field scale experiments. *Sci. Tot. Environ.* 650, 297–302. wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 37 (9), 1267–1275.
- Maine, M. A., Hadad, H. R., Sanchez, G. C., de las Mercedes Mufarrege, M., Di Luca, G. A., Schierano, M. C., ..., del Carmen Pedro, M. (2022). Constructed wetlands plant treatment system: An eco-sustainable phytotechnology for treatment and recycling of hazardous wastewater. In *Phytoremediation*

- Technology for the Removal of Heavy Metals and Other Contaminants from Soil and Water (pp. 481-496). Elsevier.
- Owodunni, A. A., Ismail, S. (2021). Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102096.
- Resolución 1089/82, 1982. Anexo II. Título D - DESAGUE A POZOS o A CAMPOS DE DRENAJE. “Reglamento para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales” (Santa Fe, Argentina).
- Poggi-Varaldo, H.M., Gutierrez-Saravia, A., Fernandez-Villagomez, G., MartinezPereda, P., Rinderknecht-Seijas, N. (2002). A Full-scale System with Wetlands for Slaughterhouse Wastewater Treatment. Battelle Press, Columbus.
- Rivera, F., Warren, A., Curds, C. R., Robles, E., Gutierrez, A., Gallegos, E., Calderón, A. (1997). The application of the root zone method for the treatment and reuse of high-strength abattoir waste in Mexico. *Water Science and Technology*, 35(5), 271-278.
- Saeed, T., Haque, I., Khan, T. (2019). Organic matter and nutrients removal in hybrid constructed wetlands: influence of saturation. *Chemical Engineering Journal*, 371, 154-165.
- 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.
- Saleh, T. A., Mustaqeem, M., Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review.
- Schierano, M. C., Panigatti, M. C., Maine, M. A., Griffa, C. A., Boglione, R. (2020). Horizontal subsurface flow constructed wetland for tertiary treatment of dairy wastewater: removal efficiencies and plant uptake. *Journal of Environmental Management*, 272, 111094.
- Shingare, R. P., Thawale, P. R., Raghunathan, K., Mishra, A., Kumar, S. (2019). Constructed wetland for wastewater reuse: Role and efficiency in removing enteric pathogens. *Journal of environmental management*, 246, 444-461.
- Vasudevan, S., Sozhan, G., Ravichandran, S., Jayaraj, J., Lakshmi, J., Sheela, M. (2008). Studies on the removal of phosphate from drinking water by electrocoagulation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6), 2018-2023.
- Vohla, C., Köiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.
- Vymazal, J. (2019). Is removal of organics and suspended solids in horizontal sub-surface flow constructed wetlands sustainable for twenty and more years?. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122117.
- Vymazal, J. (2013). The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: a review of a recent development. *Water research*, 47(14), 4795-4811.
- Wu, S., Wallace, S., Brix, H., Kusch, P., Kirui, W. K., Masi, F., Dong, R. (2015). Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution*, 201, 107-120.
- Wu, S., Carvalho, P. N., Müller, J. A., Manoj, V. R., Dong, R. (2016). Sanitation in constructed wetlands: a review on the removal of human pathogens and fecal indicators. *Science of the total environment*, 541, 8-22.

Wu, S., Lyu, T., Zhao, Y., Vymazal, J., Arias, C. A., Brix, H. (2018). Rethinking intensification of constructed wetlands as a green eco-technology for wastewater treatment.

Zeng, L., Tao, R., Tam, N. F. Y., Huang, W., Zhang, L., Man, Y., ... Yang, Y. (2020). Differences in bacterial N, P, and COD removal in pilot-scale constructed wetlands with varying flow types. *Bioresource Technology*, 318, 124061.

Zhang, Z., Zheng, H., Sun, Y., Zhao, C., Zhou, Y., Tang, X., Zhao, C. (2016a). A combined process of chemical precipitation and flocculation for treating phosphating wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(53), 25520-25531.

Zhang, C. M., Xu, L. M., Xu, P. C., Wang, X. C. (2016b). Elimination of viruses from domestic wastewater: requirements and technologies. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(4), 1-9.

Zhao, J., Wang, X., Li, X., Jia, S., Wang, Q., Peng, Y. (2019). Improvement of partial nitrification endogenous denitrification and phosphorus removal system: Balancing competition between phosphorus and glycogen accumulating organisms to enhance nitrogen removal without initiating phosphorus removal deterioration. *Bioresource technology*, 281, 382-391.

INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA DESORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO COMO ADSORBENTE SUELO DE MISIONES

Schierano María Celeste, Boglione Rosana, Griffa Carina, Panigatti María Cecilia, Asforno Melina, Carrel Mariana

Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente). Facultad Regional Rafaela.
Universidad Tecnológica Nacional.
Acuña 49. CP 2300 Rafaela
e-mail: labquimicautn@gmail.com

Resumen. *El arsénico puede estar presente en el agua subterránea como un elemento contaminante resultando nocivo para la salud cuando alcanza determinadas concentraciones. Su disminución en aguas para consumo humano representa un desafío a nivel mundial, existiendo una amplia variedad de métodos para su remoción, siendo la adsorción, uno de los más eficientes y económicos. Este tratamiento genera un residuo conformado por el adsorbente y el arsénico retenido, por lo tanto, es importante estudiar la desorción que se puede generar y producir contaminación. El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia del pH y el tiempo en la desorción de arsénico. Se utilizaron 8 erlenmeyers con una solución de arsénico pentavalente de 2 mg/L y se realizó en primera instancia el proceso de remoción utilizando como adsorbente 1 gramo de suelo de la provincia de Misiones. Luego de 24 hs de agitación, se centrifugó y se separó el adsorbente y el sobrenadante. Posteriormente, para estudiar la desorción se colocaron las muestras de adsorbente en ácido clorhídrico 0,1 M (pH=1,7). Se repitió el procedimiento de adsorción inicial y se realizó la desorción utilizando ácido acético 0,1 M (pH=2,5). En ambos ensayos, se agitó durante distintos tiempos (1, 2, 4, 6, 8, 18, 24 y 48 horas), posteriormente, se centrifugó y se midió pH y concentración de arsénico en las soluciones sobrenadantes. Utilizando ácido clorhídrico se obtuvo una desorción a la hora del 9,0 %, disminuyendo al 2,1 % a las 48 hs, mientras que con ácido acético la desorción fue en la primera hora del 3,3 %, llegando a 0,5 % a las 18 hs y siendo inferior al 0,05 % a las 48 hs. Se puede concluir que a pH inferiores a 2, con ácido clorhídrico hay una mayor desorción que utilizando ácido acético con pH superiores a 2,5.*

Palabras clave: Arsénico, Desorción, Medio ácido.

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico presente en el agua subterránea destinada a consumo humano resulta tóxico para la salud cuando alcanza determinadas concentraciones. Los niveles de este metaloide en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación que puede sorberse o desorberse de partículas, o cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos (Smedley y Kinniburgh, 2002, Mandal y Suzuki, 2002).

La disminución del arsénico en aguas para consumo humano representa un reto ambiental a nivel mundial, existiendo una amplia variedad de métodos para su remoción. La adsorción es considerada como uno de los métodos de tratamiento más eficientes y económicos, especialmente aplicable para zonas rurales (Aredes, et al., 2012, Bentahar, et al., 2016). 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. Como éste es un fenómeno de superficie, cuanto mayor es el área específica del medio, mayor será la capacidad de acumular material (Limousin et al., 2007).

En estudios previos se ha utilizado el suelo de Misiones, un material adsorbente que contiene entre otros compuestos, óxidos de hierro, para la disminución de arsénico en aguas subterráneas (Griffa et al., 2018) y empleando soluciones de arsénico pentavalente (Boglione et. al, 2019), obteniéndose en ambos casos resultados satisfactorios. Este proceso de remoción genera un residuo conformado por el suelo, utilizado como adsorbente, y el arsénico retenido, donde el metaloide adsorbido puede eliminarse al entorno a través de un proceso denominado desorción. Por lo tanto, el conocimiento de los procesos de adsorción-desorción es relevante para predecir su comportamiento durante los procesos de disposición del residuo del adsorbente (Zhang y Selim, 2005). En estos procesos se debe reducir la solubilidad y la movilidad de los contaminantes para prevenir la transferencia de los mismos a las aguas superficiales y subterráneas (Arco Lázaro et al., 2016).

Hay un número limitado de estudios realizados respecto de la desorción de arsénico luego de ser retenido en un material adsorbente utilizado para el tratamiento de aguas. Sørensen et al., (2008), estudiaron la desorción del arsénico de la calcita y obtuvieron una rápida eliminación del metaloide, lo cual indicó que el arseniato no se incorporó fácilmente a la red cristalina de la calcita. Por el contrario, Zhang y Selim (2005) informaron que la desorción del arsénico pentavalente era un proceso irreversible o lentamente reversible. Kwok et al., (2018), investigaron la utilización de quitosano para el tratamiento de aguas y demostraron que la desorción del arsénico del material adsorbente fue lenta. O' Reilly et al., (2001), concluyeron que una cantidad significativa de arsénico unido a la goethita no se disocia fácilmente mediante la exposición a una solución de fosfato después de cinco meses de exposición.

Tal como plantea, Feng et al., (2013), estos resultados contradictorios indican que se deben continuar con más estudios para investigar la desorción de arsénico del material adsorbente y la consiguiente migración al medio ambiente.

En trabajos previos (Griffa et al., 2018), se estudió la desorción del metaloide del suelo de Misiones utilizando soluciones con distintos niveles de acidez, desde pH = 1,7 hasta pH = 12,0, durante 24 horas. Trabajando con una solución de ácido clorhídrico 0,1 M (pH = 1,5), el porcentaje de desorción fue de 4 %, con una solución de nitrato de sodio 0,1 M (pH = 5,8) fue

de 7 % y utilizando una solución de hidróxido de sodio 0,1 M (pH = 12,0) la desorción fue superior al 70 %. Estos resultados son coincidentes con los propuestos por Lillo (2008), quien plantea que en las reacciones de adsorción y desorción en óxidos de hierro, el arsénico se adsorbe fuertemente en condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros lo que resultaría en una baja desorción y una alta desorción en el caso de pH con valores alcalinos. Por lo tanto se plantea en el presente estudio evaluar la desorción del arsénico trabajando en medio ácido utilizando soluciones de ácido clorhídrico y ácido acético.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia del pH y el tiempo en la desorción de arsénico del suelo de Misiones.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El adsorbente empleado en el estudio corresponde a un suelo, extraído en la provincia de Misiones, Argentina (AM), el cual ha sido caracterizado en estudios anteriores. Según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (USCS), se lo considera limo de baja plasticidad con trazas de arcilla (Aysen, 2002), siendo el tamaño de partícula 300-420 μm . Además, el pH del suelo es ligeramente ácido con un valor de 6,1, con una concentración de arsénico de 0,002 g As/100 g suelo, mientras que la concentración de hierro es de 11,8 g Fe/100 g suelo. Los resultados obtenidos del estudio del adsorbente, a través de la difracción de Rx, identificaron la presencia de sillimanita (Al_2SiO_5), de Fe como hematita (Fe_2O_3) y de óxidos de silicio (SiO_2) (Boglione et. al, 2019).

2.1. Experimentos de adsorción

Se realizó el ensayo de adsorción empleando una solución de arsénico (V), debido a que en estudios previos se ha demostrado un predominio exclusivo de este estado de oxidación en las aguas subterráneas de la región oeste de la provincia de Santa Fe (Boglione et al., 2015).

Se preparó una solución de 2 mg As (V)/L a partir de una solución estándar Merck de 1000 mg As (V)/L. Se trabajó con 32 erlenmeyers, a cada uno de los cuales se agregó 1 gramo de suelo de Misiones y 100 ml de la solución de arsénico pentavalente. Se agitó durante 24 horas a 250 rpm, ya que en experiencias realizadas anteriormente se ha determinado que es el tiempo de equilibrio para el sistema en estudio (Griffa et al., 2017). Luego del período de agitación, se centrifugó el contenido de cada uno de los erlenmeyers durante 15 minutos a 3000 rpm, separando el sobrenadante y quedando en el tubo centrífuga el suelo de Misiones con el arsénico adsorbido, el cual se empleó posteriormente para realizar los ensayos de desorción.

En cada ensayo, se midió pH de la mezcla antes de la agitación y luego en el sobrenadante obtenido luego del proceso de centrifugación. Se determinó la concentración de arsénico e hierro total en la solución inicial y en el sobrenadante luego de la agitación.

2.2. Experimentos de desorción

Los ensayos de desorción se llevaron a cabo utilizando dos soluciones: ácido clorhídrico (HCl) p.a. 0,1 M y ácido acético (CH_3COOH) (HAc) p.a. 0,5 M, que fueron preparadas con sustancias químicas de grado analítico y agua bidestilada.

Para estudiar la desorción del arsénico del residuo generado, se extrajo el sólido centrifugado de cada tubo con 100 ml de HCl 0,1 M. Se repitió esta operación para 16 erlenmeyers,

obteniéndose 16 erlenmeyers que se utilizaron para el proceso de desorción. Se agruparon en pares y cada par se agitó durante un tiempo distinto (1, 2, 4, 6, 8, 18, 24 y 48 horas), se centrifugó y se midió pH y concentración de hierro y arsénico en las soluciones sobrenadantes.

Se repitió el proceso de desorción utilizando HAc 0,5 M, con otra serie de 16 erlenmeyers, donde previamente realizado se había llevado a cabo el proceso de adsorción correspondiente. En este caso, también se realizó el proceso de extracción del sólido centrifugado, utilizando 100 ml de ácido acético. Se repitió esta operación para cada uno de los 16 erlenmeyers que nuevamente se agruparon en pares y se agitaron a distintos tiempos a distintos tiempos (1, 2, 4, 6, 8, 18, 24 y 48 horas) con el material adsorbente y se midieron los valores de pH y concentración de hierro y arsénico en las soluciones sobrenadantes. En las Figuras 1 y 2, se observan los tubos conteniendo la solución de ácido y el material adsorbente, antes y después del proceso de centrifugado.



Figura 1. Tubos con solución de ácido y material adsorbente previo a la centrifugación.

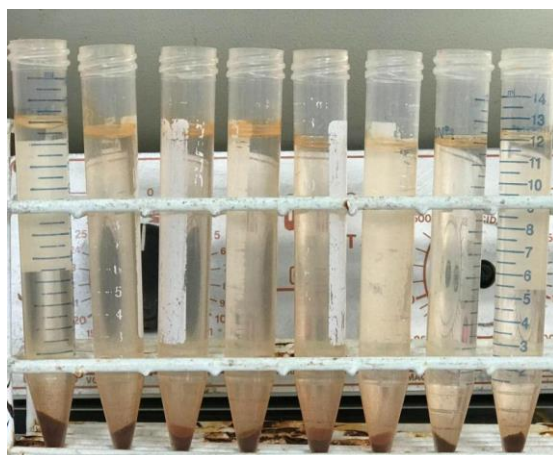


Figura 2. Tubos con solución de ácido y material adsorbente luego de la centrifugación

Medición de arsénico e hierro total

En todos los experimentos, la concentración de arsénico se determinó empleando la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros, y la concentración de hierro total a través de Espectrometría de Absorción Atómica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Experimento de adsorción

Luego de transcurridas las 24 horas de agitación del sistema conformado por el adsorbente y la solución de arsénico, el valor de pH medido fue de $4,0 \pm 0,1$. Las concentraciones de arsénico e hierro total halladas fueron inferiores al límite de cuantificación (LC) de las técnicas, siendo de 0,0010 mg As/L y 0,1 mg Fe/L respectivamente.

3.2. Experimentos de desorción

Los valores de pH durante el proceso de desorción, utilizando las soluciones de HCl 0,1 M y HAc 0,5 M, variaron según se observa en la Figura 3. El pH inicial de la solución de ácido clorhídrico fue de 1,70 y luego de realizar el proceso de desorción el pH de la solución sobrenadante, se elevó levemente a 1,88 después de 1 hora de agitación, mientras que luego de 48 horas disminuyó a 1,70. En cuanto a la desorción realizada en la solución de ácido acético, el pH de la solución inicial fue de 2,50. Posteriormente, el pH de la solución sobrenadante, fue de 2,82 después de 1 hora de agitación y luego de 48 horas llegó a valores de 2,51. En ambos casos hay una leve suba del pH del sistema (ácido/suelo) respecto del correspondiente a la solución del ácido, que con el transcurso del tiempo disminuye hasta el valor de pH del ácido agregado. Esto podría deberse a que el pH del suelo de 6,1, generaría un leve aumento del pH del sistema y con el transcurso del tiempo la acidez de las soluciones adicionadas haría que disminuya su valor.

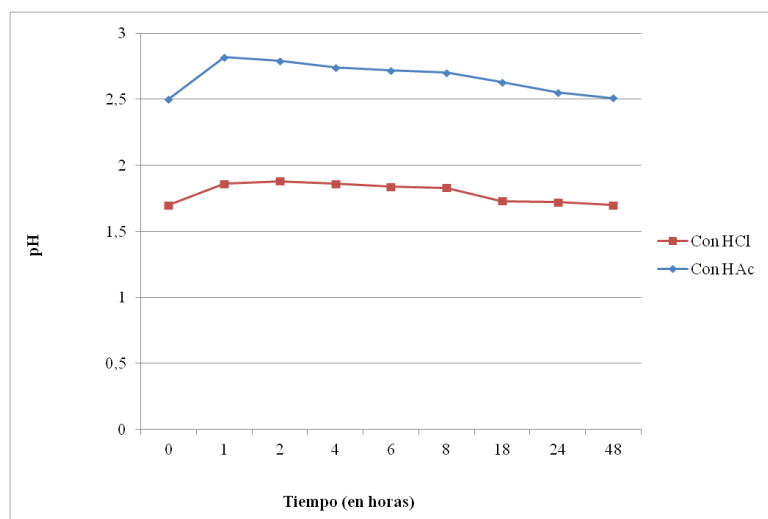


Figura 3. Variación de los valores de pH con respecto al tiempo de agitación utilizando soluciones de HCl y HAc.

Para evaluar la desorción del arsénico del suelo de Misiones se trabajó a diferentes tiempos de desorción. En la Figura 4, se presenta la variación de la concentración del metaloide en el sobrenadante, utilizando soluciones de HCl 0,1 M y de HAc 0,5 M. En la experiencia realizada utilizando la solución de HCl 0,1 M, se observa que comienza con una desorción rápida, obteniéndose una concentración en solución cercana a 0,20 mg As/L en las primeras horas disminuyendo hasta concentraciones inferiores a 0,05 mg As/L a las 48 horas de agitación. Siendo la desorción del 9,0 % en la primera hora y disminuyendo a 2,1 % a las 48 horas. Con respecto al proceso de desorción utilizando la solución de HAc 0,5 M, la desorción inicial (1 hora) es la mayor obtenida llegando a concentraciones en solución/sobrenadante superior a 0,07 mg As/L, luego las mismas disminuyen hasta concentraciones inferiores al límite de cuantificación de 0,0010 mg As/L. En términos de porcentaje, la eliminación en la primera hora fue del 3,3 %, llegando a valores inferiores de 0,05 % a las 48 horas. Estos resultados son concordantes con los obtenidos por distintos investigadores, quienes han señalado que la desorción del arsénico en minerales arcillosos disminuye cuanto mayor es el tiempo de residencia (Lin y Puls, 2000, Mello et al., 2006). Esta fuerte unión se debería a que los enlaces químicos del ion arsénico con los óxidos de hierro son predominantemente un producto de los complejos de la esfera interna (Ona-Nguema et al., 2005), aunque una fracción apreciable se retiene a través de fuerzas físicas como complejos de la esfera externa (Catalano et al., 2008).

Cabe destacar que, en el período de estudio, podrían haber ocurrido equilibrios intermedios de adsorción/desorción, fundamentalmente en las primeras horas del proceso. Esto coincide con lo planteado por diferentes autores: Feng et al. (2018) sostienen que las tasas de desorción de arsénico pueden verse afectadas por la readsorción del metaloide y Almeida et al. (2020) plantean que la liberación de arsénico es controlada por el equilibrio adsorción/desorción en la fase sólida.

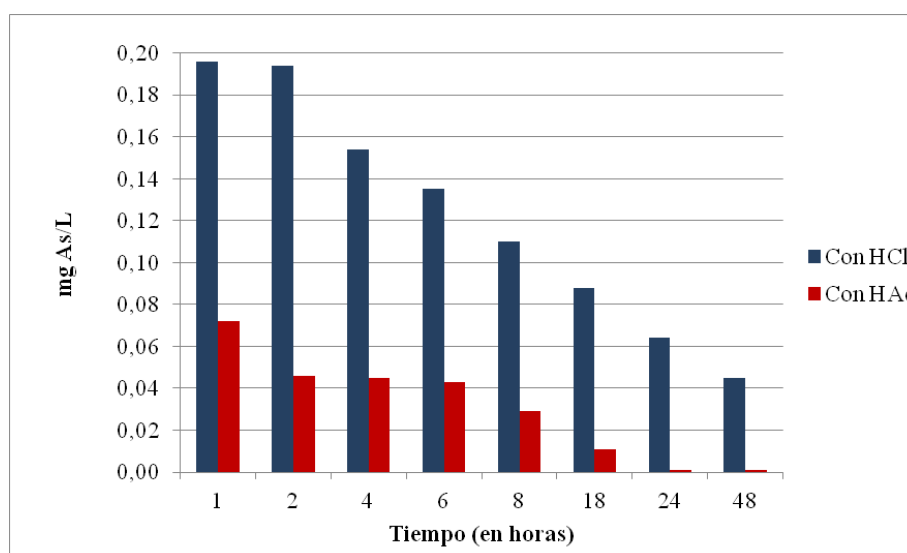


Figura 4. Efecto del tiempo en la desorción de arsénico empleando soluciones de HCl y HAc

Con respecto a la influencia del pH en la desorción del arsénico del material adsorbente, se observa que a mayor acidez (con HCl) existe una mayor desorción del metaloide, tal como se observa en la Figura 4. El pH también afecta el comportamiento, probablemente en respuesta a cambios en la protonación/desprotonación del ion arseniato que se adsorbe y desorbe, por lo tanto, la sorción está influenciada por la fuerza iónica, posiblemente debido a efectos electrostáticos (Sø et al., 2008).

De acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción, se ha calculado que el arsénico retenido en promedio es 208,5 mg As/Kg adsorbente. El contenido de arsénico que ha quedado retenido en el suelo después de la desorción se calculó como la diferencia entre la cantidad adsorbida y la desorbida. En la Figura 5, se presenta el arsénico retenido en el suelo respecto del tiempo de desorción y se puede observar que existe una alta retención del arsénico en el suelo de Misiones, esto podría deberse, como se planteó anteriormente, a la afinidad que posee el material ferroso hacia el metaloide.

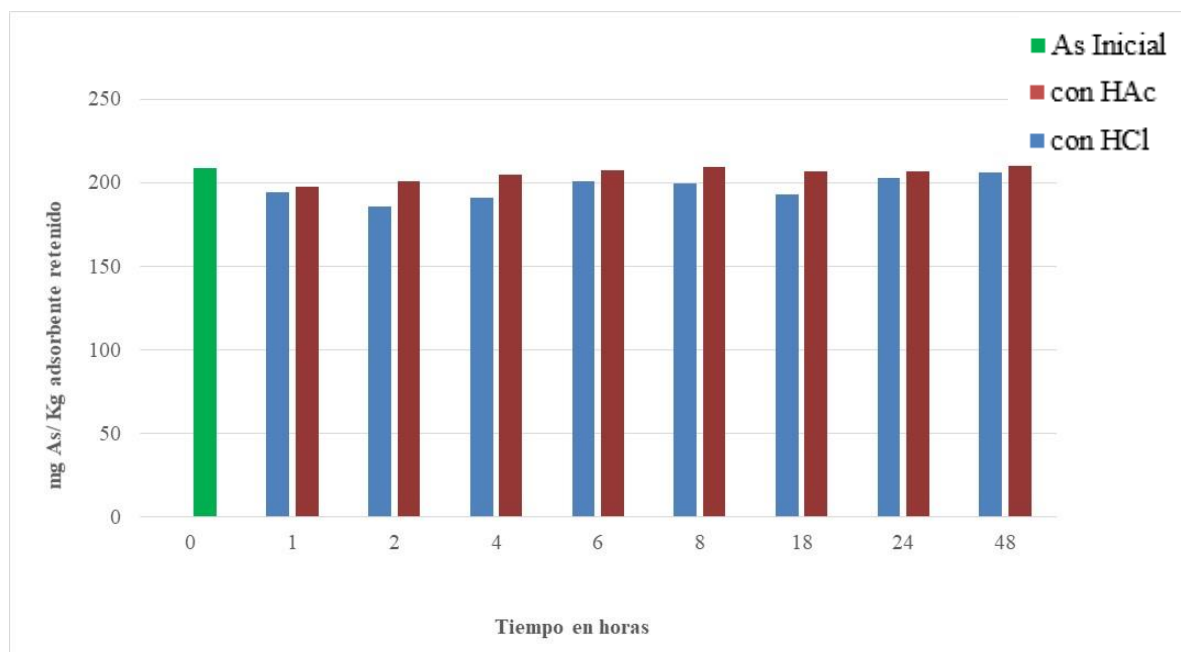


Figura 5. Concentración de arsénico retenido en el adsorbente y tiempo de contacto utilizando soluciones de ácido clorhídrico y ácido acético.

Luego de llevar a cabo las experiencias de desorción, con las soluciones de HCl y HAc, y realizar el proceso de centrifugación, se analizó la concentración de hierro total en el líquido sobrenadante. En la Figura 6 se observa que inicialmente hay una mayor desorción en la solución de HCl 0,1 M con valores superiores a 6 mg Fe/L, disminuyendo a concentraciones inferiores a 1 mg Fe/L a las 48 horas. Mientras que en el estudio del proceso de desorción utilizando la solución de HAc 0,5 M, no existe gran variación, oscilando entre 0,43 y 0,48 mg Fe/L, como se observa en la Figura 6. Esto se podría deber a que a pH más ácidos el hierro tiende a solubilizarse, por lo tanto, hay una mayor desorción en la solución de ácido clorhídrico.

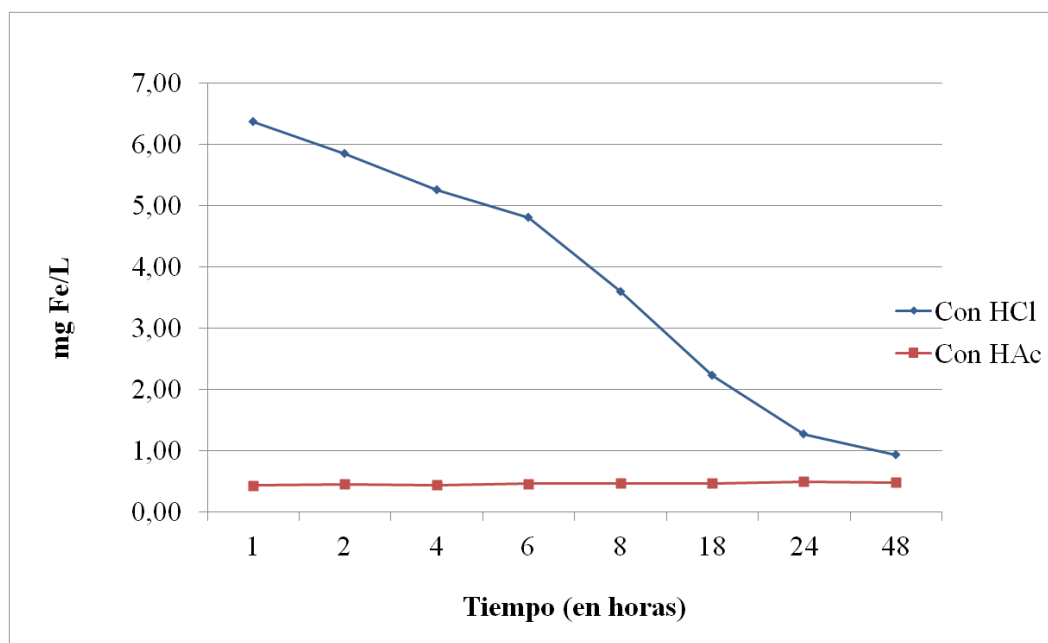


Figura 6. Variación de la concentración de hierro total respecto del tiempo de agitación utilizando las soluciones de HCl 0,1 M y HAc 0,5 M.

4. CONCLUSIONES

- En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la desorción de arsénico del material adsorbente estudiado (suelo de Misiones), a pH ácido, disminuye con el transcurso del tiempo.
- Se produce mayor desorción de arsénico utilizando una solución de ácido clorhídrico (pH = 1,7) que si se emplea una solución de ácido acético (pH = 2,5). Utilizando ácido clorhídrico se obtuvo una desorción del 9,0 % después de una hora, disminuyendo al 2,1 % a las 48 hs, mientras que con ácido acético la desorción fue en la primera hora del 3,3 %, siendo inferior al 0,05 % a las 48 hs.
- Dado que, en condiciones ácidas, el residuo conteniendo arsénico y suelo de Misiones, no desorbe grandes cantidades de arsénico, el mismo se podría disponer en un ambiente ácido como un relleno sanitario.
- Se analizarán en próximos trabajos, el tiempo de equilibrio de desorción y la utilización de distintas concentraciones de arsénico en el suelo de Misiones.

5. BIBLIOGRAFÍA

Almeida, C. C., Fontes, M. P. F., Dias, A. C., Pereira, T. T. C., Ker, J. C. (2020). Adsorption and desorption of arsenic and its immobilization in soils. *Scientia Agricola*, 78.

- Arco-Lázaro, E., Agudo, I., Clemente, R., Bernal, M. P. (2016). Arsenic (V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: effects of organic matter addition and phosphate competition. *Environmental Pollution*, 216, 71-79.
- Aredes S, Klein B, Pawlik M, (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* 208-213.
- Aysen A (2002). *Soil mechanics: basic concepts and engineering applications*. Taylor & Francis, London.
- Bentahar, Y, C. Hurel, K. Draoui, S. Khairoun, N. Marmier. (2016). Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution. *Applied Clay Science* 119, 385–39.
- Boglione, R., Griffa, C., Panigatti, M. C., Keller, S., Schierano, M. C., Asforno, M. (2019). Arsenic adsorption by soil from Misiones Province, Argentina. *Environmental Technology & Innovation*.
- Boglione R., Panigatti M. C., Griffa C., Macaño, H., Pepino Minetti, R. (2015) “Composición de Arsénico en muestras subterráneas en la Provincia de Santa Fe”. Libro Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina. Contribuciones del V PROIMCA y III PRODECA. Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Mendoza.
- Catalano, J.G., Park, C., Fenter, P., Zhang, Z. (2008). Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1986-2004.
- 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. (2017). Estudio de la Adsorción de Arsénico en suelos de la Provincia de Misiones. Publicado en libro digital del IV Congreso del Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA).
- Feng, Q., Zhang, Z., Chen, Y., Liu, L., Zhang, Z., Chen, C. (2013). Adsorption and desorption characteristics of arsenic on soils: kinetics, equilibrium, and effect of Fe (OH) 3 colloid, H₂SiO₃ colloid and phosphate. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 26-36.
- Feng, X., Wang, P., Shi, Z., Kwon, K. D., Zhao, H., Yin, H., ... Sparks, D. L. (2018). A quantitative model for the coupled kinetics of arsenic adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(3), 175-180.
- Kwok, K., Koong, L. F., Al Ansari, T., McKay, G. (2018). Adsorption/desorption of arsenite and arsenate on chitosan and nanochitosan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 14734-14742.
- Lillo, Javier. (2008). Peligros geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas.
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, (22) 249-275.
- Lin, Z., Puls, R.W. (2000). Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39: 753-759
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58. 201-235.
- Mello, J., Roy, W., Talbott, J., Stucki, J. (2006). Mineralogy and arsenic mobility in arsenic-rich Brazilian soils and sediments. *Journal of Soils and Sediments* 6: 9-19.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., Brown, G.E. (2005). EXAFS analysis of arsenite

adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite. *Environmental Science & Technology* 39: 9147-9155.

O' Reilly, S. E., Strawn, D. G., Sparks, D. L. (2001). Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1), 67-77.

Smedley, P. I., Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.

Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24), 5871-5884.

Zhang H., Selim H.M. (2005). Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environ Sci Technol* 39, 6101-6108.

MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS APLICADOS A LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN MATRICES ACUOSAS

Ochoa Rodríguez, Pablo A.¹; Cuello, Natalia I.¹; Vaschetto, Eliana G.¹; Eimer, Griselda A.¹; Elías, Verónica R.¹

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)
UTN-Facultad Regional Córdoba.
CONICET

Maestro López esq. Cruz Roja s/n – Ciudad Universitaria
e-mail: pablo.alejandro8a@gmail.com

Resumen. Actualmente son constantes los esfuerzos para desarrollar materiales nanoestructurados por distintas rutas de síntesis, que den lugar a mayor estabilidad química, buenas propiedades estructurales y naturaleza no tóxica. Ampliando así su aplicación en diferentes áreas como la medicina para liberación controlada de fármacos o bien en la remediación ambiental para resolver la contaminación de matrices acuosas con sustancias orgánicas. Respecto a esto último, el crecimiento e industrialización de las sociedades termina ocasionando la presencia, en distintos cursos de agua, de nuevos contaminantes. Entre ellos, los contaminantes emergentes tal como el Ácido Naranja 7 (usualmente encontrado en efluentes de la industria textil) suelen reaccionar con otras especies del ecosistema y formar moléculas aún más tóxicas. En este marco, los Procesos Avanzados de Oxidación son tecnologías que dan respuesta a esta problemática oxidando los contaminantes orgánicos a especies inocuas al ser atacados con especies radicalarias. Muchas investigaciones reportan buenos niveles de remoción de colorantes, pesticidas y fármacos empleando SBA-15 modificado con hierro utilizando distintas fuentes de metal, pero bajo la tecnología foto-Fenton que demanda oxidantes (H_2O_2), estricto control de pH para asegurar la estabilidad de las especies de hierro soportadas y radiación UV-vis. Los materiales SBA-15 son una alternativa prometedora dada su estructura de poros uniforme, elevada área específica y posibilidad de modificación con otras especies.

Así, se plantea llevar a cabo un proceso de remediación, pero bajo fotocatalisis pura para independizar el proceso del control de las variables y utilizando radiación visible de módulos LED para mayor eco-compatibilidad. Cuando se evaluó el catalizador sintetizado con cloruro ferroso como fuente de hierro se alcanzó degradación del 52 % de colorante en 5 h de reacción. Este material además presentó altos valores de magnetización y baja remanencia, propiedades que facilitan su dispersión en el medio y posterior recuperación bajando los costos del proceso propuesto.

Palabras clave: SBA-15, Hierro, Propiedades Magnéticas, Contaminantes Emergentes, Fotocatalisis LED.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de los contaminantes azoicos, catalogados como contaminantes emergentes, no es necesariamente nueva en los distintos cursos de agua, sino que recientemente se ha comenzado a monitorear y a realizar un seguimiento más exhaustivo de la misma. Representan un grupo de contaminantes en estudio, por estar involucrados en un gran número de actividades industriales, como ser la industria textil, del cuero, plásticos, cosmetológica y farmacéutica. Dado que los efluentes líquidos derivados de estas manufacturas no reciben un tratamiento adecuado (los métodos convencionales generalmente no resultan eficientes), las matrices acuosas son alcanzadas por distintas sustancias o moléculas contenedoras de uno o más grupos que revisten peligrosidad, entre los que podemos mencionar a los grupos azoicos (N=N). Estas sustancias se consideran de carácter recalcitrante y no biodegradable, además de su naturaleza mutagénica y cancerígena, pudiendo su presencia ocasionar graves alteraciones en el ecosistema y salud humana (Li y Zhang, 1996). En este sentido, surgen nuevas tecnologías de tratamiento para dar respuesta a esta problemática, que crece en modo paralelo al desarrollo económico-productivo de las sociedades. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) representan una tecnología en auge y se basan en la generación de especies radicalarias de elevado poder oxidante. La fotocatalisis es una de las alternativas que sólo incorpora al sistema un sólido (catalizador) susceptible de ser activado con radiación de determinada longitud de onda, y de ese modo en presencia de aire, generar radicales (Lewis et al., 1989). Para lograr estos procesos de activación, se emplean materiales catalíticos que a su vez, puedan incorporar mejoras o ventajas en los sistemas de reacción. Particularmente, han cobrado importancia en los últimos años sólidos con propiedades magnéticas, que luego puedan ser recuperados del medio de reacción con facilidad, entre ellos partículas de hierro.

Los óxidos de hierro existen en muchas formas en la naturaleza, como el óxido de hierro (II) (FeO), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). De hecho, es bien sabido que la magnetita es el mineral más fuertemente magnético de la Tierra. Además, las nanopartículas de magnetita son biocompatibles, biodegradables y potencialmente no tóxicas para los humanos (Zhang et al., 2013). Sin embargo, debido a que las propiedades magnéticas del óxido dependen de los procesos de síntesis, es necesaria su optimización para una mejor aplicación, dado que esos procedimientos para obtenerlos pueden ser costosos, o dificultosos desde el punto de vista operativo (tanto desde las condiciones de síntesis como desde el punto de vista de los reactivos empleados). Otro aspecto importante a tener en cuenta es la aglomeración que pueden sufrir este tipo de partículas (Widder et al., 1978), por lo que es necesario encapsularlas o colocarlas en algún soporte de estructura de poros conocida. En este sentido, son numerosas las ventajas que se han reportado del uso de materiales mesoporosos del tipo SBA-15 para ser hospedadoras o anclaje de partículas de hierro, principalmente asociadas a la elevada área específica que ofrecen (Elías et al., 2016). Expuesto este marco teórico, en este trabajo se propone la obtención de nanopartículas mesoporosas magnéticas del tipo SBA-15 dopadas con FeCl₂ sin la utilización de solventes orgánicos complejos, y calcinando en atmósfera de nitrógeno. Las nanopartículas sintetizadas fueron ensayadas en reacciones fotocatalíticas (fase acuosa) de degradación de Ácido Naranja 7 (AO7) utilizando módulos LED, emisores de radiación visible, como fuente alternativa de luz y más amigable con el medio ambiente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de los materiales

La matriz mesoporosa (sin modificar) SBA-15 se sintetizó según (Zhao et al., 1998). Este molde calcinado (que funciona como anfitrión de los dopantes) calcinado fue luego modificado con cationes de hierro (II) mediante impregnación húmeda, utilizando una solución en etanol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como precursor metálico, para alcanzar una carga nominal del 10% en peso de hierro. En una síntesis típica, 0,75 g de matriz se dispersa en la solución precursora a temperatura ambiente. El etanol se elimina lentamente por acción de un evaporador rotatorio. El sólido resultante se calentó durante 6 h a 773 K en atmósfera de N_2 (Fe/SBA- N_2).

2.2. Caracterización

El área específica, distribución del tamaño de poro y volumen total de poro se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas en 77 K utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010, empleando los métodos BET y BJH.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron en un equipo Philips PW3830, difractómetro que emplea radiación Cu- $K\alpha$ en el rango de 20-80°.

El contenido de Fe se determinó por espectroscopia de absorción atómica (AA) según SMEWW-APHA 3111-B en CEQUIMAP de la Universidad Nacional de Córdoba. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (UV-vis DR) se registraron en un espectrómetro JASCO V 650 con un integrador esférico, en el rango de longitud de onda de 200 a 900 nm. Las curvas de magnetización a temperatura ambiente (aplicando un campo de hasta $\mu_0 H = 2$ T) y la dependencia de la temperatura de la magnetización fueron medidos con un magnetómetro Quantum Design SQUID siguiendo los protocolos convencionales de enfriamiento de campo cero (ZFC) y enfriamiento de campo (FC), bajo un pequeño campo aplicado de 10 mT.

2.3. Sistema de reacción

Los catalizadores fueron sometidos a evaluación en un reactor equipado con ocho módulos LED (10 W cada uno) emisores de luz visible, presentado con anterioridad. El medio se mantiene aireado y en agitación magnética.

La concentración inicial de colorante ($[\text{AO7}]_0$) y de catalizador fueron 20 ppm y 1 g/L, respectivamente. A regulares intervalos de tiempo fueron tomadas muestras de reacción. La medición de la absorbancia del medio a 485 nm, en el equipo Jasco V650, permitió conocer el valor de la concentración de AO7 en un determinado punto de la reacción, $[\text{AO7}]$. A partir de estos valores se calcula el nivel de degradación alcanzado (1).

$$X = ([\text{AO7}]_0 - [\text{AO7}]) \times 100 / [\text{AO7}]_0. \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1A muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras sintetizadas,

como uno de los métodos más empleados para caracterizar estructuras porosas. Los materiales exhiben isotermas con histéresis y una meseta de saturación final, que se puede clasificar como tipo IV, característica de los tamices moleculares mesoporosos (Thommes et al., 2015). Así, para el material SBA-15 la isoterma mostró un ciclo de histéresis H1, generalmente encontrado para materiales mesoporosos con un rango estrecho de tamaño de mesoporos uniformes. Mientras tanto, las isotermas de las muestras modificadas con Fe muestran un loop del tipo H5 loop, la forma distintiva de la cual se asocia con cierto poro estructuras que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (Thommes et al., 2015).

Con el fin de analizar la presencia de diferentes fases de óxido, los patrones de difracción de RX a alto ángulos se muestran en la Fig. 1B. La muestra de Fe/SBA-N₂ mostró picos característicos de nanopartículas de óxido de hierro alrededor de 30,0, 35,4, 43,0, 56,9 y 62,5°, comúnmente asociado a la presencia de magnetita (Fe₃O₄).

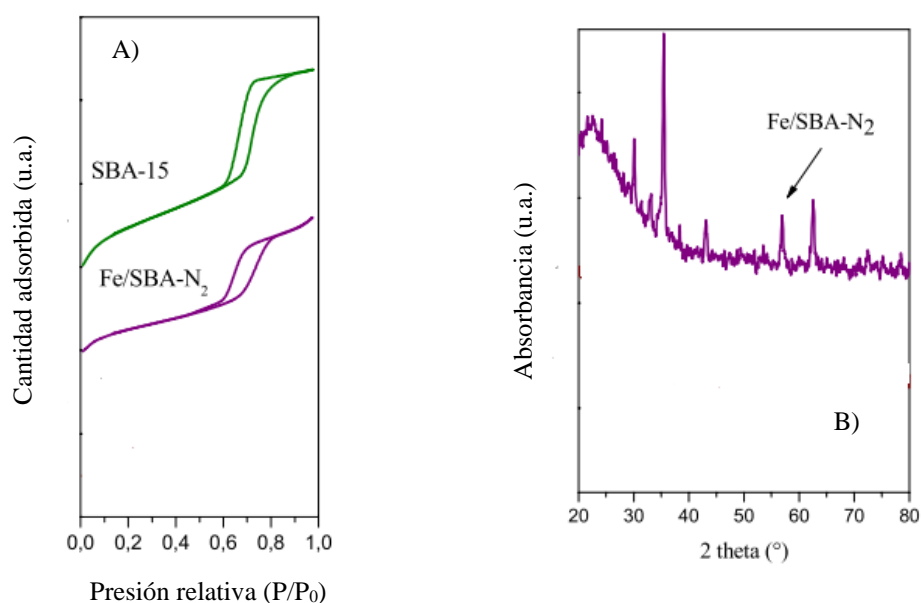


Figura 1. A) Isotermas de los materiales sintetizados; B) Patrón de DRX del material dopado

Se aplicó espectroscopia UV-vis para estudiar la naturaleza de las especies de hierro desarrolladas en el silicato SBA-15 (Fig. 2A). A efectos de comparación, los perfiles de magnetita y hematita se muestran en la Fig. 2B. Como puede ser observado en esta figura, la principal diferencia es que el perfil de la magnetita presenta una meseta de alta intensidad entre 500 y 800 nm, mientras que el de la hematita muestra intensidad decreciente en este rango. Esto estaría indicando la presencia predominante de fase magnetita en las muestras de Fe/SBA-N₂ (Cuello et al., 2015).

Las curvas de magnetización se muestran en la Fig. 2C. Se puede observar que la muestra de Fe/SBA-N₂ alcanzó los valores más altos de magnetización de saturación ($M_s = 5,6 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Estos valores pueden atribuirse a la presencia de nanopartículas de magnetita, teniendo en cuenta que este óxido es ferromagnético a temperatura ambiente y su contribución a la magnetización por unidad de volumen puede llegar a ser muy elevada (Cuello et al., 2016).

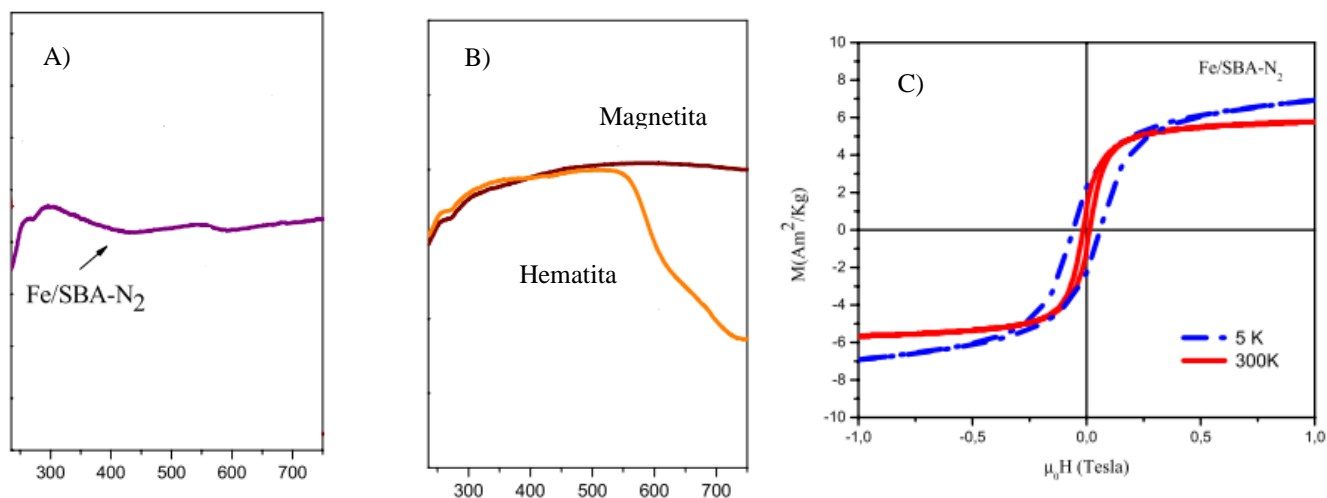


Figura 2. A) Espectro UV-vis de la muestra; B) Espectro UV-vis de hematita y magnetita; C) Curvas de magnetización versus campo aplicado medidas a 300 K (línea continua) y 5 K (línea discontinua) para Fe/SBA-N₂.

Los resultados de la reacción de degradación de la suspensión acuosa de Ácido Naranja 7 dieron cuenta de un nivel de remoción del colorante del 52% en 5 h de reacción (Fig. 3). Esto puede ser atribuido a las especies radicalarias generadas como consecuencia de la activación del material con la radiación. Esto se estima que se puede deber a las especies de hierro, que fotosensibilizan a los materiales, y amplían su capacidad de estimulación con luz visible (Ochoa Rodríguez et al., 2019). Por esta razón es que se logra reducir prácticamente a la mitad la concentración asociada a los grupos azoicos. Recuperando por filtración y separación magnética el catalizador (desde el medio de reacción), y calcinándolo nuevamente a 773 K, se logró utilizarlo nuevamente alcanzando porcentajes de degradación de contaminante cercanos al 40%.

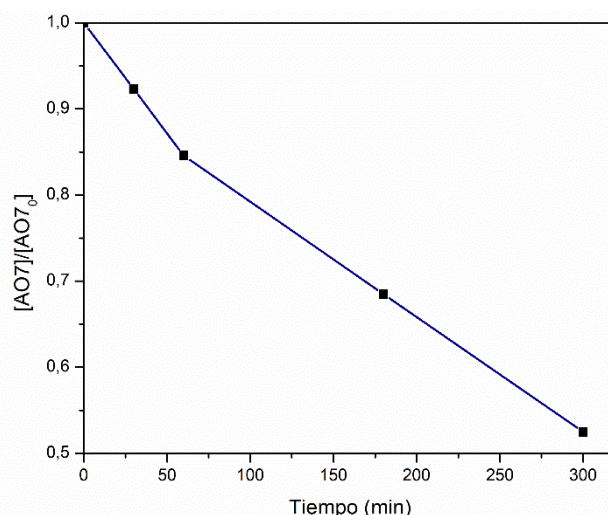


Figura 3. Perfil de degradación de AO7, bajo radiación visible LED, utilizando Fe/SBA-N₂.

4. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanopartículas de SBA-15 modificadas con hierro.
- El hierro dopante se encontró fundamentalmente como magnetita, ventajoso desde el punto de vista magnético.
- Se degradó el colorante azoico AO7 (en solución acuosa) hasta en un 52% utilizando radiación visible LED, dejando atrás las lámparas convencionales de mercurio.
- Es posible proyectar el uso de estos sólidos como fotocatalizadores bajo condiciones de reacción más amigables y eco-compatibles, tanto desde el punto de vista de la síntesis, como del sistema de reacción.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Cuello, N., Elías, V., Rodríguez Torres, C., Crivello, M., Oliva, M., Eimer, G. (2015). Development of iron modified MCM-41 as promising nano-composites with specific magnetic behavior. *Microporous Mesoporous Mater.*, 203, 106–115.
- Cuello, N., Elías, V., Winkler, E., Pozo-Lopez, G., Oliva, M., Eimer, G. (2016). Iron modified MCM-41 magnetic behavior correlated with clustering processes from the wet impregnation method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 407, 299–307.
- Elías, V., Ferrero, G., Oliveira, R., Eimer, G. (2016). Photo-catalytic activity of SBA-15-based materials in the Acid Orange 7 degradation. *Microporous Mesoporous Mater.*, 236, 218–227.
- Lewis, N., Rosenbluth, M. (1989). Caps. 3 y 4. En: *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*. New York: Eds. John Wiley and Sons.
- Li, X. Z., Zhang, M. (1996). Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process. *Water Sci. Technol.*, 34 (9), 49-55.
- Ochoa Rodríguez, P., Pecchi, G., Casuscelli, S., Elías, V., Eimer, G. (2019). A simple synthesis way to obtain iron-doped TiO₂ nanoparticles as photocatalytic surfaces. *Chemical Physics Letters*, 732, 136643.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. Sing (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87 (9–10), 1051–1069.
- Widder, K., Senyei, A., Scarpelli, D. (1978). Magnetic microspheres: a model system for site specific drug delivery in vitro. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 58, 141.
- Zhang, L., Dong, W., Sun, H. (2013). Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications. *Nanoscale*, 5, 7664–7684.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548.

APLICACIÓN DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO.

Gutiérrez, Gonzalo^{1,2}; Schierano, M. Celeste^{1,2}; Panigatti, M. Cecilia¹; Boglione, Rosana¹, Pagaburu, Alejo¹

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)

Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) - Santa Fe.
E-mail: labquimicautn@gmail.com

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Godoy Cruz 2290, CABA (C1425FQB)

Resumen. *Ante la problemática de la disposición inadecuada de residuos, se utilizan técnicas que buscan minimizar el impacto sobre el medio ambiente, tal es el caso de los rellenos sanitarios (RS). Su funcionamiento genera biogás y lixiviados debido a la descomposición de los residuos. En la ciudad de Rafaela, Santa Fe, esta técnica es aplicada desde 2003. Debido a los altos valores de contaminantes en el lixiviado, es necesario realizar un tratamiento previo a su descarga. Los humedales construidos se diseñan para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua en condiciones controladas para optimizarlos. Con la aplicación de un humedal de flujo subsuperficial horizontal (HSSH) la calidad del efluente podría mejorarse y de esta manera podría ser volcado a un curso de agua. El objetivo del trabajo es evaluar la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes en el tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario, utilizando HSSH a escala laboratorio. Se dispusieron 8 microcosmos en un invernadero, simulando HSSH, combinando la macrófita, *Typha domingensis*, y cuatro sustratos: canto rodado, LECA, leca plástica (Arqlite®) y HCCA (Retak®). También se dispusieron 8 microcosmos sin plantas e iguales sustratos. De esta manera, se evaluaron por duplicado 4 tratamientos con plantas y 4 tratamientos sin plantas, empleando lixiviado real con una dilución 1:2 y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 7 días. Se realizaron análisis fisicoquímicos antes y después del tratamiento. A la salida de los tratamientos se obtuvieron mejoras en la calidad fisicoquímica del efluente. En todos los microcosmos se lograron los siguientes porcentajes de eliminación: 68 - 86% para NH_4^+ , 65 - 84% para NTK, 31-90% para PT, 29-60% para DQO y 62 - 88% para SST. Particularmente, el tratamiento con el sustrato HCCA, presentó mayores eficiencias de remoción para PT, NTK, NH_4^+ y DQO que el resto de los tratamientos.*

Palabras clave: Lixiviado, macrófitas, humedales

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años en la ciudad de Rafaela, se han promovido y puesto en práctica políticas ambientales que tienen como objetivo que la producción de residuos tienda a cero. Una de estas medidas fue la implementación de un relleno sanitario (RS) en las afueras de la ciudad.

El proceso que ocurre en un relleno sanitario consiste en una descomposición anaeróbica de la materia orgánica, generando biogás y lixiviado, el cual puede incrementarse cuando se mezcla con el agua de lluvia. Ésta se filtra a través de los residuos sólidos en descomposición, dando origen a estas corrientes líquidas caracterizadas por un gran número de sustancias (Wiszniewski et al., 2006), considerados el principal contaminante de un RS.

El lixiviado de un relleno sanitario es un agua residual compleja, con considerables variaciones en la composición y el flujo volumétrico (Trebouet et al., 2001). La generación de estos líquidos percolados depende de factores tales como: grado de compactación de los desechos, grado de humedad inicial de la basura, material de cubierta de las celdas, precipitaciones, humedad atmosférica, temperatura, evaporación, evapotranspiración, escurrimiento, infiltración, entre otros. La concentración y composición de contaminantes en el lixiviado pueden ser muy diferentes según las condiciones antes mencionadas, pero además pueden variar de acuerdo con la edad del relleno (Ngo et al., 2010).

El tratamiento y disposición final de lixiviados es uno de los problemas más preocupantes en este método de disposición de residuos. Estos líquidos, generalmente contienen altas concentraciones de agentes contaminantes y compuestos tóxicos (compuestos orgánicos tóxicos, compuestos nitrogenados, principalmente amonio, y metales pesados). Debido a esto, pueden causar graves problemas al medio ambiente y a la salud humana, por lo que requieren de un tratamiento previo apropiado (Bakhshoodeh et al., 2020).

Una propuesta de tratamiento para estos líquidos residuales podrían ser los humedales o wetlands construidos (HCs). Estos son sistemas biológicos diseñados y construidos por el hombre para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua, pero en condiciones controladas para optimizarlos (Wu et al., 2015). Estos sistemas son una alternativa natural a los métodos de tratamiento de aguas de desecho, que se caracterizan por su simplicidad de operación, bajo costo de instalación, bajo o nulo consumo energético, baja producción de residuos, bajo impacto ambiental y buena integración al medio ambiente. (Maine et al., 2009; Kadlec y Wallace 2009; Vymazal y Kröpfelová, 2011).

En los HCs, las aguas residuales se tratan mediante procesos físicos (sedimentación, filtración), químicos (precipitación, adsorción), así como biológicos (degradación microbiana, absorción de la columna de agua y la zona de las raíces) (Midhun et al., 2016).

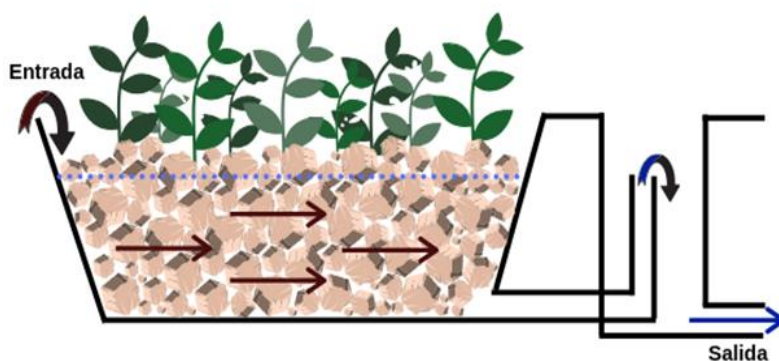


Figura 1 - Esquema de funcionamiento de HFSSH.

Hay diferentes tipos de HCs: de flujo superficial (presentan áreas de agua a cielo abierto y son de aspecto similar a los pantanos naturales) y de flujo subsuperficial (el agua fluye por debajo

de la superficie). Estos últimos, a su vez se dividen en flujo horizontal (HFSSH) y flujo vertical (HFSSV), de acuerdo a la dirección del efluente y poseen un lecho o sustrato, por donde escurre el efluente a tratar y donde se encuentran enraizadas las plantas acuáticas o macrófitas. En esta experiencia a escala laboratorio se utilizaron HFSSHs (Figura 1).

La tecnología de HCs ha sido aplicada para el tratamiento de lixiviados en diversas partes del mundo (Mulamootil et al., 1999; Yin et al., 2017) y ha demostrado ser exitosa, no sólo para los contaminantes convencionales, sino también para reducir una amplia gama de contaminantes específicos como clorobencenos, clorofenoles e hidrocarburos (Madera-Parra y Ríos, 2017; Bakhshoodeh et al., 2020), difíciles de remover con otros tratamientos. Particularmente para el caso de lixiviados de RS, se han reportado experiencias en Colombia (Madera-Parra et al., 2014a), Brasil (Cano et al., 2019) y Argentina (Silvestrini et al., 2019) pero sólo a escala laboratorio. Por lo tanto, es necesario profundizar conocimientos sobre la aplicación de esta tecnología para el tratamiento de lixiviados y, bajo las condiciones locales.

Los objetivos de la presente investigación fueron evaluar la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes de un lixiviado real, diluido, del relleno sanitario de la ciudad de Rafaela, utilizando HFSSH a escala laboratorio y comparar el desempeño del sistema utilizando cuatro sustratos diferentes con y sin vegetación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño experimental.

En la Tabla 1 y en la Figura 2 se presenta un detalle del diseño experimental empleado. Se dispusieron en un invernadero 16 microcosmos (0,40 x 0,60 x 0,20 m; ancho x largo x altura) simulando HFSSH.

Se utilizaron 4 microcosmos para cada uno de los sustratos evaluados: canto rodado, LECA, leca plástica (Arqlite®) y residuos de Hormigón Celular Curado en Autoclave (HCCA, Retak®). Por cada sustrato se dispusieron dos reactores plantados con dos ejemplares de *Typha domingensis* (Totorá) y dos sin ejemplares, para ser evaluados como blancos o tratamiento control.

Tabla 1 - Diseño experimental empleado

T°	R°	Tratamiento	T°	R°	Tratamiento
T1	R1	<i>Typha domingensis</i> + Canto rodado	T5	R9	<i>Typha domingensis</i> + Leca Plástica
	R2	<i>Typha domingensis</i> + Canto rodado		R0	<i>Typha domingensis</i> + Leca Plástica
T2	R3	Canto rodado	T6	R11	Leca Plástica
	R4	Canto rodado		R12	Leca Plástica
T3	R5	<i>Typha domingensis</i> + LECA	T7	R13	<i>Typha domingensis</i> + HCCA
	R6	<i>Typha domingensis</i> + LECA		R14	<i>Typha domingensis</i> + HCCA
T4	R7	LECA	T8	R15	HCCA
	R8	LECA		R16	HCCA

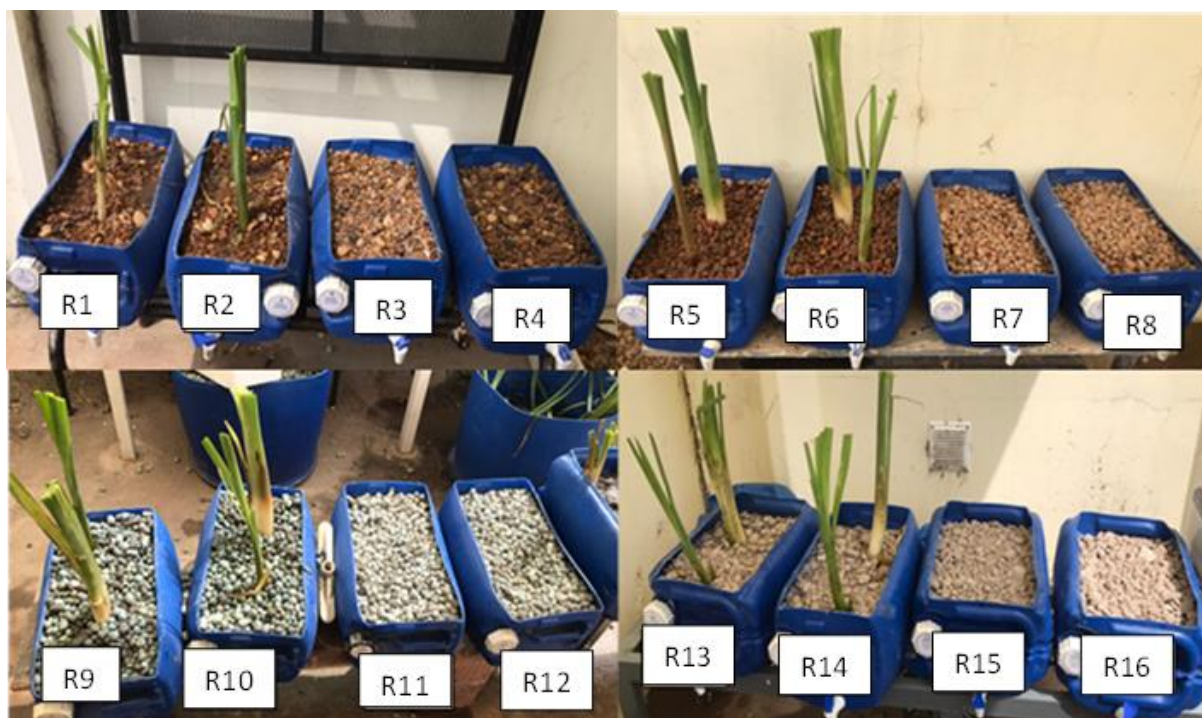


Figura 2 - Microcosmos simulando HFSSH con diferentes sustratos.

Recolección de plantas, adaptación y monitoreo del crecimiento.

Las macrófitas fueron extraídas de humedales naturales ubicados en zonas rurales cercanas a la ciudad de Rafaela. Se recolectaron ejemplares de tamaño y características morfológicas similares y se plantaron dos ejemplares en cada microcosmo bajo un invernadero a la intemperie. Inmediatamente, todos fueron podados a una altura uniforme de 40 cm.

Previo al inicio del experimento, se aclimataron las plantas durante 30 días regándolas con agua de red durante la primera quincena y efluente diluido (1:2) durante la segunda. El efluente fue extraído del RS de la ciudad de Rafaela.

Periódicamente, se monitoreó el crecimiento de las macrófitas midiendo las alturas de los ejemplares en cada reactor.

Muestreo de lixiviado.

El RS cuenta actualmente con 2 celdas: la primera operó desde 2003 hasta 2013, incorporando luego una segunda celda que es la actualmente operativa. Existen 31 puntos de muestreo de lixiviados distribuidos en ambas celdas.

Para el presente trabajo se optó por tomar las muestras del mismo punto de muestreo, seleccionando el número 1, debido a la proximidad y fácil acceso desde la entrada al complejo ambiental. Por ser el primer pozo construido, esto implica que en el experimento se trabajó con un lixiviado maduro (más de 10 años de antigüedad).

Análisis fisicoquímicos y Eficiencias de remoción.

Se realizaron experiencias del tipo Batch, en las cuales se midió la concentración de contaminantes del efluente al inicio y al final de cada tratamiento con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 7 días. Esto se repitió durante 6 semanas consecutivas.

En todas las experiencias, el efluente utilizado se obtuvo mediante la dilución (50% agua + 50% lixiviado) del lixiviado recolectado en la celda del RS de Rafaela.

Los parámetros analizados fueron los siguientes: pH, conductividad eléctrica, alcalinidad total,

sólidos suspendidos totales (SST), amonio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), fósforo total (PT), demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO) y se midieron metales pesados (MP). Los MP fueron analizados solamente en la muestra inicial. Se observó que los mismos eran menores a los valores límites de vuelco de la provincia de Santa Fe, por lo que no se midieron en el efluente de salida. Para todos los análisis se utilizó la metodología propuesta por APHA (2017).

Con las concentraciones halladas para cada contaminante a la entrada y a la salida de cada reactor se calcularon eficiencias de remoción.

La evapotranspiración fue medida y compensada con agua destilada, dadas las altas temperaturas observadas durante el período experimental.

Análisis Estadístico.

De acuerdo al diseño experimental, se utilizó el Test ANOVA a fin de evaluar la influencia del tipo de tratamiento utilizado (factor con 8 niveles: T1 a T8) en una variable de interés (eficiencia de remoción) con bloques completamente aleatorizados (experimentos con 6 niveles).

Se chequeó a priori homocedasticidad de varianzas y normalidad de datos y se aplicó el Test de comparaciones múltiples de Duncan cuando las medias fueron diferentes. Se trabajó con un nivel de significancia del 95% y se utilizó el software Statgraphics Plus 5.0 para todos los cálculos matemáticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Crecimiento de macrófitas.

En las Figuras 3 se puede observar el crecimiento de las macrófitas a lo largo de las 6 experiencias. El gráfico muestra sumatoria de alturas de especímenes por reactor en centímetros. Se puede verificar que se ha presentado cierta tolerancia al efluente ya que crecieron de manera satisfactoria tanto en altura como en desarrollo de biomasa.

De acuerdo a la Figura 3, las rectas con menor pendiente son correlativas a la mortandad de ejemplares de macrófitas. Este comportamiento podría deberse al efecto nocivo de algunos contaminantes del lixiviado sobre las plantas, a las altas temperaturas ambiente registradas durante el período experimental (Med: 27.5°C – Max: 40.1°C – Min: 10.1°C) o también, puede verse afectado por el sustrato.

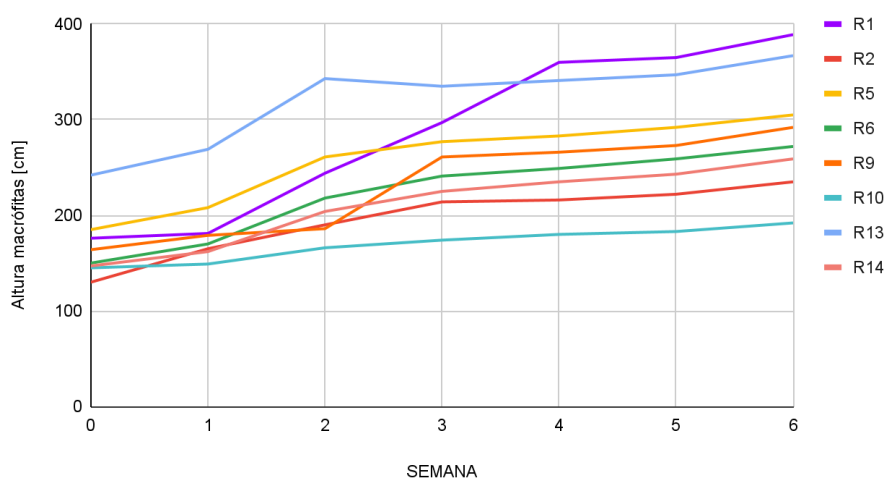


Figura 3 - Crecimiento de macrófitas por reactor al finalizar el experimento expresado en sumatoria de alturas de especímenes en cm.

De los ocho reactores que fueron plantados con ejemplares de Totoras, los que obtuvieron mejores desarrollos y mejores alturas fueron R1 y R13, correspondientes al T1 (canto rodado) y T7 (HCCA) respectivamente. De todos modos, en términos generales, luego de la tercer o cuarta semana se puede observar un desarrollo de biomasa y crecimiento ininterrumpido. En la Figura 4, se aprecia el crecimiento radicular y aéreo de un espécimen de *Typha domingensis* antes y después de las 6 semanas que duró el estudio.

Eficiencias de remoción.

Se obtuvieron eficiencias de remoción satisfactorias para la mayoría de los parámetros evaluados y diferencias significativas para algunos de los parámetros analizados.

En el caso concreto de las mediciones de pH los valores de entrada se ubicaron en el rango de 7,6 - 8,7 y resultaron inferiores a los de salida (7,7 - 9,0).

Para el parámetro Conductividad, los valores de entrada (6,8 - 9 mS/cm²) fueron superiores a las medias de salida (5,7 - 7,12 mS/cm²), siendo los menores valores correspondientes al T5 (Leca plástica).

Los valores de alcalinidad variaron entre 1347,4 - 2854,1 mg CaCO₃/l para el efluente de entrada siendo superiores a las medias de salida (133,3 - 1463,32 mg CaCO₃/l). Los menores valores de salida de este parámetro se obtuvieron para los tratamientos con HCCA (T8 y T7).

En cuanto a SST se observaron valores promedio de entrada (30-64 mg/l) superiores a los de salida (1-24 mg/l). Se obtuvieron diferencias significativas entre reactores, siendo el tratamiento con HCCA (T7 y T8) como sustrato en el que se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción, aproximadamente del 87,5%. No hubo diferencias significativas entre el tratamiento con y sin plantas de este sustrato para este contaminante (Figura 4). Cabe mencionar que las eficiencias de remoción de todos los tratamientos para este contaminante fueron superiores al 80%, excepto en el tratamiento de canto rodado con plantas (T1) que fue del 62,4%.

Las eficiencias de remoción reportadas para este parámetro en diferentes HSSH del mundo son en general altas y, según Vymazal (2002), este es uno de los parámetros con los porcentajes de eliminación más altos en HSSH. Generalmente, las vías de eliminación son principalmente físicas, asociadas a procesos de filtración y sedimentación que ocurren en el lecho.

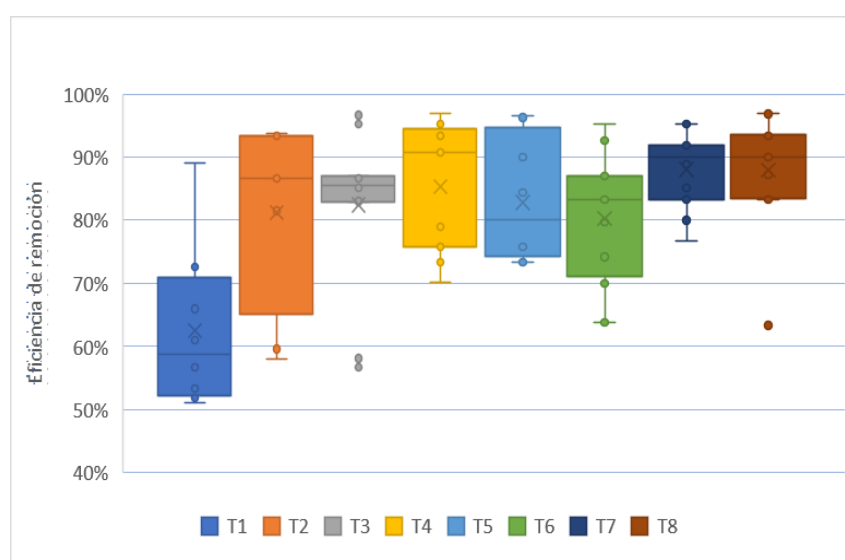


Figura 4 - Eficiencias de remoción de SST en los diferentes tratamientos estudiados.

En la Figura 5 y 6, se puede observar un análisis comparativo de las eficiencias de remoción de los compuestos nitrogenados: Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK) y Amonio. 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).

En cuanto a NTK, los valores de remoción variaron entre 60,1-84,7% y se hallaron diferencias significativas entre los sustratos estudiados, siendo los tratamientos con HCCA (T7 y T8) los más eficientes (84,4% y 84,7%) y los de leca plástica (T5 y T6) los menos eficientes. Sin embargo, los porcentajes de eliminación de este contaminante no presentaron diferencias significativas entre tratamientos con y sin plantas.

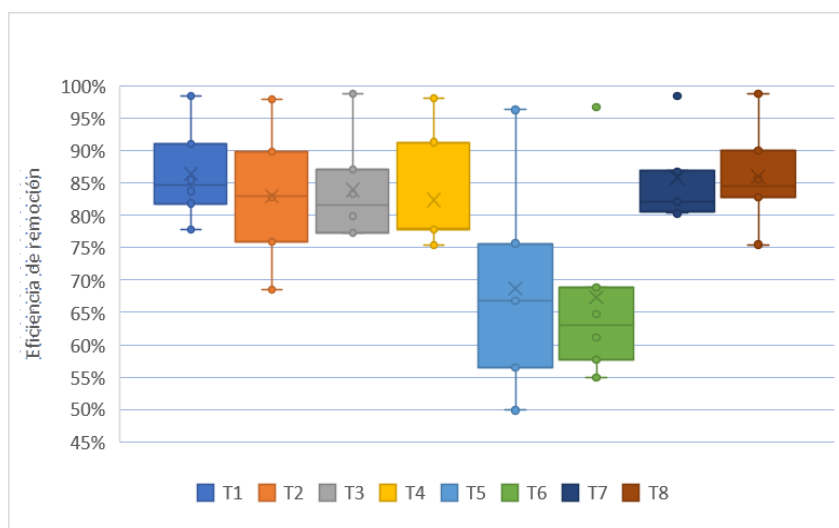


Figura 5 – Eficiencias de remoción de NTK en los diferentes tratamientos estudiados

Para el contaminante amonio, según se observa en la Figura 7, se han obtenido eficiencias de remoción entre (56%-86%). Los menos eficientes, al igual que NTK, fueron los de leca plástica (T5 y T6). No se registraron diferencias significativas entre tratamientos con plantas y sin plantas.

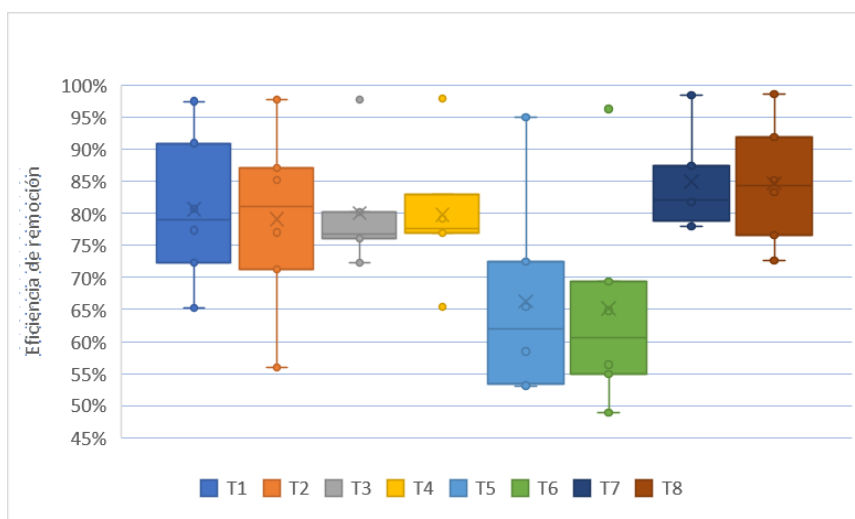


Figura 6 - Eficiencias de remoción de NH₄⁺ en los diferentes tratamientos estudiados.

Las eficiencias de remoción de Nitrato han variado por tratamiento. Los tratamientos con leca plástica (Arqlite), con y sin macrófita (T5 y T6), han sido los tratamientos con mejores

eficiencias de remoción (66,6-65,1%). Para este contaminante, se registraron diferencias significativas entre tratamientos con y sin plantas. Siendo significativamente superiores los tratamientos con plantas. Esto puede deberse a la transformación de nitratos a nitrógeno gaseoso, debido al proceso de nitrificación-desnitrificación que ocurre en el entramado de raíces de las plantas.

Se calcularon también eficiencias de remoción de nitritos, obteniéndose los valores observados en las Figura 7.

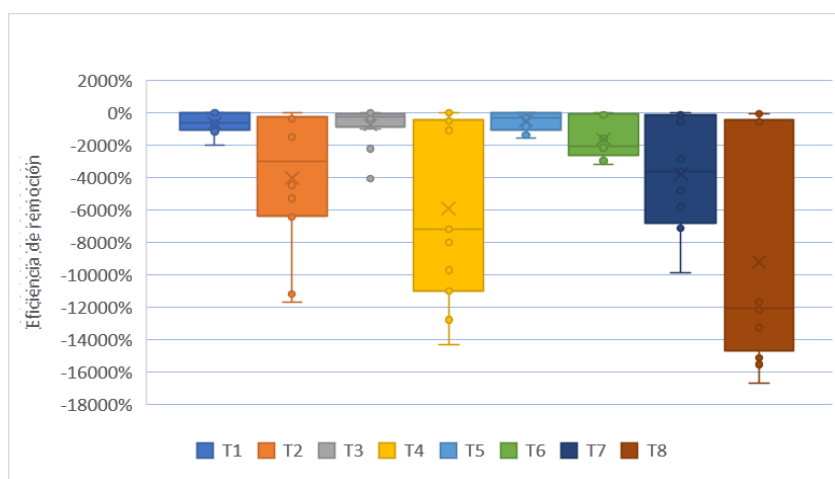


Figura 7 - Eficiencias de remoción de nitritos en los diferentes tratamientos estudiados.

Las eficiencias de remoción obtenidas fueron negativas y de valores elevados, esto quiere decir que los valores luego del tratamiento han sido mayores que los iniciales. Es notable que los valores finales en los tratamientos con plantas son mayores respecto a los reactores sin plantas. Esto puede deberse al proceso de nitrificación que se ve favorecido en las microzonas aeróbicas de las raíces de las macrófitas.

En cuanto a fósforo total, los resultados de las mediciones efectuadas pueden observarse en la Figura 8. Los mayores porcentajes de remoción de este contaminante se obtuvieron con los tratamientos de HCCA (T7 y T8), con una media de 87,4% para los tratamientos sin plantas y 90,0% para los tratamientos con plantas.

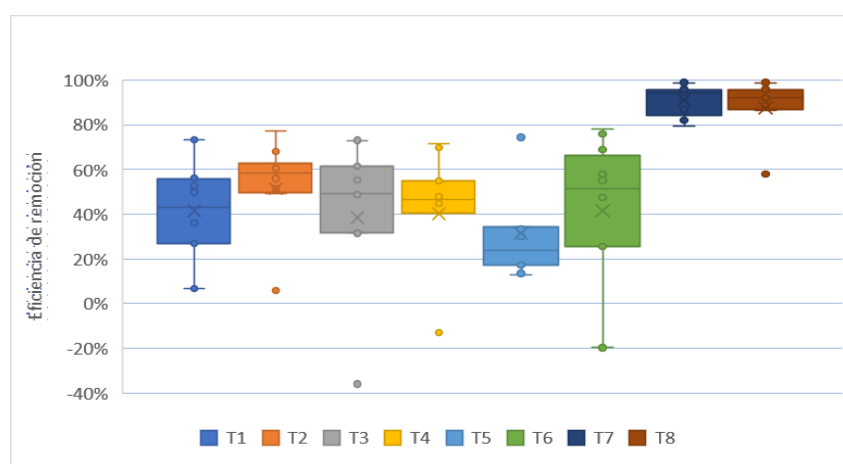


Figura 8 - Eficiencias de remoción de PT en los diferentes tratamientos estudiados.

Se debe destacar que hubo diferencias significativas entre los tratamientos con y sin plantas para Canto rodado (T1 y T2), LECA (T3 y T4) y leca plástica (T5 y T6), obteniéndose mayores eficiencias de remoción en los tratamientos sin plantas.

Para las remociones de DBO (Figura 9) se obtuvieron medias de eficiencias de remoción entre 60,17% y 72,43%, sin embargo, no se obtuvieron diferencias significativas entre tratamientos.

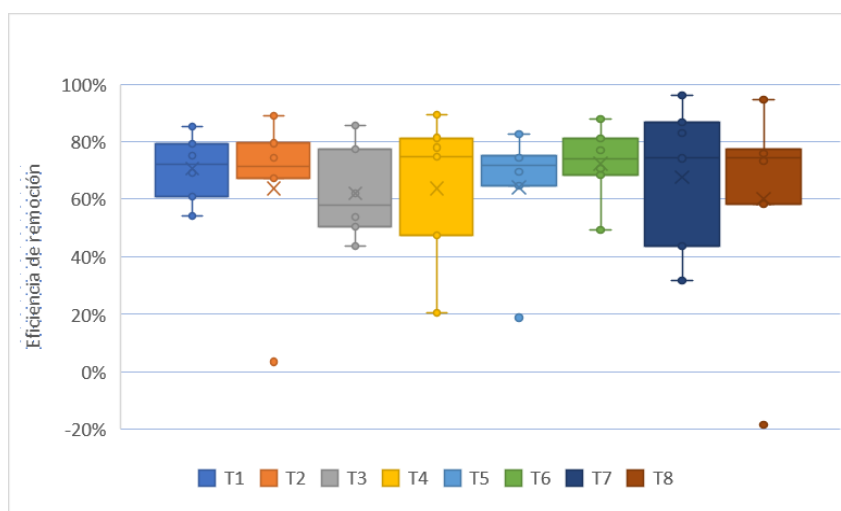


Figura 9 – Eficiencias de remoción de DBO en los diferentes tratamientos estudiados.

Por otro lado, los valores de DQO (Figura 10) sí presentaron diferencias significativas entre tratamientos por sustrato y también entre tratamientos con y sin plantas respecto al mismo sustrato. Las mejores eficiencias de remoción de DQO se obtuvieron con el sustrato de HCCA con plantas (T7) (60%).

Los procesos de filtración y sedimentación de los componentes orgánicos que ocurren sobre el sustrato como así también la degradación microbiológica que es llevada a cabo en el entramado de raíces, son los mecanismos principales de eliminación de materia orgánica en HCs. 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).

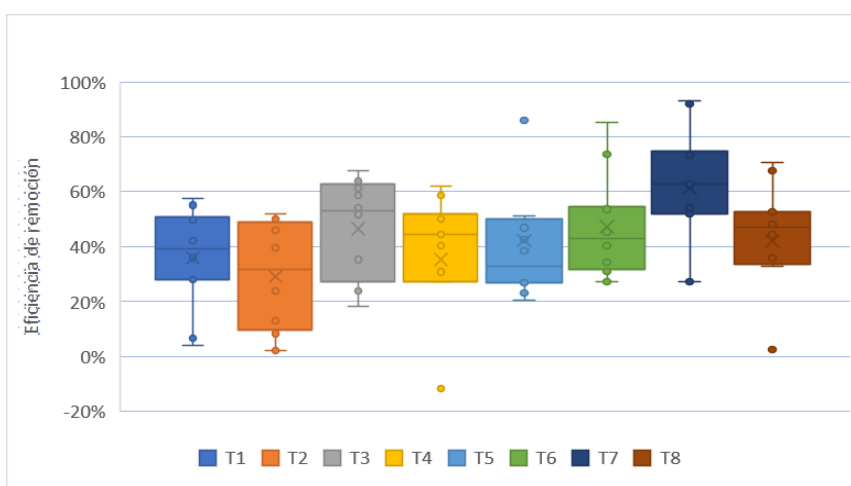


Figura 10 – Eficiencias de remoción de DQO en los diferentes tratamientos estudiados

Tabla 2 – Medias de valores inicia y finales para cada tratamiento estudiado

	LIM (*)	INICIAL	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Alcalinidad (mg/l CaCO ₃)	-	2167,77	1463,32	1130,95	1230,12	1017,53	1129,33	1119,42	160,48	133,37
NH ₄ ⁺ (mg/l HN ₄ ⁺)	-	337,45	44,90	58,05	53,17	58,69	101,05	107,90	46,40	39,55
Conductividad (mS/cm) (a 20 °C)	-	7,83	6,12	6,23	6,30	6,31	5,70	5,84	6,58	7,12
DBO (mg/l O ₂)	50,00	307,67	90,92	103,49	108,40	102,94	103,77	68,98	91,98	104,78
DQO (mg/l O ₂)	75,00	463,38	272,89	305,19	240,32	297,26	236,91	250,08	195,63	264,33
P (mg/l P)	0,50	2,95	1,68	1,32	1,83	1,48	2,14	1,40	0,29	0,26
NO ₃ ⁻ (mg/l NO ₃ ⁻)	-	80,23	34,90	93,05	64,95	131,90	27,50	33,90	37,20	93,50
NO ₂ ⁻ (mg/l NO ₂ ⁻)	-	0,37	20,45	105,12	25,78	143,81	11,74	40,24	97,32	233,87
NTK (mg/l N)	-	299,97	55,07	59,75	56,32	61,16	96,17	105,57	42,88	41,48
pH	5.5-10	7,9	8,20	8,39	7,97	8,21	8,22	8,34	8,14	8,07
SST (mg/l)	30,00	47,83	18,25	11,83	9,67	7,08	10,50	9,25	4,83	5,67

(*) Límites Ley de la Provincia de Santa Fe (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales, Resolución 1089/82 (Dilución menor 360))

En la Tabla 2 se resumen los valores medios de salida del efluente luego del tratamiento a través de los microcosmos y se los compara, por un lado, con el valor inicial de dichos parámetros y por el otro, con los límites de vuelco establecidos por la legislación provincial correspondiente al Título C del Reglamento para Control de Vertimiento de Líquidos Residuales, Resolución 1089/82 (Dilución menor 360). Las celdas coloreadas en verde, indican el cumplimiento de los límites de volcado para el caso de los lixiviados del RS de Rafaela.

Se ha logrado disminuir las concentraciones de la mayoría de los parámetros estudiados. Sin embargo, los únicos valores que han disminuido por debajo del límite de vuelco, que se tomaron como referencia, son los casos de SST, pH y fósforo total para los tratamientos con HCCA (T7 y T8).

En cuanto DBO y DQO, se observa que ambos parámetros no cumplen con límites de vuelco tomados como referencia. Los valores obtenidos son elevados comparados con estos límites, por lo que se debería realizar un tratamiento previo a este con el fin de disminuir estos parámetros.

Es importante mencionar que las eficiencias informadas en el presente trabajo se obtuvieron a partir de experimentos utilizando lixiviado diluido. Por lo tanto, se debe diseñar un tratamiento previo al HSSH para continuar con el tratamiento de los contaminantes y obtener resultados similares.

CONCLUSIONES

- Los tratamientos que han empleado el residuo de HCCA como sustrato (T7 y T8) han obtenido las mejores eficiencias de remoción y en/para los mismos se observó diferencias significativas con los demás tratamientos.
- Los tratamientos que han obtenido las mejores eficiencias de remoción y en los cuales se observó diferencias significativas con los demás tratamientos, fueron los correspondientes

al residuo de HCCA (T7 y T8).

- No se han obtenido diferencias significativas entre tratamientos de HCCA con plantas (T7) y sin plantas (T8), por lo que no se puede determinar si la macrófita cumple un papel importante en este tratamiento.
- En cuanto al crecimiento de las macrófitas, se observaron mayores desarrollos de biomasa en los tratamientos de canto rodado (T1 y T2) y HCCA (T7 y T8).
- Existieron diferencias significativas entre tratamientos con plantas y sin plantas en los contaminantes nitrito, fósforo total y DQO.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition.
- Ayaz, S. C., Aktaş, Ö., Findık, N., Akça, L., & Kınacı, C. (2012). Effect of recirculation on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system. *Ecological Engineering*, 40, 1-5.
- Bakhshoodeh, R., Alavi, N., Oldham, C., Santos, R. M., Babaei, A. A., Vymazal, J., & Paydary, P. (2020). Constructed wetlands for landfill leachate treatment: A review. *Ecological Engineering*, 146, 105725.
- Cano, V.; Vich, D.; Rousseau, D.; Lens, P.N.; Nolasco, M.A. (2019). Influence of recirculation over COD and N-NH₄ removals from landfill leachate by horizontal flow constructed treatment wetland. *Int. J. Phytoremediat.*, 21, 998–1004.
- Kadlec, R. H., Wallace, S. D. (2009). *Treatment Wetlands*, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Madera-Parra, C. A., & Ríos, D. A. (2017). Constructed wetlands for landfill leachate treatment. In *Sustainable heavy metal remediation* (pp. 121-163). Springer, Cham.
- Madera-Parra, C.A.; Pena, M.R.; Peña, E.J.; Lens, P.N. (2014a). Cr(VI) and COD removal from landfill leachate by polyculture constructed wetland at a pilot scale. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 12804–12815.
- 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.
- Midhun, G., Divya, L., George, J., Jayakumar, P., Suriyanarayanan, S. (2016). Wastewater treatment studies on free water surface constructed wetland system. In: Prashanthi, R.S.M. (Ed.), *Integrated Waste Management in India*. Springer International Publishing, pp. 97–109.
- Mulamoottil, G., MacBean, E.A., Rovers, F.A. (1999). *Constructed Wetlands for the Treatment of Landfill Leachates*. CRC Press.
- Ngo, H.; W. Guo, W. Xing (2010). *Applied Technologies in Municipal Solid Waste Landfill Leachate Treatment*. *Water and Wastewater Treatment Technologies*. UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
- Resolución 1089/82. (1982). Ley de la Provincia de Santa Fe para “Control de Vertimiento de Líquidos Residuales” (Límite de volcamiento corresponde al Título C del Reglamento).
- Silvestrini, N. C., Maine, M. A., Hadad, H. R., Nocetti, E., & Campagnoli, M. A. (2019). Effect of feeding strategy on the performance of a pilot scale vertical flow wetland for the treatment of landfill leachate. *Science of the Total Environment*, 648, 542-549.

- Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaounen P., and Quemeneuer F. (2001). Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration process. *Water Research* 35(12): 2935-2942
- 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. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Tot. Environ.* 380: 48-65.
- Vymazal, J., Kröpfelová, L. (2011). A three-stage experimental constructed wetland for treatment of domestic sewage: First 2 years of operation. *Ecological Engineering* 37, 90-98.
- wetlands. *Chemosphere*, 220, 259-265.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. (2006). Landfill leachate treatment methods, a review. *Environ. Chem. Lett.* 4, 51-61.
- Wu, S., Wallace, S., Brix, H., Kusch, P., Kirui, W. K., Masi, F., & Dong, R. (2015). Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental pollution*, 201, 107-120.
- Yin, T., Chen, H., Reinhard, M., Yi, X., He, Y., Gin, K.Y.-H. (2017). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate. *Water Res.* 125, 418–426.
- Zhang, Y., Liu, X., Fu, C., Li, X., Yan, B., & Shi, T. (2019). Effect of Fe²⁺ addition on chemical oxygen demand and nitrogen removal in horizontal subsurface flow constructed.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Tratamiento de efluentes industriales y cloacales. Reuso

METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD ENERGÉTICA EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES URBANOS

Blázquez, Pamela A.¹; Escudero, Daniela K.¹ y Cifuentes, Olga I.¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 463 – Bahía Blanca

e-mail: pamelablazquez@frbb.utn.edu.ar, danielaescudero@frbb.utn.edu.ar,
ocifuentes@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *La energía es un insumo crítico en los servicios de desagües cloacales, cualquier mejora en la eficiencia energética se traduce en una disminución de los costos, favoreciendo la sostenibilidad del servicio. La eficiencia energética aplicada al tratamiento de efluentes urbanos tiene como meta mejorar la eficiencia técnica de procesos y operaciones, minimizando la intensidad energética por unidad de producto (kWh/m^3). El objetivo de esta presentación es proponer una metodología para estimar la intensidad energética a partir de los datos de diseño del proyecto de una planta de tratamiento de aguas residuales típicas, para un caudal medio de $3.020 \text{ m}^3/\text{h}$.*

Para lograrlo, se evaluó el estado del conocimiento sobre eficiencia energética e intensidad energética en plantas de tratamiento de efluentes cloacales. Se describió la planta adoptada como caso de estudio, a partir del caudal de diseño, de la calidad del afluente y del efluente esperado, de la memoria técnica y de los planos de proyecto. Se detallaron las etapas de tratamiento Preliminar (desbaste, desarenado-desengrasado, tamizado, cámara ecualizadora y estaciones de bombeo intermedias) y Secundario (reactores biológicos anaeróbico-anóxico-aeróbico, sedimentación secundaria, desinfección y bombeos intermedios). Por las incertidumbres que implica, no se incluyó en esta oportunidad, el tratamiento de sólidos generados (espesado, digestión anaeróbica y centrifugado para deshidratación de barros). Se elaboraron tablas para cada una de las etapas mencionadas, indicando: operación o proceso, tablero general y etiquetas, tipo de equipo, ubicación, potencia, Factor de Utilización, estimación de horas de uso, y otros, con el correspondiente cálculo de los consumos energéticos (por equipo, por etapa y totales). Se estimó la intensidad energética como la sumatoria de consumos dividida por el caudal medio de diseño, la que resultó de 0.92 kWh/m^3 (sin considerar el tratamiento de barros residuales, consumos energéticos de equipos de uso esporádico y/o no específicos para el tratamiento del efluente, entre otras limitaciones).

Palabras clave: Intensidad energética, Plantas de tratamiento de efluentes, Metodología.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de efluentes urbanos en plantas depuradoras de líquidos cloacales juega un papel importante en la gestión integral del ciclo del agua, debido a que es el punto de retorno del agua a su medio, que debería realizarse en condiciones óptimas de calidad, con el menor consumo energético y en consecuencia, minimizando la huella de carbono de las mismas.

La utilización de energía para el tratamiento de aguas residuales varía considerablemente dependiendo de las tecnologías de tratamiento, que a menudo son dictadas por necesidades de control de la contaminación y la disponibilidad del terreno. Por ejemplo, el tratamiento avanzado de aguas residuales con nitrificación puede utilizar más del doble de energía que el tratamiento relativamente simple del filtrado. El tratamiento en lagunas consume poca energía, pero requiere una gran extensión de terreno (Liu et al, 2012; Ferro y Lentini, 2015).

La eficiencia energética aplicada al tratamiento de efluentes urbanos tiene como meta mejorar la eficiencia técnica de procesos y operaciones, minimizando la intensidad energética por unidad de producto (energía aplicada por metro cúbico de efluente tratado: kWh/m³).

El objetivo del presente trabajo, es proponer una metodología para estimar la intensidad energética, a partir de los datos de diseño del proyecto de una planta de tratamiento de aguas residuales típicas, para un caudal medio de 3.020 m³/h, a fin de que el efluente cumpla con los parámetros exigidos por la legislación vigente para vuelco a un cuerpo de agua superficial. El trabajo refiere al estudio de las etapas de tratamiento Preliminar (desbaste, desarenado-desengrasado, tamizado, cámara equalizadora y estaciones de bombeo intermedias) y Secundario (reactores biológicos anaeróbico-anóxico-aeróbico, sedimentación secundaria, desinfección y bombeos intermedios). Por las incertidumbres que implica, no se incluye en esta oportunidad, el tratamiento de sólidos generados (espesado, digestión anaeróbica y centrifugado para deshidratación de los sólidos).

La distribución porcentual de consumos energéticos, permite inferir en qué etapas y/o equipamientos electromecánicos intervenir, para minimizar la intensidad energética.

2. METODOLOGÍA PROPUESTA

La metodología propuesta para la estimación de la intensidad energética (kWh/m³), se basa en la evaluación de los planos, la memoria técnico-descriptiva y el listado de equipos electromecánicos, de una planta depuradora de líquidos cloacales, para tratar un caudal medio diario de 72.480 m³/día, correspondiente a una población de 330.000 habitantes, al final del período de diseño (año 2039). Para el caso de estudio, la calidad del efluente (Inciso 3), requiere un tratamiento para la eliminación de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, a fin de que las aguas residuales cumplan con la legislación vigente de vuelco a cuerpo de agua superficial. Se inició con un relevamiento bibliográfico (nacional e internacional) del estado del conocimiento sobre eficiencia e intensidad energética en plantas de depuradoras.

Como se mencionó, se accedió a la memoria técnico-descriptiva y a los planos de proyecto de la planta adoptada como caso de estudio, así como a los datos de equipos electromecánicos que consumen energía en cada una de las etapas de tratamiento.

A partir de esta documentación, se describió la planta (Inciso 3.1) detallando solo las etapas de tratamiento Preliminar y Secundario, de la línea de efluentes líquidos. Se realizaron esquemas para una mejor interpretación y visualización (Figuras 1 y 2). No se incluyó en esta oportunidad, la línea de tratamiento de sólidos generados, por las incertidumbres que presenta.

Para las etapas Preliminar y Secundaria, se identificaron los equipos electromecánicos. Se

elaboraron para cada una de ellas, las Tablas 1 y 2 que contienen: operaciones o procesos al que pertenece el equipamiento electromecánico; denominación, que incluye tablero general al que está conectado (TG) y etiquetas con palabras claves que lo describen (TAGS); tipo de equipo; ubicación (CA: cámara, EB: estación de bombeo, DE: desarenador-desengrasador, TA: tamiz, CE: cámara ecualizadora, RE: reactor; Edif. SOPL: Edificio Sopladores, SE: sedimentador secundario, CC: cámara de contacto); potencia; Factor de Utilización (indicando con “FU=1” los motores activos y con “FU=0” los motores fríos o de back up); estimación de las horas de uso diario de cada equipo operativo y de sus consumos energéticos, entre otras características que no se incluyen en esta presentación. Las horas de uso de los equipos se calcularon de acuerdo a la cantidad de tiempo que se estimó estarán funcionando, al final del período de diseño de la planta.

No se consideraron los consumos de los equipos de uso esporádico, que no son específicos para el tratamiento del efluente y que tienen mínima incidencia en el consumo global (ej. puentes grúas, polipasto, ventiladores del edificio de sopladores, otros). Tampoco se tuvieron en cuenta los consumos de las bombas de desagote de agua de lluvia, pues implican una incertidumbre en cuanto a la frecuencia y tiempo de uso de las mismas.

Se estimó el consumo diario de energía de cada uno de los equipos electromecánicos, como el producto entre la potencia de cada uno de ellos por la cantidad de horas de uso diario y el Factor de Utilización (Ecuación 1):

$$E = P \times h \times FU \quad (1)$$

Donde:

- E* Energía diaria consumida por equipo [kWh/día]
- P* Potencia del equipo [kW]
- h* Horas de uso diario [h/día]
- FU* Factor de Utilización [adimensional]

A partir de las Tablas 1 y 2, se evaluó independientemente la energía consumida en los tratamientos Preliminar y Secundario, como la sumatoria de los consumos energéticos de los equipos de cada uno de ellos. Posteriormente, se calculó la energía total consumida por ambos, solo para la línea de tratamiento de efluentes líquidos. Como se mencionó, no se consideró el tratamiento de la línea de barros. Los porcentajes del total que implica la energía consumida por cada etapa de tratamiento Preliminar y Secundario, se volcaron en un gráfico (Figura 3).

Se graficaron por etapa de tratamiento (Figuras 4 y 5) los porcentajes de la energía consumida por tipo de equipo (ej. bombas sumergibles, mezcladores flotantes, sopladores, agitadores, entre otros), y respecto del consumo total de ambos tratamientos (Figura 6).

Se detectaron los grupos de equipos que producen mayores consumos de energía, a fin de evaluar las oportunidades de mejora para minimizar la intensidad energética.

A partir de la energía consumida en las etapas del tratamiento Preliminar y Secundario, y del caudal medio de diseño de la planta (72.480 m³/día), se estimó la intensidad energética (kWh/m³), por etapas y la total (Ecuación 2), para la línea de tratamiento de efluentes líquidos.

$$IE_{Total} = \frac{\sum E}{Q_m} \quad (2)$$

Donde:

- IE_{Total}* Intensidad Energética Total [kWh/m³]
- $\sum E$ Sumatoria Total de Energía Diaria consumida por cada uno de los equipos de las

etapas Preliminar y Secundaria [kWh/día]
 Q_m Caudal medio de diseño de la planta [$m^3/día$]

Por último, se elaboraron consideraciones finales que incluyen las limitaciones de la metodología propuesta y las incertidumbres que presenta este tipo de plantas para estimar la intensidad energética.

3. RESULTADOS

La planta depuradora de líquidos cloacales en estudio, fue proyectada para un caudal promedio de diseño de $72.480 m^3/día$ y concentraciones del efluente crudo de DBO: $234 mg/l$; NTK: $50 mgN/l$; P: $6 mgP/l$; SST: $208 mg/l$; NO_3N : $0.50 mg/l$, entre otros.

3.1. Descripción de las etapas de tratamiento Preliminar y Secundario

3.1.1. Tratamiento Preliminar

La Figura 1 muestra el esquema del tratamiento Preliminar que contempla desbaste, estación de bombeo, desarenador-desengrasador, tamizado, estación de bombeo, cámara ecualizadora, estación de bombeo, lavadores de arena, tratamiento de grasas y bombeo de efluentes excedentes.

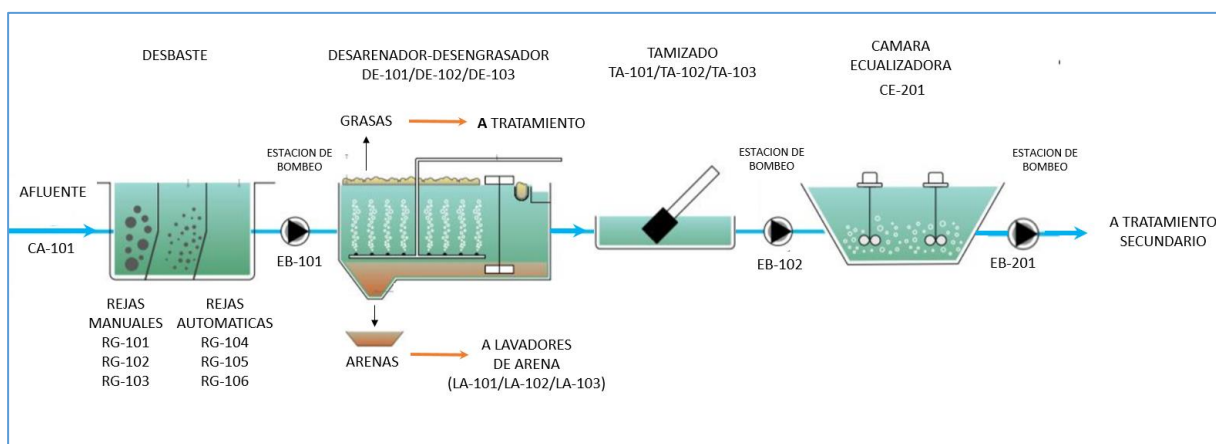


Figura 1: Esquema del tratamiento Preliminar. Fuente: Elaboración propia en base a Sartori (2019).

Se observa el ingreso del afluyente por la cámara de entrada (CA-101). De allí, pasa por un canal de desbaste donde se ubican las rejillas gruesas de limpieza manual (RG-101, RG-102, RG-103) y de limpieza automática (RG-104, RG-105, RG-106). Aguas abajo, a través de una estación de bombeo (EB-101), se impulsa el líquido a tres desarenadores-desengrasadores (DE-101, DE-102, DE-103), cada uno de los cuales cuenta con un puente barredor y un sistema de aireación por difusores de burbujas finas y gruesas. Posteriormente, el efluente líquido descarga a una cámara que contiene tres tamices rotativos (TA-101, TA-102, TA-103). Seguidamente, la estación de bombeo (EB-102) impulsa el líquido a la cámara ecualizadora (CE-201) cuya función es regular la calidad y la cantidad de caudal a lo largo del día. Desde la estación de bombeo en cámara seca del ecualizador (EB-201), se envía el líquido a los reactores biológicos del tratamiento Secundario. Completan el tratamiento Preliminar, los lavadores de arena (LA-101, LA-102, LA-103), el tratamiento de grasas, y el bombeo de los efluentes excedentes, éste último no incluido en la estimación de intensidad energética por las incertidumbres que presenta

su tiempo de uso y su mínima incidencia en el valor global.

3.1.2. Tratamiento Secundario

Este tratamiento es una variante del proceso de barros activados con remoción de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo).

La Figura 2, muestra el esquema del tratamiento Secundario, que contempla: zona de reacción anaeróbica y de reacción anóxica-aeróbica, estación de bombeo de recirculación interna, sedimentadores secundarios, estación de bombeo de recirculación de lodos, canaleta Parshall y desinfección en cámaras de contacto para efluentes líquidos.

El líquido ingresa a la cámara de carga (CA-300), desde donde se distribuye a cuatro cámaras anaeróbicas (CA-301, CA-302, CA-303, CA-304) conectadas a los reactores anóxico-aeróbicos con inyección de aire en forma de micro burbujas (RE-301, RE-302, RE-303, RE-304), contando cada uno con un bombeo de recirculación interna (BS-301, BS-302, BS-303, BS-304). A continuación, una unidad de repartición distribuye el líquido hacia cinco sedimentadores secundarios (SO-301, SO-302, SO-303, SO-304, SO-305). Posteriormente, el efluente líquido pasa a una canaleta Parshall (PS-601). Luego, a la desinfección en dos cámaras de contacto (CC-601, CC-602), para su posterior vuelco a cuerpo de agua superficial.

Los barros que provienen de los sedimentadores secundarios son derivados a la estación de bombeo (EB-401), donde parte son recirculados hacia los reactores biológicos (CA-300), y el resto, enviados al almacenador de lodos (TA-501). Esta última impulsión no se incluye porque forma parte de la línea de tratamiento de barros, cuya intensidad energética no se evalúa.

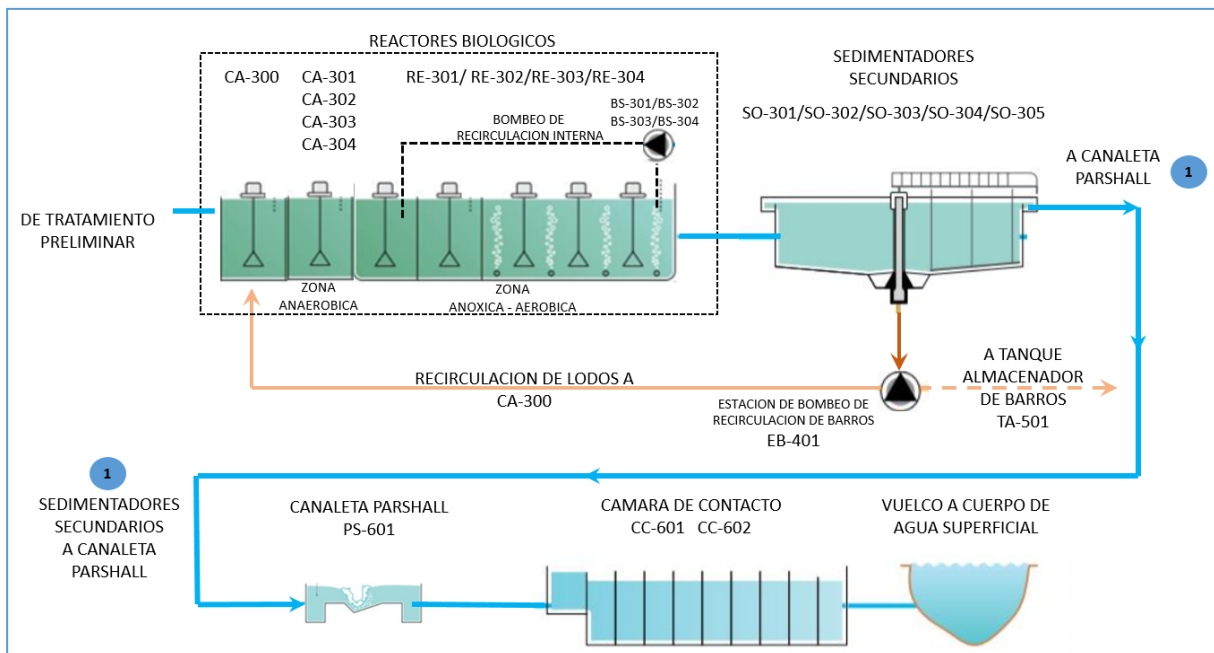


Figura 2: Esquema del tratamiento Secundario. Fuente: Elaboración propia en base a Sartori (2019).

3.2. Identificación equipos electromecánicos. Características. Consumos energéticos.

Las Tablas 1 y 2 muestran, para cada etapa de tratamiento Preliminar y Secundario respectivamente, los equipos electromecánicos que consumen energía, sus características y estimación de sus consumos energéticos, de acuerdo a las consideraciones y limitaciones mencionadas en Inciso 2. Metodología.

Tabla 1. Tratamiento Preliminar. Equipos electromecánicos. Características y consumos energéticos

OPERACIÓN o PROCESO	DENOMINACION			TIPO EQUIPO	UBICACIÓN	POTENCIA P [kW]	FU	HORAS DE USO DIARIO [hs/día]	CONSUMO DIARIO DE ENERGIA E [kWh/día]
	TG	TAGS							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10) (10)= (7) x (8) x (9)
DESBASTE	TG3	RG	104	REJA AUTOMATICA	CA 101	1,10	1	6,00	6,60
	TG3	RG	105	REJA AUTOMATICA	CA 101	1,10	1	6,00	6,60
	TG3	RG	106	REJA AUTOMATICA	CA 101	1,10	1	6,00	6,60
	TG3	PO	101	POLIPASTO	CA 101	3,70	1	2,00	7,40
	TG3	TO	102	TORNILLO	CA 101	3,00	1	6,00	18,00
ESTACION BOMBEO EB-101	TG3	BS	101	BOMBA SUMERGIBLE	EB-101	75,00	1	16,00	1200,00
	TG3	BS	102	BOMBA SUMERGIBLE	EB-101	75,00	1	16,00	1200,00
	TG3	BS	103	BOMBA SUMERGIBLE	EB-101	75,00	1	16,00	1200,00
	TG3	BS	104	BOMBA SUMERGIBLE	EB-101	75,00	1	16,00	1200,00
	TG3	BS	105	BOMBA SUMERGIBLE	EB-101	75,00	0		0,00
DESARENADOR DESENGRASADOR	TG3	PD	101	PUENTE DESARENADOR	DE-101	1,50	1	24,00	36,00
	TG3	PD	102	PUENTE DESARENADOR	DE-102	1,50	1	24,00	36,00
	TG3	PD	103	PUENTE DESARENADOR	DE-103	1,50	1	24,00	36,00
	TG3	SO	101	SOPLADOR		7,50	1	24,00	180,00
	TG3	SO	102	SOPLADOR		7,50	1	24,00	180,00
	TG3	SO	103	SOPLADOR		7,50	0	24,00	0,00
	TG3	CO	101	COMPRESOR AIRE P/VALVULAS		1,50	1	24,00	36,00
TAMIZADO	TG3	TA	101	TAMIZ ROTATIVO	TA-101	5,50	1	14,50	79,75
	TG3	TA	102	TAMIZ ROTATIVO	TA-102	5,50	1	14,50	79,75
	TG3	TA	103	TAMIZ ROTATIVO	TA-103	5,50	0		0,00
	TG3	BA	111	BOMBA CENTRIFUGA	TA 101 a 103	5,50	1	14,50	79,75
	TG3	BA	112	BOMBA CENTRIFUGA	TA 101 a 103	5,50	1	14,50	79,75
	TG3	BA	113	BOMBA CENTRIFUGA	TA 101 a 103	5,50	0		0,00
	TG3	TO	101	TORNILLO	TA 101 a 103	1,50	1	24,00	36,00
ESTACION BOMBEO EB-102	TG3	BS	108	BOMBA SUMERGIBLE	EB 102	60,00	1	16,00	960,00
	TG3	BS	109	BOMBA SUMERGIBLE	EB 102	60,00	1	16,00	960,00
	TG3	BS	110	BOMBA SUMERGIBLE	EB 102	60,00	1	16,00	960,00
	TG3	BS	111	BOMBA SUMERGIBLE	EB 102	60,00	1	16,00	960,00
	TG3	BS	112	BOMBA SUMERGIBLE	EB 102	60,00	0		0,00
CÁMARA ECUALIZADORA	TG3	MF	201	MEZCLADOR FLOTANTE	CE 201	30,00	1	24,00	720,00
	TG3	MF	202	MEZCLADOR FLOTANTE	CE 201	30,00	1	24,00	720,00
	TG3	MF	203	MEZCLADOR FLOTANTE	CE 201	30,00	1	24,00	720,00
	TG3	MF	204	MEZCLADOR FLOTANTE	CE 201	30,00	1	24,00	720,00
	TG3	MF	205	MEZCLADOR FLOTANTE	CE 201	30,00	1	24,00	720,00
ESTACION BOMBEO EB-201	TG3	BS	201	BOMBA SUMERGIBLE	EB 201	60,00	1	20,00	1200,00
	TG3	BS	202	BOMBA SUMERGIBLE	EB 201	60,00	1	20,00	1200,00
	TG3	BS	203	BOMBA SUMERGIBLE	EB 201	60,00	0		0,00
LAVADORES ARENA	TG3	LA	101	LAVADOR DE ARENA	DE 101	3,60	1	24,00	86,40
	TG3	LA	102	LAVADOR DE ARENA	DE 102	3,60	1	24,00	86,40
	TG3	LA	103	LAVADOR DE ARENA	DE 103	3,60	1	24,00	86,40
	TG3	CT	101	CINTA TRANSPORTADORA	DE 101 a 103	1,80	1	6,00	10,80
	TG3	BA	101	BOMBA CENTRIFUGA	DE 101 a 103	3,00	1	12,00	36,00
	TG3	BA	102	BOMBA CENTRIFUGA	DE 101 a 103	3,00	0		0,00
TRATAMIENTO DE GRASAS	TG3	BT	101	BOMBA TORNILLO	DE 101 a 103	2,00	1	0,29	0,57
	TG3	MG	101	MEZCLADOR DE GRASAS	DE 101 a 103	2,20	1	0,29	0,63
	TG3	CG	101	CONCENTRADOR DE GRASAS	DE 101 a 103	0,40	1	0,29	0,11
	TG3	VT	101	DESCARGADOR DE CAL	DE 101 a 103	1,10	1	0,29	0,31
	TG3	TO	103	TORNILLO TRANSPORTE	DE 101 a 103	3,00	1	0,29	0,86
	TG3	DC	101	DOSIFICADOR DE CAL	DE 101 a 103	2,20	1	0,29	0,63
	TG3	PO	103	POLIPASTO P/BOLSONES DE CAL	DE 101 a 103	1,10	1	0,03	0,04
	TG3	ED	2	EDIFICIO ELECTRICO 2		10,00	1	24,00	240,00
VARIOS	TG3	TAB	4	TABLERO DE CONTROL PRETRATAMIENTO		2,20	1	24,00	52,80
	TG3	TAB	5	TABLERO DE CONTROL ECUALIZACION		2,20	1	24,00	52,80
TOTAL CONSUMO DIARIO DE ENERGIA TRATAMIENTO PRELIMINAR (kWh/día)									16.198,95

Tabla 2. Tratamiento Secundario. Equipos electromecánicos. Características y consumos energéticos

OPERACIÓN o PROCESO	DENOMINACION			TIPO EQUIPO	UBICACIÓN	POTENCIA P [kW]	FU	HORAS DE USO DIARIO [hs/día]	CONSUMO DIARIO DE ENERGIA E [kWh/día]
	TG	TAGS							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10) (10)= (7) x (8) x (9)
REACTORES BIOLÓGICOS (ANAEROBICO - ANOXICO - AEROBICO)	TG2	ME	301	AGITADOR TIPO INVENT	CA 300	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	302	AGITADOR TIPO INVENT	CA 301	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	303	AGITADOR TIPO INVENT	CA 302	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	304	AGITADOR TIPO INVENT	CA 303	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	305	AGITADOR TIPO INVENT	CA 304	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	306	AGITADOR TIPO INVENT	RE 301	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	307	AGITADOR TIPO INVENT	RE 301	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	308	AGITADOR TIPO INVENT	RE 301	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	309	AGITADOR TIPO INVENT	RE 301	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	310	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	311	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	312	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	313	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	314	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	11,00	1	24	264,00
	TG2	ME	315	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	11,00	1	24	264,00
	TG2	ME	316	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	37,00	1	24	888,00
	TG2	ME	317	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	22,00	1	24	528,00
	TG2	ME	318	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 301	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	319	AGITADOR TIPO INVENT	RE 302	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	320	AGITADOR TIPO INVENT	RE 302	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	321	AGITADOR TIPO INVENT	RE 302	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	322	AGITADOR TIPO INVENT	RE 302	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	323	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	324	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	325	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	326	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	327	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	11,00	1	24	264,00
	TG2	ME	328	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	11,00	1	24	264,00
	TG2	ME	329	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	37,00	1	24	888,00
	TG2	ME	330	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	22,00	1	24	528,00
	TG2	ME	331	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 302	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	332	AGITADOR TIPO INVENT	RE 303	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	333	AGITADOR TIPO INVENT	RE 303	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	334	AGITADOR TIPO INVENT	RE 303	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	335	AGITADOR TIPO INVENT	RE 303	3,00	1	24	72,00
	TG2	ME	336	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	15,00	1	24	360,00
	TG2	ME	337	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	15,00	1	24	360,00
TG2	ME	338	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	339	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	340	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	11,00	1	24	264,00	
TG2	ME	341	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	11,00	1	24	264,00	
TG2	ME	342	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	37,00	1	24	888,00	
TG2	ME	343	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	22,00	1	24	528,00	
TG2	ME	344	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 303	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	345	AGITADOR TIPO INVENT	RE 304	3,00	1	24	72,00	
TG2	ME	346	AGITADOR TIPO INVENT	RE 304	3,00	1	24	72,00	
TG2	ME	347	AGITADOR TIPO INVENT	RE 304	3,00	1	24	72,00	
TG2	ME	348	AGITADOR TIPO INVENT	RE 304	3,00	1	24	72,00	
TG2	ME	349	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	350	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	351	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	352	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	15,00	1	24	360,00	
TG2	ME	353	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	11,00	1	24	264,00	
TG2	ME	354	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	11,00	1	24	264,00	
TG2	ME	355	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	37,00	1	24	888,00	
TG2	ME	356	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	22,00	1	24	528,00	
TG2	ME	357	AGITADOR TIPO INVENT C/IRE	RE 304	15,00	1	24	360,00	

Continúa

Tabla 2. Tratamiento Secundario. Equipos electromecánicos. Características y consumos energéticos (continuación)

OPERACIÓN o PROCESO	DENOMINACION			TIPO EQUIPO	UBICACIÓN	POTENCIA P [kW]	FU	HORAS DE USO DIARIO [hs/día]	CONSUMO DIARIO DE ENERGIA E [kWh/día]
	TG	TAGS							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10) (10)= (7) x (8) x (9)
BOMBEO RECIRCULACION N INTERNA	TG2	BS	301	BOMBA SUMERGIBLE	RE 301	10,00	1	24	240,00
	TG2	BS	302	BOMBA SUMERGIBLE	RE 302	10,00	1	24	240,00
	TG2	BS	303	BOMBA SUMERGIBLE	RE 303	10,00	1	24	240,00
	TG2	BS	304	BOMBA SUMERGIBLE	RE 304	10,00	0	24	0,00
SOPLADORES	TG1	SO	301	SOPLADOR	Edif. SOPL	300,00	1	24	7200,00
	TG1	SO	302	SOPLADOR	Edif. SOPL	300,00	1	24	7200,00
	TG1	SO	303	SOPLADOR	Edif. SOPL	300,00	1	24	7200,00
	TG1	SO	304	SOPLADOR	Edif. SOPL	300,00	1	24	7200,00
	TG1	SO	305	SOPLADOR	Edif. SOPL	300,00	0	24	0,00
SEDIMENTADORES SECUNDARIOS	TG2	PS	401	PUENTE SEDIMENTADOR	SE - 401	0,75	1	24	18,00
	TG2	PS	402	PUENTE SEDIMENTADOR	SE - 402	0,75	1	24	18,00
	TG2	PS	403	PUENTE SEDIMENTADOR	SE - 403	0,75	1	24	18,00
	TG2	PS	404	PUENTE SEDIMENTADOR	SE - 404	0,75	1	24	18,00
	TG2	PS	405	PUENTE SEDIMENTADOR	SE - 405	0,75	1	24	18,00
BOMBEO DE RECIRCULACION N DEL BARRO	TG2	BS	403	BOMBA SUMERGIBLE - RAS	EB 401	60,00	1	24	1440,00
	TG2	BS	404	BOMBA SUMERGIBLE - RAS	EB 401	60,00	1	24	1440,00
	TG2	BS	405	BOMBA SUMERGIBLE - RAS	EB 401	60,00	1	24	1440,00
	TG2	BS	406	BOMBA SUMERGIBLE - RAS	EB 401	60,00	0	24	0,00
VARIOS (ej. DESINFECCION)	TG2	BD	601	BOMBA DOSIFICADORA DE HIPOCLORITO DE SODIO	CC-601	0,10	1	24	2,40
	TG2	BD	602	BOMBA DOSIFICADORA DE HIPOCLORITO DE SODIO	CC-602	0,10	1	24	2,40
	TG2	BT	351	BOMBA TORNILLO - COAGULANTE		0,75	1	24	18,00
	TG2	BT	352	BOMBA TORNILLO - COAGULANTE		0,75	1	24	18,00
	TG2	BT	353	BOMBA TORNILLO - SODA CÁUSTICA		0,75	1	24	18,00
	TG2	BT	354	BOMBA TORNILLO - SODA CÁUSTICA		0,75	1	24	18,00
	TG2	BT	355	BOMBA TORNILLO - SODA CÁUSTICA		0,75	0	24	0,00
		TAB	2	TABLERO CONTROL REACTOR		2,20	1	24	52,80
		TAB	3	TABLERO CONTROL SEDIMENTADOR		2,20	1	24	52,80
TOTAL CONSUMO DIARIO DE ENERGIA TRATAMIENTO SECUNDARIO (kWh/día)									50.600,40

De los resultados de las Tablas 1 y 2, surge que la energía consumida por día en la etapa de tratamiento Preliminar es 16.198,95 kWh/día y en la de tratamiento Secundario 50.600,40 kWh/día, por lo que la energía total consumida para la línea de tratamiento de efluentes líquidos es de 66.799,35 kWh/día. Esto implica que, del total de los consumos energéticos, el 24 % corresponde al tratamiento Preliminar y el 76 % al Secundario (Figura 3).

Además, se graficaron los porcentajes de la energía consumida por tipo de equipo (ej. bombas sumergibles, mezcladores flotantes de la cámara equalizadora, sopladores, agitadores, entre otros), para el tratamiento Preliminar (Figura 4) y para el tratamiento Secundario (Figura 5).

De la figura 4 surge que, para el tratamiento Preliminar, la distribución de consumos energéticos, corresponde un 68 % a las bombas sumergibles, un 22 % a los mezcladores flotantes de la cámara equalizadora y un 10 % a otros equipos (ej. sopladores, lavadores de arena, bombas centrífugas, puentes desarenadores, tamices rotativos, rejas automáticas, otros).

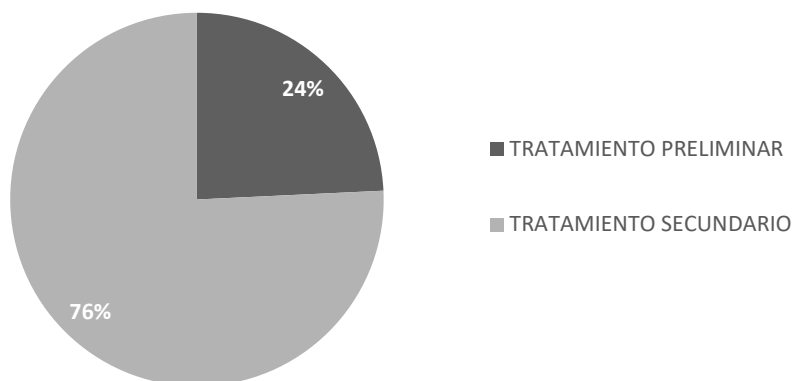


Figura 3: Porcentaje de la energía consumida por cada etapa de tratamiento: Preliminar y Secundario

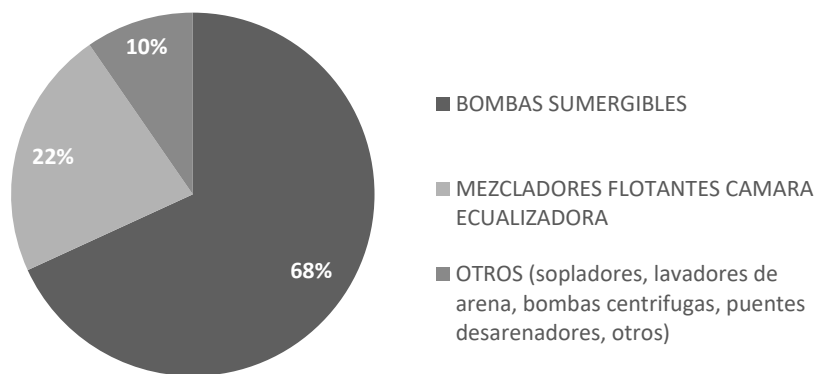


Figura 4: Tratamiento Preliminar: Porcentaje de energía consumida por tipo de equipo

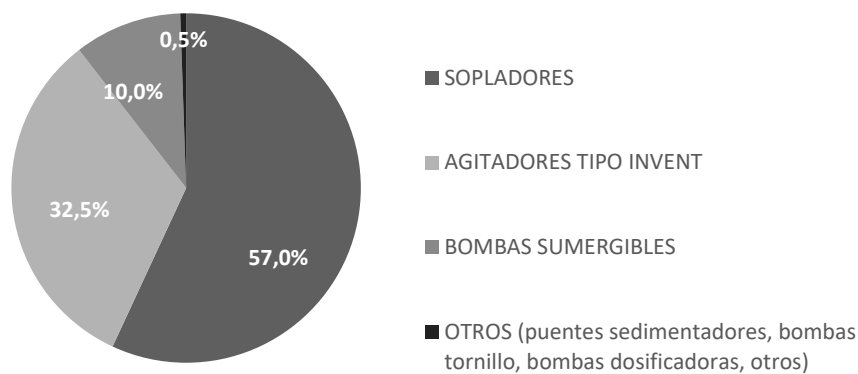


Figura 5: Tratamiento Secundario: Porcentaje de energía consumida por tipo de equipo.

De la Figura 5 surge que, para el tratamiento Secundario, la distribución de consumos energéticos, corresponde un 57 % a los sopladores, un 32,5 % a los agitadores tipo Invent

de los reactores biológicos, un 10 % a las bombas sumergibles y un 0,5 % a otros equipos (puentes sedimentadores, bombas tornillo, bombas de dosificación, otros).

Por otro lado, se discriminó el uso de la energía total de ambos tratamientos, por tipo de equipo (Figura 6). En el mismo gráfico, se observa que el consumo energético para el tratamiento de toda la línea de efluentes líquidos (Preliminar y Secundario) se distribuye en un 44 % para los sopladores, un 25 % para los agitadores tipo Invent de los reactores biológicos, un 24 % para las bombas sumergibles, un 5 % para los mezcladores flotantes de la cámara ecualizadora y el 2 % restante, repartido en otros equipos.

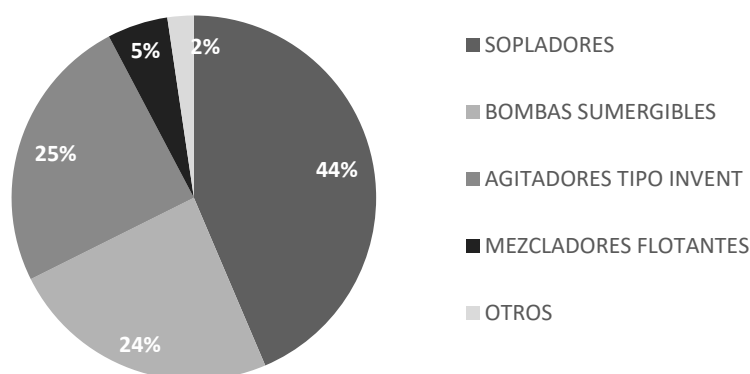


Figura 6: Porcentaje de energía total consumida por tipo de equipo en ambos tratamientos. Preliminar y Secundario

3.3. Estimación de la Intensidad Energética

A partir de la energía consumida por día en las etapas del tratamiento Preliminar (16.198,95 kWh/día) y Secundario (50.600,40 kWh/día), y del caudal medio de diseño de la planta (72.480 m³/día), se estimó la intensidad energética (kWh/m³) por etapas y la total, para la línea de tratamiento de efluentes líquidos, según Metodología propuesta en inciso 2.

Intensidad Energética Tratamiento Preliminar: 0,22 kWh/m³.

Intensidad Energética Tratamiento Secundario: 0,70 kWh/m³.

Intensidad Energética para la Línea de Tratamiento de efluentes líquidos: 0,92 kWh/m³.

4. CONCLUSIONES

El objetivo de esta presentación es proponer sintéticamente una metodología para estimar la intensidad energética (kWh/m³), en base a la evaluación del proyecto de una planta de tratamiento de aguas residuales típicas, contemplando solamente la línea de efluentes líquidos, sin considerar la energía insumida en el tratamiento de barros, por las incertidumbres que este último implicaba.

Es conveniente mencionar que:

- La metodología propuesta, para estimar la intensidad energética (kWh/m³), puede ser aplicada a otras plantas de tratamiento de líquidos cloacales, teniendo en consideración las limitaciones que se presentan en cada una; pero los resultados no siempre son comprobables, incluso cuando existen similares tecnologías.
- El valor de la intensidad energética (kWh/m³) obtenida para la planta propuesta no es

extrapolable a otras plantas depuradoras, con distintas topografías que influyen en los consumos energéticos de bombeo, distintos caudales, diferente calidad del afluente, distinta legislación respecto a máximos admisibles de vuelco (los que dependen del tipo de cuerpo receptor), distintas operaciones, procesos y tecnologías de tratamiento.

- Aplicando la metodología propuesta, para la línea de efluentes líquidos de la planta depuradora evaluada con tratamiento Preliminar (desbaste, desarenado-desengrasado, tamizado, cámara ecualizadora y estaciones de bombeo intermedias) y Secundario (reactores biológicos anaeróbico-anóxico-aeróbico, sedimentación secundaria, desinfección y bombeos intermedios), se estimó una intensidad energética de 0,92 kWh/m³. La misma se distribuyó en 0,22 kWh/m³ para el tratamiento Preliminar y 0,70 kWh/m³ para el tratamiento Secundario. Estos valores no consideran los consumos de los equipos de uso esporádico, que no son específicos para el tratamiento del efluente y que tienen mínima incidencia en el consumo global (ej. puentes grúas, polipasto, ventiladores del edificio de sopladores, otros). Tampoco se tuvieron en cuenta los consumos de las bombas de evacuación de agua de lluvia, pues implican incertidumbres en cuanto a frecuencia y tiempo de uso de las mismas.
- De lo expresado precedentemente, surge que en el tratamiento Secundario, es donde existirían las mayores posibilidades de intervenir para maximizar la eficiencia energética. Dentro de esta etapa, se debería optimizar la eficiencia de los equipos electromecánicos con mayores consumos, como sopladores (57 %) y agitadores (32,5 %). En el tratamiento Preliminar, se debería priorizar la optimización de la eficiencia energética en los equipos de bombeo (68 %) y en los mezcladores flotantes de la cámara ecualizadora (22 %).
- Si se evalúan los consumos energéticos como sumatoria de ambos tratamientos, se puede observar que a nivel global, los sopladores representan el 44 %, los agitadores el 25 % y las bombas sumergibles el 24%, por lo que la mayor incidencia energética se da en los sopladores.
- Seguramente, esta metodología requiera posteriores ajustes, en función de las sugerencias que resulten a partir de la misma.

5. BIBLIOGRAFÍA

Ferro, G. y Lentini, E. (2015). Eficiencia energética y regulación económica en los servicios de agua potable y alcantarillado. Serie Recursos Naturales e Infraestructura N°170. Santiago de Chile: Publicación de las Naciones Unidas - CEPAL.

Liu, F.; Ouedraogo, A.; Manghee, S. y Danilenko, A. (2012). A Primer on Energy Efficiency for Municipal Water and Wastewater Utilities. Washington, D.C.: Banco Mundial.

Sartori, A. (2019). Planta depuradora de líquidos cloacales Primera Cuenca - Bahía Blanca. Buenos Aires: Kolen S.A.

EVALUACIÓN DE LA REOLOGÍA EN ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO DE LOS HORMIGONES SUSTENTABLES OBTENIDOS EMPLEANDO EL AGUA DE LAVADO DE LOS CAMIONES MIXERS DE PLANTA

Caballero, Cristian G.¹; Palacio, José A²; Alzogaray, Alfoncina³; Avid, Fabián A.⁴; Sota, Jorge D.⁵

1: Grupo GIICMA, Grupo de Investigación en Ingeniería Civil, Materiales y Ambiente.
Facultad Regional Concordia – Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRCON)
Salta 277 – CP 3200 - Concordia - Entre Ríos - Argentina
e-mail: cgonzalocaballero@gmail.com; https://www.frcon.utn.edu.ar/?page_id=8564

2: Grupo GIICMA, Grupo de Investigación en Ingeniería Civil, Materiales y Ambiente.
Facultad Regional Concordia – Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRCON)
Salta 277 – CP 3200 - Concordia - Entre Ríos -
e-mail: apalacio@frcon.utn.edu.ar; https://www.frcon.utn.edu.ar/?page_id=8564

Resumen. *En muchos países, las plantas elaboradoras de hormigón emplean camiones moto hormigoneros para su producción y en el proceso usan gran cantidad de agua potable. Este consumo se da en la producción de hormigón, pero además se debe considerar el agua utilizada para lavar los camiones mixers, ya que esto también genera una cantidad considerable de agua residual que no se puede eliminar sin un tratamiento previo. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el empleo de agua reciclada, producto del lavado de camiones mixers en la producción de hormigón, reduciendo el consumo de agua potable. Se desarrollan tres dosificaciones, una de referencia producida con agua potable, una dosificación con 25% de remplazo por agua residual y una tercera con un 35% de reemplazo. Para el análisis de los hormigones, se comprobaron sus propiedades en estado fresco y endurecido, evaluando la trabajabilidad mediante el ensayo de asentamiento y su resistencia a la compresión a los 7, 28 y 56 días. Los resultados mostraron que el hormigón producido con estos porcentajes de reemplazo presentó la misma resistencia a la compresión que el hormigón patrón, y en estado fresco se observa un incremento de la fluidez con el aumento del porcentaje de reemplazo.*

Palabras clave: Agua Reciclada, Hormigón Sustentable, Producción de Hormigón, Reúso, Materiales Eco-eficientes.

1. INTRODUCCIÓN

En la Argentina y en las regiones industriales ubicadas en general en las provincias tales como Entre Ríos, Santa Fe, Buenos Aires, Córdoba, es claro y evidente la necesidad de diseñar e implementar sistemas de tratamiento de las aguas residuales en la industria del hormigón elaborado. Esto es así debido a la falta de aplicación de los mismos o, en algunos casos, el tratamiento precario para las operaciones de lavado de planta y camiones mixers luego del transporte de material. Es por esto que las aplicaciones de sistemas de tratamientos de aguas residuales constituyen una alternativa válida para la reducción del impacto ambiental y la optimización de los recursos naturales utilizados en la producción de hormigón.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que las propiedades de las aguas residuales industriales y específicamente las de la industria del hormigón, dependen en su mayoría de la composición química, factor que resulta importante a la hora de tomar decisiones respecto a su potencial reutilización. También es importante tener en cuenta que las aguas residuales y los agregados que puedan recuperarse en los diferentes pasos del procesamiento de un sistema de tratamiento varían en sus características fisicoquímicas (Ricardo de Matos et.al., 2020). Por lo tanto, no solo se necesita una base de datos actualizada respecto a los resultados y valores admisibles de los análisis cuantitativos y cualitativos de las aguas residuales, sino también la elaboración de manuales y reglamentaciones que regulen las prácticas actuales de eliminación de los desechos en dicha industria (Balzamo et.al., 2012). Tal es así que se requieren más investigaciones para encontrar un sistema de tratamiento que genere una fuente estable y confiable de agua reutilizable, con una variabilidad de composición físico-química mínima para una utilización óptima. Por consiguiente, el tratamiento y la reutilización del agua de desecho conforma hoy en día objeto de varias investigaciones, convirtiéndose en una problemática ambiental a resolver y estudiar muy importante.

En la industria de la construcción a pesar del notable avance y desarrollo de nuevos materiales, tecnologías y metodologías de construcción, el hormigón continúa siendo el material más utilizado, especialmente en lo que respecta a la construcción de viviendas, con el fin de responder a la demanda de la población creciente. Pero el alto consumo de agua y la generación de aguas residuales sumado a la gestión de estos factores en la industria del hormigón elaborado, se han convertido en cuestiones ambientales muy importantes a resolver y tratar.

En Argentina, un índice indicativo de las cantidades de hormigón que se producen, como así también de la actividad del sector, es el consumo de cemento, registrándose en el año 2019 (último año completo disponible), un consumo total de 11.003.359 toneladas de cemento, o su equivalente valor per-cápita de 245 kilogramos de cemento por habitante (AFCP, 2019). Alrededor de 5.436.186 de metros cúbicos de hormigón se producen anualmente en plantas elaboradoras (AAHE, 2019) (ver **Figura 1**), de las cuales tan solo un 8 % cumplen con certificación de gestión de calidad ISO 9001:2015 y un 21 % elaboran bajo estándares de calidad y servicio aceptables, el 71 % restante no cumplen y no califican con los estándares de calidad en la producción y el ambiente, lo que da una idea de la gestión actual de los residuos de la industria

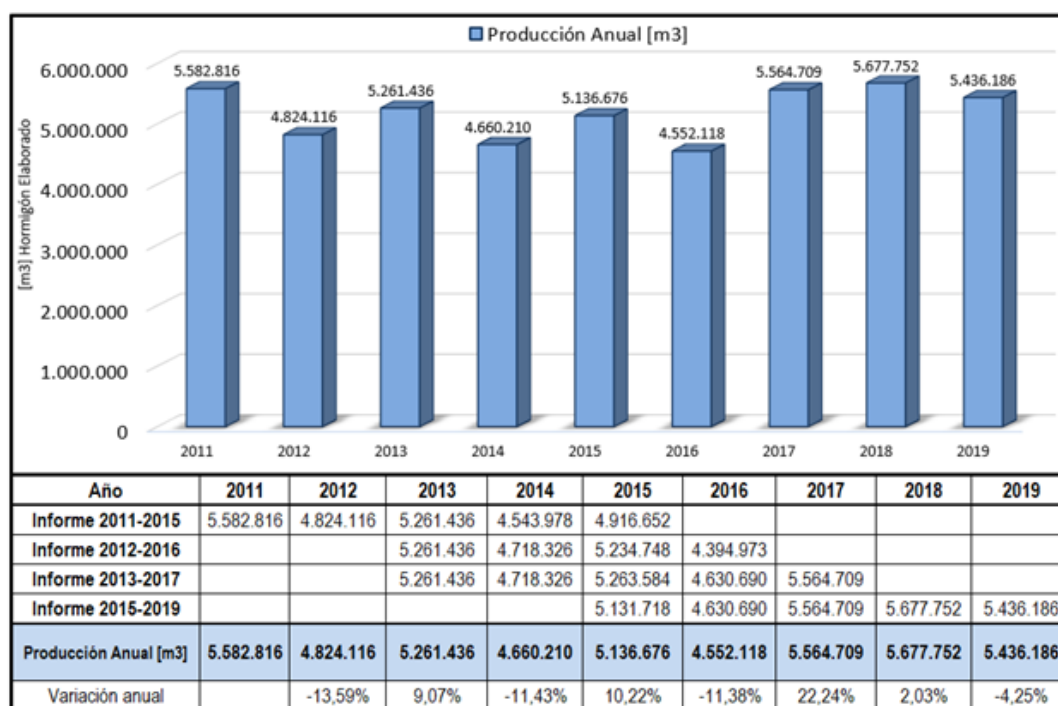


Figura 1. Producción nacional anual de hormigón elaborado [m3].

Se estima que, al final de cada jornada, queda un residuo de aproximadamente 300 Kg de hormigón plástico en cada camión mezclador (Sandrolini y Franzoni, 2001). Dicho sobrante si bien puede reutilizarse mediante el empleo de aditivos estabilizadores de hidratación, lo habitual es que sea lavado, debido a los costos que conllevan los aditivos mencionados, “a priori” más costosos en comparación con el uso de agua. Cabe mencionar además que, en las plantas elaboradoras locales, dichos lavados se realizan sin reservas ni regulación alguna en lo que respecta al consumo, vertido y/o devolución al ambiente del agua interviniente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como parte de una primera etapa de investigación, con la colaboración de una empresa local de la ciudad de Concordia en la provincia de Entre Ríos, Argentina, se procedió a elaborar pastones de prueba. Para los mismos se contó con los materiales de acopio tales como agregados gruesos y finos, cemento y aditivos, como así también con la dosificación de un hormigón de línea de la empresa. Se buscó evaluar, en una primera instancia, los parámetros de mayor relevancia en el hormigón, tales como resistencia a la compresión simple, consistencia, temperatura y fraguado, y las variaciones de éstos respecto al hormigón de referencia o patrón, para posteriormente definir el correcto marco teórico de aplicación del agua reciclada.

2.1. Cemento

Para este trabajo se utilizó un cemento portland compuesto (CPC 50) según Norma IRAM 50000 – “Cementos de uso general”, el cual fue extraído de silos de acopio de planta elaboradora. Este tipo de cemento es el de uso comercial habitual en el país, especialmente en la Región Centro y Mesopotamia. Su composición es presentada en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Tipo de cemento y composición según Norma IRAM 50.000.

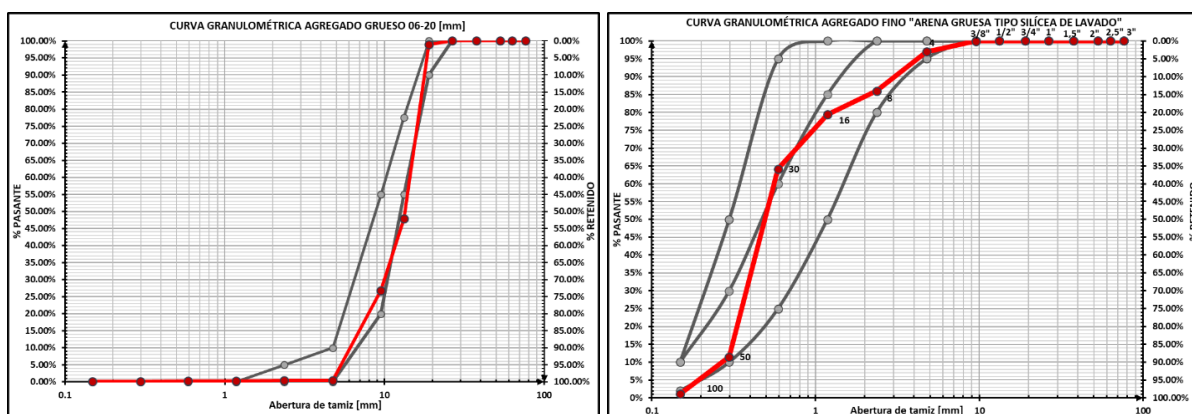
Designación			Composición (g/100 g)				
Tipo de Cemento	Nomenclatura	Clase Resistente	Clinker + sulfato de calcio	Puzolana o ceniza volante silícea (P o CV)	Escoria (E)	"Filler" calcáreo (F)	Compuestos minoritarios
Cemento Portland Compuesto	CPC	50	94 - 65	Dos o más, con $6 \leq (P+E+F) \leq 35$ y $F \leq 35$			0 - 5

2.2. Agregado grueso

Se utilizó un agregado natural silíceo tipo canto rodado, el cual es extraído de canteras ubicadas en la región Mesopotámica de la Argentina, específicamente en la provincia de Entre Ríos y Corrientes, con un tamaño máximo nominal de agregado 6 a 20 mm, módulo de finura de 6,73 y una curva de distribución granulométrica indicada en la **Figura 2**, de acuerdo con los límites de la Norma IRAM 1627 para agregados gruesos.

2.3. Agregado fino

Se utilizó una arena natural gruesa tipo silícea de lavado, la cual es extraída de canteras ubicadas en las márgenes del Río Uruguay, en la provincia de Entre Ríos, módulo de finura de 2,61 y una distribución granulométrica indicada en la **Figura 2**, de acuerdo a los límites de la Norma IRAM 1627 para agregados finos.

**Figura 2.** Curvas granulométricas de agregados grueso y fino.

2.4. Aditivo químico

En este caso se utilizó un aditivo plastificante y superfluidificante de medio rango, de uso comercial en la Argentina, cuya composición química se indica en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Composición química aditivo plastificante y fluidificante.

Nombre químico	Concentración (%)
Naphtalensulfonic acid-formaldehyde condensate sodium salt	$\geq 5 - < 10$
1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona	$\geq 0,1 - < 1$

2.5. Agua reciclada

El agua reciclada se obtuvo de la misma empresa, la cual cuenta con un sistema de piletas de sedimentación y decantación, mediante el cual se realiza el lavado diario de los camiones mixers. De estas piletas se extrajeron diferentes muestras de agua, las que luego fueron utilizadas para la elaboración de los pastones de prueba. El sistema de tratamiento consta de un total de 5 piletas continuas en las que el intercambio se realiza mediante el trasvase por gravedad. Puntualmente se extrajeron muestras de las piletas N°1 y N°4 del sistema, correspondiendo la primera a la piletta donde se vuelcan directamente los residuos del camión y de lavado, y la segunda mencionada corresponde a la piletta final del sistema, previo al almacenamiento y filtrado. En la **Figura 3** se puede observar la disposición de las piletas y el sentido del escurrimiento del agua de lavado.



Figura 3. Sistema de piletas de sedimentación de sólidos de agua residual.

Se recolectaron 60 litros de agua proveniente del lavado de los camiones, la cual fue almacenada en bidones y botellas para el desarrollo de las pruebas de laboratorio. El agua recogida presenta cierto grado de turbidez por las partículas sólidas en suspensión. De las muestras extraídas de las piletas 1 y 4 se realizó la evaluación de temperatura, nivel de pH, conductividad y contenido de sales disueltas, utilizando un medidor multiparamétrico.

En la **Figura 4** y **Figura 5** obtenidas a partir del análisis de los datos de las muestras de agua, se observa una significativa alcalinidad del agua de la Piletta N°1 (la cual recibe de manera directa la descarga del agua reciclada, mezclada con los sobrantes de hormigón). Esta presenta, a su vez, un valor promedio de pH de 11,58 y el contenido total de sales disueltas o TDS posee un valor promedio de 3010,83 ppm. En cambio, los valores promedios de la Piletta N°4 (la cual se encuentra al final del sistema de piletas, ver Figura 3) son respectivamente 10,78 para el pH y 744,33 ppm para el TDS. Claramente se demuestra la mayor concentración de sales disueltas y la alta alcalinidad que posee el agua de reciclado de los camiones mixers sin tratamiento previo. Incluso si solo se la somete a una decantación o sedimentación, se reducen considerablemente dichos valores.

A partir de dichos resultados, se decidió elaborar los pastones de prueba utilizando el agua reciclada de la Piletta N°4, considerando las significativas variaciones en los valores representativos de pH y sales disueltas respecto a los valores límites de 4 para pH y de 50000 mg/l para TDS, según Norma IRAM 1601 (IRAM 1601, 2012).

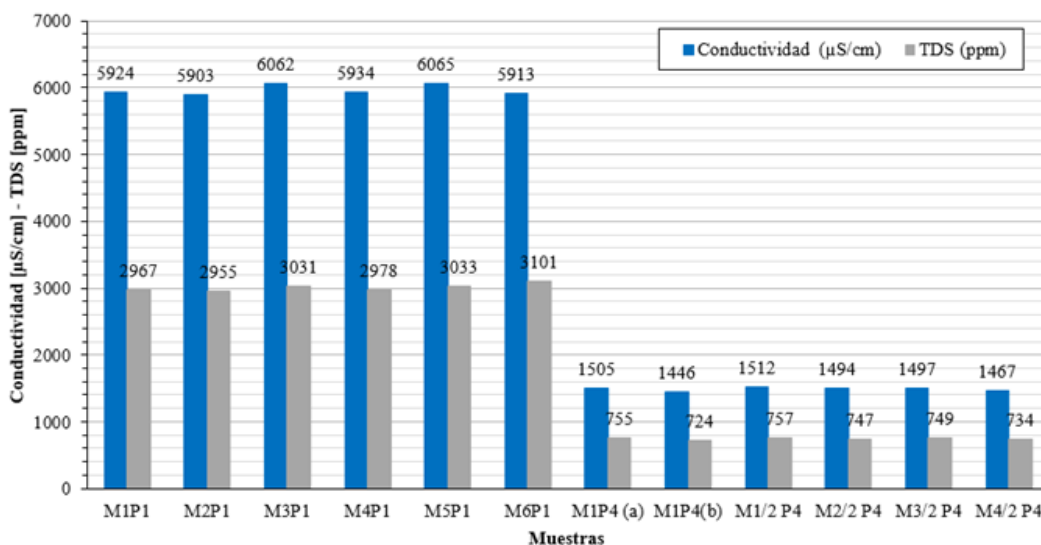


Figura 4. Conductividad y total de sales disueltas. Pileta 1 vs. Pileta 4.

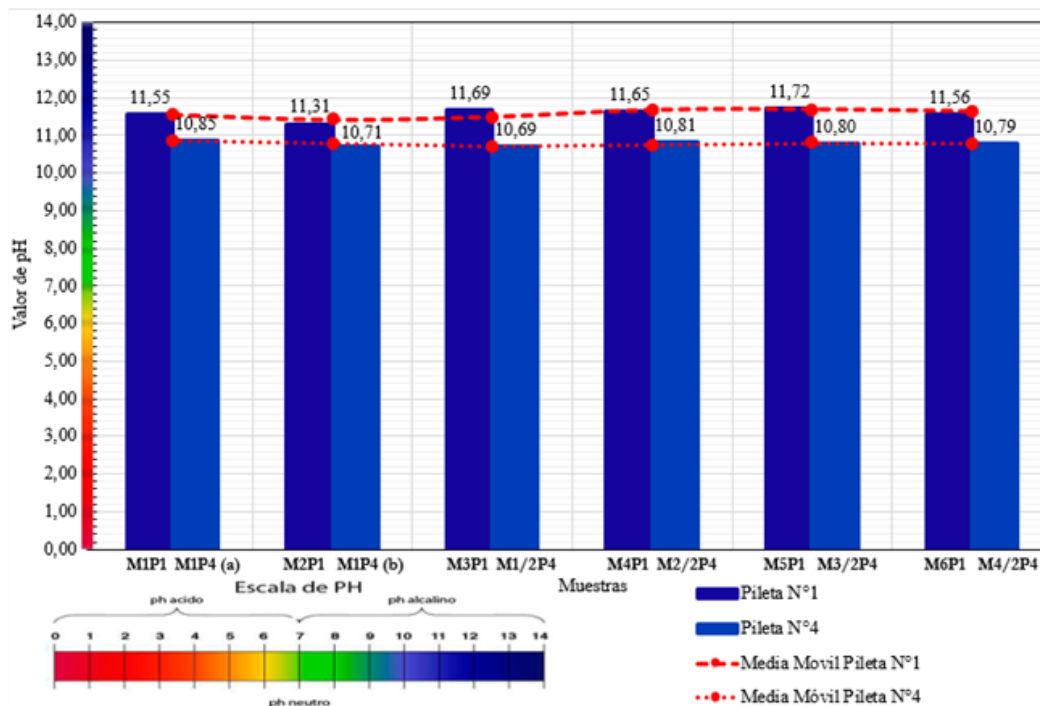


Figura 5. Valores de pH del agua residual. Pileta 1 vs. Pileta 4.

2.6. Dosificación

El diseño de la mezcla fue seleccionado en base a una dosificación tradicional de la empresa elaboradora. En este caso se optó por un hormigón clase H30 (INTI-CIRSOC, 2005) el cual es de producción habitual. En la **Tabla 3** se puede observar esta dosificación, la cual corresponde al pastón de referencia o base. Esta dosificación se replicó, pero con el correspondiente reemplazo parcial del 25 % y 35 % del agua potable por agua proveniente del lavado de los camiones mixers (**Tabla 4** y **Tabla 5**).

Tabla 3. Dosificación pastón de prueba N°01 - 0% Agua Reciclada.

Material	Densidad Kg/dm ³	1 m ³		Pastón de prueba:		65 dm ³	
		Peso Kg	Volumen dm ³	Absorción %	Humedad %	Peso SSS Kg	Peso Hum. Kg
Cemento CPC50	3,12	365,00	116,99			23,72	23,72
Agua Potable	1,00	170,00	170,00			11,05	10,50
Agua Reciclada	1,00	0,00	0,00			0,000	0,000
Arena Fina	2,60	699,80	269,15	0,36	2,07	45,49	46,26
Canto Rodado 06-20 mm	2,63	1123,06	426,69	0,71	0,40	73,00	72,77
Aditivo Plast. y Superfluidificante	1,18	2,56	2,17			0,17	0,17
Aire	0,0012	0,02	15,00			0,001	0,001

Tabla 4. Dosificación pastón de prueba N°02 - 25% Agua Reciclada.

Material	Densidad Kg/dm ³	1 m ³		Pastón de prueba:		65 dm ³	
		Peso Kg	Volumen dm ³	Absorción %	Humedad %	Peso SSS Kg	Peso Hum. Kg
Cemento CPC50	3,12	365,00	116,99			23,72	23,72
Agua Potable	1,00	127,50	127,50			8,30	7,87
Agua Reciclada	1,00	42,50	42,50			2,76	2,76
Arena Fina	2,60	699,80	269,15	0,36	2,07	45,49	46,26
Canto Rodado 06-20 mm	2,63	1123,06	426,69	0,71	0,40	73,00	72,77
Aditivo Plast. y Superfluidificante	1,18	2,56	2,17			0,20	0,17
Aire	0,0012	0,02	15,00			0,001	0,001

Tabla 5. Dosificación pastón de prueba N°03 - 35% Agua Reciclada.

Material	Densidad Kg/dm ³	1 m ³		Pastón de prueba:		65 dm ³	
		Peso Kg	Volumen dm ³	Absorción %	Humedad %	Peso SSS Kg	Peso Hum. Kg
Cemento CPC50	3,12	365,00	116,99			23,70	23,72
Agua Potable	1,00	110,50	110,50			7,20	6,82
Agua Reciclada	1,00	59,50	59,50			3,87	3,87
Arena Fina	2,60	699,80	269,15	0,36	2,07	45,49	46,26
Canto Rodado 06-20 mm	2,63	1123,06	426,69	0,71	0,40	73,00	72,77
Aditivo Plast. y Superfluidificante	1,18	2,56	2,17			0,20	0,17
Aire	0,0012	0,02	15,00			0,001	0,001

2.7. Elaboración de hormigón

Como se mencionó, el diseño de las mezclas se estableció de acuerdo con las proporciones empleadas por la empresa elaboradora con excepción del reemplazo parcial del agua potable por el agua de lavado en estudio. Por lo tanto, se elaboraron tres dosificaciones con igual cantidad de materiales, pero variando el porcentaje de agua reciclada a incorporar en el orden de 0 %, 25 % y 35 % respecto al contenido de agua total de la dosificación patrón. En total se elaboraron y evaluaron nueve pastones de 65 dm³ de volumen cada uno (**Tabla 3**, **Tabla 4** y **Tabla 5**). Se replicó tres veces la elaboración para cada porcentaje de reemplazo con el fin de evaluar desvíos o patrones en el comportamiento de la dosificación, para luego enfocar el estudio en los mismos.

Inicialmente, el primer pastón contenía sólo agua potable, recolectada directamente del laboratorio, siendo nombrado como el pastón de referencia. En esta etapa, se agregaron los materiales a la hormigonera y se mantuvieron en el proceso de mezclado durante aproximadamente 5 minutos hasta que la mezcla fuese homogénea. Se procedió al volcado sobre una superficie metálica e inmediatamente se realiza la medición de la temperatura inicial del pastón. Poco después, se llevó a cabo una prueba de asentamiento mediante el tronco cono de Abrams (según Norma IRAM 1536), la determinación de la densidad aparente o peso unitario volumétrico (PUV) y la medición del contenido de aire mediante el aparato de Washington (según Norma IRAM 1602). También se realizó la toma de muestra para la determinación del tiempo de comienzo de fragüe del mortero de hormigón mediante penetrómetro ligero tipo resorte (basado en ASTM C403). De manera simultánea se realizó el moldeo de probetas para los ensayos de resistencia a compresión (según Norma IRAM 1524). Posteriormente, el procedimiento la elaboración de los pastones siguió las mismas condiciones y proporciones que el pastón de referencia, pero con el reemplazo parcial del agua de mezclado por el agua en estudio.

Para la determinación del tiempo de fragüe del mortero de cada pastón se obtuvieron muestras de mortero de cemento, el cual fue tamizado utilizando tamiz de abertura 4,75 mm, para luego moldear sobre probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 100 mm de alto, las que se dejaron en cámara de curado para mantener constantes las condiciones de temperatura y humedad de las muestras. Para las mediciones de resistencia a la penetración se empleó un penetrómetro de hormigón ligero tipo resorte, basado en ASTM C403, mediante el cual se considera que el fraguado inicial se da con un valor de penetración de aproximadamente 35 Kg/m².

Las probetas cilíndricas de ensayo se moldearon por triplicado y luego se almacenaron en cámara de curado para la determinación de la resistencia a la compresión a las edades de 7, 28 y 65 días. En total, se moldearon 27 probetas, 9 para cada dosificación divididas en las tres edades diferentes. Las muestras se sometieron a al ensayo de compresión estandarizada (según Norma IRAM 1546).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Hormigón en estado fresco

Como se mencionó, los parámetros característicos del hormigón en estado fresco evaluados fueron la consistencia mediante el ensayo del tronco cono de Abrams, temperatura inicial del pastón, PUV y contenido de aire mediante aparato de Washington, Estos resultados se presentan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Valores de parámetros característicos del hormigón en estado fresco.

Agua Reciclada (RW)	Prueba N°	Asentamiento [cm]		Temperatura H° [°C]		Contenido de Aire [%]		PUV [Kg/m ³]	
		Valor	Prom.	Valor	Prom.	Valor	Prom.	Valor	Prom.
RW 0%	1	12,51	15,34	29,00	25,50	2,80	2,37	2354,0	2372,00
	2	18,00		25,20		1,80		2388,0	
	3	15,50		22,30		2,50		2374,0	
RW 25%	1	17,00	18,33	28,70	25,43	2,20	2,33	2365,0	2264,00
	2	20,00		24,60		2,30		2219,0	
	3	18,00		23,00		2,50		2208,0	
RW 35%	1	18,50	21,37	29,10	25,97	2,30	2,17	2388,0	2374,33
	2	24,50		24,50		1,90		2376,0	
	3	21,10		24,30		2,30		2359,0	

La consistencia normal o promedio del pastón realizado mediante la dosificación patrón, es decir sin incorporación de agua reciclada, es del orden de los 15 cm, de acuerdo a los registros informados por la empresa con un desvío del orden de $\pm 3,00$ cm, observamos en la **Tabla 6** que para todos los casos se obtuvo dicha variación en el asentamiento medido mediante cono de Abrams, con un valor promedio de 15,34 cm.

Luego para la incorporación de un 25 % de agua reciclada respecto al agua total de la dosificación, se observa que los valores de asentamientos obtenidos varían ligeramente respecto a los obtenidos con la dosificación patrón, en el orden de +3 puntos de asentamiento, con un valor promedio de 18,33 cm.

Para el caso de la incorporación de un 35 % de agua reciclada respecto al agua total de la dosificación, se observa un significativo aumento de la consistencia de los pastones, con un valor promedio de 21,37 cm respecto a los 15,34 cm de la dosificación patrón, es decir el doble de variación (+ 6 puntos de asentamiento medido) en comparación con la incorporación de un 25 % de agua reciclada. Se observaron pastones de aspecto fluido, homogéneos y uniformes, con una leve exudación y presencia de burbujas de aire. Sin embargo, de acuerdo a los valores obtenidos de aire incorporado no se observaron significativas variaciones, al igual que con la temperatura inicial de elaboración, con un valor promedio del orden de los 25,63 °C. El peso unitario volumétrico de los pastones fue del orden de los 2336,78 kg/m³.

Para la determinación del tiempo de comienzo de fragüe se empleó un penetrómetro de hormigón ligero tipo resorte, basado en ASTM C403.

Como se observa en la **Figura 6**, para la dosificación patrón, el comienzo de fragüe se da de manera acelerada pasados los 240 minutos desde el primer contacto de las partículas de cemento con el agua, alcanzando resistencias superficiales significativas al cabo de los 270 minutos desde el mezclado, comportamiento habitual para este tipo de dosificación. Si se comparan los tiempos de fragüe de los hormigones con incorporación de agua reciclada se observa un patrón de comportamiento para este ensayo, en el cual el endurecimiento de la superficie se produce de manera paulatina y más lenta, alcanzando el comienzo de fragüe al cabo de 330 minutos en adelante.

A partir de estos resultados podemos concluir que, a medida que se incrementa el porcentaje de reemplazo de agua reciclada, los hormigones presentaron una variación de la consistencia de plástica a fluida evidenciado por el aumento del asentamiento, y un aumento del tiempo de comienzo de fragüe, en referencia a la dosificación base y para los mismos tiempos de prueba. Cabe aclarar que, en base a la bibliografía consultada, el efecto del incremento de agua reciclada debe ser una reducción de la fluidez debido a la presencia de las partículas sólidas y alta alcalinidad.

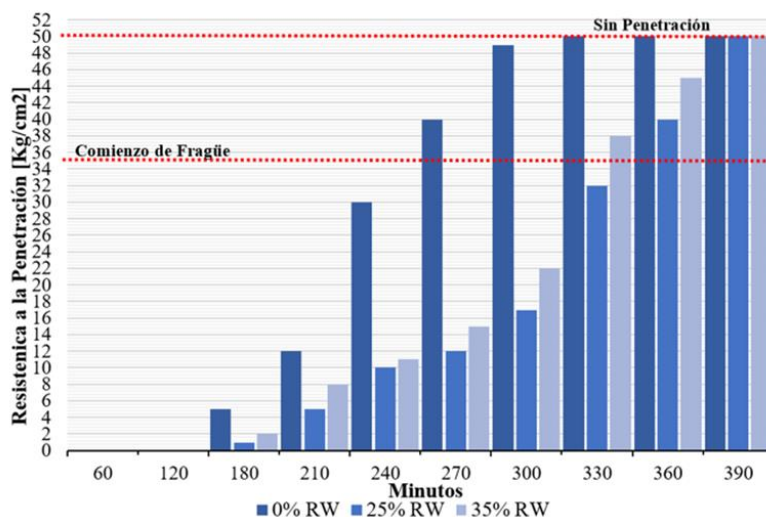


Figura 6. Tiempo de fragüe del hormigón según porcentaje de variación de agua reciclada.

3.2. Hormigón en estado endurecido

En la **Figura 7** se presentan los valores de la resistencia a la compresión simple de los hormigones con 0 %, 25 % y 35 % de agua reciclada, para las edades de 7, 28 y 56 días. Para el hormigón patrón se obtuvieron valores del orden a los informados por la planta elaboradora, y se observa que para la edad temprana de 7 días las resistencias de los pastones elaborados con agua reciclada también presentan un comportamiento similar. Sin embargo, para edades mayores tales como 28 y 56 días, conforme aumenta el porcentaje de agua reciclada, los valores de resistencia a la compresión simple presentaron una tendencia a la disminución del orden del 10 al 11 %.

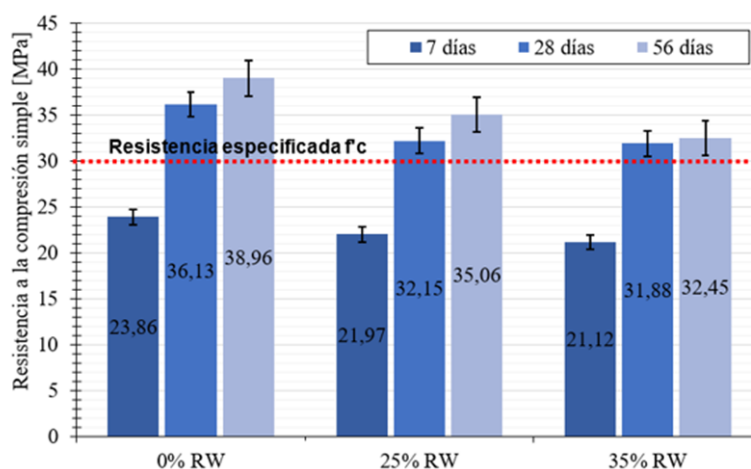


Figura 7. Variación de resistencia a compresión simple según porcentaje de agua reciclada por edades.

Al analizar los datos, si bien todas las muestras cumplen con la resistencia especificada, se aprecia la tendencia a una disminución de la resistencia a medida que se incrementa el porcentaje de agua residual. En principio se puede concluir que, para estas dosis, el agua residual de la empresa se puede utilizar en la elaboración de este tipo de mezclas comerciales, ya que no tiene un comportamiento que impacte negativamente de manera significativa.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo se buscó evaluar el comportamiento de una dosificación patrón o comercial, analizando la variación de sus parámetros característicos en estado fresco y endurecido, ante la incorporación de porcentajes relativos de agua reciclada producto del lavado de camiones mixers. Basado en los resultados obtenidos, se establecieron las siguientes consideraciones finales:

- El incremento del contenido de agua reciclada aumentó progresivamente el asentamiento (es decir, aumentó la fluidez de la mezcla) pasando de una consistencia plástica a muy plástica y fluida. Esto se puede deber al elevado pH que modifica la reología de las mezclas.
- El endurecimiento de la superficie se produce de manera más lenta en comparación con la dosificación base. Es decir, el comienzo de fragüe se registra a mayores tiempos a medida que se incrementa el porcentaje de reemplazo de agua reciclada. En principio habría una incidencia de la alta alcalinidad del agua en el retraso del comienzo del fraguado, pero se deben realizar más estudios al respecto.
- Las resistencias de los pastones elaborados con agua reciclada presentan un comportamiento similar a la del pastón de referencia para la edad temprana de 7 días. Sin embargo, conforme aumenta el porcentaje de agua reciclada, los valores de resistencia a la compresión simple presentaron una tendencia a la disminución. No obstante, los hormigones que contienen agua reciclada presentaron resistencias a la compresión compatibles con la dosificación de referencia, alcanzando el 88% para 32% de reemplazo de agua reciclada y cumpliendo con los requerimientos de la resistencia de diseño.
- En conjunto, fue posible producir hormigones con sustitución parcial de agua potable por reciclada, sin deterioros significativos en propiedades frescas y endurecidas.

Sin embargo, cabe aclarar que estos son los primeros resultados de la investigación con los agregados y cemento de la zona, y se continuará evaluando el efecto del reemplazo sin el empleo de aditivos químicos en las mezclas con el fin de identificar su influencia en los resultados. Por otro lado, también se buscará evaluar los parámetros de durabilidad de los hormigones.

4.1. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Concordia, al Grupo de Investigación en Ingeniería, Materiales y Ambiente (GIICMA) por el apoyo a través de la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado. Agradecemos la colaboración de los alumnos becarios Santiago Hernández Solís, Cristian Gómez, Mariano Urribarri y Alejandro Yoly así como al encargado de Laboratorio de Tecnología del Hormigón de la UTN-Concordia. Agradecemos también a la Dra. Natalia Tesón por su colaboración y asistencia en las pruebas de análisis de las muestras de agua. Finalmente agradecemos a la empresa Vecchio SRL por proporcionar las dosificaciones y los materiales necesarios para la elaboración de las mezclas de prueba utilizados en esta investigación.

5. BIBLIOGRAFÍA

Asociación de Fabricantes de Cemento Portland AFCP. (2019). “Anuario. Datos estadísticos año 2019”. <http://afcp.info/Anuarios/Anuario-2019.pdf>

Asociación Argentina de Hormigón Elaborado AAHE. (2019). “Estadísticas de la Producción de Hormigón Elaborado 2015 al 2019”. <https://hormigonelaborado.com/wp-content/uploads/2020/06/Producci%C3%B3n-2019.pdf>

Balzamo, H., Cabrera, O., & et.al. (2012). “Ese material llamado hormigón”. Buenos Aires, Argentina. ISBN 978-987-21660-5-2

INTI-CIRSOC. (2005). “Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón”. (INTI, Ed.) Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, Secretaría de Obras Públicas de la Nación. Argentina

Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. (2012). Norma IRAM 1601: Agua para morteros y hormigones de cemento portland. Buenos Aires. Argentina

Sandrolini, F., & Franzoni, E. (2001). “Waste wash water recycling in ready-mixed concrete plants”. *Cement and Concrete Research*, 31(3), pp. 485-489. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00468-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00468-3)

Paulo Ricardo de Matos, Luiz Roberto Prudêncio Jr., Ronaldo Pilar, Philippe Jean Paul Gleize, Fernando Pelisser. (2020). “Use of recycled water from mixer truck wash in concrete: Effect on the hydration, fresh and hardened properties”. *Construction and Building Materials*, 230. doi: ISSN 0950-0618

BIOSORCIÓN DE IONES ZINC SOBRE CÁSCARAS DE MANÍ VARIANDO LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

Mazzola, Cecilia^{1,2}; Pelozo, Gisela G.^{1,3} y Quaranta, Nancy E.^{1,2}

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional San Nicolás - Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires
e-mail: cmazzola@frsn.utn.edu.ar, gpelozo@frsn.utn.edu.ar, nquaranta@frsn.utn.edu.ar

2: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
Calle 526 entre 10 y 11, La Plata, Buenos Aires

3: Departamento de Ingeniería Industrial
Facultad Regional San Nicolás - Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires

Resumen. *Las actividades humanas, a través de procesos industriales y agrícolas, causan la degradación de la calidad del agua superficial. Entre la gran variedad de contaminantes que se encuentran en las descargas de aguas residuales, los metales pesados plantean serias preocupaciones ambientales y de salud. Los biosorbentes son ampliamente reconocidos como adsorbentes de bajo costo porque son abundantes en la naturaleza o son materiales de desecho de la agroindustria. Varios estudios han confirmado la propiedad de estos materiales para eliminar metales pesados de medios acuosos. El objetivo de este trabajo es analizar las condiciones óptimas de remoción de iones Zn (II) utilizando cáscaras de maní molidas como adsorbente. Las experiencias de adsorción se realizaron en batch, variando la concentración de la biomasa, el pH de la solución inicial, el tiempo de contacto y la concentración inicial de iones Zn (II). Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron el tamaño de partícula de biomasa (entre 88 y 250 μm), la velocidad de agitación (180 rpm) y la temperatura (ambiente). La biomasa fue analizada mediante diversas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas y ambientales: SEM-EDS, XRD, DTA-TGA, FTIR, pH, ecotoxicidad, SBET, entre otras. Se estudiaron diversos modelos cinéticos del proceso e isothermas de adsorción para analizar la biosorción en profundidad. Las condiciones óptimas para la remoción de zinc se obtuvieron a una concentración de biomasa de 50 g/L, a pH inicial 6, y tiempo de contacto de 120 min. Se alcanzan remociones del orden del 70% con dichos parámetros partiendo de concentraciones iniciales de 100 mg/L de iones zinc. Los resultados obtenidos muestran que las cáscaras de maní son un biosorbente atractivo y alternativo de bajo costo para la eliminación de iones de zinc de medios acuosos.*

Palabras clave: Biosorción, Cáscaras de maní, Zinc

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, con el aumento global de la industrialización, ha habido un crecimiento significativo en la cantidad de contaminantes tóxicos que se liberan en los cuerpos de agua, entre los que se encuentran los metales pesados. La presencia de éstos en el medio ambiente es un grave problema a abordar en la actualidad debido a su alta toxicidad, movilidad en el medio ambiente y no biodegradabilidad. Los metales pesados pueden causar daños potenciales al ecosistema y a la salud humana y animal, incluso en concentraciones bajas (Ezeonuegbu et al., 2021).

Los métodos convencionales para la eliminación de metales pesados de las aguas presentan muchas deficiencias como pueden ser generación de lodos químicos tóxicos, remoción incompleta de metales, baja eficiencia, altos requerimientos de energía y reactivos, entre otras. En los últimos años, se ha prestado mucha atención a la eliminación de iones de metales pesados de soluciones acuosas utilizando materiales lignocelulósicos. Los mismos están naturalmente disponibles en abundancia, tienen bajo costo de operación, son amigables con el medio ambiente, y son capaces de adsorber diversos contaminantes a baja concentración. Además, algunos de estos materiales pueden ser regenerados y reutilizados. Estas biomasa tienen varios grupos funcionales tales como hidroxilo, carboxilo, amina, amida, etc., que pueden formar complejos o quelatos con iones de metales pesados, secuestrando fácilmente los mismos (Djemmo et al., 2016).

La biosorción, que puede definirse como la captación de tóxicos mediante el uso de materiales biológicos, es una herramienta alternativa, favorable y efectiva para la remoción de metales en solución, como el intercambio iónico o la precipitación química. Este proceso es una tecnología efectiva y de bajo costo si se utiliza el adsorbente adecuado, además de ser muy utilizada y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos, ya sean orgánicos o inorgánicos (De los Santos et al., 2019). Numerosos adsorbentes a base de biomasa de origen biológico y agrícola se han utilizado para eliminación de metales pesados de medios acuosos (Saxena et al., 2017; Alhogbi, 2017; Bulgariu y Bulgariu, 2018; Beni y Esmaeili, 2020; Ezeonuegbu et al., 2021).

Por otro lado, a partir de la industrialización del maní surgen diferentes subproductos, siendo la tercera parte de la producción de maní correspondiente a las cáscaras, las cuales son separadas en las plantas de selección y procesamiento, constituyendo un material residual abundante en las empresas.

Por todo lo anterior, en este trabajo se analizan las condiciones óptimas de remoción de iones Zn (II) utilizando cáscaras de maní residuales como adsorbente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de la biomasa

Las cáscaras de maní fueron suministradas por una empresa manisera ubicada en General Cabrera, Córdoba. Para sus usos como adsorbentes, las cáscaras se secaron a 100°C, se molieron y se separaron por tamaño de partícula, utilizando las de granulometría menor a 250 µm y mayor a 88 µm. Luego fueron analizadas mediante diversas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas y ambientales: contenido de humedad (HR), pérdida de peso por calcinación (PPC), pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}), análisis microestructural por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico

semicuantitativo por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), superficie específica (S_{BET}), ecotoxicidad, entre otras. Varias de estas técnicas también fueron utilizadas para caracterizar el conjunto resultante de los procesos de adsorción, formado por la biomasa con metal adsorbido.

El contenido de humedad se analizó calentando la muestra en estufa a 100°C hasta obtener una masa constante. La pérdida de peso por calcinación se realizó a una temperatura máxima de 550°C, con una rampa de calentamiento de 2°C/min, manteniéndose a la temperatura máxima durante 3 horas. Para la determinación del pH en el punto de carga cero se pusieron en contacto 1.25 g de cáscaras de maní con 50 ml de solución de diferentes valores de pH (2.5 a 11) a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante 24 hs a 120 rpm. La variación de pH (ΔpH) fue calculada como la diferencia entre el pH inicial y el pH en el equilibrio. El valor del pH_{pzc} fue identificado como el que presenta variación de pH nula. Los análisis SEM y EDS se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50, con analizador dispersivo de energía (EDAX-Phoenix). El análisis por difracción de rayos X se realizó con un equipo PANalytical X'Pert PRO, mientras que el de FTIR se realizó con un equipo Nicolet 6700, Thermo Electron Corp. La superficie específica se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con un sortómetro Micromeritics, modelo ASAP 2020. Para el ensayo de toxicidad de las cáscaras, con y sin metal adsorbido, se tuvo en cuenta la norma IRAM 29114:2008, utilizando semillas de raigrás como bioindicador. En primer lugar, se realizó una suspensión de residuo en agua destilada, con agitación continua durante 2 horas. Por filtración se obtuvo el elutriado inicial, y las concentraciones correspondientes al mismo que se utilizaron fueron 6, 12, 25, 50 y 100%, se realizó además un ensayo con el residuo sólido. Luego se colocaron 20 semillas de la especie raigrás en cajas de Petri, sobre dos papeles de filtro a los que se agregaron 3.5 ml de la solución a evaluar. Las cajas tapadas se mantuvieron en condiciones de oscuridad, a 24°C durante 120 horas. Se evaluó la elongación de la radícula, que se expresa como porcentaje de inhibición del crecimiento de la radícula (%IR), respecto a las muestras de referencia, que se realizaron sólo con agua destilada.

2.2. Ensayos de adsorción

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en batch, colocando 100 ml de solución de concentración conocida del metal, preparada en laboratorio, en contacto con la biomasa, en botellas herméticas de 120 ml, agitadas a 180 rpm a temperatura ambiente. Para la agitación se utilizó un agitador orbital Qylin TS-1. Los diferentes ensayos se realizaron variando la concentración de la biomasa, el pH de la solución inicial, el tiempo de contacto y la concentración inicial de iones Zn (II) según se detallan a continuación.

Tabla 1. Ensayos de adsorción

	Concentración de la biomasa [g/L]	pH de la solución inicial	Tiempo de contacto [min]	Concentración inicial de iones Zn(II) [mg/L]
ENSAYO 1	10 a 50	5.39	120	100
ENSAYO 2	50	3 a 8	120	100
ENSAYO 3	50	5.39	15 a 1440	100
ENSAYO 4	50	5.39	120	5 a 200

La dispersión obtenida se filtró y la concentración residual del metal en el filtrado se analizó

mediante espectrofotometría de emisión atómica, con un Espectrómetro de Emisión Atómica ICP Perkin Elmer Optima 8000.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la biomasa

Los valores de contenido de humedad, pérdida de peso por calcinación, pH en el punto de carga cero y superficie específica de las cáscaras de maní, previo a los ensayos de adsorción, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de la biomasa

HR [%]	PPC [%]	pH _{PZC}	S _{BET} [m ² /g]
9.51	96.95	5.33	0.9

La Figura 1a muestra el análisis FTIR de la biomasa. Las bandas se han asignado a los grupos funcionales de acuerdo con la Tabla 3, en la que también se expresan los polímeros asociados presentes: celulosa (C), hemicelulosa (H) y lignina (L). Estos grupos funcionales permiten la unión del zinc a la biomasa a través de diversos mecanismos físico-químicos. Este tipo de proceso de adsorción se lleva a cabo principalmente por mecanismos de intercambio iónico, interacción electrostática, formación de complejos, complejación superficial, adsorción física y/o precipitación. El papel específico de cada mecanismo depende de los grupos funcionales del adsorbente orgánico, la ionización del metal y el entorno acuoso (Kayranli, 2021).

El difractograma de rayos X de la Figura 1b muestra la forma típica de los materiales lignocelulósicos con la presencia de los picos característicos de la celulosa semicristalina.

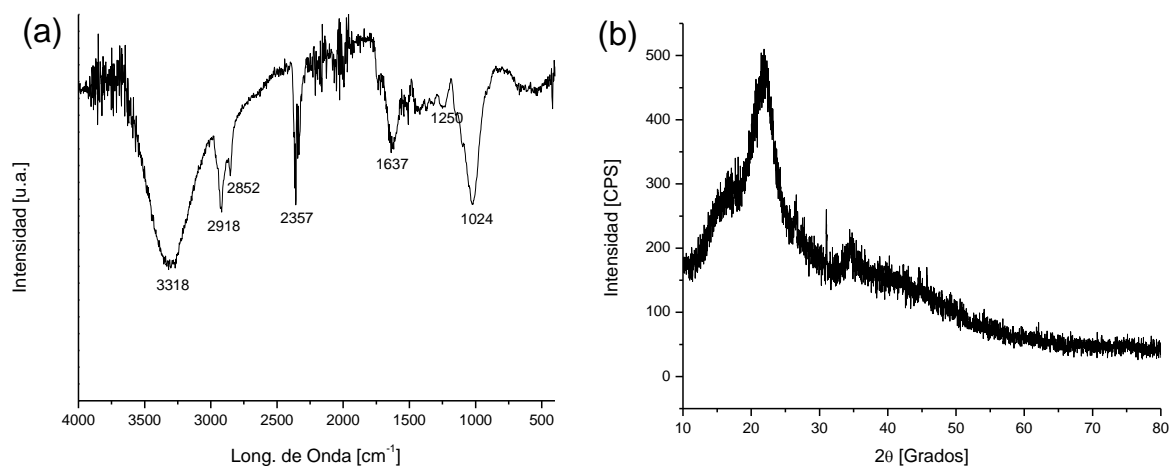


Figura 1. Análisis de cáscara de maní: (a) FTIR, (b) XRD

Tabla 3. Grupos funcionales del espectro FTIR

λ [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Polímero-compuesto
1024	Alarg. C-O C=C y C-C-O	C - H - L
1250	Alarg. asimétrico C-O-C	C - H
1637	Alarg. C=O C-N y C-N-H (amidas)	C - L
2357	Alarg. Asimétrico O=C=O	CO ₂
2852	Alarg. C-H	C - H

2918	Alarg. C-H grupo metoxi aromático	L
3318	Alarg. O-H y N-H	L

En la Figura 2 (a-d) se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, mientras que en la Tabla 4 se detalla el análisis químico semicuantitativo obtenido por EDS. Estas técnicas fueron realizadas a las cáscaras de maní (CM), y sus respectivas cenizas, antes y después de los ensayos de adsorción.

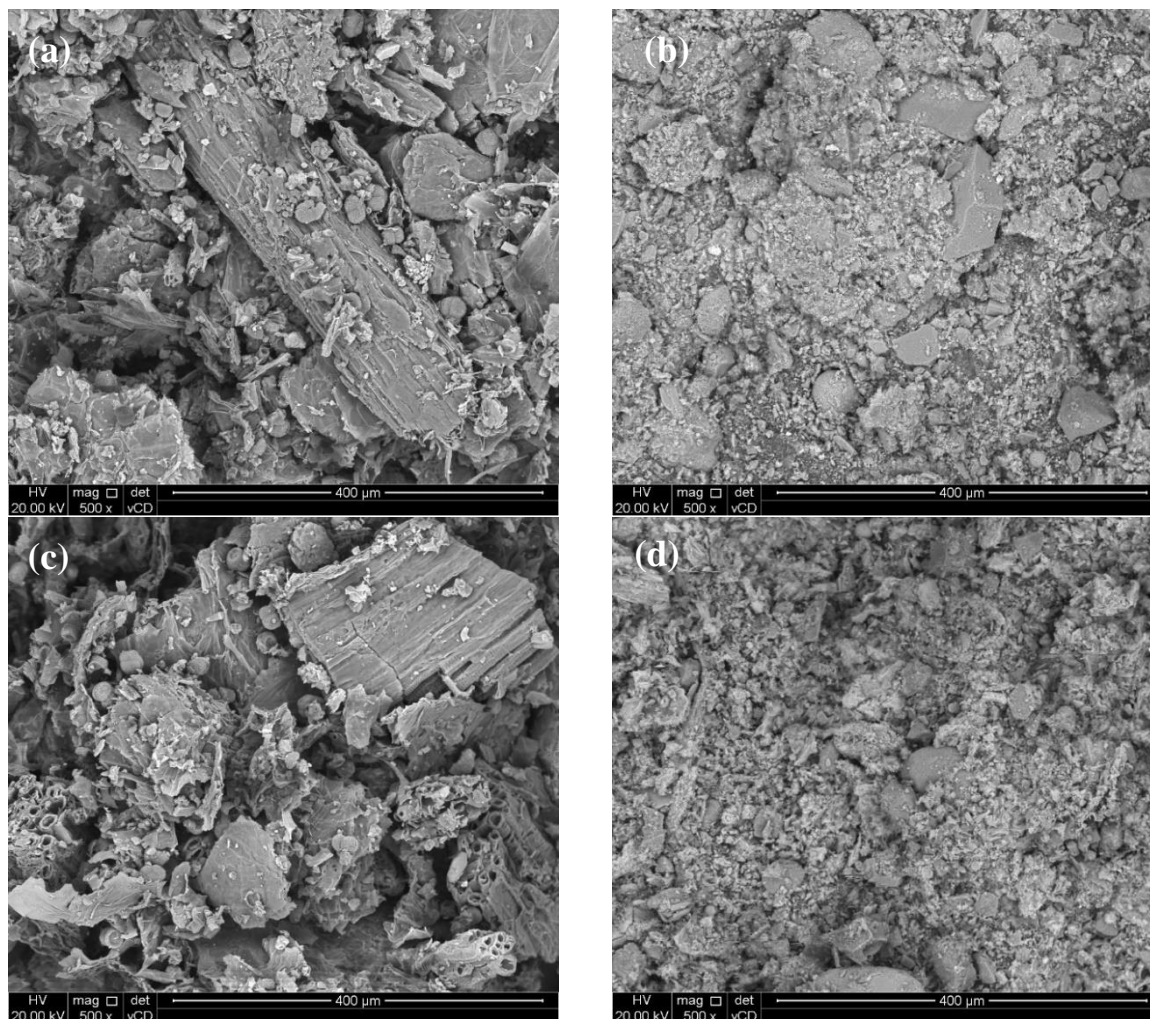


Figura 2. Imágenes SEM de: (a) CM, (b) Cenizas de CM, (c) CM+Zn, (d) Cenizas de CM+Zn.

Como puede observarse las cáscaras de maní presentan una estructura fibrosa, que se rompe levemente, dejando mayor superficie expuesta, luego del proceso de adsorción. Respecto a las cenizas, no se observa cambio significativo entre las Figuras 2b y 2d, sí puede notarse una disminución importante en el tamaño de las partículas en las cenizas, respecto a las de las cáscaras. Con el fin de determinar la presencia de zinc luego de los ensayos de adsorción se realizó un mapeo a las cenizas (Figura 3).

A partir del mapeo realizado a las cenizas de las cáscaras de maní luego del proceso de adsorción, pudo comprobarse la presencia del zinc retenido. De acuerdo a lo que se observa en la figura 3b, el mismo se encuentra distribuido de manera homogénea en la superficie, mostrando que la adsorción sobre las cáscaras se realizó también de manera homogénea, sin

acumulación del metal en una zona preferencial.

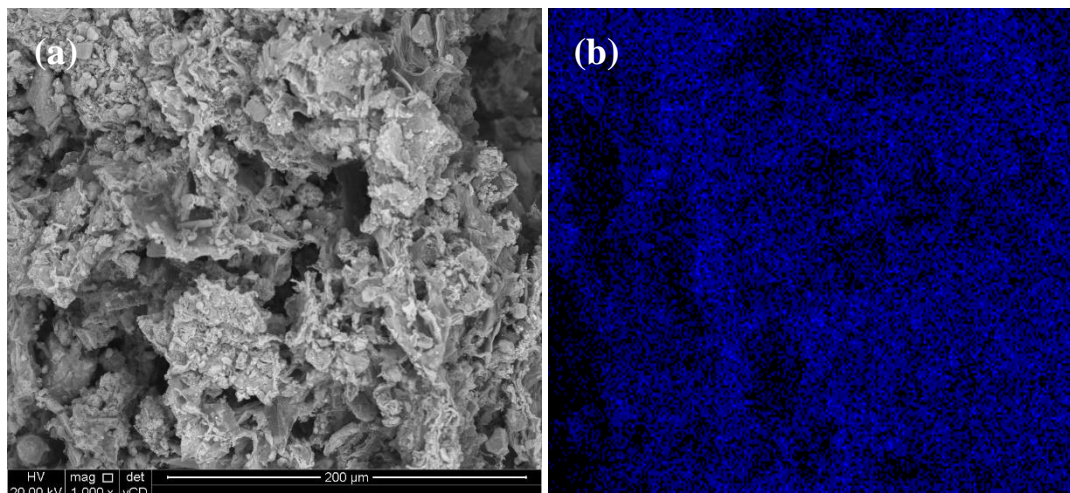


Figura 3. (a) Imagen SEM de cenizas de CM+Zn, (b) Mapeo para el Zn de foto 3a

Tabla 4. Análisis químico semicuantitativo de las cáscaras y sus cenizas.

	C	N	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Otros
CM	48.9	3.2	38.6	0.7	0.9	2.6	1.8	1.4	1.9		
CM+Zn	50.5	3.9	36.7	0.4	1.1	3.2	0.6	0.9	1.9	0.8	
Cenizas CM	14.4		34.9	4.4	5.6	16.9	8.4	6.7	4.6		4.1
Cenizas CM+Zn	7.3		29.7	7.0	3.9	12.8	11.2	11.3	4.5	6.0	6.3

La relación de C y N observada es similar a las composiciones típicas de biomásas lignocelulósicas. La presencia de Al y Fe en las cáscaras de maní podrían estar indicando presencia de tierra en estos materiales residuales de proceso. Se observa la cantidad de Zn retenido que, si bien en las cáscaras es baja, se concentra en las cenizas. Con la denominación de Otros se engloban 3 elementos minoritarios que son Na, P y S, que en las cáscaras naturales no se llegan a detectar, y que luego de la combustión aumentan su concentración relativa, y se vuelven apreciables.

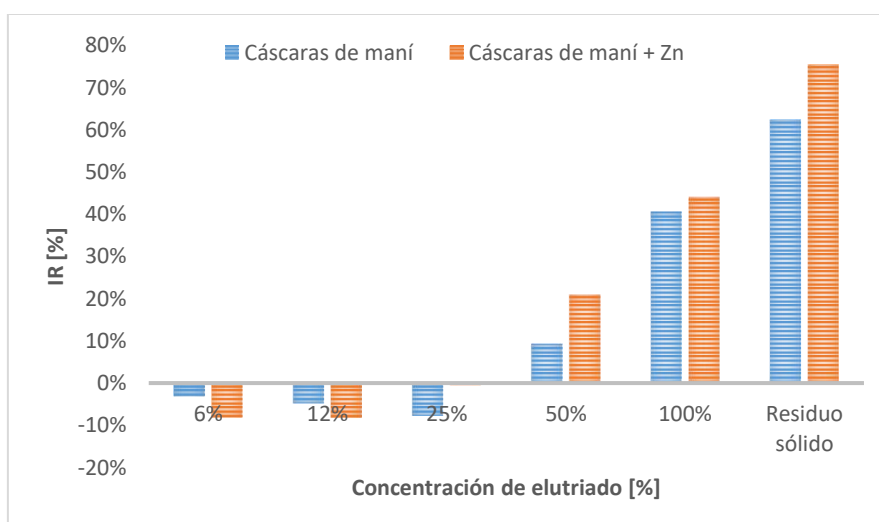


Figura 4. Ensayos de toxicidad realizados a las cáscaras de maní antes y después del proceso de adsorción

Los resultados de los ensayos de ecotoxicidad realizados a las cáscaras de maní antes y después del proceso de adsorción son detallados en la Figura 4. Se observa que ambos ensayos presentan una tendencia similar en la inhibición del crecimiento de las radículas, mostrando una inhibición levemente superior debida a la presencia de Zn.

3.2. Ensayos de adsorción

Los resultados de los cuatro ensayos que se detallaron en la Tabla 1 se muestran a continuación en la Figura 5. Puede observarse que de las condiciones ensayadas, resultan las más adecuadas para la remoción del Zn, 50 g/L de biomasa, pH 6, 120 min y 50 mg/L de Zn (concentración inicial).

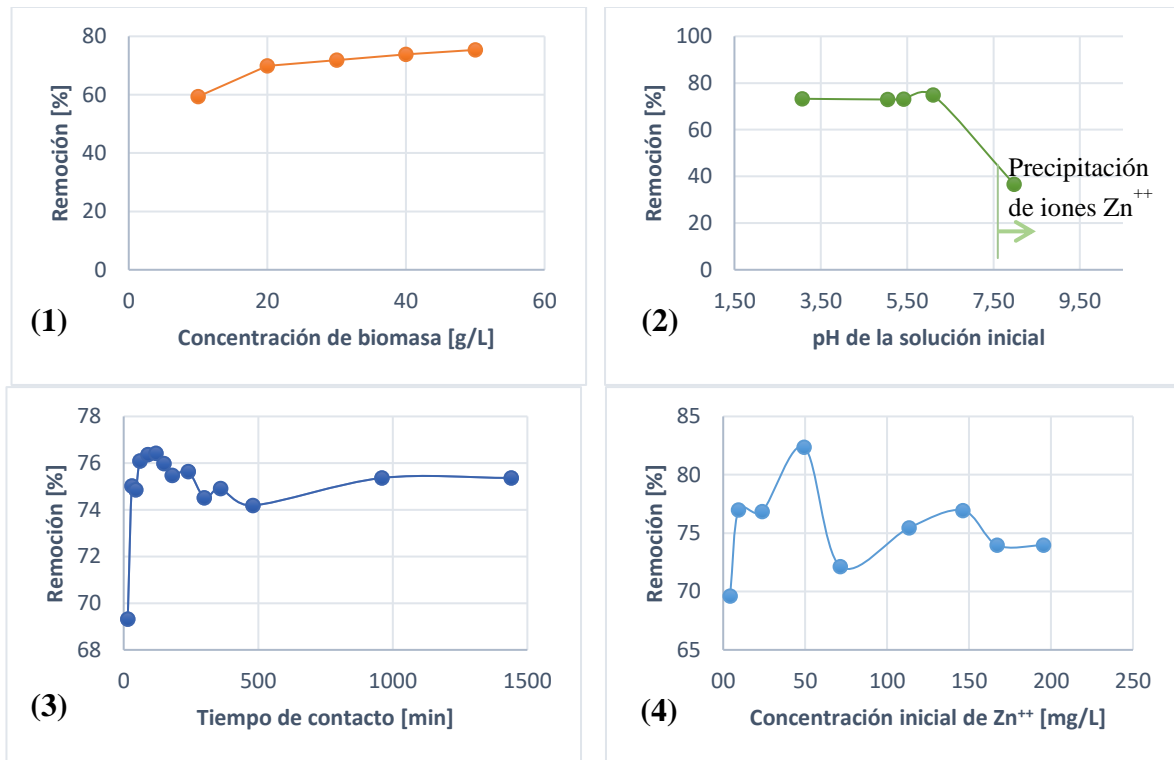


Figura 5. Ensayos de adsorción detallados en Tabla 1

Las ecuaciones de pseudo-primero orden de Lagergren (1) y de pseudo-segundo orden (2) han sido empleadas para describir la captación de metales por biosorbentes. La forma lineal de las mismas se muestra a continuación, donde t es el tiempo de contacto en minutos, q_t y q_e representan la cantidad de sorbato adsorbido a tiempo t y en el equilibrio, y k_1 y k_2 las constantes de velocidad correspondientes:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2}$$

En la Tabla 5 se resumen los valores de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos al ajustar los datos experimentales a los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la remoción de Zn^{+2} en cáscaras de maní

Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
k_1 [min^{-1}]	q_e [mg/g]	R^2	k_2 [g/mg.min]	q_e [mg/g]	R^2
0.000138	41.143	0.0013	1.753832	1.344	0.999

En base a los coeficientes de correlación obtenidos, el sistema estudiado seguiría una cinética de pseudo-segundo orden, la cual se basa en el supuesto de que el paso limitante de la velocidad es la quimisorción, que involucra uniones entre sorbente y sorbato. Sin embargo, dado que en el ensayo realizado el cuarto punto ya se encuentra prácticamente en el equilibrio, el modelado no es representativo y deberían hacerse ensayos a tiempos menores para extraer nuevas conclusiones.

Con el fin de investigar el modelo de adsorción que mejor describe la retención de zinc sobre las cáscaras de maní, los datos fueron modelados con las isothermas de Langmuir (ecuación 3) y Freundlich (ecuación 4) cuyas ecuaciones linealizadas se muestran a continuación.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

En la Tabla 6 se resumen los valores obtenidos en la linealización del ensayo.

Tabla 6. Parámetros y coeficientes de las isothermas de Langmuir y Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_m [mg/g]	K_l [l/mg]	R^2	n	K_f	R^2
52.63	0.001	0.0126	0.993	0.06	0.979

En base a los valores de R^2 obtenidos, se encontró que los datos experimentales presentaron un mejor ajuste con el modelo de isoterma de Freundlich (Tabla 6), lo cual indicaría que los sitios de unión de zinc en las biomásas estudiadas son heterogéneos y presentan diferentes afinidades por el adsorbato.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados del estudio realizado puede concluirse que:

- Se confirma la retención de zinc luego de los ensayos de adsorción realizados, mediante el análisis químico de las cenizas.
- Las condiciones óptimas para la remoción de zinc se obtuvieron a una concentración de biomasa de 50 g/L, a pH inicial 6, y tiempo de contacto de 120 min, alcanzando remociones del orden del 70% con dichos parámetros.
- El sistema estudiado seguiría una cinética de pseudo-segundo orden, y se ajusta de forma aceptable a la isoterma de Freundlich.
- Las cáscaras de maní son un biosorbente atractivo y alternativo de bajo costo para la eliminación de iones de zinc de medios acuosos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Alhogbi B.A. (2017). Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6, 21-25.
- Beni A.A., Esmaeili A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503.
- Bulgariu L., Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 197, 875-885.
- De los Santos, C.R., Barajas Fernández, J., Pérez Hernández, G., Hernández Rivera, M.A. y Díaz Flores, L.L. (2019). Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO₃ biogénico nanoestructurado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2-13
- Djemmo, L.G., Njanja T.E., Deussi M.C.N. y Tonle K.I. (2016). Assessment of copper (II) biosorption from aqueous solution by agricultural and industrial residues. *Comptes Rendus Chimie*, 19(7), 841-849
- Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z., Japhet W.S., Alexiou A., Elazab S.T., Qusty N., Yaro C.A., Batiha G.E.S. (2021). Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. *Biotechnology Reports*, 30, e00614.
- Kayranli, B. (2021). Mechanism of interaction and removal of zinc with lignocellulosic adsorbents, closing the cycle with a soil conditioner. *Journal of King Saud University – Science*. 33 (8), 101607
- Saxena A., Bhardwaj M., Allen T., Kumar S., Sahney R. (2017). Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural–industrial wastes as biosorbents. *Water Science*, 31, 189-197.

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS

Cáceres Ferroni, Florencia B.^{1,2}; Pepino Minetti, Roberto¹; Brito, Paulo²; Ribeiro, António²; Queiroz, Ana²

1: Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Córdoba -Universidad Tecnológica Nacional
Maestro M. López esquina Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Centro de Investigação de Montanha (CIMO)
, Instituto Politécnico de Bragança
Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal.

Resumen. *Los pesticidas son compuestos utilizados durante el proceso de producción agrícola para el control de enfermedades, plagas y malas hierbas. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, de los productos de degradación y de las características de los suelos, estas sustancias se degradan a niveles trazas y nuevos metabolitos. En algunos casos estas trazas afectan a todo el ecosistema contaminando el suelo, el aire y los recursos hídricos, como así también pueden ser transferidas a los seres humanos al entrar en la cadena alimentaria, siendo potencialmente dañinas para la salud. Este trabajo presenta los avances obtenidos en el marco de un proyecto final de Maestría en Ingeniería Química relacionado con la optimización de la micro extracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante la herramienta Box-Behnken Design (BBD) para el monitoreo de seis pesticidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina). Para la optimización, se seleccionaron cuatro parámetros influyentes en el proceso (temperatura de extracción, tiempo de extracción, pH de la muestra y fuerza iónica), y tras aplicar la metodología mencionada anteriormente, se determinaron los valores óptimos. Luego de la optimización del método analítico (SPME/GC-MS), se realizó el seguimiento en agua superficiales de seis de los pesticidas más utilizados en el noreste de Portugal.*

Palabras clave: Pesticidas, SPME/GC-MS, Contaminación del agua.

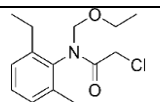
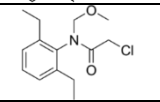
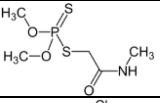
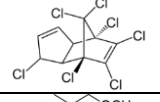
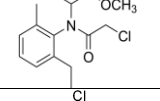
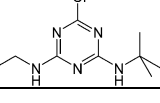
1. INTRODUCCIÓN

Para el año 2050 se espera que la población mundial crezca hasta casi 10.000 millones de personas, lo que impulsará la demanda agrícola, exigirá cambios proporcionales en la producción y añadirá presión a los recursos naturales como el agua, un recurso limitado y crucial (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2017).

Para lograr este aumento en la producción de alimentos derivados de la agricultura, se requiere la síntesis de diversas sustancias químicas. Junto con el incremento de estos productos, también ha aumentado el número de compuestos considerados potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud (Patiño et al., 2014). Muchos de estos compuestos acaban en diferentes recursos hídricos como lagos, ríos y aguas subterráneas. Por lo tanto, el desarrollo y la validación de métodos adecuados para detectar, cuantificar y eliminar los contaminantes del agua es crucial para el bienestar de la población y los ecosistemas (Schwarzenbach et al., 2006). El objetivo principal de este trabajo es la optimización de un método SPME/GC-MS para la el análisis rápido de pesticidas en fuentes de agua.

La metodología analítica incluye la optimización de la microextracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental mediante un diseño Box-Behnken (BBD). Tras la optimización de la metodología analítica completa (SPME/GC-MS) se aplica el método desarrollado al seguimiento de seis de los plaguicidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina) más utilizados en Portugal cuyas propiedades se presentan en la siguiente tabla (Lewis et al, 2016).

Tabla 1. Estructura química y propiedades fisicoquímicas

Compuesto químico	Estructura Molecular	Fórmula	CAS N°	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)
<i>Acetocloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	34256-82-1	269.8	282
<i>Alacloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	15972-60-8	269.8	240
<i>Dimetoato</i>		C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	60-51-5	229.3	25900
<i>Heptacloro</i>		C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373.3	0.06
<i>Metolacloro</i>		C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283.8	530
<i>Terbutilazina</i>		C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229.7	6.6

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y materiales

Los plaguicidas utilizados en este trabajo fueron estándares analíticos de alta pureza (98%) suministrados por Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Alemania).

Para preparar las soluciones estándar individuales se utilizó metanol de grado HPLC como disolvente, suministrado por Carlo Erba (Val de Reuil, Francia). Se prepararon seis soluciones madre individuales con las concentraciones presentadas en la Tabla 2, debido a la disponibilidad de los estándares analíticos y se almacenaron en el congelador a -18 °C.

Se utilizó una microespátula para la manipulación de los compuestos sólidos y una micropipeta para los compuestos líquidos.

Tabla 2. Concentración de las soluciones stock individuales

Pesticida	Concentración (mg/L)
Acetocloro	45
Alacloro	50
Dimetoato	50
Heptacloro	22
Metolacloro	50
Terbutilazina	50

2.3. Equipamiento

La micro extracción en fase sólida (SPME), es una forma de extracción simple, rápida con buena sensibilidad, de fácil automatización y 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 el adsorbente Poliacrilato (PA), 85 µm, marca Supelco.

Se realiza la extracción por inmersión directa, donde la fibra se introduce directamente en la muestra. Luego los analitos son desorbidos en el inyector del cromatógrafo.



Figura 1. Extracción SPME utilizando un soporte manual, una placa de agitación y calentamiento con un termómetro para controlar la temperatura y viales ámbar de 4 mL

Para llevar a cabo el análisis de detección y cuantificación, se utilizó un cromatógrafo gaseoso con detector de masas (GC-MS) marca Shimadzu, modelo QP2020, equipado con un

automuestreador AOC-20i y una columna capilar Rxi-5ms Low Bleed (30 m de longitud x 0,25 mm de diámetro interior y 0,25 µm de grosor de película) suministrada por Restek (Bellefonte, EE.UU.); véase la Fig. 2.

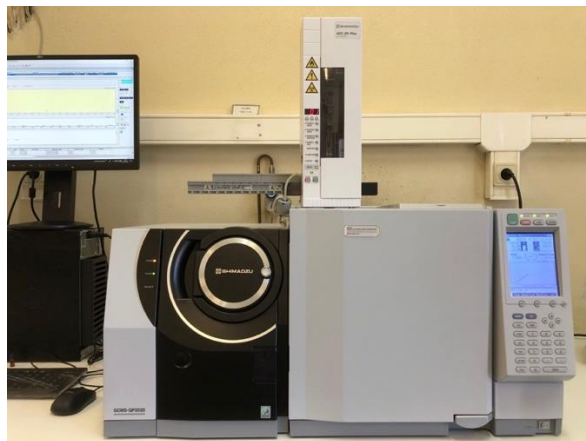


Figura 2. Sistema GC-MS equipado con automuestreador

2.4. Método desarrollado

La metodología experimental se basa en la optimización de la técnica de SPME, que permite la extracción y concentración de los seis plaguicidas a partir de matrices acuosas. Tras la extracción, la detección y cuantificación de los plaguicidas se realiza mediante GC-MS.

La etapa de extracción se optimiza mediante el uso de una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante un diseño Box-Behnken (BBD), herramienta que requiere 3 niveles para cada factor seleccionado (-1, 0 y 1). El RSM tiene la ventaja de que el número de ejecuciones es mínimo, lo que hace que la optimización simultánea de varios parámetros consuma menos tiempo y sea más rentable en comparación con las metodologías de una variable a la vez, que controlan la influencia de un solo parámetro a la vez mientras los demás permanecen constantes.

Se estudiaron los factores independientes, temperatura y tiempo de extracción en un intervalo de 50 °C a 70 °C y 40 min a 80 min respectivamente, valor del pH en un rango entre 2 y 6 y adición de sal entre 0 % y 20 %, utilizando una mezcla standard de 250 µg/L y considerando el valor del área total máxima (suma de las áreas obtenidas para cada pesticida) como respuesta, requiriéndose un total de 27 mediciones. El tratamiento de los datos se llevó a cabo utilizando un modelo cuadrático representado por la siguiente ecuación.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} \beta_{ji} X_j X_i \quad (1)$$

Donde Y es la respuesta, en este caso el área total, β_0 es el coeficiente de intercepción, β_i son los términos lineales, β_{ii} los términos cuadráticos, β_{ji} los términos de interacción y X_i y X_j son los factores independientes. Los valores de cada coeficiente pueden obtenerse por regresión lineal múltiple y maximizando la ecuación es posible obtener las condiciones óptimas para cada una de las respuestas por separado.

2.5. Determinación de las condiciones de operación del GS-MS

Tras una revisión bibliográfica y teniendo en cuenta los resultados previos obtenidos por Raed Ben Hmida (2019), que estudió diferentes programas de temperatura del horno, se decidió operar el horno del GC utilizando la rampa de temperatura presentada en la Tabla 3:

Tabla 3. Perfil de temperatura del horno GC

Velocidad (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo de mantenimiento (min)
-	120	2
15	190	4
10	227	2.33

Teniendo en cuenta que en los experimentos de SPME el disolvente utilizado fue agua para HPLC, para mejorar la seguridad durante el análisis GS-MS, la temperatura inicial del horno se fijó en 120°C, para evitar la posibilidad de condensación de agua residual dentro de la columna, que podría dañar la fase estacionaria.

Los parámetros fijados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación del GC-MS

Cromatógrafo Gaseoso (GC)	
Temperatura inicial del horno	120 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	2 µL
Modo Split	1:10
Espectrómetro de Masas (MS)	
Modo	Full Scan
m/z	35-450
Temperatura de la trampa de iones	200 °C
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C

2.6. Identificación de los tiempos de elución de los seis pesticidas

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3, donde los números representan el orden de elución de los diferentes plaguicidas siendo el número 1 con el menor tiempo de retención y correspondiente al dimetoato, el 2 para la terbutilazina, el 3 para el acetocloro, el 4 para el alacloro, el 5 para el heptacloro y el de mayor tiempo de retención el 6 es para el metolacoloro.

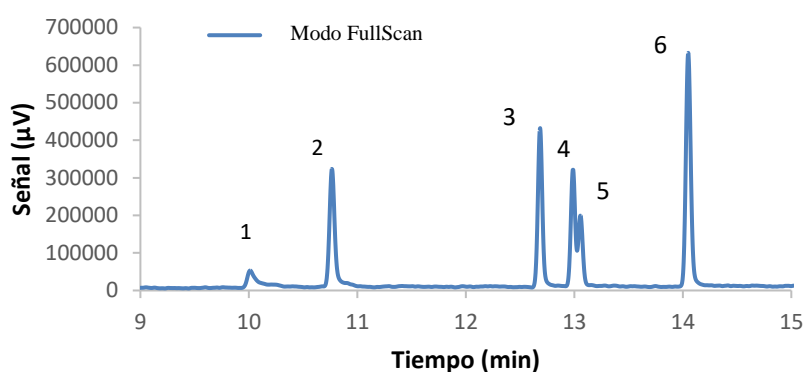


Figura 3. Análisis por GC-MS de la mezcla de los seis plaguicidas seleccionados

La identificación de cada plaguicida se realizó comparando el espectro de masas experimental con disponible en la base de datos de espectros de masas presente en el software del equipo (NIST). En la Tabla 5 se presenta para cada compuesto el tiempo de retención experimental y el área total del cromatograma obtenido mediante el modo “total ion chromatography (TIC)” reportado automáticamente por el software de tratamiento de datos del equipo.

Tabla 5. Identificación del orden de elución y de la intensidad de la señal (TIC) para cada plaguicida

Orden de elución	Pesticida	Tiempo de retención	Área Full Scan
1	Dimetoato	10.012	164615
2	Terbutilazina	10.766	1017238
3	Acetocloro	12.684	1222580
4	Alacloro	12.988	1416955
5	Heptacloro	13.056	
6	Metolacloro	14.050	1972617

Es posible observar una superposición parcial entre los perfiles de elución del alacloro y del heptacloro. La superposición de estos dos picos cromatográficos provoca problemas de integración para la cuantificación individual. En este estudio, el objetivo es optimizar los parámetros de funcionamiento de la GC-MS que mejoren la detección de todos los plaguicidas, es decir, encontrar los valores que permitan obtener el área total mayor (área total sumada para los 6 plaguicidas). Así, se consideró una única área como la suma de las áreas de estos dos plaguicidas (alacloro y heptacloro).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Optimización mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM)

El modelo se construyó estudiando cuatro parámetros utilizando tres niveles, requiriendo un total de 27 corridas. En la Tabla 6 se describen los tres niveles seleccionados para cada parámetro estudiado.

Tabla 6. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Factor	Código	Nivel		
		-1	0	1
Temperatura de extracción (°C)	A	50	60	70
Tiempo de extracción (min)	B	40	60	80
pH	C	2	4	6
Adición de NaCl (%)	D	0	10	20

En la Tabla 7 se describen los parámetros seleccionados y las condiciones aplicadas para cada análisis y la respuesta obtenida (área total), obtenida a partir de la herramienta de diseño Box-Behnken.

Tabla 7. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Análisis	Diseño experimental				Respuesta experimental
	Temperatura de extracción (°C)	Tiempo de extracción (min)	pH	Adición de NaCl (%)	Área total
	A	B	C	D	
1	60	80	2	10	16447081
2	60	60	2	20	18842103
3	60	40	4	20	13432733
4	60	60	4	10	12745574
5	50	60	4	0	4281965
6	50	60	6	10	4901716
7	60	40	6	10	7829340
8	60	60	4	10	13393704
9	50	40	4	10	7054733
10	60	60	6	20	6629241
11	60	80	4	0	12402834
12	60	60	4	10	8593632
13	60	60	6	0	5598822
14	60	40	2	10	6868399
15	50	60	2	10	4229305
16	70	60	4	0	9489513
17	70	60	4	20	35292617
18	60	80	4	20	29041252
19	50	60	4	20	12270951
20	60	80	6	10	13981297
21	60	60	2	0	5467626
22	70	60	6	10	15923133

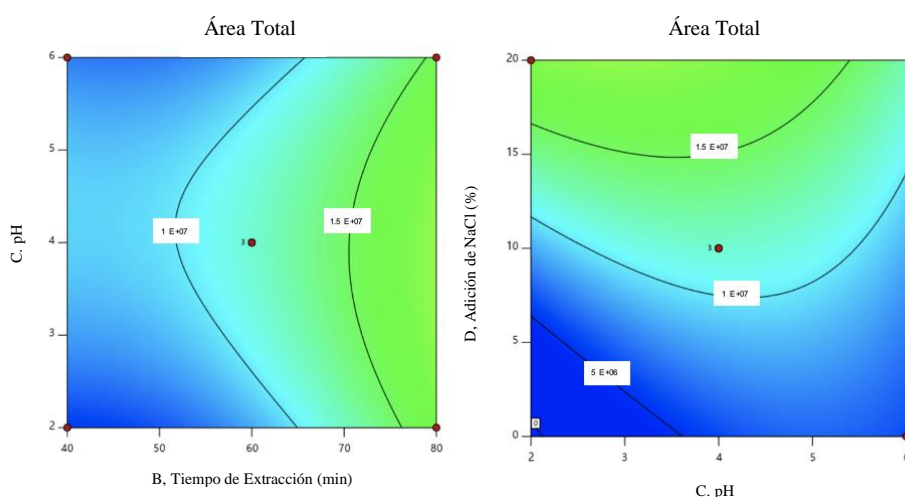
23	70	40	4	10	13418285
24	60	40	4	0	5088336
25	70	80	4	10	28275370
26	50	80	4	10	13622702
27	70	60	2	10	13729381

Los datos obtenidos fueron tratados aplicando un modelo cuadrático y mediante el análisis de la varianza (ANOVA), la cual permite determinar si un factor es estadísticamente significativo y la importancia de cada uno de ellos. También es factible determinar si la regresión sugerida es adecuada teniendo en cuenta los defectos experimentales relacionados con el proceso (Bezerra et al., 2008).

Luego del análisis de las gráficas obtenidas y de los valores de los coeficientes aplicando ANOVA, se observó que tres puntos superaban los límites de la influencia de los valores ajustados. Tras la identificación, se decidió eliminar las experiencias número 10, 17 y 21, obteniéndose así un modelo significativo y los coeficientes de la ecuación cuadrática la cual, al maximizarla, permite determinar la mejor combinación de valores de los parámetros seleccionados que entregan la mayor área (ver ecuación a continuación).

$$\begin{aligned}
 Y = & 1.158E07 + 5.165E06A + 5.007E06B + 1.005E06C + 6.443E06D \\
 & + 1.210E06A^2 + 2.805E06B^2 - 3.096E06C^2 + 6.043E05D^2 + 2.072E06A \\
 & + 3.803E05AC + 2.507E06AD - 8.567E05BC + 2.074E06BD - 3.135E06CD
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Después de maximizar la ecuación, la combinación que permite obtener el área máxima fue: 80 min para el tiempo de extracción, 70 °C para la temperatura de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20 %. En la Figura 4 se presentan diferentes gráficos, donde las dos variables restantes se fijaron en el nivel 0 para cada una.



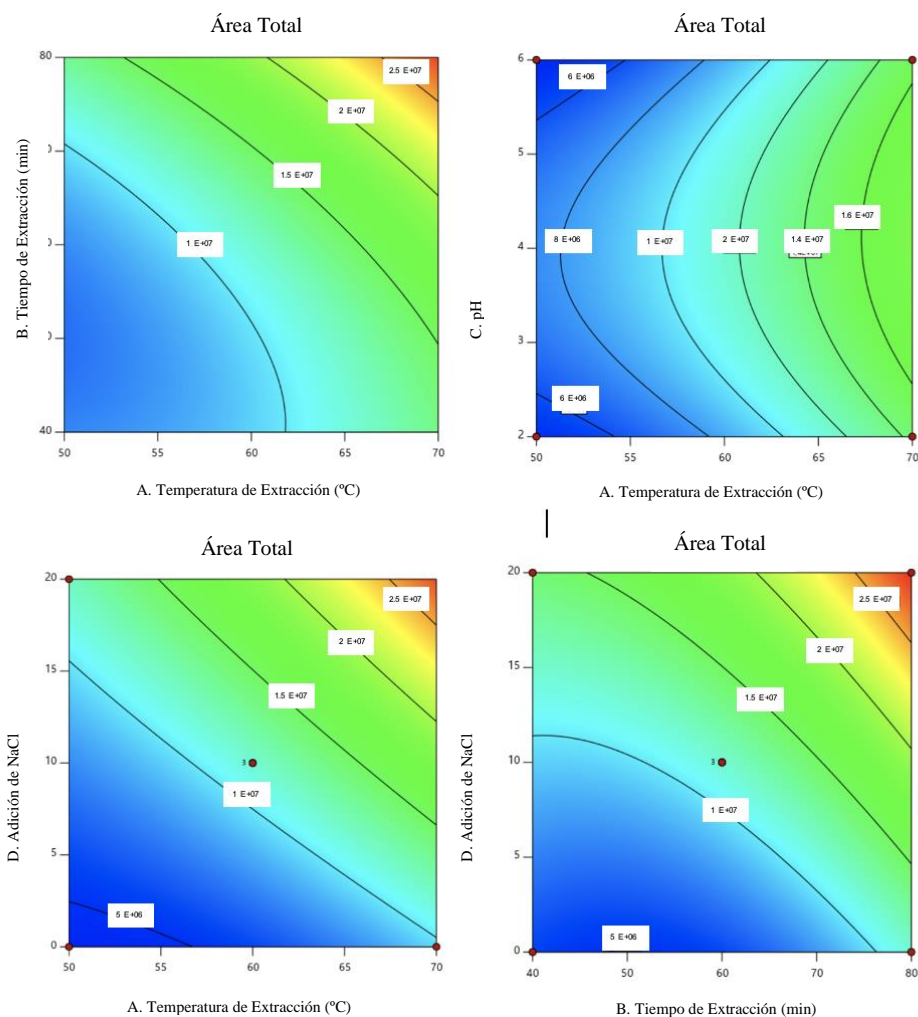


Figura 4. Seis mapas de contorno para el área total fijando 2 variables en el nivel 0.

Se puede observar en la Figura 4 que a medida que aumentan los valores de las variables, el valor de la respuesta aumenta, alcanzando su valor máximo cuando los parámetros relevantes están en el nivel más alto. También se puede observar que el valor del pH no tiene mayor influencia en la respuesta.

3.2. Análisis de muestras de agua de río

Aunque después de estimar las condiciones óptimas se debería avanzar con el cálculo del límite de detección (LOD), el límite de cuantificación (LOQ) y el porcentaje de recuperación del método analizando los blancos y soluciones enriquecidas cerca de la concentración mínima de calibración antes de analizar las muestras reales, este paso no pudo realizarse debido al contexto pandémico durante el que fue desarrollado este trabajo de investigación. Debido a la falta de tiempo se decidió seleccionar para el análisis de muestras reales, un tiempo de adsorción de 60 min, un valor de pH de 2 y un contenido de NaCl del 20% para analizar tres muestras procedentes de tres ríos diferentes del noreste de Portugal: río Sabor, Onor y Fervença. Los cromatogramas obtenidos se presentan en la Figura 5.

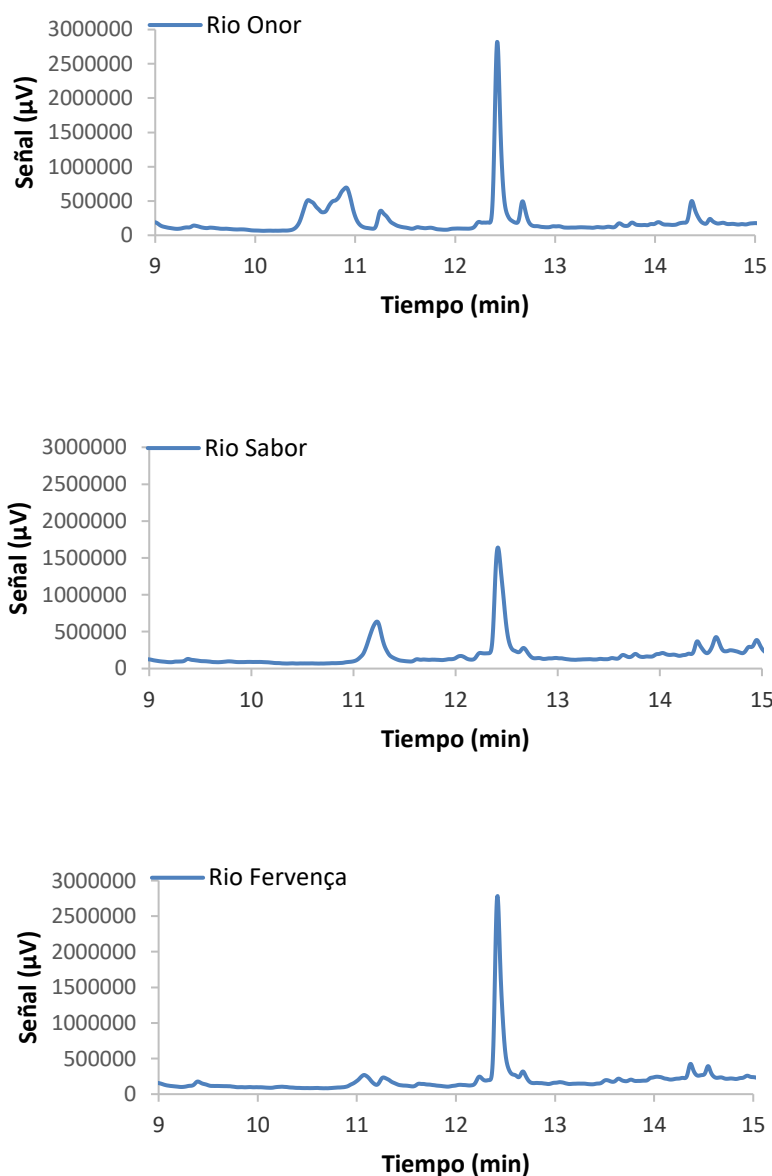


Figura 5. Cromatogramas de los análisis de tres muestras de río por SPME/GC-MS

No se detectó ninguno de los plaguicidas objeto de estudio en las muestras tomadas en los tres ríos, aunque los mismos podrían estar presentes en concentraciones por debajo del LOD. Sin embargo, el pico más alto es común entre los tres análisis e indica que la morfolina (fungicida) está presente en las tres muestras.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo proporciona los parámetros optimizados de SPME para la determinación de seis pesticidas alacloro, acetocloro, dimetoato, heptacloro, metolacoloro y terbutilazina en muestras acuosas:

- Utilizando la RSM basada en el BBD, los valores óptimos de los cuatro parámetros estudiados se definieron como 70 °C para la temperatura de extracción, 80 min para el tiempo de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20%;
- El valor del pH no afecta significativamente al área cromatográfica total;
- Se analizaron tres muestras reales en las que no se detectaron los plaguicidas objeto de estudio;
- En todas las muestras analizadas se encontró un fungicida llamado morfolina, utilizado en el control de plagas.
- Para evaluar completamente la idoneidad de la optimización de la metodología SPME mediante RSM, es necesario realizar más investigaciones. A continuación se presentan algunas sugerencias para el trabajo futuro:
- Analizar las áreas resultantes de cada compuesto por separado, con el fin de identificar las condiciones óptimas para cada familia de compuestos.
- Estudiar el análisis por espectrometría de masas utilizando el modo de monitorización de iones simples (SIM).
- Estudiar la influencia de otros parámetros que intervienen en el proceso de extracción como la velocidad de agitación de la muestra y la extracción por espacio de cabeza.
- Estudiar la eficacia en la extracción de pesticidas de otros tipos de fibras diferentes como el CAR-PDMS o el PDMS/DVB.
- Hacer un estudio preliminar para corroborar los resultados predichos obtenidos a partir del diseño Box-Behnken para SPME con muestras estándar antes de aplicar el procedimiento a muestras reales.
- Hacer un estudio de repetitividad.
- Ampliar la lista de pesticidas para un mejor control de la calidad del agua.

5. BIBLIOGRAFÍA

Bezerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L., Escalera, L. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.

FAO: FAOSTAT Online Database (2017). <http://faostat.fao.org/.2019> (access on December 8th, 2020).

Hmida, R. (2019). Monitoring of pesticides in water media of northeast Portugal (Master Dissertation). Instituto Politécnico de Bragança.

Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.

Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. (2014). Micro contaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.

Schwarzenbach, R., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T., Johnson, C., Von Gunten, U., Wehri, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Huella hídrica

EVALUACIÓN DE HUELLA HÍDRICA Y HUELLA DE AGUA EN TAMBOS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS, PROVINCIA DE SANTA FE

Jennerich, Luciana¹; Panigatti, Ma. Cecilia¹; Schierano, Ma. Celeste¹; Griffa, Carina¹ y Boglione, Rosana¹.

1: Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente).
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) Santa Fe.
e-mail: labquimicautn@gmail.com.

Resumen. *Se evaluaron cinco tambos bovinos del departamento Castellanos, provincia de Santa Fe, con características físico-productivas y sistemas de manejo diferentes (de pastoriles extensivos a modelos con mayor grado de intensificación con suplementación estratégica de concentrados). Debido al desplazamiento de la actividad lechera por la agricultura, los tambos han atravesado numerosos cambios, entre ellos el aumento de la carga animal por m² y la producción. Consecutivamente, aumentó la presión que estos ejercen sobre los recursos naturales disponibles por lo que, el objetivo del trabajo fue conocer el impacto de la gestión del consumo de agua a lo largo de sus procesos. Se determinó la huella hídrica (HH) a partir del consumo de precipitaciones captadas por los cultivos, el consumo directo en el sistema de ordeño y el volumen necesario para asimilar la carga contaminante de los efluentes. Además, se estimó la huella de agua (HA) por escasez y evaluación de impactos asociados a la degradación del recurso por acidificación y eutrofización. Se consideraron predominantemente datos primarios y, específicamente para la metodología de ISO 14046, se empleó información secundaria asociada a la base de datos Ecoinvent (factores de emisión o caracterización de impacto). El caso de mayor HH total (4552,1 L agua/Kg de leche corregida por grasa y proteína [LCGP]), se debió al consumo de agua en el ordeño. Salvo este caso, las mayores HH estuvieron atribuidas a la HHv y principalmente en los sistemas pastoriles. La mayor HA por escasez (68,8 L agua/Kg de LCGP) corresponde a un sistema pastoril debido predominantemente al consumo de agroquímicos resultantes de las mayores tierras cultivadas. Lo mismo ocurre con el impacto por acidificación en la etapa agrícola (0,00877 kg SO₂eq /Kg LCGP). En esta misma categoría, el mayor impacto en la etapa de ordeño estuvo en el caso más intensivo. El impacto por eutrofización fue variable dependiendo del tipo y cantidad de fertilizante empleado y del tratamiento de efluentes.*

Palabras clave: Huella Hídrica, Huella de agua, consumo, disponibilidad, impacto.

1. INTRODUCCIÓN

La producción agropecuaria en general y la lechería en particular utilizan grandes volúmenes de agua tanto en forma directa como indirecta. Si bien existen actualmente en forma global recursos hídricos suficientes que permitan la producción de alimentos, su disponibilidad geográfica es desigual incluso dentro de un mismo país. La producción lechera en Argentina se desarrolla en la región centro-oeste del país donde la escasez de agua no es un condicionante. Pese a eso, corresponde a uno de los sectores productivos primarios más discutidos en los últimos años debido a una problemática ambiental que afecta a todo el país, que es la presión que éstos ejercen sobre el ambiente y principalmente sobre el recurso hídrico. En las últimas décadas, estos sistemas productivos se han intensificado, reduciendo sus espacios disponibles, pero aumentando el número de animales y su producción individual, lo que consecuentemente generó un aumento en la cantidad de efluentes producidos y una alteración en la calidad del agua empleada (Charlón, 2017). En el proceso de producción de leche bovina se emplean grandes volúmenes de agua que, aunque provengan de diferentes fuentes, incluye tanto el consumo para el crecimiento de forrajes y bebida animal (agua indirecta) como el agua utilizada para la limpieza de equipos e infraestructura de los predios lecheros (agua directa). El manejo inadecuado de “aguas sucias”, sumado a excretas acumuladas en los corrales, resultan una de las principales fuentes de contaminación de aguas subterráneas (Panigatti, et al., 2010).

Se han desarrollado diversos indicadores para ilustrar la sustentabilidad de las actividades de producción 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. Es así como surgieron los conceptos de Huella Ecológica, Huella de Carbono y Huella Hídrica (HH). El concepto HH propuesto por Hoekstra et al. (2011) hace referencia a un indicador temporal y espacial que cuantifica, de manera integral, el consumo de agua dulce de un producto, permitiendo conocer la cantidad de agua empleada a lo largo de toda su cadena de producción. También se ha planeado una visión de cadena productiva, donde las evaluaciones de impacto ambiental de productos agroalimentarios y el criterio de eco-eficiencia contemplen todos los eslabones productivos que constituyen las distintas fases del ciclo de vida de los productos, desde la extracción y producción de materia prima hasta el consumo final. Para ello se ha desarrollado una metodología que se denomina Análisis de Ciclo de Vida (ACV) o Life Cycle Assessment (LCA), validada por las normas ISO 14040:2006 (ISO, 2006). Seguido de éstas, se propone la norma 14046, la cual provee principios, requisitos y directrices para la determinación de un perfil de huella de agua de productos y organizaciones con enfoque de “ciclo de vida” (ISO, 2015). Según dicha norma internacional un Perfil de Huella de Agua considera una serie de impactos relacionados con el agua, y está compuesto por los resultados obtenidos en varias categorías de impacto (eutrofización acuática, acidificación acuática, uso del suelo, ecotoxicidad acuática, entre otras).

Dada la relevancia de estudios que den cuenta del nivel de demanda y afectación que generan los sistemas productivos actuales sobre los recursos hídricos, el objetivo de este trabajo fue caracterizar la relación de la producción primaria lechera bovina del centro oeste de la provincia de Santa Fe con el uso y consumo del agua. Para ello, se realizó la evaluación de la huella hídrica por un lado y por otro, la huella de agua por escasez, incluyendo impactos asociados a la degradación del agua por eutrofización y acidificación acuática.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de casos en estudio.

La zona geográfica donde se sitúa el estudio corresponde a la cuenca lechera de la provincia de Santa Fe, concretamente los departamentos Castellanos y Las Colonias. Se escogieron cinco tambos al azar, siendo cada uno de ellos diferentes en algún aspecto. Las características principalmente ponderadas en el análisis fueron las tipologías de los suelos donde se encuentran ubicados, las condiciones agrometeorológicas presentes, indicadores productivos (como los que se presentan en la Tabla 1), dimensión del establecimiento, manejo de cultivos y sistema de alimentación, prácticas empleadas tanto en ordeño como cría de animales, rutina de ordeño, infraestructura disponible, sistema de ordeño (tipología de máquina) y capacidad operativa. En la Tabla 1, se presentan algunos de los más importantes. Cabe aclarar que los Casos 4 y 5, disponen una fracción de territorio adicional, utilizado para cría de hembras, que se encuentra en otra ubicación y con otras calidades de suelo. La unidad de evaluación (UE) fue 1 kilo de leche corregida por grasa y proteína (LCGP) para igualar la variable rendimiento, dado que evaluarlo por litro de leche no sería comparable debido a la calidad obtenida en cada caso.

Tabla 1. Caracterización de los tambos

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4		Caso 5	
Superficie total	218	200	202	140	15	125	15
Aptitud de suelo	81	8	75	57	82	75	82
% de sup. destinada a producción de alimento para las vacas	95	100	75	90	100	71	100
Nº de vacas en ordeño	216	185	187	160		128	
Carga animal (vacas totales/hectárea)	1,4	1,05	1,17	1,27		0,97	
Producción leche (L totales/ año)	2.368.222,2	1.262.170	1.365.100	1.511.392		1.322.176	
Producción diaria prom. (L/vacas en ordeño/día)	24,5	24,7	21	20		21	
Relación forrajes- concentrado en la dieta (%)	90:10	100:0	80:20	75:35		65:35	
Tipo de sistema productivo	TP	TP	PSE	PSE		MGC	

Tipo de sistema productivo: TP, totalmente pastoril; PSE, pastoril con suplementación estratégica; MGC, modelo con grado de confinamiento.

2.2. Determinación de la Huella Hídrica- HH.

Hoekstra (2011), identificó este indicador por medio de colores, diferenciándolos según la procedencia de sus consumos. Por un lado, la Huella Hídrica azul (HHa), es considerada como un consumo directo y definida como el volumen de agua extraído y consumido dentro de un proceso, proveniente de fuentes de agua subterráneas o superficiales. La Huella Hídrica verde (HHv), corresponde al consumo de agua incorporado a un producto, cuyo volumen proviene de las precipitaciones y fue captado por cultivos o áreas verdes. Por último, la Huella Hídrica gris (HHg), se atribuye a un consumo teórico definido como el volumen de agua necesario para asimilar la carga contaminante de una fuente residual o un área afectada hasta alcanzar los valores permitidos por una norma local vigente.

Se determinó el consumo directo de agua en el sistema de ordeño para la estimación de la HHa. Para dicha fracción se consideró la bebida animal y el uso extractivo para funcionamiento, lavado del sistema de ordeño y limpieza de instalaciones del tambo. Debido a la complejidad que representa un cálculo preciso de bebida animal, las estimaciones se efectuaron por medio de ecuaciones de predicción. Para ello se empleó para las vacas en ordeño (VO) y las vacas secas (VS) un de las ecuaciones propuestas por el NRC (2001), corregida por consumo de sodio y temperatura, y en las categorías hembras restantes un valor fijo del 10% del peso vivo. Para

el cálculo del consumo en la sala de ordeño, se emplearon dos métodos: 1) estimaciones a través de fórmulas predictivas con valores promedio y según prácticas realizadas por Salazar (2012) y, 2) mediciones a través de la técnica volumétrica con un recipiente de capacidad conocida, registrando una primera medición en época estival y otra en época invernal. En este último método se identificaron todos los puntos de suministro de agua y se empleó un cronómetro y un balde de 20 litros.

Por otro lado, se calculó la HH_v a partir del consumo de precipitaciones captadas por los cultivos realizados para alimento en cada establecimiento. Esta fracción está expresada en términos de volumen de agua consumida por unidad de alimento producido. Los valores se estimaron en base a la componente de agua verde, CWU_v; utilizando el software Cropwat 8.0 (FAO 2010). Para su cálculo, es necesario conocer la evapotranspiración del cultivo (ET_c) (mm/período), la precipitación efectiva (P_{ef}) (mm/período) y su rendimiento (Y) (kg/ha). En las ecuaciones 1 y 2, se encuentran detalladas las fórmulas de cálculo empleadas. Se utilizaron registros meteorológicos (INTA y Meteoblue), información de suelos (INTA, 2020) y manejo de cultivos obtenido mediante encuestas con los responsables de cada establecimiento.

$$CWU_v = 10 \times \sum \min(ET_c, P_{ef}) \quad (1) \quad HH_v = \frac{CWU_v}{Y} \quad (2)$$

La HH_g, se estimó para dos salidas del sistema. Por un lado, se estimó la fracción que se atribuye a la carga contaminante proveniente de sustancias químicas aplicadas en las siembras (ecuación 3). Se consideró sólo la aplicación de fertilizantes nitrogenados (UREA, DAP - diamónico-, sulfato de amonio, superfosfato triple de amonio, nitrógeno líquido) tomando al nitrato como ion en estudio, por ser un potencial contaminante. Para ello se empleó la cantidad de producto que se aplica al suelo para cada caso analizado (AR [kg/ha]). La misma se encuentra afectada por un valor α (%), que es la fracción de químicos aplicados que alcanzan cuerpos de agua dulce, cuyo valor varía entre un 5 y 15% según el tipo de suelo y la profundidad de la napa (Franke, 2013). Se escogió un valor promedio de α del 10%. Se consideró, la concentración máxima de nitrato (C_{max} (kg/m³)) permitida en el cuerpo de agua receptor, la concentración de nitrato tomando el límite establecido por el Código Alimentario Argentino (2019) para consumo humano y la concentración natural (C_{nat} (kg/m³)) presente en el cuerpo de agua receptor (agua subterránea) (Bogliione et al., 2009) (ecuación 3).

$$HH_{proc,gris} = \frac{(\alpha \times AR) / (c_{max} - c_{nat})}{Y} \quad (3)$$

Por otra parte, se consideró la HH_g de aguas residuales generadas post ordeño, para lo cual fue necesario conocer el caudal y la composición fisicoquímica de las mismas. La HH_g se calculó para diferentes parámetros: sólidos suspendidos totales (SST), fósforo total (PT), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total Kjeldahl (NTK), empleando el método de cálculo de Pellicer, 2014 (ecuación 4). En la ecuación, Q_{efl} corresponde al caudal de efluente generado, C_{efl} es la concentración de un componente en el efluente y C_{max} y C_{nat}, como se ha mencionado en la ecuación 3. Si bien, no existe una normativa específica que regule las condiciones de efluentes en sistemas de producción lechera primaria, los valores para concentración máxima permitida (C_{max}), fueron tomados de la Resolución de la Provincia de Santa Fe N° 1089/82 “Reglamento para el control del vertimiento de líquidos residuales”. Una vez realizado el cálculo para cada parámetro, se ha seleccionado aquel que poseía la mayor demanda de agua para su dilución, considerándolo como el de mayor impacto. Para el análisis,

de los parámetros mencionados se ha tomado como referencia las técnicas propuestas por APHA (2017).

$$HHg \left(\frac{m^3}{kg} \right) = \frac{Q_{efl} \times (C_{efl} \times C_{nat})}{C_{max} \times C_{nat}} \quad (4)$$

2.3. Determinación de la Huella de Agua- HA

Se aplicó la metodología con enfoque de ciclo de vida y, siguiendo los lineamientos y requisitos establecidos por la ISO 14046, se definieron las características específicas para la estimación e interpretación de la HA. El objetivo de la HA es analizar a partir de los 5 casos reales en estudio, el impacto sobre la disponibilidad y degradación del agua para producir 1 kg LCGP. La metodología consiste en agrupar en un solo parámetro tres factores claves: un inventario de entradas y salidas al sistema (tanto de la biósfera como la tecnósfera), factores de emisión asociados a procesos o insumos que intervienen y factores de caracterización de impacto (FC). Para ello se empleó la base de datos de Ecoinvent 3.6 (2019). El alcance del estudio fue el conocido como “de la cuna a la puerta”, es decir, desde la adquisición de las materias primas hasta la obtención de la unidad funcional (1 kg LCGP) dentro del tambo. La función principal de todos los sistemas estudiados es proveer al mercado leche bovina. Aunque algunos casos también desarrollen funciones secundarias como la provisión de carne bovina, en forma de ternero de cría (300kg por cabeza) se estableció no hacer ningún tipo de asignación dada la baja representatividad de la actividad cría en los sistemas estudiados. Se clasificó todo el proceso en dos etapas: Agrícola (cultivos, agroquímicos y fertilizantes, gasoil, agua de bebida) y Ordeño (consumo de agua en proceso de ordeño y consumo eléctrico).

Se recopilaron datos sobre los recursos e insumos utilizados para llevar a cabo la función del sistema (en su mayoría, los mismos que fueron empleados para la estimación de la HH). Respecto a la calidad de los datos, fueron predominantemente de origen primario, obtenidos mediante información proporcionada por los dueños y tamberos de cada establecimiento y a través de mediciones o muestreos. Se emplearon datos secundarios para la cuantificación de agua de bebida y algunos datos de cultivo empleando las bases de datos disponibles en SimaPro 9 (2021). Para el consumo de electricidad se emplearon facturas suministradas por los dueños, tal como recomienda la norma (documentos que brinden información verificable y reproducible). Faltantes en el inventario: núcleos, fardos, semen, balanceados, medicamentos.

Las categorías de impacto seleccionadas para el estudio fueron de punto medio o “midpoint” y los métodos empleados, el AWARE o Agua disponible remanente (Boulay et al., 2015) y ReCiPe Midpoint Hierarchist (Goedkoop et al., 2008). Las categorías correspondientes fueron:

- 1) Escasez de agua (“Water depletion”) expresado en m³ equivalente (ecuación 5) e impactos asociados a la degradación del volumen consumido.
- 2) Acidificación terrestre (“terrestrial acidification”), definida según ISO como emisiones de gases que generan acidificación, expresadas como la suma del potencial de acidificación en kg SO₂-equivalente (ecuación 6).
- 3) Eutrofización de agua dulce (“freshwater eutrophication”) que considera las emisiones de sustancias al agua que contribuyen al agotamiento del oxígeno, expresadas en kg P-equivalente (ecuación 7).

Cuanto más alejado del cero se encuentra el resultado de estos indicadores, mayor es el impacto sobre el recurso. AWARE es un factor de caracterización que se basa en la relación entre el consumo de agua dulce para usos humanos más el caudal ambiental y la disponibilidad total de agua en una unidad de área. ReCiPe es el enfoque de indicadores más reciente y armonizado

disponible en la evaluación del impacto del ciclo de vida y el factor de caracterización (FC) es de la perspectiva jerárquica (“Hierarchist”) ya que usualmente es considerada como la perspectiva por “default” o predeterminada, basada en un modelo de consenso. Si el factor de caracterización (FC) de impacto por escasez de una región es 10, quiere decir que esa región tiene 10 veces menos agua remanente disponible que el promedio mundial.

$$\text{Impacto por escasez}_{\text{m}^3 \text{ eq}} = \text{Consumo} \times \text{AWARE} \quad (5)$$

$$\text{Impacto por degradación}_{\text{kg SO}_2\text{-eq}} = \text{Agua consumida} \times \text{FC de acidificación} \quad (6)$$

$$\text{Impacto por degradación}_{\text{kg P-eq}} = \text{Agua consumida} \times \text{FC de eutrofización} \quad (7)$$

Como herramienta de simulación se empleó el Software SimaPro 9 (2021). La confección del inventario fue en base a la misma cuantificación empleada anteriormente para la metodología de HH más otros procesos y/o materiales que ingresan al sistema como, consumo eléctrico, gasoil, y productos químicos (insecticidas, pesticidas).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Medición del agua empleada en la rutina de ordeño.

En la Figura 1 se presentan los flujos de agua que fueron relevados comprendiendo en invierno (I), verano (V) y el consumo estimado (E) por medio de fórmulas estándar. En ellos se contabilizó los sectores que se encuentran expresados en dicha figura.

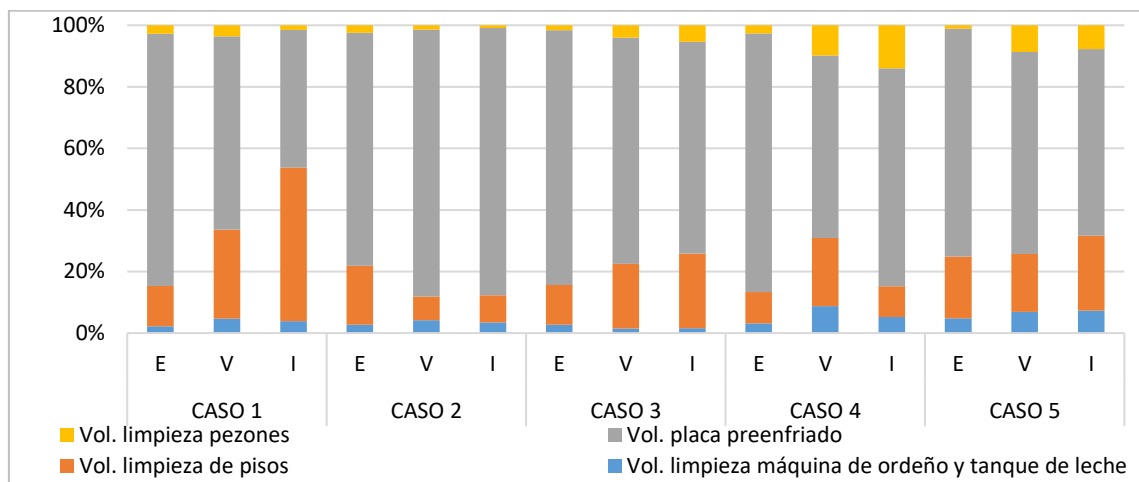


Figura 1. Consumo de agua en sistema de ordeño.

Se conoce que la porción de mayor requerimiento, ocupando casi un 80% del total, es el consumo de agua para la placa de pre enfriado de la leche, lo que concuerda con lo que se visualiza en la Figura 1. Sin embargo, al pertenecer a un circuito cerrado, no posee contacto con ninguna etapa del procedimiento, por lo que podría ser reutilizable. Otro consumo que, aunque sea menor que el anterior, es notablemente representativo en estos sistemas es el consumo para limpieza de pisos que como puede observarse, es muy variable. Eso se debe a dos factores fundamentales y condicionantes, el factor humano y el tecnológico, lo cual determinará la posibilidad de mejora, o no, de la gestión del uso del agua.

Comparando las mediciones realizadas en diferentes épocas/estaciones del año, los valores obtenidos en la etapa de limpieza de pisos en época invernal fueron mayores que en la época

estival (Figura 1). Esto se asume como un escenario esperado, debido principalmente a cuestiones climáticas y la baja de temperatura. Esto genera mayor humedad en el ambiente, menos horas sol y, en consecuencia, mayor suciedad en las vacas seguido del aumento de tiempos de ordeño y uso de agua en la rutina de trabajo. Se destaca principalmente el consumo del Caso 1, tanto en la primera como en la segunda medición, pero principalmente la que corresponde a la época invernal ya que las mediciones fueron un día posterior a lluvias. Lo mismo ocurrió con el Caso 5. Con respecto al Caso 4, se puede observar, grandes variaciones entre las dos mediciones y el motivo por el cual se presentan dichas diferencias es un cambio de tambo lo cual hizo que las labores en la rutina de ordeño se modificaron completamente.

3.2. Resultados de Huella Hídrica azul- HHa.

Respecto a la HHa de bebida animal (Figura 2), la misma fue estimada mediante fórmulas predictivas y, como es de esperar, aquellos casos donde se proveen dietas con mayor porcentaje de suplementación y/o reservas se observan valores más elevados (Caso 1 y Caso 3). Cabe destacar que, en esta figura se presentan los valores totales, por lo que los mismos, también estarían afectados a las diferencias en stock de animales en cada establecimiento.

En cuanto a la HHa del sistema de ordeño, los Casos 1 y 3, han presentado los mayores consumos. El primero se debe a que posee la mayor capacidad productiva, por lo tanto, mayor es el volumen de leche producido, mayores serán los tiempos de ordeño y por consiguiente el consumo de agua. El segundo, en cambio, se debe principalmente al sistema de limpieza de pisos, dado que lavan únicamente con agua, sin emplear ningún instrumento de arrastre de sólidos pero además, posee un aumento de consumo en verano empleado para recirculación de agua en el equipo de frío para alcanzar (según afirman) la temperatura deseada en el producto.

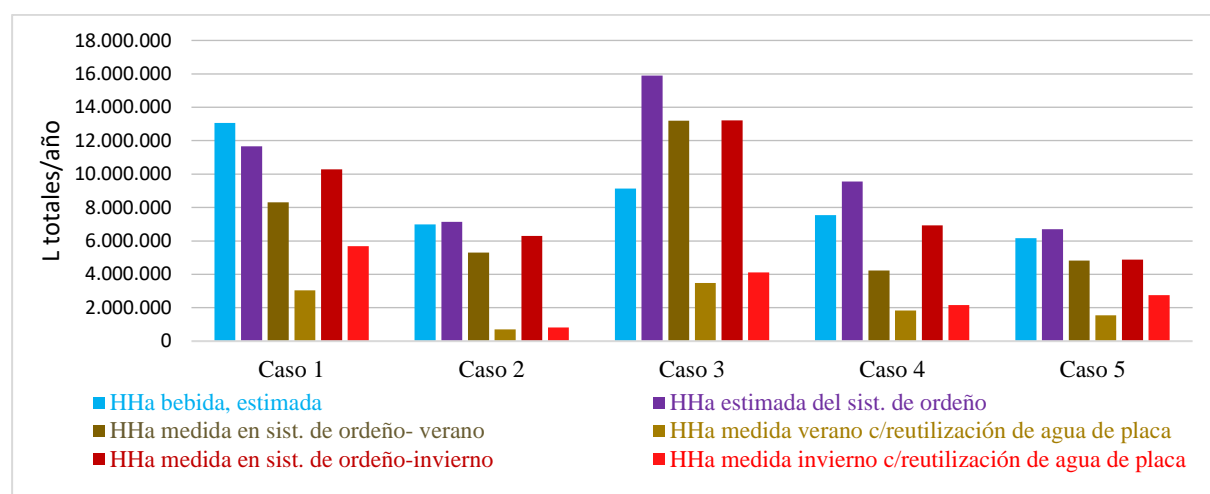


Figura 2. Bebida animal y consumo directo en instalaciones del tambo.

En todos los casos, los resultados totales medidos del sistema de ordeño no superaron los estimados por fórmulas predictivas. Distinto es el caso de Salazar y Martínez (2013) quienes plantean que, en general, sus resultados de huella hídrica real (azul, verde y gris) fueron mayores que la huella referencial o estimada. En este sentido, se destaca la importancia de hacer mediciones ya que se evitaría definir al sistema con resultados mayores o menores a los reales.

3.3. Determinación de la HH de los cultivos producidos para alimento animal.

Esta huella comprende la HHv más, una fracción de la HHg. Los resultados de HHv están

expresados en litros de agua consumida por kilo de alimento obtenido y representan el consumo de agua de la totalidad de cultivos realizados en cada establecimiento, es decir, no se presentan en forma desagregada por cultivo. Por otro lado, los resultados de HHg derivada del uso de fertilizantes están expresados en litros de agua por kilo de producto aplicado por hectárea. Éstos comprenden el total por hectárea que se necesitaría para asumir la carga contaminante de los fertilizantes nitrogenados aplicados en cada establecimiento (Tabla 2). Algunos de los casos aplican a dos o más cultivos, otros aplican sólo a uno. Finalmente, para la vinculación de sus consumos totales con la producción (Figura 3), se afectaron los valores presentes en la Tabla 2, al total de hectáreas trabajadas al año.

Tabla 2. HHv y HHg de los cultivos.

	HHv (litros/kg alimento producido/hectárea)		HHg (litros/kg de producto aplicado/hectárea)
	Según ETc	Según ETa	
Caso 1	1244,4	1581,2	106,4
Caso 2	2255,5	2885,9	134,9
Caso 3	1135,4	1532,4	33,5
Caso 4	1051,3	1276,2	133,2
Caso 5	912,0	1106,4	152,2

ETc, evapotranspiración del cultivo en condiciones estándar; ETa, evapotranspiración real del cultivo afectado por la variable suelo.

Analizando los resultados de HHv por hectárea, puede distinguirse que en aquellos casos que poseen una mejor calidad de suelo (Caso 1 y 3), los resultados fueron menores, debiéndose al aumento en los rendimientos del o los cultivo/s. No obstante, en casos como el 4 y 5 no sólo influyó el tipo de suelo, sino además el hecho de que desarrollen pocos cultivos y posean mayor aporte externo de concentrados y balanceados en sus dietas (no contemplados en este trabajo), es decir, sistemas más intensivos. El Caso 2 posee mayor HHv, lo que se puede relacionar con una calidad de suelo más baja y con el empleo de cultivos de ciclos cortos o de cosecha temprana (como pastura fresca) reduciendo considerablemente sus rendimientos. Con respecto a los resultados de HHg, el Caso 3 aplica menor cantidad de fertilizantes con nitrógeno, por lo que fue el que presentó menor resultado. Si bien los casos restantes presentaron valores similares entre sí, el Caso 1 posee un valor menor, a pesar de disponer de las mayores extensiones de tierra y aplicar dosis más altas, ese comportamiento puede deberse a que los valores varían dependiendo de las concentraciones de NTK del fertilizante nitrogenado usado.

3.3. Resultados de HHg de los efluentes generados

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de HHg derivada de los efluentes obtenidos en los predios lecheros. Dado los volúmenes resultantes en esta HH, los valores fueron presentados en m³. En este caso no es posible observar una tendencia, sino más bien, escenarios particulares en cada tambo. Esto se debe a múltiples factores como ser, reutilización o no de agua de placa, manejo de la limpieza post ordeño, origen de las muestras extraídas y, por consiguiente, sus características físicoquímicas. Con respecto a este último punto, cabe destacar que la carga contaminante para la determinación de la HHg no estuvo dada en todos los casos por el mismo parámetro. En algunos el más crítico fue NTK, mientras que en otros lo fue el parámetro DQO.

Tabla 3. HHg derivada de aguas residuales post limpieza muestreadas en dos momentos del año.

HHg efluentes (m ³ /año)	Caudal tomado de referencia	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
	Medición 1		73.694,7	16.488,8	100.109,5	100.512,8
Medición 2		103.376,4	11.598,3	100.268,4	58.059,4	18.480,1

Es importante mencionar que mientras el Caso 1 y 2 poseen sistemas de tratamiento empleando

lagunas, los Casos 3, 4 y 5 no, por lo que las muestras fueron extraídas de la fosa (efluente “crudo”) o de un canal contiguo a la misma, post ordeño lo que repercutiría en valores de huella más altos. Los resultados de esta componente no dependen en gran medida del nivel de intensificación del sistema, sino de las prácticas implementadas y del tipo y calidad de infraestructura.

3.4. Resultados finales. Evaluación de eficiencia de la HH

En la Figura 3 se presentan los resultados totales finales de cada una de las huellas, afectadas a la unidad de evaluación (UE), kg LCGP. En el caso de la HHa que incluye bebida animal y consumo directo en el tambo, se empleó el resultado mayor de las dos mediciones realizadas. Lo mismo se tuvo en cuenta para la HHg de las aguas residuales generadas. El indicador de eficiencia de uso de agua permite observar cuánto representa del total cada una de las fracciones y qué establecimiento posee mayor eficiencia en el uso del agua o una relación más favorable entre el uso del agua y su productividad.

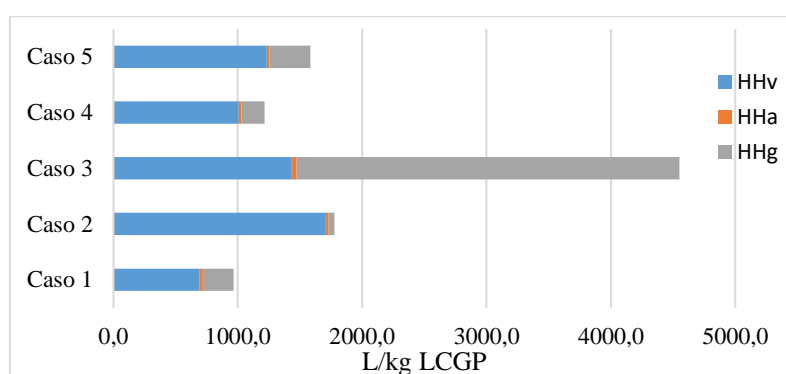


Figura 3. Eficiencia de uso del agua (L de agua/kg LCGP).

Los resultados totales expresados en L/Kg LCGP fueron, en orden del Caso 1 al 5: 965,4; 1776,6; 4552,1; 1215,6; 1582,7; pudiendo decir que el Caso 1 y 4 fueron los que presentaron menor relación entre los litros consumidos por cada kg de leche producida. Respecto a la HHv, representa alrededor del 80% de la HH total y la HHg de los cultivos, representó el menor valor, escenario que coincide con estudios previos (Charlón, et al., 2015, Salazar y Martínez, 2013). En cuanto a la HHa de bebida animal, Palhares et al. (2020) y Charlón et al. (2005), han arribado a resultados similares y coinciden sobre la importancia de la influencia del sistema de alimentación, en el consumo de bebida (uno de los usos extractivos más grandes del sistema). Por lo tanto, aquellos casos donde el suministro de proteína en las dietas fue menor, es decir, menos intensivos (caso 1 y 2) contribuyó positivamente en un menor volumen de agua de bebida. En términos de proporciones, las HHa se acercan a las reportadas internacionalmente (ej. Mekonnen y Hoekstra, 2011), no así para las HHg, siendo más altas en la mayoría de los casos del presente trabajo. Esto podría ser resultado de la gran cantidad de agua que demandan los efluentes generados en comparación a los sistemas lecheros de otros países, donde se ha incorporado sistemas de tratamiento y reutilización de aguas o maximizado el sistema de limpieza en seco reduciría la carga orgánica de los desechos líquidos.

3.5. Estimación de la HA

Conforme a los lineamientos de la ISO 14046, se definieron las características específicas para la estimación y evaluación de la HA por escasez incluyendo impactos asociados por

degradación del recurso (Acidificación y Eutrofización de agua dulce). Como se puede observar en la Tabla 4, la mayor contribución está representada por la categoría de impacto de escasez. Esto se debe a características propias de estos sistemas, los cuales utilizan altos volúmenes de agua en forma extractiva.

Tabla 4. Huella de agua e impactos asociados

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Escasez (L de agua/UF)	68,819	29,23	14,52	10,41	24,24
Acidificación (kg SO ₂ eq/UF)	0,00877	0,00248	0,00340	0,00455	0,00412
Eutrofización (kg P/UF)	0,00343	0,00176	0,00082	0,00135	0,00129

Se supone que en la producción ganadera los consumos de bebida animal son tan elevados que representarían un alto porcentaje del impacto por escasez. No obstante, el Caso 1 por ej., demostró que la mayor contribución al impacto por escasez de agua está dada en primer lugar por el consumo de fertilizantes (nitrogenados y fosforados), en segundo lugar, pero en menor medida, el consumo de gasoil y en tercer lugar, el consumo de agua para bebida animal. En eutrofización, la mayor contribución también está dada por el consumo de productos químicos, como el Caso 1, 2 y 4. Además, el impacto sobre la escasez de agua en la etapa agrícola (A) es mayor en todos los casos que en la etapa de ordeño (O) coincidiendo (Figura 4). Esto podría deberse al impacto que generan los dos primeros factores mencionados, dado que arrojan un valor alto por estar vinculado a la extensión de tierra disponible. En este sentido, se puede visualizar que el Caso 1 posee la mayor contribución ya que es el que posee la mayor cantidad de tierras cultivadas y trabajadas para la confección de rollos/reservas, o sea un sistema pastoril.

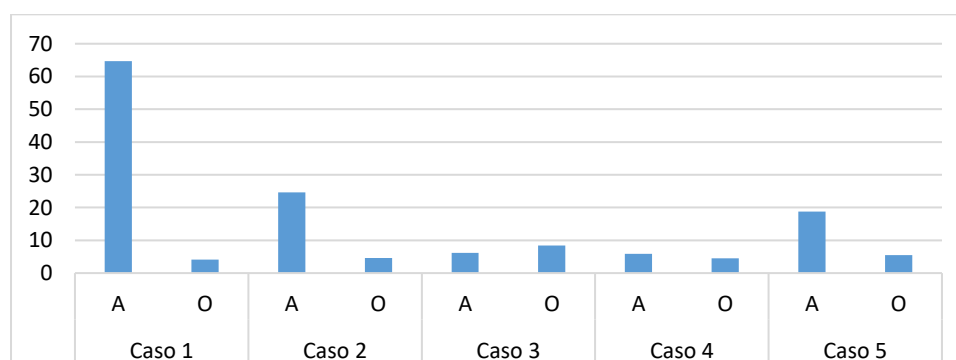


Figura 4. Huella de agua por Escasez (L de agua/UF) evaluada para etapa agrícola y de ordeño.

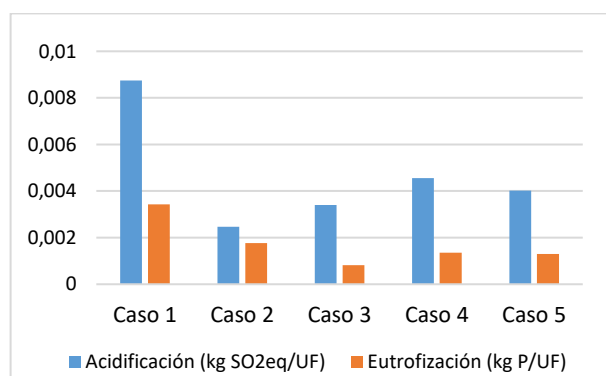


Figura 5. Evaluación de impacto en etapa agrícola.

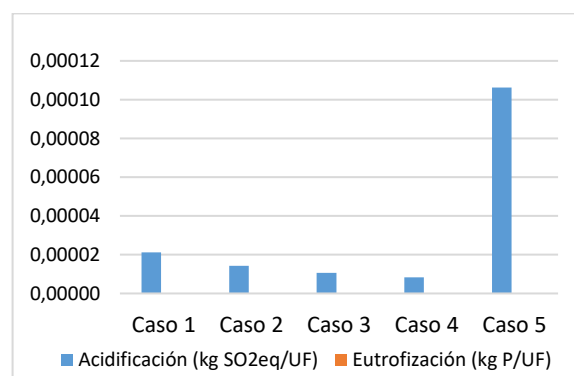


Figura 6. Evaluación de impacto en etapa de ordeño.

Por otro lado, en todos los casos, el impacto por eutrofización (Figura 5 y 6) es menor que el de acidificación. El Caso 1 presentó el mayor impacto por acidificación en la etapa agrícola,

suponiendo que se debe a que posee los mayores consumos de productos químicos. En la etapa de ordeño, en cambio, el que presentó una mayor contribución por acidificación fue el Caso 5, la cual está asociada a las emisiones del efluente. El mismo además de no estar tratado, queda depositado en un canal abierto y de poca capacidad de retención. Famiglietti et al. (2019), ha arribado a resultados similares analizando tres tambos de características diversas, donde predomina la aplicación de fertilizantes y el manejo de excretas en el impacto por acidificación. Como consideraciones finales y comparando la utilidad de cada metodología escogida, pudo observarse que el Caso 3 fue el que alcanzó mayor HH total, mientras que, la mayor contribución en HA la obtuvo el Caso 2. A su vez, Si bien en ambos casos la mayor proporción de consumo de agua está vinculada al sector agrícola, en uno se debe al consumo proveniente de las precipitaciones para los cultivos (HH) y el otro al impacto degradativo de fuentes subterráneas debido al uso de fertilizantes y pesticidas (HA).

4. CONCLUSIONES

- Logró verificarse que el enfoque de HH y HA proveen diferentes escenarios y que existe una relación entre el tipo de sistema productivo empleado y el consumo de agua. Tal es así, que un sistema evaluado de producción extensiva o TP presentó la mayor eficiencia en la relación L agua/kg LCGP pero el mayor impacto sobre la disponibilidad del agua.
- El indicador de huella hídrica es una herramienta útil para la valoración del consumo de agua en la producción de leche, que permite identificar los mayores consumos o más significativos para finalmente diseñar medida de mitigación para su reducción, no así para disminuir el impacto a la calidad de los recursos hídricos afectados o al ambiente.
- El indicador de huella de agua permite no sólo identificar el impacto a nivel consumo de agua sino también el nivel de afectación a la cuenca y al ambiente producto de las emisiones que genera las prácticas y procesos incorporadas al sistema.

5. BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition.
- Boglione, R., Panigatti, M.C., Griffa, C. & Cassina, D. (2009). Estudio de la calidad de las aguas subterráneas de la cuenca oeste de la provincia de Santa Fe. Actas del XXII Congreso Nacional del Agua. (1) 36-37. ISBN: 978-987-25369-0-9.
- Boulay A., Bare J., Benini L., Berger M., Bulle C., Klemmayer I., Lathuilliere M., Manzardo A., Margni M., Motoshita M., Núñez M., Oki T., Ridoutt B., Worbe S., Pfister S. (2015). New scarcity indicator from WULCA: consensus to assess potential user deprivation. BLCA XV Conference, Vancouver.
- Charlón V., Taverna M., Herrero M.A. 2005. El agua en el tambo. Manual de referencias técnicas para el logro de leche de calidad. 2° ed., INTA.
- Charlón V, J.F Manazza, M.P Tieri. 2015. Huella hídrica en tambos según diferentes sistemas de producción. Actas de ENARCIV 2015.
- Charlón V. 2017. Efecto de los sistemas de producción de leche sobre el ambiente. Riesgos y pautas para una lechería sustentable. III Congreso nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental.

- Ecoinvent. Disponibilidad de base de datos ambientales del mundo. <https://ecoinvent.org/>
- Famiglietti J., Guerci M., Proserpio C., Ravaglia P., Motta M. 2019. Development and testing of the Product Environmental Footprint Milk Tool: A comprehensive LCA tool for dairy products. *Science of the Total Environment* 648 (2019) 1614–1626.
- FAO. 2009. Cropwat 8.0 for windows user guide. Rome, Italy.
- Franke, N.A., Boyacioglu, H. and Hoekstra, A.Y. 2013. Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines, Value of Water Research Report S. N° 65, UNESCOIHE, Delft, the Netherlands.
- Goedkoop M.J., Heijungs R, Huijbregts M., De Schryver A.; Struijs J., Van Zelm R (2008). ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. First edition Report I: Characterisation; 6 January 2009.
- Hoekstra, A.Y., Chapagain, A.K., Aldaya, M.M. and Mekonnen, M.M. 2011. The water footprint assessment manual: Setting the global standard, Earthscan, London, UK.
- INTA 2020. Estación Experimental Rafaela. <https://inta.gob.ar/suelos>
- ISO 14046. 2015. Environmental management-Water footprint-Principles, requirements and guidelines.
- Mekonnen, M.M. and Hoekstra, A.Y. 2011. National water footprint accounts: the green, blue and grey water footprint of production and consumption, Value of Water Research Report Series No. 50, UNESCO-IHE, Delft, the Netherlands.
- NRC- Nutrient Requirements of Dairy Cattle. 2001. Seventh Revised Edition, 2001 Subcommittee on Dairy Cattle Nutrition Committee on Animal Nutrition Board on Agriculture and Natural Resources National Research Council. National Academy Press Washington, D.C.
- Pellicer-Martínez F. y Martínez Paz J. M. 2014. La evaluación de la Huella Hídrica Gris en una Demarcación Hidrográfica. Congreso Nacional de Medio Ambiente. INUAMA.
- Salazar S., F 2012. Manual de manejo y utilización de purines de lechería. Publicación del Consorcio Lechero y la Fundación para la Innovación Agraria (FIA). 1ª Edición. Osoro, Chile.
- Salazar S, F., Martínez Lagos, J. 2013. Huella hídrica en leche y carne bovina [en línea]. La Serena: Serie Actas - Instituto de Investigaciones Agropecuarias. no. 50. Disponible en: <https://biblioteca.inia.cl/handle/123456789/8643> (Consultado: 19 octubre 2021).
- Palhares J.C., Novelli T.I., Morelli M. 2020. Best practice production to reduce the water footprint of dairy milk. “Ambiente & Água”- An Interdisciplinary Journal of Applied Science. ISSN 1980-993X- doi:10.4136/1980-993X. www.ambi-agua.net
- Panigatti, M. C.; Boglione, R.; Griffa, C.; Cassina, D.; Schierano, M. C.; Imoberdof, M. (2010). “Influencia de los predios lecheros en la calidad de las aguas subterráneas freáticas. Estudio de casos en tambos de la provincia de Santa Fe, Argentina”. Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua.



OTRAS TEMÁTICAS AMBIENTALES



Otras temáticas ambientales

Contaminación y remediación de suelos

ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS DE GLICEROL ETIL ACETAL

Cagliari, Silvana C.¹; Manca, María L.¹ y Trangoni, Cecilia C.¹

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. *El incremento de la producción y consumo de biodiesel ha conducido a un exceso de subproducto glicerol o glicerina en el mercado, lo que motiva la investigación y el desarrollo de su conversión en acetal, con el potencial de ser utilizado como aditivo de combustible. El objetivo de este trabajo consiste en un estudio teórico de la síntesis de glicerol etil acetal, reacción de glicerol con acetaldehído empleando catalizadores homogéneos ácidos de Brönsted, a través del análisis de los intermediarios de reacción correspondientes, como alternativa de aprovechamiento del glicerol generado por la industria del biodiesel.*

Además el estudio de la síntesis de acetales 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 aldehídos en procesos sintéticos.

Para realizar los cálculos teóricos se empleó el método de estructura electrónica funcional de densidad (DFT) con el estándar B3LYP combinado con el conjunto de base 6-31G, obteniéndose valores de las energías de los reactivos, productos e intermediarios de reacción, como así también las energías de activación de las diferentes reacciones involucradas. La síntesis de glicerol etil acetal reportó una energía de activación de 12,04 kcal/mol.*

Palabras clave: Acetaldehído, Acetales, Glicerol, DFT

1. INTRODUCCIÓN

El interés de estudio de la reacción de aldehídos con alcoholes radica en que constituye una vía para la protección de aldehídos (Greene y Wuts, 2007), (Wuts y Michigan, 2014), (Hanson, 1999) y desde el punto de vista ambiental busca aportar un procedimiento alternativo para convertir glicerol, subproducto de la síntesis de biodiesel, en el correspondiente acetal con el potencial de ser utilizado como aditivo de combustible. Acetales de glicerol se pueden sintetizar mediante la reacción catalizada por ácido de glicerol con aldehídos (Trifoi et al., 2016), (Faria et al., 2013), (Smirnov et al., 2018).

Los productos de reacción hemiacetales y acetales, dependiendo del reactivo de partida, son de gran utilidad dentro de la industria química, abarcando desde productos farmacéuticos, agroquímicos, cosméticos, alimentos, hasta fragancias (Bauer et al., 2001).

La síntesis de hemiacetales constituye una reacción de adición nucleofílica, que catalizada con ácido se lleva cabo a través de la protonación del oxígeno del carbonilo y posterior ataque del oxígeno del alcohol y la síntesis de acetales a partir de hemiacetales constituye una reacción de sustitución nucleofílica, que catalizada con ácido se protona el oxígeno del hidroxilo del hemiacetal, liberando agua y posterior ataque del oxígeno del alcohol.

Se han reportado trabajos experimentales sobre síntesis de acetales (Kolah et al., 1996), (Ferreira et al., 2019), (Trifoi et al., 2016) y ambos coinciden que el mecanismo de la sustitución nucleofílica transcurre a través de un intermediario carbocatiónico y estudios experimentales sobre síntesis de hemiacetales (Ferreira et al., 2019), (Trifoi et al., 2016) coinciden que el mecanismo de la adición nucleofílica transcurre a través de un intermediario tetraédrico. También se han reportado estudios teóricos y computacionales sobre la reacción entre aldehídos y alcoholes (Azofra et al., 2012), los mismos coinciden en que las síntesis de hemiacetales y de acetales transcurren a través de la formación de dichos intermediarios.

El aumento de la velocidad de reacción se puede conseguir con el agregado de un ácido de Brönsted (Dong et al., 2018), (Yang et al., 2005) como catalizador. El esquema general de la síntesis de glicerol etil acetal catalizado por ácido (ácido sulfúrico o p-toluensulfónico) se muestra en la Figura 1.

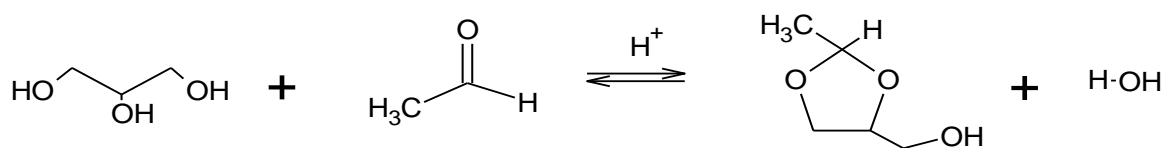


Figura 1. Esquema de la síntesis de glicerol etil acetal

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se diseñaron y optimizaron las estructuras de todas las especies que intervienen en ambas reacciones: adición nucleofílica (síntesis del hemiacetal a partir del aldehído) y sustitución nucleofílica (síntesis del acetal a partir del hemiacetal), 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.

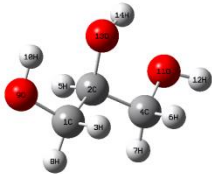
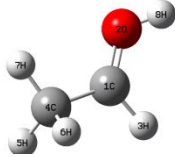
Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian 09 (Frisch et al., 2009).

El mismo procedimiento se llevó a cabo para identificar los parámetros geométricos y calcular la energía de los intermediarios correspondientes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 reporta los resultados obtenidos de la aplicación del método de cálculo mencionado DFT (B3LYP) 6-31G*, en la misma se pueden observar longitudes de enlace, ángulos de enlace y energías de los reactivos de la síntesis del hemiacetal, reacción de Adición Nucleofílica.

Tabla 1. Parámetros geométricos y entalpías de formación de los reactivos Adición Nucleofílica

Compuestos	Estructuras	Longitud de Enlace (Å)	Ángulo de Enlace (°)	Energía Reactivos – Er (Hartree)
Glicerol		C ₂ -O ₁₃ = 1,46 C ₂ -H ₅ = 1,10 O ₁₃ -H ₁₄ = 0,98 C ₂ -C ₄ = 1,52	H ₅ -C ₂ -O ₁₃ = 109,44 C ₁ -C ₂ -C ₄ = 114,37 C ₂ -C ₄ -O ₁₁ = 104,92 H ₈ -C ₁ -H ₃ = 108,90	-344,6645
Acetaldehído protonado		C ₁ -O ₂ = 1,23 C ₁ -C ₄ = 1,50 C ₁ -H ₃ = 1,11 O ₂ -H ₈ = 0,87	C ₁ -O ₂ -H ₈ = 121,59 C ₄ -C ₁ -O ₂ = 124,47 O ₂ -C ₁ -H ₃ = 120,11 C ₁ -C ₄ -H ₅ = 110,09	-154,0545

En la Figura 2 se muestra la estructura del intermediario de la reacción de glicerol con acetaldehído catalizada por ácido y en la Tabla 2 se reportan algunos de sus parámetros geométricos. La energía del intermediario tetraédrico es $E_i = -498,7105$ au.

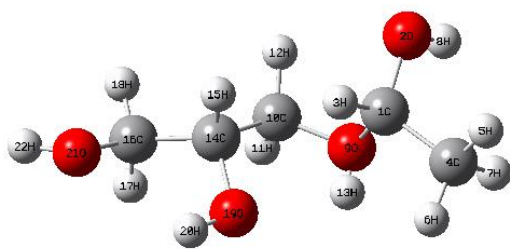


Figura 2. Intermediario tetraédrico Adición Nucleofílica

Tabla 2 Parámetros geométricos intermediario

Longitud	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
r (C ₁ -O ₂)	1,41	θ (C ₁ -O ₂ -H ₈)	107,90
r (C ₁ -O ₉)	1,42	θ (O ₂ -C ₁ -H ₃)	105,55
r (H ₃ -C ₁)	1,12	θ (O ₉ -C ₁ -C ₄)	107,36
r (C ₁ -C ₄)	1,52	θ (C ₁ -C ₄ -H ₅)	108,98
r (H ₈ -O ₂)	0,96	θ (C ₁ -O ₉ -H ₁₃)	105,41
r (O ₉ -H ₁₃)	0,79	θ (C ₁ -O ₉ -C ₁₀)	113,81
r (C ₁₀ -O ₉)	1,42	θ (O ₉ -C ₁₀ -H ₁₂)	110,52
r (C ₁₀ -C ₁₄)	1,54	θ (O ₉ -C ₁₀ -C ₁₄)	110,20
r (H ₅ -C ₄)	1,11	θ (C ₁₀ -C ₁₄ -H ₁₅)	109,47

El valor de la energía de activación se calcula como $E_a = E_i - E_r$. Siendo E_i la energía del intermediario tetraédrico y E_r la suma de las energías del acetaldehído protonado y del glicerol. Conversión 1 Hartree equivale a 627,51 kcal/mol. Se reporta un valor de energía de activación para esta reacción de 5,33 kcal/mol.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos de la aplicación del método de cálculo mencionado DFT (B3LYP) 6-31G*, en la misma se puede observar longitudes de enlace, ángulos de enlace y energías del agua y del reactivo (hemiacetal protonado) de la síntesis del acetal, reacción de Sustitución Nucleofílica.

Tabla 3. Parámetros geométricos y entalpías de formación de los reactivos Sustitución Nucleofílica

Compuestos	Estructuras	Longitud de Enlace (Å)	Ángulo de Enlace (°)	Energía (Hartree)
Glicerol etil hemiacetal protonado		C ₁ -O ₂ = 1,41 C ₁ -O ₉ = 1,42 C ₁ -H ₃ = 1,12 C ₁ -C ₄ = 1,52 H ₈ -O ₂ = 0,96 C ₁₀ -O ₉ = 1,42 C ₁₀ -C ₁₃ = 1,54 H ₅ -C ₄ = 1,11	C ₁ -O ₂ -H ₈ = 107,90 O ₂ -C ₁ -H ₃ = 105,55 O ₉ -C ₁ -C ₄ = 107,36 C ₁ -C ₄ -H ₅ = 108,98 C ₁ -O ₉ -C ₁₀ = 113,81 O ₉ -C ₁₀ -H ₁₂ = 110,52 O ₉ -C ₁₀ -C ₁₃ = 110,20 C ₁₀ -C ₁₃ -H ₁₄ = 109,47	$E_r = -498,7918$
Agua		O ₁ -H ₂ = 0,96 O ₁ -H ₃ = 0,96	H ₂ -O ₁ -H ₃ = 103,54	$E = -76,3849$

En la Figura 3 se muestra la estructura del intermediario carbocatiónico de la síntesis del acetal partiendo del hemiacetal catalizada por ácido y en la Tabla 4 se reportan algunos de sus parámetros geométricos. La energía del intermediario carbocatiónico es $E_i = -422,3962$ au

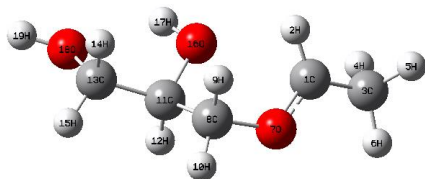


Figura 3. Intermediario carbocatiónico Sustitución Nucleofílica

Tabla 4. Parámetros geométricos intermediario

Longitud	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
r (C ₁ -H ₂)	1,09	θ (O ₇ -C ₁ -C ₃)	119,37
r (C ₁ -O ₇)	1,29	θ (C ₁ -C ₃ -H ₅)	110,03
r (C ₁ -C ₃)	1,46	θ (O ₇ -C ₁ -H ₂)	118,74
r (O ₇ -C ₈)	1,45	θ(C ₈ - O ₇ -C ₁)	120,38
r (C ₃ -H ₅)	1,10	θ (O ₇ -C ₈ -H ₉)	107,43
r (C ₈ -C ₁₁)	1,52	θ (C ₃ -C ₁ -H ₂)	121,88
r (C ₈ -H ₉)	1,09	θ (O ₇ -C ₈ -C ₁₁)	105,49
r (C ₁₁ -O ₁₆)	1,45	θ (C ₈ -C ₁₁ -C ₁₃)	113,49
r (O ₁₈ -H ₁₉)	0,97	θ (C ₁₁ -O ₁₆ -H ₁₇)	108,10

El valor de la energía de activación se calcula como $E_a = E_T - E_r$. Siendo E_T la suma de la energía del agua (E) más la energía del intermediario carbocatiónico (E_i) y E_r la energía del reactivo hemiacetal protonado correspondiente. Conversión 1 Hartree equivale a 627,51 kcal/mol. Se reporta un valor de energía de activación para esta reacción de 6,71 kcal/mol.

Para la obtención del acetal partiendo de la reacción del aldehído con glicerol catalizada por ácido se obtuvo una energía de activación $E_a = 12,04$ kcal/mol, suma de las energías de activación correspondientes a la adición y sustitución nucleofílica. Coincidiendo con estudios experimentales que reportan una $E_a = 12,37$ kcal/mol para dicha reacción catalizada con Amberlyst-15 (Faria et al., 2013) y observando que el glicerol presenta mayor reactividad que el metanol frente a esta reacción de acuerdo con trabajos experimentales que muestran para este último una $E_a = 17,31$ kcal/mol (Gandi et al., 2005).

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y discusión presentados en este trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La energía de activación reportada permite validar al glicerol como fuente alternativa de materia prima para la producción de acetales, mejorando la rentabilidad del proceso de biodiesel.
- La existencia de una marcada concordancia entre los resultados teóricos y datos de literatura y experimentales, valida el empleo del método DFT como herramienta para el estudio de dichas reacciones.

5. BIBLIOGRAFÍA

Azofra, L.M., Alkorta, I., Elguero, J., Toro-labbé, A. (2012). Mechanisms of formation of hemiacetals: Intrinsic reactivity analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116 (31), 8250- 8259.

Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. (2001). *Common Fragrances and Flavors Materials*. New York: Wiley, 4th edition, USA.

Dong, J-L., Yu, L-S-H., Xie, J-W. (2018). A Simple and Versatile Method for the Formation of Acetals/Ketals Using Trace Conventional Acids. *American Chemical Society Omega*, 3, 4974-4985.

- Faria, R.P.V., Pereira, C.S.M., Silva, V.M.T.M., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E. (2013). Glycerol valorization as biofuels: Selection of a suitable solvent for an innovative process for the synthesis of GEA. *Chemical Engineering Journal*, 233, 159-167.
- Faria, R.P.V., Pereira, C.S.M., Silva, V.M.T.M., Loureiro, J.M. (2013). Glycerol Valorization as Biofuel: Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (4), 1538–1547.
- Ferreira, G.K.B., Carvalho, C., Nakagaki, S. (2019). Studies of the Catalytic Activity of Iron (III) Porphyrins for the Protection of Carbonyl Groups in Homogeneous Media. *Catalysts*: 9, 334-347.
- 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.
- Gandi, G.K., Silva, V.M.T.M., Rodrigues A.E. (2005). Process Development for Dimethylacetal Synthesis: Thermodynamics and Reaction Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 7287-7297.
- Greene, T.W., Wuts, P.G.M. (2007). *Greene's Protective Groups in Organic Chemistry*. New York : John Wiley and Sons, 4th edition, USA.
- Hanson, J. R. (1999). *Protecting groups in organic synthesis*. England: Sheffield Academic Press, Malden, MA: Blackwell Science.
- Kolah, A.K., Mahajani, S.M., Sharma, M.M. (1996). Acetalization of Formaldehyde with Methanol in Batch and Continuous Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3707-3720.
- Smirnov A.A., Selishcheva S.A., Yakovlev, V.A. (2018). Acetalization Catalysts for Synthesis of valuable Oxygenated Fuel Additives from Glycerol. *Catalysts*, 8, 595-620.
- Trifoi, A.R., Agachi, P.S., Pap, T. (2016). Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 804-814.
- Wuts, P.G.M., Michigan, K. (2014). Protection for the Carbonyl Group. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*. New York : Academic Press, 5th edition, pp 554-558.
- Yang, S-j., Du, X-x., He, L., Sun J-t. (2005). Synthesis of acetals and ketals catalyzed by tungstosilicic acid supported on active carbon. *Journal of Zhejiang University Science*, 6B(5), 373-377.

AISLAMIENTO DE BACTERIAS AUTÓCTONAS DE SUELOS DE CULTIVOS DE ARROZ CON APLICACIONES PERIÓDICAS DE AGROQUÍMICOS

Cuadra, Pablo N.¹; Fontana, Gimena L.¹; Farías, Alejandro R.¹; Jorge, Nelly L.²; Vullo, Diana L.³.

1: Grupo de Investigación sobre Temas Ambientales y Químicos
Facultad Regional Resistencia
Universidad Tecnológica Nacional
3500

e-mail: pabloncuadra@gmail.com; gimenalilianfontana@gmail.com, alefa33@gmail.com

2: Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste
3400

e-mail: nelly.jorge@gmail.com

3: Instituto de Ciencias
Área de Química
Universidad Nacional General Sarmiento-CONICET
1613

e-mail: dvullo@campus.ungs.edu.ar

Resumen. *La expansión de la actividad agrícola ha impulsado el uso de agroquímicos, cuya permanencia en los suelos puede provocar serios problemas de contaminación. Su infiltración hacia las aguas subterráneas o escurrimientos hacia cursos de agua superficiales, como también la deposición de éstos en las cadenas tróficas implican un riesgo latente para el equilibrio de los ecosistemas. El presente trabajo posee como objetivos aislar bacterias autóctonas a partir de suelos agrícolas en presencia de una mezcla de agroquímicos (glifosato, clomazone e imazapir-imazapic) para utilizarlas potencialmente en ensayos de recuperación de suelos contaminados. Las muestras de suelo fueron tomadas de tres zonas de un campo destinado al cultivo de arroz: 1. zona virgen sin aplicaciones registradas de plaguicidas (ZA), 2. zona sin aplicaciones desde hace 1 década (ZB), y 3. zona de cultivos con aplicación continua de agroquímicos (ZC). Primeramente, para explorar la población microbiana cultivable resistente a los plaguicidas mencionados, se realizó un recuento en placa por siembra en superficie sobre dos medios de cultivo: medio nutritivo (Agar para recuento=APC) y medio oliogotrófico simulando el entorno natural (Agar Suelo=AS) tanto en presencia como en ausencia de agroquímicos (CP y SP respectivamente). Se obtuvieron diferencias tanto en los recuentos como en la diversidad de colonias acorde a la zona de muestreo, a la composición del medio y a la presencia de plaguicidas. Se observó una mayor disminución en UFC/g correspondiente a ZA en los medios suplementados con agroquímicos, consistente con sus antecedentes de no exposición, no así con ZB y ZC. Ante la diversidad de colonias desarrolladas en AS-CP y APC-CP; se aislaron y purificaron en tres pasos 15 cepas. Estos aislamientos serán utilizados en ensayos de biodegradación de plaguicidas para utilizarlas potencialmente en procesos de biorremediación a futuro.*

Palabras clave: Agroquímicos, Bacterias Autóctonas, Suelo, Biodegradación.

1. INTRODUCCIÓN

La expansión de la actividad agrícola en los últimos años ha conllevado a un incremento en las aplicaciones de agroquímicos, para combatir diferentes tipos de plagas. La Organización Mundial de la Salud (OMS), define al producto fitosanitario, plaguicida o agroquímico, como “la sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir la acción de, o destruir directamente, insectos, ácaros, moluscos, roedores, hongos, malas hierbas, bacterias y otras formas de vida animal o vegetal perjudiciales para la salud pública y también para la agricultura”. Inclúyase en esta definición las sustancias reguladoras del crecimiento vegetal o fitorreguladores. Este tipo de sustancias pueden resultar nocivas para los medios receptores, provocando alteraciones ecológicas en suelos, debido a que eliminan controles biológicos naturales (Sterren et al. 2016), y provocan alteraciones en la composición fisicoquímica de los mismos. Por otro lado, pueden contaminar cursos acuáticos como consecuencia de procesos de lixiviación o transporte vertical de los mismos hacia las napas freáticas subterráneas o por escorrentía hacia fuentes de agua superficiales (Vizgarra, 2018). A su vez los plaguicidas se depositan en las cadenas tróficas (Leal Soto et al. 2013), de tal manera que podrían causar efectos perjudiciales en la salud humana (Pino et al. 2011).

Los agroquímicos frecuentemente utilizados en los suelos de cultivos de arroz muestreados son los siguientes herbicidas: glifosato, clomazone e imazapic/imazapir. El imazapir y el imazapic pertenecen a la familia de las imidazolinonas siendo ambos inhibidores de la ALS, enzima que participa en la síntesis de los aminoácidos ramificados leucina, isoleucina y valina (Saldain et al. 2013); el glifosato es un compuesto organofosforado de amplio espectro que actúa en post-emergencia. Su mecanismo de acción se basa en la inhibición de la enzima 5-enolpiruvilshikimato 3-fosfato sintetasa, responsable de la biosíntesis del corismato, un intermediario en la vía del ácido shikímico que guía a la síntesis de aminoácidos aromáticos (Martínez Nieto et al. 2012); el clomazone es un compuesto organoclorado que pertenece a la familia de las Isoxazolidinonas, utilizado para el control de gramíneas. Se aplica en gran variedad de cultivos como: arroz, algodón, tabaco, soja y caña de azúcar (Carlomagno, 2013).

Existen diferentes métodos que permiten remover estos contaminantes del suelo, entre los cuales, se destacan los tratamientos biológicos, por ser más económicos y ambientalmente eficientes, con respecto a tratamientos fisicoquímicos de remoción (Romero et al. 2021).

Sviridov et al., (2014) demostró la biodegradación de clorpirifos con *Bacillus pumilus*, *Flavobacterium* sp. y de glifosato con *Pseudomonas* sp., *Stalinococcus* sp. y *Achromobacter* sp.; de igual manera Marín y Jaramillo, (2015) utilizaron *Bacillus* sp. y *Pantoea agglomerans* para remover clorpirifos. A su vez, para la biodegradación de carbofurfuran en suelos contaminados, Romero et al. (2021) utilizó *Trichoderma* sp. y Rico et al. (2018), trabajó con las bacterias *Pseudomonas* sp., *Serratia marcescens* y *Bacillus mycoides*.

La mayoría de las investigaciones mencionadas anteriormente, trabajan con cepas nativas, aisladas de ambientes donde existe presencia de los plaguicidas estudiados. El aislamiento de bacterias autóctonas capaces de metabolizar productos fitosanitarios ha recibido considerable atención porque éstas proporcionan un método ecológico de desintoxicación *in situ*. En algunos ambientes contaminados, las poblaciones microbianas autóctonas han evolucionado con el tiempo para adaptarse a estos contaminantes, (Ortíz Hernández y Sánchez Salinas, 2010), obteniendo de los mismos C, N, P o energía de sus moléculas. Por lo tanto, estos sitios son los nichos ecológicos más apropiados para encontrar y aislar cepas

capaces de degradar agroquímicos (Barberis et al. 2019). La importancia de la población autóctona radica en que la misma ya está presente y adaptada al ambiente subsuperficial, y tienen una buena distribución espacial en la superficie del suelo (Adams et al. 2015).

Por tal motivo el objetivo de este trabajo es aislar bacterias autóctonas, a partir de muestras de suelos de cultivos de arroz en presencia de una mezcla de agroquímicos mencionados previamente, para utilizarlas en ensayos de recuperación de suelos contaminados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestreo de suelo y conservación de muestras

Las muestras de suelo fueron tomadas de tres zonas de un campo destinado al cultivo de arroz, ubicado en la localidad de La Leonesa, Provincia de Chaco, Argentina (Figura 1): 1. zona virgen sin aplicaciones registradas de plaguicidas (ZA), 2. zona sin aplicaciones desde hace 1 década (ZB), y 3. zona de cultivos con aplicación continua de agroquímicos (ZC).

Para llevar a cabo el muestreo, se recolectaron 10 sub-muestras de ZA, 15 de ZB y 15 de ZC, recorriendo cada terreno en forma de zig-zag. Las mismas se tomaron mediante la utilización de una pala, con la cual se abrieron hoyos de aproximadamente 25 x 25 cm de lado entre 20 y 30 cm de profundidad, retirando los 2 cm de suelo más cercano a la superficie. Cada sub-muestra pesó aproximadamente 250 g. De cada una de ellas, se guardó una porción en recipientes estériles, destinada para el recuento y aislamiento de bacterias y el resto fue homogeneizado para generar una muestra compensada por cada zona de muestreo. Las mismas se conservaron a 4 °C hasta su procesamiento.



Figura 1. Zonas de muestreo

2.2. Preparación de medios de cultivo

Se prepararon 3 medios de cultivo diferentes para realizar el recuento y selección de colonias bacterianas resistentes a la mezcla de plaguicidas (glifosato, clomazone, imazapic-imazapir 3,3 g/L, en relación volumétrica 1:1:1).

2.2.1. Agar para recuento (APC)

El APC fue preparado de acuerdo con la siguiente composición (g/L: triptona 5, glucosa 1, extracto de levadura 2.5, agar 12). La suspensión resultante se hirvió durante 2 minutos y se distribuyó en recipientes adecuados para su posterior esterilización en autoclave. El medio de cultivo obtenido (APC-SP) se fraccionó en dos mitades, para añadir a una de ellas la mezcla de agroquímicos, previamente esterilizados por filtración, en concentración 0,1% V/V, para obtener APC-CP.

2.2.2. Agar suelo (AS)

Este medio de cultivo fue preparado de acuerdo con la siguiente composición: suelo 125 g/L, glucosa 1% (m/v), agar 15.2 g/L. El suelo utilizado para su preparación fue previamente secado en estufa a 105°C durante 24 hs, morterizado y tamizado con tamiz de malla 30. Se realizó una suspensión en agua destilada, del suelo previamente tratado y se filtró mediante un equipo de filtración al vacío. Al filtrado resultante, se le adicionaron los

demás reactivos que constituyen el medio, y se esterilizaron. Se prepararon 3 AS correspondientes a cada zona muestreada, obteniendo de esta manera: AS-ZA-SP (agar suelo de la zona A sin plaguicidas), AS-ZB-SP (agar suelo de la zona B sin plaguicidas) y AS-ZC-SP (agar suelo de la zona C sin plaguicidas). Para obtener los medios con presencia de agroquímicos, se dividió a la mitad a los obtenidos previamente y se les adicionó la mezcla de contaminantes en concentración 0,1% V/V; resultando de esta manera AS-ZA-CP (agar suelo de la zona A con plaguicidas), AS-ZB-CP (agar suelo de la zona B con plaguicidas) y AS-ZC-CP (agar suelo de la zona C con plaguicidas).

2.3. Recuento de Unidades Formadoras de Colonias por g de suelo (UFC/g)

Se efectuó una estimación del número de bacterias aerobias viables cultivables totales y resistentes a la mezcla de plaguicidas antes mencionada, mediante la técnica de recuento en placa en dos medios de cultivo, uno oligotrófico (AS) y otro nutritivo tradicional (APC), en presencia y ausencia de plaguicidas. Para ello se sembraron diluciones al décimo de las muestras de suelo en placas con AS-CP y AS-SP. Todas las siembras se incubaron a 30°C, durante 48 h las correspondientes a APC y durante 7 días las que contenían AS.

2.4. Aislamiento y purificación de colonias

Para llevar a cabo el aislamiento de colonias bacterianas resistentes a la mezcla de agroquímicos, se partió de las placas de recuento en ambos medios de cultivos con presencia de contaminantes, y se seleccionaron aquellas que presentaban características macroscópicas diferentes. Las mismas fueron sembradas por estriado en los medios de cultivo de origen y purificadas por triplicado por pasajes sucesivos en el mismo medio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Recuento de UFC/g suelo

La tabla 1 presenta los resultados del recuento expresados en UFC/g de suelo, realizado en todos los medios de cultivos en ausencia y presencia de agroquímicos.

Tabla 1. Resultados de Recuento de colonias en ambos medios de cultivo

Zona de Muestreo	UFC/g			
	APC		AS	
	SP	CP	SP	CP
ZA	$(2,0 \pm 2,0) \times 10^6$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^5$	$(7,4 \pm 1,2) \times 10^5$	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^5$
ZB	$(8,0 \pm 0,4) \times 10^6$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^6$	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^7$	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^6$
ZC	$(2,6 \pm 0,6) \times 10^6$	$(4,0 \pm 3,0) \times 10^5$	$(7,0 \pm 1,2) \times 10^6$	$(5,0 \pm 1,0) \times 10^4$

Teniendo en cuenta las limitaciones que presenta el recuento de microorganismos cultivables, cuando se trabaja con muestras naturales, se pudieron observar diferencias tanto en los UFC/g como en la diversidad de colonias acorde a la zona de muestreo, a la composición del medio y a la presencia de plaguicidas. Se registró una mayor disminución en UFC/g correspondiente a ZA en los medios suplementados con agroquímicos, consistente con sus antecedentes de no exposición, no así con ZB y ZC.

Cabe destacar que las poblaciones microbianas cultivables que habitualmente se desarrollan en APC, suelen ser diferentes a las desarrolladas en AS, dada la naturaleza de la composición de los medios de cultivo.

3.2. Aislamiento y purificación de colonias

Se logró el aislamiento de colonias bacterianas resistentes a la mezcla de plaguicidas antes mencionada, en todos los medios de cultivo.

3.2.1. Colonias aisladas en AS-ZA-CP

En AS-ZA-CP, se aislaron 2 colonias denominadas A1 (Figura 2) y A4 (Figura 3), cuyas características morfológicas se presentan en la Tabla 2.

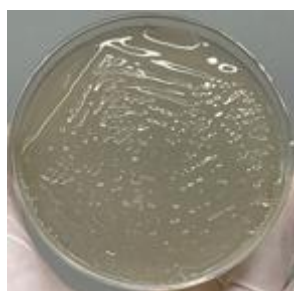


Figura 2. Colonia A1



Figura 3. Colonia A4

Tabla 2. Características macroscópicas de colonias A1 y A4

Características Macroscópicas	A1	A4
Color	Incolora	Blanca
Forma	Irregular	Puntiforme
Borde	Entero	Entero
Elevación	Convexa	Plana
Aspecto óptico	Opaca	Brillosa
Consistencia	Seca	Cremosa

3.2.2. Colonias aisladas en AS-ZB-CP

Se aislaron 2 colonias bacterianas en AS-ZB, denominadas B4 (Figura 4) y B8 (Figura 5), cuyas características macroscópicas se detallan en la Tabla 3.

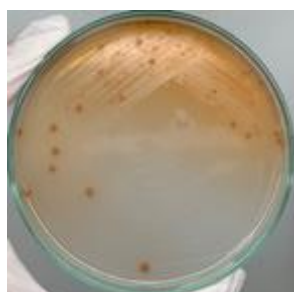


Figura 4. Colonia B4

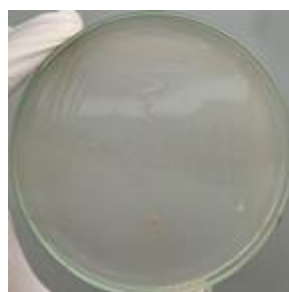


Figura 5. Colonia B8

Tabla 3. Características macroscópicas de colonias B4 y B8

Características Macroscópicas	B4	B8
Color	Naranja	Salmón
Forma	Filamentosa	Puntiforme
Borde	Filamentoso	Entero
Elevación	Plana	Plana
Aspecto óptico	Opaca	Opaca
Consistencia	Seca	Cremosa

3.2.2. Colonias aisladas en AS-ZC-CP

En AS-ZC, se aisló la colonia C5 (Figura 6), cuyas características macroscópicas se presentan en la Tabla 4.

**Figura 6.** Colonia C5**Tabla 4.** Características macroscópicas de la colonia C5

Características Macroscópicas	C5
Color	Verde
Forma	Puntiforme
Borde	Entero
Elevación	Plana
Aspecto óptico	Opaca
Consistencia	Seca

3.2.3. Colonias aisladas en APC

Se aislaron 15 colonias de bacterias en APC, que fueron clasificadas de acuerdo a la zona de la cual fueron extraídas: colonias D, de ZA; colonias E de ZB, y colonias F, de ZC.

3.2.3.1. Colonias D

Se aislaron 3 colonias clasificadas con la letra D, cuya denominación es: D3, D6, D7. Las mismas se visualizan en las figuras 7, 8 y 9 respectivamente y sus características macroscópicas se muestran en la tabla 5.



Figura 7. Colonia D3

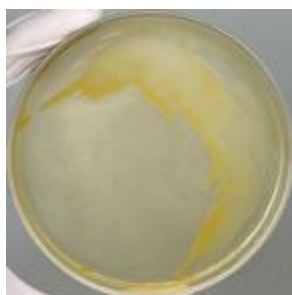


Figura 8. Colonia D6



Figura 9. Colonia D7

Tabla 5. Características macroscópicas de la colonias D

Características Macroscópicas	D3	D6	D7
Color	Amarilla	Amarilla	Transparente
Forma	Puntiforme	Irregular	Irregular
Borde	Entero	Entero	Entero
Elevación	Plano	Plano	Plano
Aspecto óptico	Opalescente	Opaco	Traslúcido
Consistencia	Cremosa	Cremosa	Cremosa

3.2.3.2. Colonias E

Se logró el aislamiento de 8 cepas obtenidas a partir de ZB, en el medio nutritivo APC-CP. Las mismas fueron denominadas como E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 y E8, que se visualizan en las Figuras 10 a 17 respectivamente, y sus características macroscópicas en la Tabla 6.



Figura 10. Colonia E1



Figura 11. Colonia E2

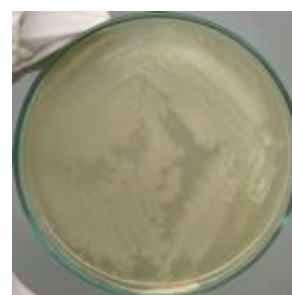


Figura 12. Colonia E3

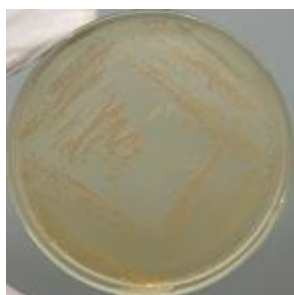


Figura 13. Colonia E4

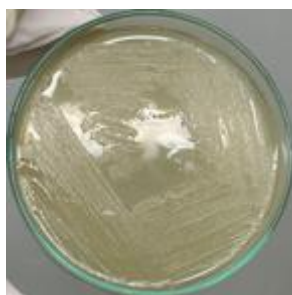


Figura 14. Colonia E5

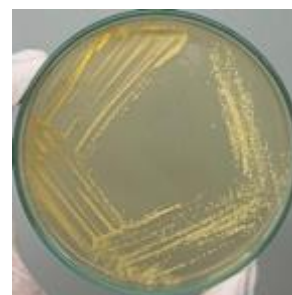


Figura 15. Colonia E6



Figura 16. Colonia E7

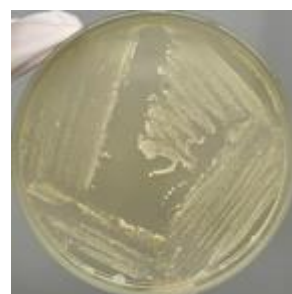


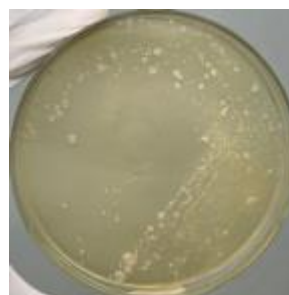
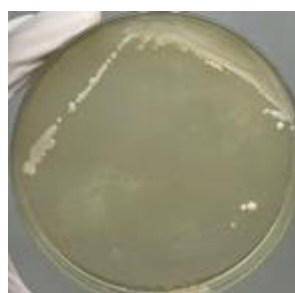
Figura 17. Colonia E8

Tabla 6. Características macroscópicas de las colonias E

Características Macroscópicas	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Color	Blanco	Blanca	Blanco	Salmón	Transparente	Amarillo	Blanco	Amarillo
Forma	Círculo	Puntiforme	Irregular	Irregular	Puntiforme	Puntiforme	Puntiforme	Puntiforme
Borde	Entero	Entero	Ondulado	Lobulado	Entero	Entero	Ondulado	Ondulado
Elevación	Convexo	Plano	Plano	Plano	Plano	Convexo	Elevado	Convexo
Aspecto óptico	Opalescente	Opalescente	Opalescente	Opalescente	Opaco	Opalescente	Opaco	Opaco
Consistencia	Cremosa	Cremosa	Cremosa	Cremosa	Cremosa	Cremosa	Cremosa	Cremosa

3.2.3.3. Colonias F

Las Figuras 18 a 21, muestran las colonias aisladas en APC-CP, a partir de ZC, denominadas como F1, F6, F7 y F9 respectivamente. Sus características morfológicas se visualizan en la Tabla 7.

**Figura 18.** Colonia F1**Figura 19.** Colonia F6**Figura 20.** Colonia F7**Figura 21.** Colonia F9**Tabla 7.** Características macroscópicas de las colonias F

Características Macroscópicas	F1	F4	F7	F9
Color	Amarillo	Blanco	Blanco	Amarillo
Forma	Puntiforme	Círculo	Círculo	Círculo
Borde	Entero	Entero	Entero	Entero
Elevación	Convexo	Umbilicado	Convexo	Convexo
Aspecto Óptico	Opalescente	Opaco	Opalescente	Opalescente
Consistencia	Creмосa	Creмосa	Creмосa	Creмосa

En todos los casos se aislaron colonias de bacterias con características morfológicas diferentes, en presencia de la mezcla de agroquímicos. Se puede observar que aquellas que se desarrollaron en AS presentan un tamaño menor que las aisladas en APC.

Por otro lado, el número de colonias aisladas, a partir de la muestra de suelo virgen (ZA), es menor, con respecto a las aisladas a partir de las zonas que estuvieron en contacto con agroquímicos. La diversidad microbiana sufrió un proceso de selección al estar en contacto en forma crónica con los productos fitosanitarios, que se traduce, en un mayor número de aislamientos de microorganismos resistentes.

4. CONCLUSIONES

-Teniendo en cuenta los recuentos obtenidos, las bacterias aisladas de las zonas con antecedentes de uso de agroquímicos (ZB y ZC), están mejor adaptadas al contacto con estos contaminantes, con respecto a aquellas aisladas en la zona virgen (ZA).

-A partir de suelos productivos, se logró el aislamiento de 20 colonias bacterianas en presencia de la mezcla de glifosato, clomazone, imazapic/imazapir, de las cuales 2 se aislaron en el medio oligotrófico AS-ZA, 2 en AS-ZB, 1 en AS-ZC y las restantes en el medio nutritivo tradicional APC.

-Dado el potencial biotecnológico de las mismas, serán utilizadas posteriormente en ensayos de resistencia a concentraciones crecientes de plaguicidas y en ensayos de biodegradación de estos contaminantes en medio líquido.

5. BIBLIOGRAFÍA

Adams, G. O., Fufeyin, P. T., Okoro, S. E., & Ehinomen, I. (2015). Bioremediation, biostimulation and bioaugmentation: a review. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 3(1), 28-39.

Barberis, C. L., Carranza, C. S., Magnoli, K., Benito, N., & Magnoli, C. E. (2019). Development and removal ability of non-toxicogenic *Aspergillus* section *Flavi* in presence of atrazine, chlorpyrifos and endosulfan. *Revista argentina de microbiología*, 51(1), 3-11.

Carlomagno, M. (2013). Desarrollo de inmunoensayos para el monitoreo de clomazone y quinclorac en el cultivo de arroz (Doctoral dissertation, Tesis Doctorado. Montevideo, Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Química).

Leal Soto, S. D., Valenzuela Quintanar, A. I., Gutiérrez Coronado, M. D. L., Bermúdez Almada, M. D. C., García Hernández, J., Aldana Madrid, M. L., & Valenzuela Navarro, C. P. (2014). Residuos de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas. *Terra latinoamericana*, 32(1), 1-11.

Marín, L. F., & Jaramillo, B. (2015). Aislamiento de bacterias degradadoras de pesticidas organofosforados encontrados en suelos y en leche bovina. *Revista chilena de nutrición*, 42(2), 179-185.

Ortiz-Hernández, M., & Sánchez-Salinas, E. (2010). Biodegradation of the organophosphate pesticide tetrachlorvinphos by bacteria isolated from agricultural soils in México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 26(1), 27-38.

Martínez-Nieto, P., Bernal-Castillo, J., Agudelo-Fonseca, E., & Bernier-López, S. (2012). Tolerancia y degradación del glifosato por bacterias aisladas de suelos con aplicaciones frecuentes de roundup sl®. *Revista Pilquen• Sección Agronomía*, 14(12).

Pino, N., & Peñuela, G. (2011). Simultaneous degradation of the pesticides methyl parathion and chlorpyrifos by an isolated bacterial consortium from a contaminated site. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(6), 827-831.

Rico, L. P. B., García, A. L. C., & Martínez, R. R. (2018). Bacterias con potencial para biodegradar Carbofurano en suelos cultivados con papa criolla *Solanum phureja*. *BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 16(2), 88-94.

- Romero, A. E., Yañez, L. M., Maldonado, M. J., Choque, D. A., & Ávila, M. E. N. (2021). Biodegradación de Carbofuran por una cepa de *Trichoderma sp.* autóctona y su potencial uso para la biorremediación de suelos contaminados. *Revista Científica FCA*, 14(2).
- Saldain, N. E., López, A., & Sosa, B. (2013). Persistencia y actividad biológica del Kifix en suelos arroceros en el Este del Uruguay. INIA Treinta y Tres. Arroz-Soja: Resultados Experimentales, 2014, 17-19.
- Sterren, M. A., Uhrich, W., & Benintende, S. (2016). Residualidad de glifosato en suelos de Entre Ríos y su efecto sobre los microorganismos del suelo. *Ecología austral*, 26(3), 246-255.
- Sviridov, A. V., Shushkova, T. V., Ermakova, I. T., Ivanova, E. V., Epiktetov, D. O., & Leontievsky, A. A. (2015). Microbial degradation of glyphosate herbicides. *Applied biochemistry and microbiology*, 51(2), 188-195.
- Vizgarra, C. G. (2018). Aplicación de agroquímicos en las localidades de Las Palmas y La Leonesa, Provincia del Chaco. Efectos en la salud de la población.



Otras temáticas ambientales

Tratamiento y valorización de residuos sólidos

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGETICO DEL BIO-OIL Y EL BIO-CHAR DE BIOMASA RESIDUAL DE LAS INDUSTRIAS FORESTALES DEL NEA

Tourn, Silvana C.; Dagnino, Eliana P.; Sequeira, Alfredo F.; Morales, Walter G. y Chamorro, Ester R.

Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica (QUIMOBIO) UTN-FRRe, Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT) CONICET-UNNE French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina
e-mail:tournsilvana@ca.frre.utn.edu.ar

Resumen. *Las industrias forestales de la región generan alrededor de 850 tn/día de aserrín de quebracho colorado agotado. Este residuo puede convertirse en biocombustibles con mayor densidad energética a partir de la pirólisis. Los biocombustibles pueden aprovecharse para alimentar las calderas de las mismas industrias y reducir costos. En este trabajo, se estudió mediante método estadístico de optimización, la pirólisis de biomasa residual a escala laboratorio. En el método estadístico de optimización experimental, se utilizó un modelo factorial (3^k). Para esto, se mantuvieron constantes, la masa de aserrín en 6 g, el flujo del gas inerte (N_2) en 14,5 ml/min y la temperatura a 550°C (con una rampa de calentamiento de 30°C/min). Los factores que se variaron fueron, el tamaño de partículas del aserrín y el tiempo de retención de pirólisis. Los resultados indicaron que no existen diferencias significativas en el rendimiento de los biocombustibles al variar los factores mencionados. El reactor de lecho fijo presentó un rendimiento de producto líquido del 49,7%, sólido del 23,8% y gas del 26,5%. Luego se caracterizaron los productos sólidos y líquidos de pirólisis, con el objetivo de evaluar su aprovechamiento como fuente energética en el sistema. El Poder Calorífico Superior (PCS) del producto líquido resultó de 31,5 MJ/kg con una densidad de 1,05 kg/dm³, pH de 2 y una humedad de 81,23%. El bio-char presentó un PCS de 29,45 MJ/kg y el análisis inmediato realizado arrojó 74,8% de carbono fijo. El análisis elemental del bio-char indicó 0,64% de N, 75,75% de C, 3,47% de H y 20,14% de O. A partir de estos resultados es posible verificar que el bio-char es un combustible más estable, pero con propiedades energéticas inferiores a las del producto líquido. El producto líquido de pirólisis presenta un mayor valor añadido, sin embargo, las características físicas revelan la necesidad de refinarlo para su posterior uso en calderas y hornos industriales.*

Palabras clave: Pirólisis, Bio-oil, Bio-char, Reactor de lecho fijo.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los extractos vegetales más utilizado en el mundo proviene del Quebracho Colorado, un árbol que crece en América del Sur, en la región denominada Chaco, que comprende el noreste de Argentina y el sur de Paraguay.

Las industrias forestales más importantes de la provincia del Chaco realizan la extracción acuosa del duramen del Quebracho Colorado para la obtención de taninos. Los taninos poseen muchas propiedades y debido a su versatilidad es utilizado con éxito en diferentes áreas industriales y alimenticias (UNITAN y otros, 2020; SILVATEAM y otros, 2020). Del proceso de extracción en la región, se obtienen 850 tn/día de aserrín de Quebracho Colorado Agotado. Actualmente, este residuo es quemado de forma directa en calderas acuotubulares para la producción de energía eléctrica por cogeneración.

La quema directa de la biomasa residual es una técnica sencilla que aprovecha únicamente su poder calorífico. Hoy en día, existen tratamientos más desarrollados de valorización de la biomasa lignocelulósica que maximizan los beneficios económicos y minimizan el impacto ambiental. La pirólisis, es un tratamiento térmico en ausencia o con muy baja concentración de oxígeno y a presión atmosférica, para obtener biocombustibles que podrían utilizarse en equipos de generación de energía existentes en las plantas industriales productoras de estos residuos.

Para estas industrias, poder reemplazar un combustible fósil utilizado en sus calderas, por un combustible producido a partir de sus residuos, se presenta como una clave para la economía circular. Existen tres tipos principales de pirólisis; lenta, convencional y rápida. La pirólisis lenta puede tomar días, tiene una velocidad de calentamiento muy baja, temperatura de trabajo de 400 °C y el producto principal es el char. La pirólisis convencional, tiene tiempo de residencia de vapores de 5 a 30 minutos, una velocidad de calentamiento de 20 a 100 °C por minuto, temperatura de trabajo de 450 °C a 650 °C y los productos principales son, líquido, gas y un sólido denominado biochar. La pirólisis rápida, tiene tiempo de residencia de vapores de 0,5 a 5 segundos, velocidad de calentamiento de 1000 °C por segundo, temperatura de trabajo de 450 °C a 650 °C y el producto principal es líquido (Bertero y Sedrán, 2015).

Con el objetivo de dar una respuesta rápida al sector industrial de la provincia, se inició la investigación y producción de biocombustibles a partir de pirólisis convencional. La pirólisis convencional puede llevarse a cabo con equipos de construcción simple y, es mayoritariamente utilizada y estudiada a escala laboratorio (Abnisa y otros, 2011; Pütün y otros, 2002; Tourn y otros, 2019).

El producto líquido de pirólisis de biomasa ligno-celulósica, es de color marrón oscuro, con aroma característico a humo y presenta baja viscosidad. Su composición y propiedades fisicoquímicas difieren de la de los derivados de petróleo (Mohan y otros, 2006). Los líquidos de pirólisis, presentan en general altos contenidos de agua y oxígeno, lo que determina poderes caloríficos bajos, tienen carácter ácido y son inestables térmicamente y al contacto con el aire (Bertero y Sedrán, 2015; Muenpol y otros, 2015; Yildiz y otros, 2016). En muchos casos, los líquidos de pirólisis se muestran en una única fase, debido a la presencia de gran cantidad de compuestos que contienen grupos carboxilos y/o hidroxilos, pero cuando el contenido de agua es elevado, ambas fases se separan espontáneamente (Oasmaa y Peacocke, 2001).

La fracción insoluble en agua, denominada tar y que representa entre 10 y 20 % p del líquido de pirólisis, es viscosa y más densa que la soluble en agua, denominada bio-oil y presenta mayor estabilidad y poder calorífico.

El producto sólido de pirólisis de biomasa, se denomina biochar y es de color negro, de partículas finas, amorfas y livianas. Los estudios previos indican que posee alta porosidad con micro, meso y macroporos (>2 nm, 2-50 nm y >50 nm) y baja densidad aparente, entre 0,30 y 0,43 g cm⁻³ (Escalante Rebolledo y otros, 2016). El biochar presenta composición química similar al carbón producido para combustible. Sin embargo, muestra relaciones O/C más altas que el carbón mineral, que también tiene su origen en la biomasa, pero que se forma por procesos geológicos. Esta característica hace que los valores caloríficos brutos del biochar varíen entre 14,3 - 25,4 MJ·kg⁻¹ (Acero Nítola y Gil Ramírez, 2018). Este contenido energético de los biocarbones se debe principalmente a diferentes contenidos de carbono, al contenido de humedad, el material no combustible o el sitio experimental. Por otra parte, varios estudios sugieren que los componentes del biocarbón son altamente recalcitrantes en los suelos y por esta característica, la adición de este producto al suelo puede actuar como un sumidero potencial de carbono (Verheijen y otros, 2009; Escalante Rebolledo y otros, 2016).

Los estudios en este trabajo se inician con la caracterización del Quebracho Colorado Agotado (QCA). Se realiza la determinación de las propiedades de este residuo comparables con las propiedades de los productos obtenidos a partir de su pirólisis. Esto permite demostrar la viabilidad del proceso para valorizar el aserrín de QCA.

En segunda instancia se describe el diseño, construcción y puesta a punto de un reactor de lecho fijo a escala laboratorio para la pirólisis convencional de la biomasa residual industrial de interés.

Luego se desarrolla la caracterización de los productos líquidos (bio-oil) y sólidos (bio-char) obtenidos a partir de pirólisis de QCA. Finalmente se analiza y se realizan conclusiones acerca de las propiedades de estos productos y sus posibles aplicaciones.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia prima

Se utilizó como materia prima aserrín de QCA, residuo de la extracción de tanino, género *Schinopsis balansae* (quebracho colorado chaqueño, tanino puro en 20-21 %) de la región del Chaco Oriental, y *Schinopsis lorentzii* (quebracho colorado santiagueño, tanino puro en 15-18 %) de la región del Chaco Occidental y pertenece a la familia *Anacardiaceae*. El aserrín fue suministrado por una industria local (UNITAN S.A.I.C.A de la provincia del Chaco, Argentina), es un producto de la primera etapa del proceso de producción de extractivos, llamada Molienda y Difusión. En esta etapa, la madera es molida y sometida a 130 °C con agua en un proceso a contracorriente.

2.2. Caracterización de la materia prima

La toma y preparación de las muestras antes del análisis de cenizas, extractivos, carbohidratos y lignina soluble e insoluble en ácido se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento “Preparación de muestras para análisis de composición”, NREL/TP-510- 42620. Luego se procedió a la:

- a) Determinación del contenido de humedad y/o sustancias volátiles, utilizando balanza analítica para determinación de humedad y volátiles. El resultado se expresa en porcentaje.
- b) Determinación del contenido de sustancias extractivas solubles en agua y etanol, según norma estándar NREL/TP 510-42621. Se cuantificó la cantidad, en porcentaje en base seca, del material extraído por el método de extracción soxhlet.

c) Determinación del contenido de carbohidratos, celulosas y hemicelulosas, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Se hidrolizó la muestra sólida en dos etapas. La primera con solución de ácido sulfúrico al 72 %, durante 1 h a 30 °C y luego se diluyó hasta solución ácida del 4 % y se colocó en autoclave a 121 °C durante 1h. Para la cuantificación de los carbohidratos estructurales se utilizó la fracción líquida y por medio de cromatografía líquida de alta resolución (Shimadzu), con una columna Rezex™ RHM-Monosacharide H+ (8 %) (phenomenex) con las siguientes condiciones cromatográficas: H₂SO₄ 4 mM como fase móvil, 0,6 ml/min, 55 °C y detectores de índice de refracción y UV.

d) Determinación del contenido de lignina, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Para ello se utilizó la fracción sólida del método detallado en el punto anterior y se lo calcinó en mufla a 575 ± 25 °C durante 2 h. El contenido de lignina soluble en ácido se determinó sobre la fase líquida, mediante medición espectrofotométrica a 320 nm.

e) Determinación del contenido de cenizas (sustancias inorgánicas), según norma estándar NREL/TP 510-42622. Se utilizó horno mufla a 575 ± 25 °C durante 3 h y el resultado se expresó como porcentaje en base seca.

2.3. Reactor de pirólisis

La pirólisis se llevó adelante en un reactor de lecho fijo con calentamiento externo. Basados en publicaciones previas, se diseñó, fabricó y puso a punto un equipo de pirólisis convencional que consta, de un reactor de lecho fijo calentado en un horno eléctrico con sistema de control y programación de temperaturas, un baño de enfriamiento y un dispositivo de recolección de líquidos y de evacuación de gases. En la Figura se muestra un diagrama del procedimiento de reacción del proceso de pirólisis convencional a escala laboratorio.

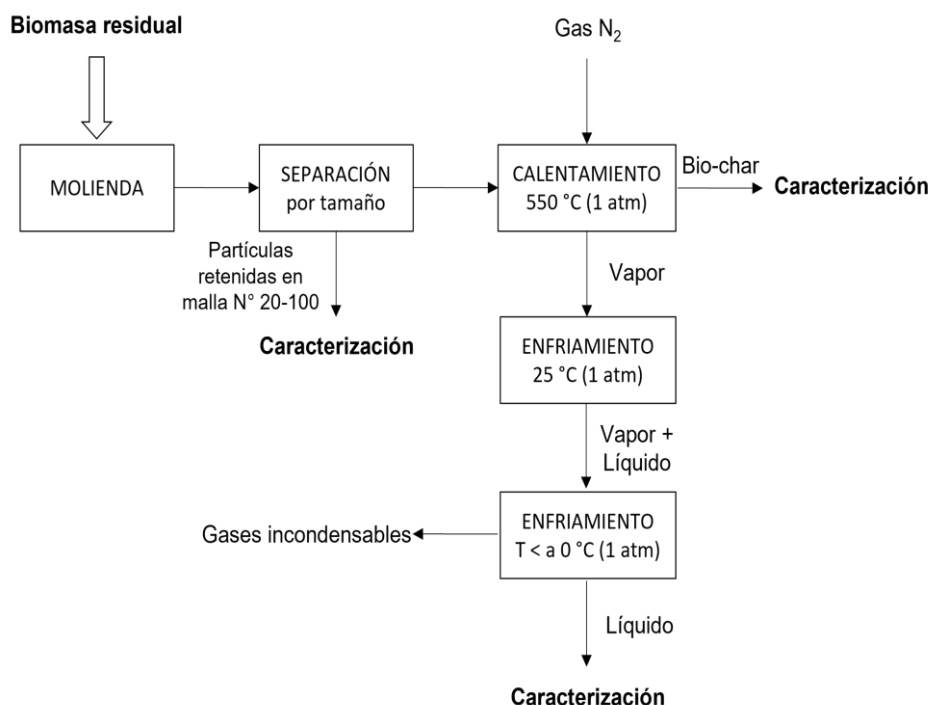


Figura 1. Diagrama del procedimiento de reacción del proceso de pirólisis convencional

El reactor de lecho fijo se construyó en acero inoxidable de grado AISI 304 y consta de un cilindro de 11 mm de diámetro interno y 265 mm de largo total. El reactor aloja la materia prima y permite el paso del gas inerte que desplaza el oxígeno contenido en todo el sistema y, al mismo tiempo remueve los vapores generados para minimizar las reacciones secundarias durante la pirólisis. El calentamiento se realiza con un horno eléctrico que consta de un cilindro de hierro, cubierto de una resistencia eléctrica, un aislante y un recubrimiento de chapa metálica. La resistencia eléctrica y la termocupla se conectan a un programador de temperatura que posibilita el calentamiento con una rampa de 30 °C/min hasta alcanzar los 550 °C y mantenerse a esa temperatura durante el tiempo de retención de la experiencia (30 a 60 min). En la Figura 2 se presenta el esquema del reactor de pirólisis y sus componentes.

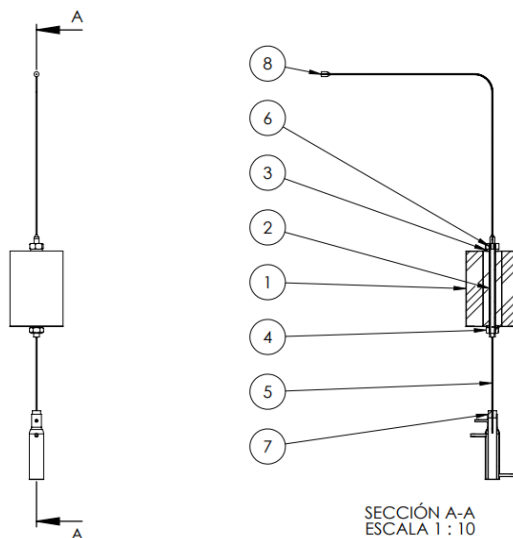


Figura 2. Esquema del reactor de pirólisis de biomasa y sus componentes. 1. Aislante y recubrimiento del horno eléctrico. 2. Reactor de lecho fijo de acero inoxidable. 3. Horno eléctrico. 4. Tuerca de acero inoxidable inferior. 5. Condensador de acero inoxidable. 6. Tuerca de acero inoxidable superior con acoples al tubo de cobre. 7. Condensador de vidrio pyrex. 8. Tubo conector de cobre con acople rápido para entrada de gas inerte.

Debido a que el equipo fue especialmente construido y puesto a punto para este proyecto, se realizaron aproximadamente 80 experiencias hasta alcanzar un buen régimen operativo del sistema. En este trabajo, para analizar la influencia de las condiciones de pirólisis sobre el rendimiento de los productos y garantizar repetitividad, se llevó a cabo un diseño de experimentos aplicando como estrategia el diseño factorial (3^k). Basándonos en la bibliografía disponible y en el modo operativo de nuestro sistema de pirólisis, durante las experiencias se mantuvieron constantes, la masa de aserrín en 6 g, el flujo del gas inerte (N_2) en 14,5 ml/min y la temperatura a 550 °C (con una rampa de calentamiento de 30°C/min). Los factores que se variaron fueron, el tamaño de partículas del aserrín y el tiempo de retención de pirólisis. Para variar el tamaño de partícula, se mezcló proporciones de partículas de diámetro (D_p) > a 0,841 mm (retenida en malla estándar N°20) y proporciones de D_p > a 0,142 mm (las que pasaron por malla estándar N° 20 y fueron retenidas en malla N° 100). En la tabla 1 se indican los factores y el dominio experimental.

Tabla 1. Factores y dominio experimental

Factores	Dominio experimental		
tamaño de partícula ($D_p > 0,841 \text{ mm}$)	25	50	75
tiempo de retención (min)	30	40	60

La Figura 3 presenta una imagen del sistema de conexión completa del reactor de pirólisis para la operación.



Figure 3. Fotografía del sistema de conexión completo para pirólisis de residuos ligno-celulósicos.

2.3. Caracterización fisicoquímica de los productos

La caracterización de los productos líquidos y sólidos se hizo a partir de:

Determinación del Poder Calorífico: para los dos productos en bomba calorimétrica de MAHLER de volumen constante, marca Julius Peters Berlin (JPB), modelo 1719.

Determinación de la densidad: por gravimetría a temperatura controlada y del pH.

Determinación del contenido de humedad en el bio-oil: se hizo según Norma IRAM 21320, por titulación con equipo de Karl-Fischer. Esta técnica es la recomendada para bio-oils (Oasma y Peacocke, 2001), ya que otras técnicas convencionales no pueden aplicarse debido a que los bio-oils contienen compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición (menores a 100 °C) y solubles en agua.

Composición elemental en el bio-char: se determinó por microanálisis elemental en un equipo TruSpec Micro de Leco.

Determinación del carbono fijo en el bio-char: se determina por diferencia a partir de conocer el contenido de humedad, cenizas y material volátil del biocarbón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición de la Materia Prima

La Tabla 2 presenta la composición química de muestras de aserrín de quebracho colorado (*Schinopsis*

Balansae o *Lorentis*), antes y después de pasar por la etapa de “Difusión”, es decir, antes y después de ser sometido a 130 °C y 2 atm de presión con agua en un proceso a contracorriente en "autoclave" en la empresa que suministró la materia prima. Los llamaremos aserrín de quebracho colorado (QC) y aserrín de quebracho colorado agotado (QCA) respectivamente.

La concentración de glucanos representa la concentración de celulosa. Se expresa como glucanos ya que se determina a partir de los azúcares monoméricos (glucosa) determinados por HPLC y utilizando el factor de corrección anhidra. La misma aclaración es válida para las hemicelulosas que son representadas por los xilanos, ya que la xilosa es el azúcar monomérico más abundante en hemicelulosas (Dagnino et al., 2018).

La Tabla 2 permite comparar la composición del aserrín de quebracho colorado como materia prima de la empresa (QC) y como residuo de la misma (QCA). El contenido de extractivos de QCA indica que el tratamiento de difusión extrae aproximadamente un 22,06 % de su peso, que corresponde mayoritariamente a taninos y, aproximadamente un 3 % de carbohidratos debido a las condiciones del proceso de extracción en la empresa (130 °C, 2 atm).

Tabla 2. Características químicas del aserrín de QC y el aserrín de QCA

Componente/Materia Prima	QC	QCA
Carbohidratos estructurales totales	40,6	51,03
○ Glucanos (celulosa)	28,1	35,87
○ Xilanos (hemicelulosas)	12,5	15,16
○ Arabinanos	-	-
Lignina total	22,50	30,47
○ Lignina insoluble en ácido	22,04	30,00
○ Lignina soluble en ácido	0,46	0,47
Grupos acetilos	-	-
Material inorgánico total	3,17	3,65
Material orgánico soluble en agua y etanol	32,66	10,60
○ Extractivos solubles en agua	29,84	8,15
○ Extractivos solubles en etanol	2,82	2,45
Otros (compuestos no identificados)	1,07	4,25

Fengel, 1991, ha demostrado en estudios previos que, los taninos de interés industrial, pueden ser removidos mediante tratamientos sucesivos de extracción con agua fría (48 h), agua caliente (100 °C, 1 h) y una solución alcalina de NaOH al 1 % (100 °C, 1h). En su publicación, presenta tablas de la composición química de la albura y el duramen del aserrín de quebracho colorado de las mismas especies estudiadas en este trabajo. Dichos estudios determinaron que el contenido total de extractivos del aserrín de quebracho colorado en esas condiciones es de 16,8% en albura y 43,3% en duramen. En nuestros estudios el contenido de extractivos resultó ser de 32,66%, que es comparable al promedio de los valores citados por estos autores (Fengel, 1991). De la misma manera, también son similares los contenidos de celulosa, inorgánicos y lignina en el aserrín de quebracho colorado agotado. Siendo de 54,6% y 48,4% de celulosa, de 1,1% y 1,3% de inorgánicos, y de 21,0% y 23,4% de lignina, en albura y duramen respectivamente. Los valores de lignina, hallados por este autor, son inferiores a los encontrados en este trabajo, esto puede atribuirse a la diferencia de tratamiento que recibieron las materias primas

Riqué, 1947, en su tesis doctoral sobre aplicaciones industriales del quebracho colorado agotado de las mismas especies, llevó adelante la valoración de la lignina por un método original y modificado del Rictter, Seborg y Mitchel y, reportó 10 valores de porcentajes de lignina para la especie *Schinopsis Balansae* y 10 valores para la especie *Schinopsis Lorenzeti*. Los valores porcentuales de lignina por ambos métodos, variaron entre 28,24% y 32,73%. Para la determinación de carbohidratos, llevó a cabo una hidrólisis y sacarificación del quebracho colorado agotado. Los resultados de carbohidratos totales los reportó como azúcares reductores totales y presentó 10 valores porcentuales sobre la muestra de cada especie. Los valores variaron entre 57,5% y 61,7%. También reportó los azúcares fermentescibles y no fermentescibles de cada especie. Los valores variaron entre 37,1% y 39,6% para los azúcares fermentescibles, y entre 16,6% y 23,7% para los azúcares no fermentescibles (Riqué, 1947).

Al observar la Tabla 1, encontramos que el porcentaje de glucanos (azúcares fermentescibles) en el residuo (QCA), se acerca mucho a los valores reportados por Riqué, 1947. Lo mismo puede decirse de los xilanos (azúcares no fermentescible) y del porcentaje de lignina obtenido. Esto indicaría, que la materia prima estudiada por Riqué, ha recibido un tratamiento previo muy similar al QCA estudiado aquí.

3.2. Rendimiento de los productos de pirólisis

Como se mencionó en la introducción, la pirólisis convencional presenta tres productos principales, líquido, gas y bio char. El porcentaje de los productos de pirólisis dependen de los parámetros de reacción, tales como la temperatura, velocidad de calentamiento, tamaño de las partículas y del tipo de biomasa. Se hallaron varios autores que estudiaron el impacto de la temperatura en el rendimiento del producto líquido (Williams y Besle, 1996; Özbay et al., 2008; Pütün et al., 2002; Asadullah et al., 2007) e informaron que se obtiene un máximo rendimiento entre los 450 °C y 550 °C. Estos autores también aseguraron que las reacciones secundarias a estas temperaturas son más significativas y, que, el rendimiento del líquido disminuye a temperaturas superiores, mientras que las despolimerizaciones de carbohidratos y lignina son incompletas a temperaturas más bajas. Teniendo en cuenta estos estudios previos, durante la puesta a punto del sistema, se verificó mayor rendimiento del producto líquido y estabilidad a 550 °C. La rampa de calentamiento alcanzable con el horno es de 30 °C/min. La capacidad máxima del reactor es de 6 g de biomasa. El flujo de gas inerte para barrer el oxígeno contenido en el reactor, eliminar los vapores de la zona de reacción y minimizar las reacciones secundarias es de 14,5 ml/min. El baño refrigerante en el condensador de vidrio se mantuvo a temperaturas próximas a 0 °C. A 120 °C se comenzó a observar la condensación de los vapores que salían del reactor. La condensación era apreciable hasta 30 min después de alcanzar los 550°C.

El análisis estadístico demostró que los dos factores estudiados no tienen efecto significativo (p valor > 0,05) sobre las variables de salida. Tampoco en las interacciones entre los factores estudiados. En la Tabla 3 se presentan los rendimientos (% peso) de los productos obtenidos.

Tabla 3. Rendimientos (% en peso) en la pirólisis de aserrín de quebracho colorado agotado (QCA) con una masa de 6 g, a 550 °C, rampa de calentamiento 30 °C/min, partícula retenida en malla estándar N° 20 ($D_p > 0,841$ mm), flujo de N_2 de 14,5 ml/min y tiempo de retención de 40 min.

	QCA % en peso
Líquido de pirólisis	49,7
Bio-oil	45,7
Tar	4,0
Bio-char	23,8
Gases	26,5

El rendimiento del líquido de pirólisis, se calculó mediante una relación de pesos (cantidad de líquido recolectado en un lote/total de biomasa alimentada en ese lote) x 100. El sólido producido, se dejó enfriar dentro del reactor y se pesó en balanza de precisión. A partir de la relación de pesos se calculó el rendimiento del sólido. La masa de gases se determinó por diferencia.

Al analizar otros autores se halló que el rendimiento del líquido estuvo dentro del rango esperado para residuos lignocelulósicos (Asadullah y otros, 2007). Esos mismos autores, estudiaron la producción de bio-oil mediante pirólisis del bagazo de caña de azúcar en un reactor de lecho fijo y, reportaron que el máximo rendimiento de líquido se alcanzó con una masa de 200 g, a 500 °C, con rampa de calentamiento de 5 °C/min y flujo de N₂ de 200 ml/min. El rendimiento total de líquido fue de 66,0 % p base seca. Este rendimiento elevado puede deberse a que su sistema contaba con dos condensadores de vapor, el primer condensador recolectaba los vapores condensables hasta 60 °C y el segundo condensador recolectaba los condensables hasta -5 °C, pero para ello han necesitado hacer circular un caudal de N₂ mucho mayor. Este concepto de diseño podría utilizarse para optimizar la producción de líquido, aunque debe evaluarse el costo operativo de aumentar 13 veces el flujo del gas inerte como los autores mencionados (Asadullah y otros, 2007).

Por otra parte, Bertero, en 2012, reportó rendimientos de productos de pirólisis convencional en un reactor de lecho fijo con dimensiones y sistema de operación muy similar. Este autor, reportó la producción de líquido pirolítico de diferentes residuos ligno-celulósicos (aserrín de pino, aserrín de mezquite y cáscara de trigo). El mayor rendimiento que obtuvo fue con el aserrín de pino, a partir de 7-11 g de biomasa, 550 °C, con una rampa de calentamiento de 15°C/min durante 60 min y, con un flujo de N₂ de 20 ml/min. El aserrín de pino con un rendimiento de 50,3 % p base seca de líquido, presentó el porcentaje más elevado (Bertero, 2012). Si bien este autor ha trabajado con biomásas diferentes, podemos considerar que el reactor de lecho fijo utilizado aquí, presenta rendimientos semejantes con características de diseño optimizadas, ya que, cuenta con el condensador/colector de vidrio, que facilita el montaje y las condiciones de operación.

3.3. Características fisicoquímicas del líquido de pirólisis

Debido a que el líquido de pirólisis es utilizado como combustible, es importante conocer su poder calorífico superior (PCS). El PCS de los bio-oils es inferior al de los combustibles fósiles, debido a su contenido de agua, sin embargo, el contenido de agua reduce la viscosidad y ayuda a la atomización y a la combustión (Zhang et al., 2007).

El poder calorífico superior tanto del aserrín como del líquido de pirólisis, varía según la biomasa. Los antecedentes afirman que, el PCS de diversos bio-oils generalmente es 50% inferior al de los combustibles fósiles.

El producto líquido de la pirólisis presentó dos fases, y un PCS de aproximadamente el 75% del fuel-oil. Este valor más elevado se debe a que se hizo el estudio de las dos fracciones homogeneizadas y la fracción tar tiene un poder energético más elevado (Saires y otros, 2022).

La densidad, 1,05 kg/dm³ resultó un valor comparable a la bibliografía (Asadullah y otros., 2007). La Tabla 4, es una tabla comparativa que presenta propiedades fisicoquímicas de diferentes biomásas y sus productos líquidos de pirólisis.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de diferentes biomásas y sus productos líquidos de pirólisis.

Combustible	Aserrín QCA seco ^a	Aserrín de Pino ^b	Cáscara de trigo ^b	Bio-oil aserrín QCA^f	Bio-oil aserrín de pino ^b	Bio-oil cáscara de trigo ^b	Fuel-oil ^d
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	19,24	15,40	14,10	31,50 ^c	10,03	84,60	40,00
Densidad [Kg/dm ³]	0,45			1,05	1,07	1,06	0,94
Humedad [%]		10,20	18,80	81,23 ^e	49,60	84,40	18,00
pH				3	3	6	-

^a De la empresa que provee la materia prima.

^b De Bertero, 2012.

^c Determinado en la Fac. de Ingeniería – UNNE

^d De Zhang et al., 2007.

^e Determinado en INCAPE –UNL

^f Producido en nuestro laboratorio

3.4. Caracterización fisicoquímica del bio-char

El poder calorífico del bio-char obtenido por pirólisis a 550 °C de aserrín de QCA, resultó de 29,45 MJ/Kg. Por otro lado, a partir del análisis inmediato del bio-char del QCA, se determinó el contenido de humedad (9,30%), cenizas (1,30%) y materia volátil (23,90%) y por diferencia se obtuvo el contenido de carbono fijo (CF), que resultó de 74,80%. El poder calorífico tiene una relación directamente proporcional con el contenido de carbono fijo (Okoroigwe & Saffron, 2012), a mayor contenido de carbono fijo, mayor es el poder calorífico del biochar.

La composición elemental del bio-char de QCA reportó 75,75% de C, 3,47% de H, 0,64% de N y 20,14% de O. Son valores obtenidos de 3 repeticiones con una desviación estándar relativa menor a $1\% \pm 0,01$. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia. El alto contenido de carbono hace que el biochar actúe como recalcitrante de este elemento en los suelos, retardando su retorno a la atmósfera como CO₂, situación que mitiga el cambio climático.

Por otra parte, si bien la proporción de N es baja, su presencia en suelos disminuye la necesidad de utilizar fertilizantes nitrogenados para el crecimiento de los cultivos. De esta manera, resulta beneficioso para enmienda de suelos.

El poder calorífico, el CF y la composición elemental presentan valores esperables y similares a los reportados en trabajos previos de obtención de bio-char a partir de pirólisis de biomasa lignocelulósica (Colantoni y otros, 2016; Chellappan y otros, 2018; Sahoo, S. S. y otros, 2021).

4. CONCLUSIONES

El contenido de extractivos de quebracho colorado agotado (QCA), indica que el tratamiento extrae aproximadamente un 22,06% de su peso, que corresponde mayoritariamente a taninos y, aproximadamente un 3% de carbohidratos debido a las condiciones del proceso de extracción en la empresa. El quebracho colorado agotado presentó cantidades de carbohidratos y lignina acordes con otros autores.

El rendimiento de los productos resultó ser mayor o igual a 49,70% en peso, en las condiciones de operación y son comparables a los obtenidos por otros autores con materias primas similares. Resultando, entonces, un reactor de pirólisis de lecho fijo de buen rendimiento con características de diseño mejoradas.

La densidad de la mezcla de bio-oil y tar obtenida a partir del aserrín de quebracho colorado agotado, es comparable con otros bio-oils de pirólisis, mientras que el PCS es un 25% superior a los bio-oils obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, representando un 75% del PCS de fuel-oil. Este valor más elevado se debe a que se hizo el estudio de las dos fracciones homogeneizadas y la fracción tar tiene un poder energético más elevado.

El bio-char, combustible sólido estable, presentó un poder calorífico interesante, aunque inferior al de bio-oil. El contenido de carbono fijo es alto, indicando un alto poder calorífico comparado con otros bio-chars de biomasa lignocelulósicas reportados. Esto indica que podría ser utilizado como combustible. Por otra parte, su composición elemental muestra una relación O/C (0,26) e H/C (0,04). La relación O/C en bio-chars frescos sirve como índice del grado de carbonización y para evaluar el grado de oxidación posterior a la pirólisis. La mayoría de los biocarbones tienen proporciones O/C dentro del rango 0,2-0,6, siendo menos estables para su utilización en suelo los que presentan una relación de 0,6, con base en esto, el biocarbón del QCA demuestra ser estable. La relación H/C se utiliza como indicador de carbonización, en este caso es baja, lo que muestra un biochar altamente carbonizado y aromatizado.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abnisa, F., Daud, W. W., & Sahu, J. N. (2011). Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35(8):3604-3616.
- Acero Nítola, J. A., & Gil Ramírez, M. (2018). Valoración del potencial energético y de adsorción del Biochar obtenido de lodos de PTAR.
- Asadullah, M., Anisur Rahman, M., Mohsin Ali, M., & Rah, M. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, 86(16), 2514-2520.
- Bertero, M. (2012). Procesamiento catalítico de bio-oils para su uso como fuente energética y de materias primas. Tesis doctoral. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL-CONICET). Santa Fe.
- Bertero, M., & Sedran, U. (2015). Coprocessing of bio-oil in fluid catalytic cracking. In *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass* (pp. 355-381). Elsevier.
- Colantoni, A., Evic, N., Lord, R., Retschitzegger, S., Proto, A. R., Gallucci, F., & Monarca, D. (2016). Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. *Renewable and sustainable energy reviews*, 64, 187-194.
- Chellappan, S., Nair, V., Sajith, V., & Aparna, K. (2018). Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. *Chinese journal of chemical engineering*, 26(12), 2654-2663.
- Dagnino, E. P., Felissia, F. E., Chamorro, E., & Area, M. C. (2018). Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 209-216.
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., & Etchevers Barra, J. D. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34(3), 367-382.
- Fengel D. and Weneger G. (1984). *Wood: Chemistry*. NY and Berlin.

- Gómez, L. A., Cruz-Dominguez, A., Jiménez-Madrid, D., Ocampo-Duran, Á., & Parra-González, S. (2016). Biochar como enmienda en un oxisol y su efecto en el crecimiento de maíz. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 19(2), 341-349.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3):848-889.
- Muenpol, S., Yuwapornpanit, R., & Jitkarnka, S. (2015). Valuable petrochemicals, petroleum fractions, and sulfur compounds in oils derived from waste tyre pyrolysis using five commercial zeolites as catalysts: impact of zeolite properties. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(5):1149-1159.
- Oasmaa, A., & Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Espoo: Technical Research Centre of Finland.
- OKOROIGWE, E.C.; SAFFRON, C.M. 2012. Determination of bio-energy potential of palm kernel shell by physicochemical characterization. *Nigerian J. Technol.* 31(3):329-335.
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2008). Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, 33(8), 1233-1240.
- Pütün, A. E., Apaydın, E., & Pütün, E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. *Energy*, 27(7):703-713.
- Riqué, T. (1947). Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- Saires P., Ariza Barraza C., Bertero M., Pujol R., Falco M., Sedrán U. (2022). Caracterización de tars de pirólisis de biomasa residual. XXII Congreso Argentino de Catálisis 2022. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
- Sahoo, S. S., Vijay, V. K., Chandra, R., & Kumar, H. (2021). Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100101.
- SILVATEAM (2020). Indunor. Retrieved October 7, 2020, from <https://www.silvateam.com/es/quienes-somos/la-empresa/indunor.html>
- Tourn S., Kohli M., Sequeira A., Cáceres M., Morales W. y Chamorro E. (2019) Obtención de bio-oil: Caracterización de materia prima. Diseño y construcción de un reactor a escala laboratorio. Actas de X Congreso Argentino de Ingeniería Química 2019. Santa Fe, Santa Fe, Argentina.
- UNITAN (2020). Welcome MORE THAN A CENTURY. Retrieved October 7, 2020, from <http://www.unitan.net/>
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van Der Velde, M., Diafas, I., & Parsons, C. (2009). Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties processes and functions. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy.
- Williams P, Besler S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energy* 1996; 7:233-50.
- Yildiz, G., Ronsse, F., Van Duren, R., & Prins, W. (2016). Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1596-1610.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy conversion and management*, 48(1), 87-92.

REUTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS INERTES Y MATERIALES NATURALES EN BIOCONSTRUCCIONES

Parente, Jorge R.¹; Moretti, Antonio M.¹; Bosani, Andrea A.¹; Pereira, María del C.¹

Solano Meneses, Eska E.²

1: Centro de Energía y Ambiente

Universidad Tecnológica Nacional – FR Delta

San Martín 1171 – Campana – Buenos Aires

e-mail: parentej@frd.utn.edu.ar

2: Centro de Investigación en Arquitectura y Diseño

Cub. 27 5to Piso Universidad Autónoma del Estado de México

Cerro de Coatepec, s/n, Cd. Universitaria

Toluca, Estado de México CP 50110

e-mail eskasolano@gmail.com

Resumen. *La posibilidad de recuperar materiales desde los residuos, alcanza cada día mayor importancia, debido a la crisis de energía, el aumento en el consumo de recursos naturales, y la escasez y el alza en el precio de las materias primas. Si se piensa que el problema termina sólo en la adecuada disposición de los residuos en un relleno sanitario, se está equivocando. De esta manera se conciben como un recurso posible de recuperar o usar como materia prima para la elaboración de otro producto. Es así que, en este trabajo, demostramos, como residuos inorgánicos, aún tienen valor en la bioconstrucción, además de utilizar materiales naturales que son más económicos, más eficientes y térmicos. Con esta metodología, minimizamos el impacto al aire, suelo y agua, y de alguna manera, estamos contribuyendo a que las generaciones futuras no sufran tanto. La metodología utilizada es la técnica de modelado directo, donde los residuos están amalgamados con el mortero de arcilla, arena y paja. Los resultados obtenidos fueron la construcción mixta, construcción tradicional de México y bioconstrucción de Argentina, llevada a cabo en Juriquilla, Querétaro México, desde Setiembre a Noviembre 2021. Se brindó asesoramiento en una construcción de 75 m², de hábitat social. Por estas razones, nos proponemos, concientizar en los problemas de los residuos no valorizados y en su aprovechamiento a través de bioconstrucciones utilizando fundamentalmente residuos de botellas plásticas y neumáticos en desuso.*

Palabras clave: Residuos sólidos urbanos inertes, aprovechamiento, bioconstrucciones

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo, es contar con un prototipo de bioconstrucción, que permita transferir ese conocimiento a las futuras generaciones como una propuesta de construcción alternativa que puede tener diferentes usos, desde una casa habitación hasta un criadero; con materiales de bajo costo y con características de confort que contribuyen al ahorro de energía y de bajo impacto al ambiente, tanto en la obtención de los materiales empleados como en el mantenimiento de un ambiente interno estable.

Las viviendas actuales conllevan consumos elevados de energía para su climatización e iluminación, entre otras necesidades, debido en parte a la mala educación ambiental que tenemos.

En nombre del progreso, bloques de cemento, tabiques, varillas, necesitan altas inversiones de energía y costos de producción elevados, sobre todo en el traslado, contaminando por los caños de escape de los vehículos que los transportan, generando el 39 % de los gases de efectos invernaderos (GEI) del planeta, al utilizar materiales locales y naturales, minimizamos ese impacto.

En los últimos tiempos, el crecimiento de la bioconstrucción ha sido a ritmo constante; sin embargo, no se puede afirmar que es a escala industrial; sino, a escala artesanal, pero incluso con público objetivo de alto status quo.

La observación de la naturaleza, un cuidadoso estudio del sitio, un diseño que aprovecha la energía solar pasiva y el uso de materiales térmicos, permiten construir casas cómodas y acogedoras y este diseño integral además debe de aprovechar las aguas pluviales que se cosechan en los techos y se almacenan en cisternas para uso doméstico y riego, todo esto proporciona al habitante un contacto cercano con la naturaleza *Calvillo, (2006)*.

Los métodos de construcción naturales utilizados desde la antigüedad han evolucionado y mejorado con el paso de los siglos, hasta alcanzar una técnica y métodos establecidos por arquitectos, ingenieros, maestros albañiles, gente común, etc. En este lapso de tiempo las técnicas de construcción se han diversificado de tal manera que actualmente hay una larga lista de métodos de construcción de donde elegir, es por ello que se debe estar siempre consiente de la idea “diferentes climas demandan diferentes técnicas” *Caballero, (2009)*.

Es así que por sus propiedades, térmicas, acústicas, de manejo y por encontrarse en cualquier región del planeta, un muro construido con barro y elementos de mejoramiento (fibras vegetales) actúa como un aislante térmico, ya que no permite la salida de calor del interior hacia el exterior y a su vez actúa de manera contraria, haciendo que las casas de barro en verano se mantengan frescas y en invierno mantengan una temperatura confortable, claro está que aun son conceptos e ideas en estudio y desarrollo *Minke, (2005)*.

Se entiende por materiales biocompatibles o biomateriales aquellos que son más afines con la naturaleza biológica y bioenergética del ser humano, más compatibles con la vida (como la

madera, corcho, bambú, lino, etc.). Interactúan con la vivienda haciendo que esta se comporte como un conjunto vivo, siendo una verdadera piel. Por ello hay que elegir materiales con propiedades físicas que permitan una adecuada interacción con el entorno, con las constantes vitales de la tierra y las atmósferas, sin perturbarlas y esto se cumple al elegir un material natural *Silvestre y Bueno, (2009)*.

Es tan importante contemplar estas razones, tener conciencia plena de nuestro entorno revalorando lo que nos ofrece y cómo se afecta por la forma en que estamos inmersos en él. Pretendemos ofrecer viviendas, ecológicas, económicas, eficientes y elegantes, 4 pilares fundamentales de la sustentabilidad y sostenibilidad.

Civilizaciones antiguas alrededor del mundo como Grecia y Egipto y en países de Latinoamérica y Asia, emplearon elementos naturales en sus construcciones: piedras, madera, arcillas, mármol, cales.

Aunar los conocimientos ancestrales, con las tecnologías apropiadas y apropiables es lo que en definitiva se conoce como *TECNICAS DE BIOCONSTRUCCIÓN*.

2. MATERIALES Y METODOS

En el marco de la construcción mixta, construcción tradicional de México y bioconstrucción de Argentina, se llevó a cabo en Juriquillo, Querétaro México un prototipo de construcción del 27 de setiembre al 26 de Noviembre del 2021.

Este prototipo conto con el aval del gobernador de Querétaro, México.

La empresa Infinity State & CEIH y EG consultora ambiental, ambas de México, recibieron asesoramiento técnico presencial en bioconstrucción a través del Ing. Moretti Antonio, integrante del PID de la UTN Delta (Bioconstrucción aprovechando la reutilización de residuos sólidos urbanos inertes y materiales naturales).

De ésta manera se transfirió conocimientos en toda las etapas de súper adobe (93% suelo, 7% cemento) y adobe (60% arcilla, 40% arena, paja y agua con mucílago de nopal en una construcción de 75 m²)

2.1 Proceso híbrido de construcción

De todas las técnicas conocidas en bioconstrucción: Súper Adobes, Híper Adobes, Adobes, BTC, BTA, Encofrado, Tapial, Bahareque, Quincha, Bambú, Nave tierra, Modelado directo, hemos aplicado en este proyecto en Juriquilla, Querétaro México, la de **SUPER ADOBES**, para muros exteriores, y la de **ADOBES**, y ecoladrillos para muros interiores.

Las pruebas que hemos realizado en los días en que nos dedicamos a la construcción híbrida aquí en Juriquilla, consistió en armar una mezcla de tierra arcillosa, que fue sacada del lugar, y cemento, decidiendo por el conocimiento que el investigador de Argentina, Rodolfo Rotondaro, nos proporcionó, dando un coeficiente de seguridad a la mezcla, con el 7 % de

cemento.

Tal fue así que, el personal de obra, empezó a fabricar estos súper adobes, con esa proporción, y colocando el mortero húmedo en las bolsas o costales de harina de 10 kg, dando un súper adobe compactado con la Bailarina o apisonadora, de 52 cm de largo, 33 cm de ancho y 8 cm de alto.

El personal llegó a fabricar por día 340 de estas bolsas, también es importante reconocer, que llegaron a compactar de a 5 bolsas por vez.

Estos súper adobes, fueron utilizados en el levantamiento de los muros exteriores, totalizando alrededor de 2.880.

En los 2.800 metros lineales, se utilizó alambre de púas, que sirve como traba entre hilera de los súper adobes, doble hilera.

¿Qué es el súper adobe?, el material de construcción barato y ecológico con el que se hacen casas resistentes a sismos.

2.2 Recursos Locales

Bolsas de polipropileno rellenas con una mezcla de tierra (arcilla 93 %) y cemento (7 %) se apilan una encima de la otra.

La mayoría de productos que compramos y utilizamos poseen plástico. El plástico lleva mucho tiempo en degradarse, por lo que supone un impacto en el ambiente si no es desechado de manera correcta.

En algunas paredes interiores, se colocaron, ecoladrillos de botellas plásticas, rellenas con plásticos. A diferencia de productos reciclados, el ecoladrillo no recicla productos, sino que los reutiliza.

Las paredes de la casa están cubiertas con tres capas de aplanado, revoque grueso, acabado o fino.

Se aprovecharon neumáticos en desuso para realizar cimentación en paredes internas divisorias de la construcción.

2.3 Súper Adobe Fortificado

El súper adobe no es muy diferente del adobe que se utiliza en la región desde hace siglos. Es uno de los materiales de construcción más antiguos del mundo, aunque sus componentes pueden variar.

El súper adobe también se fabrica a partir de tierra (arcilla 93 %), pero la mezcla está fortificada con cemento (7 %) y luego comprimida en bolsas de polipropileno (el mismo material que se utiliza para hacer defensas de arena para inundaciones).

Estas bolsas se apilan una encima de la otra y entre capa y capa se colocan 2 hileras de alambre de púa y un poco de mortero de adobe.

Esto hace que las bolsas se mantengan en su sitio y da forma a las paredes de la estructura.

Se estima que las casas de súper adobe pueden durar siglos, y su producción es de bajo costo.

Las estructuras de súper adobe han demostrado tolerar devastadores desastres naturales.

Hoy día, hay innumerables viviendas de súper adobe en todo el mundo, desde refugios de emergencia hasta viviendas de lujo.

La gente puede vivir en estas casas que estarán allí por muchas generaciones, y además los materiales son reutilizables.

2.4 Propiedades Térmicas

El súper adobe y el adobe tienen beneficios para los climas que pueden experimentar temperaturas heladas por la noche y un sol extremadamente fuerte durante el día.

El adobe es un material térmico que captura el calor del día y lo libera dentro de la estructura durante la noche. Por la noche hace lo opuesto: absorbe el frío y lo libera durante el día.

Tanto la producción de súper adobe requiere mezclar materiales y luego pisarlos. En el caso de Juriquilla, para hacer que la mezcla se torne más compacta, fue con la ayuda de la “bailarina” o apisonadoras para compactación.

2.5 Calidad

Construir con cemento es más fácil, y hay creencias de que es un buen material, sin embargo las bondades de la arcilla, en cuanto a termicidad, costo y localía (dado que este material se extrae in situ) son más que evidentes, solo tenemos que pisotear el adobe.

Pisotear el adobe implica mucha energía física, por eso usamos la mezcladora a combustible para facilitar la tarea, cuando se pisa, nos damos cuenta de lo intenso que es el proceso.

2.6 El Adobe

El adobe es un material que consiste en tierra compactada con materiales orgánicos como fibra, heno (en nuestro caso utilizamos fibra de paja de rastrojo local).

Hicimos 2 tipos de adobes con geometría sagrada, adobe de 8 cm de alto, 13 cm de frente, y 21 cm de fondo, y adobe o adobón, de 13 cm de alto, 21 cm de frente y 34 cm de fondo.

Para los muros interiores, se utilizó una mezcla que terminó teniendo una proporción de 2 partes de arena, 3 partes de arcilla del lugar, paja necesaria, y agua con nopal que fue pudriéndose durante al menos 5 días.

La misma mezcla de los adobes, fue el mortero que se utilizó entre los súper adobes y también entre los adobes.

Se hicieron pruebas, al inicio de la bioconstrucción, para obtener la proporción justa, las proporciones de 4 a 1, 3 a 1 de arcilla vs arena, fueron mezclas que se rajaron, indicando que había mucha arcilla, y las proporciones de 2 a 1, 1 a 1 de arcilla versus arena, se desgranaron, indicando que había mucha arena, la proporción de 3 de arcilla 2 de arena, fue la correcta, ya que se deformó como plastilina, sin desgranarse y sin rajarse.

Los albañiles, aprendieron rápidamente las técnicas, tal es así, que en un solo día, una cuadrilla de 1 cabo y 4 albañiles, hicieron 872 adobes, que tenían una medida de 8 cm de alto, 13 cm de frente, y 21 cm de fondo, también han realizado adobes con 13 cm alto, 21 cm de frente y 34 cm de fondo, ambos adobes con medidas de geometría sagrada.

El levantamiento de paredes, ya sea con súper adobes o con adobes, es similar a levantar paredes tradicionalmente con ladrillos cocidos o huecos, hay que mantener el plomo y el nivel.

Una vez levantadas las paredes exteriores de súper adobes, y las interiores con adobes y ecoladrillos, se colaron los castillos y se hizo el encadenado que soporta la losa, pues recordemos que es una bioconstrucción híbrida o mixta.

Luego se hicieron los aplanados en las paredes con súper adobes, en donde se colocó la malla de gallinero hexagonal para darle estructura, el mortero utilizado fue el mismo que se utilizó para hacer los adobes.

El aplanado en los muros interiores, es similar al aplanado tradicional, utilizando el mismo mortero de los adobes, luego se empezó a realizar el revoque grueso, utilizando también el mismo mortero de los adobes, en este caso, más cernido o zarandeado, tanto la arena, como la arcilla, y más picada la paja, siempre con agua con nopal.

Por último se hicieron pruebas, para los acabados, una fue 50 % arena, 50 % arcilla, otra fue, 50 % cal, 50 % arcilla, otra fue 1/3 cal, 1/3 arena 1/3 arcilla, siendo esta última la que daba mayor respuesta, aunque conversando con el director de obra, buscamos dar una mezcla que satisfaga tanto a la construcción tradicional como a la bioconstrucción, y se llegó a estas proporciones, 1 parte de cemento, 4 parte de arcilla, 8 partes de cal y 12 partes de arena, todo muy bien cernido, con agua con nopal.

Los acabados tanto interiores como exteriores, utilizando este mortero, generan grietas, pues

la arcilla se contrae, liberando la humedad, aun así, la estrategia para las grietas es diluir este último mortero con muchas más agua de nopal, y queda como si fuese una pintura, que se pasa tantas veces, como sea necesario, para cubrir las grietas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Aquí mostraremos el avance de obra en el inicio, en un tiempo medio y finalizada la obra.

El primer día, lunes 27 de setiembre de 2021, llegamos al terreno y encontramos parte de la cimentación en un 60 %, se trabajó en armar la carpa de logística y acomodar el tráiler de trabajo.

Los albañiles avanzaron con la cimentación, según se aprecia en la Figura 1 y se les explicó los conceptos de permacultura y bioconstrucción básicos.



Figura 1.Cimentación

El día 24 de iniciada la obra, la Figura 2, muestra el levantamiento de muros con adobes.

Una de las principales y comunes formas de reforzamiento de estructuras de adobe es mediante vigas y columnas y posterior relleno de las mismas a base de un mortero elaborado a base de arena y cal.

El adobe como biomaterial es absolutamente seguro y aún más si se toman en cuenta las recomendaciones señaladas.



Figura 2. Levantamiento de muros

También se comenzó con la preparación para hacer la losa del biofiltro y de la cisterna, según se aprecia en la Figura 3.



Figura 3. Losa del biofiltro y cisterna

Ese mismo día con la llegada de la piedra partida, se fabricaron adobes, ver Figura 4.



Figura 4. Preparación de adobes

El día 40, lunes 22 de noviembre de 2021, se preparó toda la cimbra para hacer la losa con toda la distribución de cañería luz y agua, ver Figura 5.



Figura 5. Preparación de cimbra

Paralelamente se empezó a revocar las paredes exteriores, según se ilustra en la Figura 6.



Figura 6. Revoque de paredes exteriores

Se puede observar en la Figura 7, ecoladrillos colocados en las paredes, de manera de darle utilidad a los residuos plásticos generados en la región.

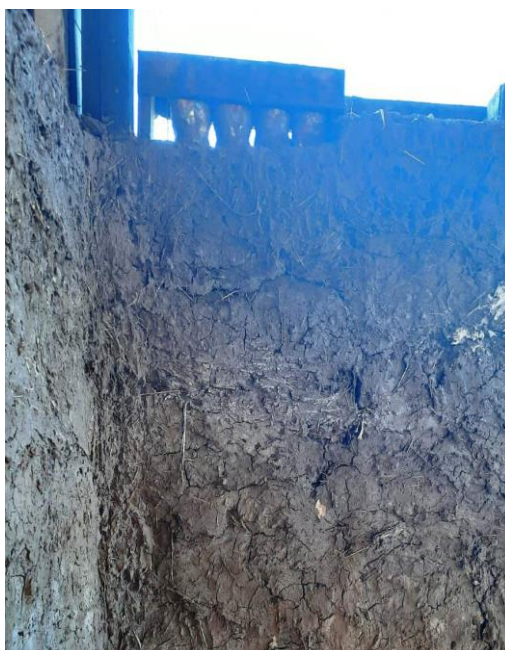


Figura 7. Ecoladrillos

Para finalizar la construcción mixta se procedió a dar terminaciones de revoque en las paredes interiores, según se puede observar en la Figura 8.



Figura 8. Revoque de paredes interiores

De acuerdo a la planificación de tareas, que consistió en identificar , organizar y planificar las actividades que deben llevarse a cabo dentro del proyecto, para poder estimar el tiempo de duración y los recursos necesarios, hubo pequeñas diferencias en el tiempo de ejecución, debido fundamentalmente a días feriados, cumplimiento del protocolo Covid-19 y retrasos en la obtención de algunos materiales naturales, con lo cual al cabo del tiempo estipulado, solamente faltaba realizar el revoque fino y terminaciones, llevando esta situación a cinco días de atrasos.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente trabajo se indican a continuación:

- La empresa constructora, viendo el éxito de la construcción, contrato a un estudio jurídico para la elaboración y futura presentación de un proyecto sobre bioconstrucción mixta y que éste se convierta en Ley Nacional.
- Durante la construcción la obra fue visitada por diferentes autoridades locales, provinciales y nacionales (estatales), conjuntamente con otros empresarios.
- A la espera de aprobarse la pretendida Ley, ya hay compromisos para, la construcción de aproximadamente 10.000 casas en seis fraccionamientos de distintos municipios.
- Este tipo de proyectos, así como los beneficios que aportan, deben ser valorados debido a los bajos costos de producción que pueden representar y el beneficio de usar recursos locales, aprovechando los residuos sólidos inertes como botellas plásticas y transformar en ecoladrillos, como así también la utilización de neumáticos en desuso.
- El beneficio del confort térmico de este tipo de construcciones permite el ahorro de energía eléctrica para calefacción o enfriamiento ya que se generan ambientes térmicos estables o poco variables al interior.
- La paja es un aislante térmico y acústico que representa un material ligero de transportar y, a

comparación de otros materiales de construcción como el cemento y la varilla, es menos contaminante y demandante de gasto de agua en su producción y extracción, siendo un residuo de la cosecha o cultivo de granos.

- Es recomendable tener claros los compromisos adquiridos, programando los tiempos de trabajo y delegando responsabilidades a los miembros del equipo de trabajo, a fin de que el proyecto no tenga tiempos muertos de improductividad.

5. BIBLIOGRAFÍA

Caballero, A. (2009). Bioconstrucciones. Huatusco, Veracruz, Mexico.

Calvillo, J. (2006). El diseño ineludible. En L. Valdés Kuri, & A. Ricalde de Jager, Ecohabitat, Experiencias rumbo a la sustentabilidad (págs. 54-55). Mexico D.F.: SEMARNAT.

Minke, G. (2005). Techos Verdes. Ed. EcoHabitar. España. ISBN 978-84-609-4431-7

Silvestre, E., Bueno, M (2009). Casa saludable: como hacer de tu hogar un entorno más sano. 1ª edición. Barcelona: Sycla. 250p. ISBN 978-84-480-4833-4.

ANÁLISIS DE BARRERAS Y OPORTUNIDADES EN EL MERCADO DE LOS MATERIALES RECUPERADOS DE LOS RSU

Epulef, Rossana¹; Bohn, Angela¹; Sartor, Aloma.¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: repulef@frbb.utn.edu.ar

Resumen.–En la Argentina el sector residuos contribuye al 4 % de las emisiones de Gases Efecto Invernadero, con una tendencia creciente según el Inventario Nacional de Gases Efecto Invernadero que evolucionó de un 0,12 t CO₂ eq/hab. para el año 1990 a 0,21 t CO₂ eq/hab. para el año 2016, siendo un sector con grandes posibilidades de implementar medidas para mitigar dicha contribución. En este trabajo se investigó sobre la evolución del mercado de materiales recuperados de los residuos sólidos urbanos en diez localidades, con el objetivo de comparar: tipo de materiales recuperados, precios, modalidades de gestión de los mismos y transporte hasta los centros de acopio y venta. Los resultados muestran una gran dispersión entre los precios que se pagan para algunos materiales, alta informalidad en el mercado y gran potencial de crecimiento. Para obtener los datos se realizaron entrevistas a diferentes agentes que comercializan materiales y a responsables de plantas de recupero. Las mismas permitieron identificar algunos aspectos que intervienen en la formación de precios. El trabajo proporcionó información para analizar la relación entre los sistemas de gestión de los residuos (separación en domicilios, modalidades de recolección, puntos limpios, etc.), el potencial de recuperación de los materiales para su incorporación a un nuevo proceso productivo, y los limitantes existentes para avanzar en dicha meta, tanto en la gestión como en la comunidad.

Palabras clave: Economía Circular, Residuos, Mercado, Reciclado

1. INTRODUCCIÓN

En la Argentina como en el resto de los países latinoamericanos, la gestión de los residuos urbanos aún representa un grave problema a resolver. La Ley de Presupuestos Mínimos 25.916/2004 estableció entre sus objetivos: 1) promover la valorización de los residuos, 2) minimizar la cantidad que es derivada a disposición final y 3) reducir los impactos ambientales que éstos producen al ambiente. El promedio de generación de residuos domiciliarios es de 1,02 kg/hab. diarios. Existe disparidad en el tipo de gestión y la cobertura del servicio; según el informe de “Gestión Integral de Residuos” (AIDIS, 2018) para el año 2010, se advertía una mejora en la cobertura de recolección que había aumentado al 93%, alcanzando el 97% en las grandes ciudades y en las de menor tamaño el 88%. En tanto que en lo que respecta a la disposición final adecuada, el aumento fue sustancial llegando al 72,9%, del cual 54,4% correspondía a rellenos sanitarios y el relleno controlado había disminuido a 18,5% mostrando una mejora en la calidad de las operaciones. (Tello Espinoza, P. y otros, 2018). Aunque estos indicadores muestran mejoras, aún existen más de 2000 basurales a cielo abierto en el país significando degradación de ambientes, focos de contaminación y afectación a la calidad de vida de las poblaciones cercanas. (Lozupone, 2019).

A nivel global los aportes de los gases de efecto invernadero (GEI) derivados de los residuos son aproximadamente el 5% del total, principalmente de CH₄ y CO₂ (ONU, 2022); los rellenos sanitarios, representan la mayor fuente antropogénica de CH₄, uno de los GEI con importante contribución al calentamiento global, el segundo por su importancia en el Cambio Climático (CC) después del CO₂ con un potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés) que es 21-25 veces más grande que el del CO₂. El sector “residuos” a nivel global, emite anualmente 1.350 millones de toneladas de CO₂eq, lo cual ofrece importantes oportunidades de mitigación de estas emisiones (IPCC, 2010). La Asociación Internacional de Residuos Sólidos, según sus siglas en inglés (ISWA) estima que la eliminación de la quema al aire libre, la captura de las emisiones de metano y el desvío de los residuos biodegradables de los rellenos sanitarios tienen el potencial de reducir las emisiones globales de GEI entre un 5 y un 10%. Si se suman el potencial de disminución en la generación de residuos, el reciclaje y la recuperación de energía, podrían contribuir a una reducción adicional del 5-10%, lo que supone un potencial de mitigación total del sector de residuos y recursos de alrededor del 20% de las emisiones globales (ARS; 2021). En la Argentina el sector residuos contribuye al 4 % de las emisiones, con una tendencia creciente según el Inventario Nacional de Gases Efecto Invernadero que evolucionó con un 0,12 tCO₂e/hab. para el año 1990 a 0,21 tCO₂e/hab. para el año 2016, siendo un sector con grandes posibilidades de implementar medidas para mitigar dicha contribución. (INGEI, 2019). Según un estudio en la región de los Municipios de Bahía Blanca y Coronel Rosales (IDOM, 2017), las emisiones del sector residuos en el año 2014, corresponden a 0,18 tCO₂e/hab., representando el 1% del total.

Los residuos son el emergente final de un modo de utilización y transformación de los recursos naturales y la energía que resultan, no sólo en creciente extracción y uso de recursos materiales sino también generadores de procesos de contaminación, degradación, pérdidas de ecosistemas y biodiversidad. Según el informe “Global Resources Outlook 2019” de Naciones Unidas durante el período 1970 a 2017, la extracción anual global de materiales, creció desde 27.1 a 92.1 billones de toneladas con una tasa de incremento anual de 2,6 %, que se aceleró al 3,2 % entre los años 2000 a 2017 (Oberle y otros, 2019).

Los conceptos de la economía circular surgen ante la evidencia de la creciente tasa de explotación de recursos naturales que acompaña el crecimiento económico y demográfico en un sistema económico y productivo lineal: extracción de materiales, elaboración de productos, uso y descarte. Desde la concepción de la economía circular en cambio “las empresas diseñan materiales para su recuperación y reutilización. Los productos son una fuente de materias primas que pueden recuperarse y reutilizarse o son energía para reemplazar los combustibles fósiles primarios. Las materias primas pueden ser recuperadas tanto de materiales orgánicos como de inorgánicos que se han utilizado” (Brocklehurst y otros, 2015).

El presente trabajo se realiza en el marco del PID “Residuos urbanos y Economía Circular. El mercado del reciclado en el Sudoeste bonaerense”, enfocando particularmente un análisis de mercado de los materiales recuperados de los residuos sólidos domiciliarios y de algunos provenientes de actividades productivas o de servicios asimilables a urbanos, (por ejemplo, plásticos de silos bolsa, poliestireno expandido, etc.). Se propone conocer los aspectos que intervienen en la formación del precio en el mercado de los materiales recuperados de los residuos urbanos así como, identificar barreras y oportunidades para mejorar la capacidad de recuperación de materiales desde una perspectiva de la economía circular.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Alcance

Con el objetivo de relevar la información necesaria se desarrollaron entrevistas abiertas y encuestas que incluyeron consultas sobre el modelo de gestión de los RSU, tipo de materiales recuperados, tratamientos, agentes de comercialización y precios de los materiales en dieciocho localidades de la región de influencia de Bahía Blanca y en la ciudad de Villa Regina (Provincia de Río Negro) como contraste de los precios fuera de la región. Se indaga sobre la modalidad de gestión en cada municipio, los actores que intervienen en la gestión y los marcos institucionales en los que se desarrolla la tarea. La información relevada permitió indagar sobre los condicionamientos y posibilidades para avanzar en la recuperación y reciclado de los materiales y convertirse en una estrategia local de mitigación de los GEI.

Se indagó sobre los tipos de materiales recuperados y acondicionamientos, agentes de comercialización, destino y precios de venta (octubre-noviembre 2021) para lo cual se entrevistó a: responsables de plantas de separación y reciclado de los municipios, agentes concentradores de materiales, responsables de áreas ambientales municipales e intendentes.

Se realizaron entrevistas telefónicas o vía mail con los intendentes del Partido de Dorrego y del Partido de Coronel Rosales. Se tomó contacto con los responsables de Medio Ambiente de los Partidos de Tornquist, Coronel Pringles; Coronel Dorrego, Laprida, Villarino y ciudad de Villa Regina (Río Negro). Se realizaron entrevistas telefónicas con los responsables de las plantas de separación y reciclado de: Saldungaray (Tornquist); Dorrego y Oriente y Monte Hermoso, Pehuen Co y Punta Alta, cooperativa Taller 1 de Bahía Blanca. No se ha respondido la encuesta enviada hasta el momento sobre datos de la Planta de General Cerri. También se realizaron contactos con los operadores privados de los residuos: GEA (Rosario); Reciclados Bahía (Bahía Blanca); Taller Protegido (Tornquist); ECO-Punta (Punta Alta). Se enviaron mails a trece comercializadores de materiales reciclados de todo el país, de los que se obtuvo una respuesta (GEA Sustentable, Rosario).

El proceso de búsqueda de datos y los resultados obtenidos en términos de mejorar el conocimiento sobre los actores que intervienen y los marcos de transparencia, ponen en evidencia la falta de datos sistematizados en la gestión de los residuos que influye en la opacidad del mercado de los materiales recuperados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Contexto normativo de la gestión de residuos sólidos urbanos

Desde el año 2005 se ha implementado en el país una Estrategia Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos (ENGIRSU), que fija los criterios de gestión a las provincias y municipios, así como los requerimientos para solicitar el acceso a financiamiento de proyectos GIRSU. La ENGIRSU enfatiza sobre los objetivos principales: la reducción y valorización de RSU, la clausura de basurales a cielo abierto, la recolección, el procesamiento, la comunicación y estrategias de inclusión social. En particular, la provincia de Buenos Aires, tiene un marco legal que incluye: la Ley N°13.592 de Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos que contempla los aspectos establecidos en la Ley Nacional N° 25.916/2004. El Decreto provincial N°1.215/10 estructura el sistema de gestión y obliga a los municipios a presentar sus Programas de Gestión Integral de los RSU (PGIRSU). La Ley N° 13657 (2007) renueva plazos de dicha presentación; la Resolución provincial N° 40/2011 fija procedimientos, y plazo para la presentación del Programa Básico Preliminar, así como la obligación de presentar información estadística anual. Complementa este marco normativo provincial en materias de residuos domiciliarios, la Ley N°14.273 (2011) Grandes Generadores de Residuos domiciliarios, la Ley N°14.321(2010) Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos y la Ley N°14.343 (2011) sobre Pasivos Ambientales. Los resultados del marco normativo nacional y provincial han sido parciales en términos de recuperación de materiales y reciclado, con porcentajes menores al 6% y con una distribución desigual en el territorio (Savino, 2018).

Actualmente el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación impulsa una estrategia de economía circular en la gestión de los residuos, estableciendo los requisitos para su desarrollo desde las provincias con sus respectivos Planes Estratégicos Provinciales (PEP): “El propósito de estos planes es establecer un sistema que mejore sustancialmente el manejo de los Residuos Sólidos Urbanos en el ámbito de cada provincia desde el punto de vista ambiental, económico y social. El objetivo de cambiar el enfoque hacia la Economía Circular es poner énfasis en la necesidad que “los residuos no son basura, son recursos para gestionar”. En este sentido, el PEP deberá ampliar la mira incluyendo en lo posible otras temáticas transversales a los residuos: energía, agua, cambio climático, producción más limpia, consumo responsable, etc.” (MAyDS, 2021)

Los municipios son los responsables de brindar por sí mismos o a través de concesiones, los servicios de recolección, tratamiento y disposición de los residuos generados; los costos de los sistemas actuales superan la recaudación local por brindar estos servicios y alcanzan en promedio del 15% de sus presupuestos (Schetjman, 2012). Hasta el momento hubo financiamientos desde la Nación a través del préstamo del BID N° 3249/OC-AR destinados a fortalecer la GIRSU, principalmente en construcción de plantas de separación o incorporación de equipamiento. En general esta posibilidad de acceso a recursos no ha sido utilizada por todos los municipios y no consolidó los esquemas de separación de los residuos en origen, que es una de las principales condiciones para hacer más eficiente el proceso de recuperación de

materiales. (Savino, 2018).

3.2 Características generales de la gestión en las localidades relevadas

En las diecinueve localidades y nueve partidos, los modelos de gestión de los residuos y de la recuperación de materiales es diverso: pública, privada, mixta y cooperativa; de todos los Partidos sólo en cuatro se obtuvo financiamientos para mejoras de la gestión (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Modalidad de gestión de la separación de residuos sólidos domiciliarios

Localidad	Partido	Equipamiento Planta	Cantidad de hab.	Financiamiento BID	Observaciones
Monte Hermoso	Monte Hermoso	Completo	7.310	Sí	Gestión municipal
Cnel. Dorrego	Cnel. Dorrego	Medio	15.285	No	Gestión municipal unificada.
Oriente			1.778		
Punta Alta	Cnel. Rosales	Bajo	63.433	No	Gestión privada: ECO Punta
Pehuen -Co		Bajo	681		Gestión cooperativa
Algarrobo	Villarino	Completo	1.993	Sí	Gestión municipal en dos plantas de separación de RSU (Médanos y Pedro Luro).
Argerich			80		
Médanos			5.306		
Mayor Buratovich			5.372		
Hilario Ascasubi			3.427		
Pedro Luro			9.494		
Villa Ventana	Tornquist	Medio	609	No	Gestión mixta: Taller Protegido
Tornquist		Medio	12.676		
Sierra de la Ventana		Bajo	2.165		Gestión cooperativa: planta de separación en Saldungaray
Saldungaray			1.351		
Cnel. Pringles	Cnel. Pringles	Medio	22.273	No	Gestión municipal.
Laprida	Laprida	Completo	10.210	Sí	Gestión municipal
Villa Regina	Villa Regina	Bajo	33.089	Sí	Gestión municipal
Bahía Blanca	Bahía Blanca	Completo	301.572	No	Ecoplanta en (Grál. Cerri) (cooperativa)
		Bajo			Galpones ferroviarios (Coop. Cartonero del Sur)
		Bajo			Relleno sanitario (Coop. Taller 1)

En cuanto al equipamiento se lo clasificó en tres categorías generales:

- Completo: cuando cuentan con equipamiento (móvil o fijo) que ayude a movilizar el material (cintas, zamping, carros, tractores, etc.) y acondicionar (triturar, prensar,

enfardar) o la mayoría de estos.

- Medio: cuando las plantas tienen alguno de los equipamientos anteriores y el trabajo se complementa con mano de obra de operarios.
- Bajo: cuando la planta (o el sitio donde separan) cuenta con algún equipamiento, pero el trabajo en su mayoría lo realizan los operarios.

Las posibilidades de desarrollo del mercado de las materias primas secundarias, dependen de los procesos previos desde su generación hasta el punto de ingreso a un nuevo proceso productivo. Entre los aspectos que intervienen en la formación del precio de los materiales recuperados se pueden destacar: el tipo de separación en domicilio, tecnologías para acondicionamiento del material (enfardados, compactadoras, trituradoras, etc.), las competencias de los operadores y agentes (municipios, empresas, cooperativas, operadores, transportistas, etc.), los marcos institucionales (existencia de leyes, mecanismos de control efectivo, incentivos económicos, etc.) y los valores de las materias primas.

3.3 Recuperación de materiales de los RSU y precios

A partir de los datos informados por los responsables de las plantas en los municipios, se observan los siguientes aspectos:

- Se separan diferentes fracciones de los siguientes grupos de materiales: papel; plásticos y metales.
- En la mayoría de los municipios no se realiza compost. En Monte Hermoso se inició una prueba piloto con residuos de pescado y aserrín. En Pringles se realiza separación de orgánicos una vez a la semana, este residuo se coloca en las camas de maduración mezclado chipeado de restos de poda urbana, una vez maduro se tamiza y embolsa para ser entregado en ecocanje (10 botellas PET por un kilo de compost). En la localidad de Indio Rico, perteneciente al partido de Coronel Pringles también se separa orgánico en la estación de transferencia, pero en este caso todos los días. Este residuo, una vez maduro es trasladado a la planta para realizar el tamizado y embolsado.
- El material de menor valor es el vidrio, cuyo precio (\$/kg) varía entre 1 y 3. De los 9 municipios que informaron sólo 5 lo comercializan.
- Del grupo papel y cartón, todas las plantas recuperan y enfardan cartón, los precios (\$/kg) varían entre 13 y 21,5. Todas las plantas comercializan papel mezcla, su precio varía entre 6,6 y 16. Una sola planta informó separación de papel blanco a \$20 por kilogramo.
- Los plásticos se separan en: PET cristal y verde, PEAD, polietileno de baja densidad y silobolsas, tapitas y poliestireno expandido. El precio del PET cristal (\$/kg) varía entre: 58 y 16,51 y el PET verde entre: 21 y 41; en tanto el precio del PEAD: entre 75 y 14; el polietileno de baja densidad varía entre 9 y 15 \$/kg y las tapitas entre: 40 y 14. Los silos bolsas los comercializan a \$45 por kg.
- En el grupo de metales se separan: aluminio (lata, blando a granel), chatarra, cobre y bronce. El aluminio se recupera en siete de los nueve municipios que informaron; la chatarra en seis, el cobre en dos y el bronce en uno. El precio de las latas de aluminio enfardadas varía entre (100 y 25) y el aluminio blando a granel entre 90 y 57,85 \$/kg. El de mayor valor es

el cobre que solo se separa en dos plantas y su valor varía entre 650 y 537,19 \$/kg. El bronce se separa en una sola planta y el valor informado es 247,93 \$/kg. En todos los casos no se incluye valor del transporte, es el precio pagado en la planta de separación. Para observar la dispersión de dichos valores ver Figuras 1, 2 y 3.

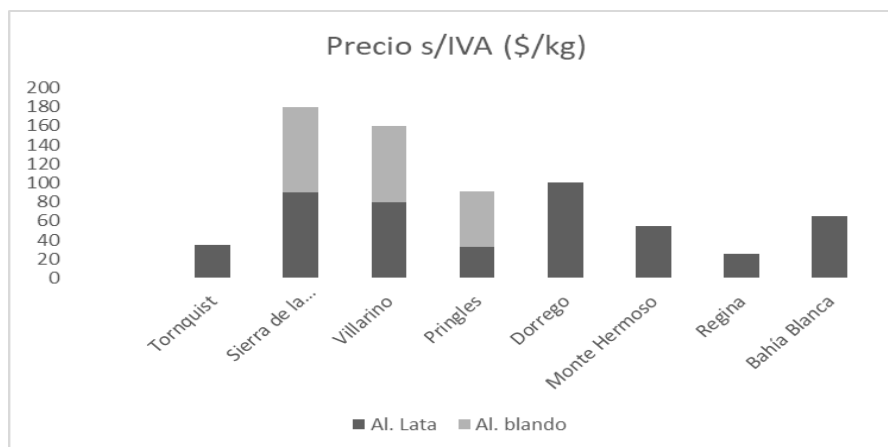


Figura 1. Diagrama de variabilidad de precio en el mercado del aluminio recuperado de los residuos

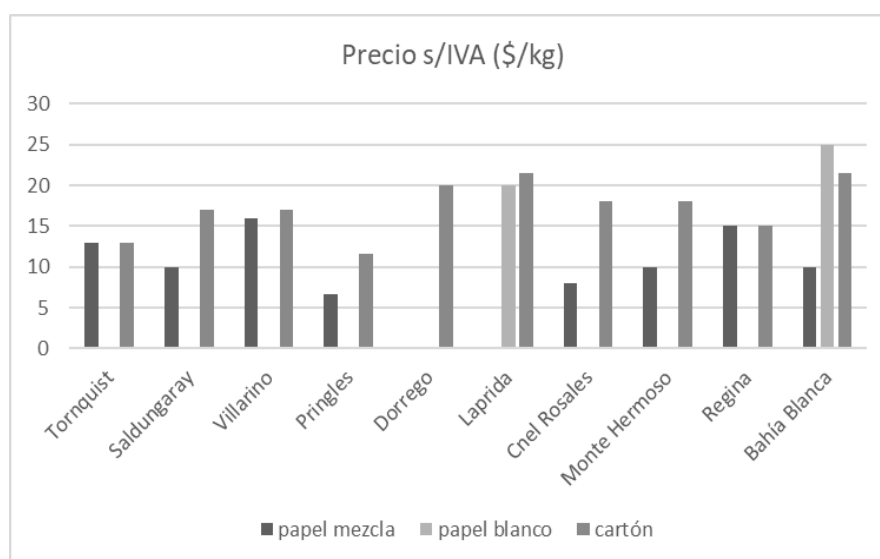


Figura 2. Diagrama de variabilidad de precio en el mercado del Papel y el cartón recuperado de los residuos

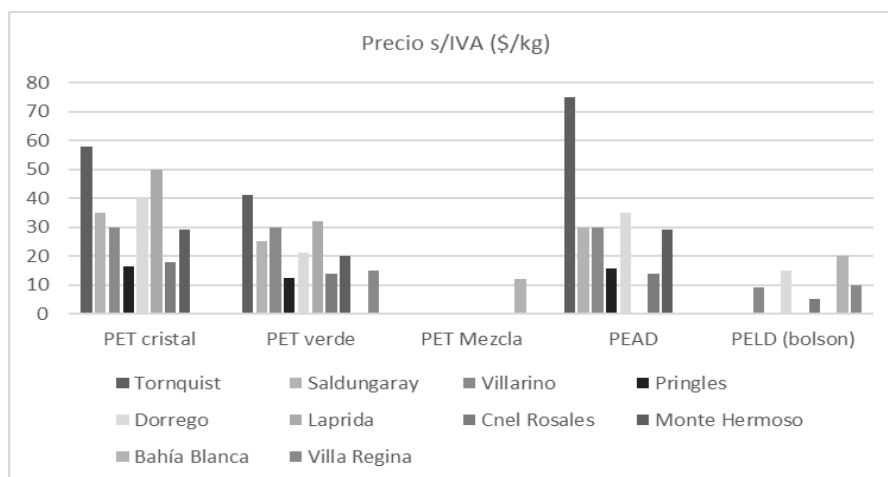


Figura 3. Diagrama de variabilidad de precio en el mercado del Plástico recuperado de los residuos

- En general no está implementada la separación en domicilio en las localidades relevadas; en Saldungaray y Sierra de la Ventana la cooperativa a cargo de la Planta realiza la recolección de la “bolsa verde” por comercios y puntos limpios dos veces por semana. En casi todas las localidades han avanzado en la colocación de puntos limpios. En el caso de Monte Hermoso, de gestión municipal, se realiza recolección diferenciada semanal y diaria por zona centro y costa, en estos casos se utilizan camiones sin compactar. En Bahía Blanca se separan los materiales de los puntos verdes y de grandes generadores que son transportados por la empresa de recolección (Bahía Ambiental SAPEM) hasta los sitios de clasificación (Cooperativa Taller 1 y Ecoplanta).
- Las localidades turísticas están atravesadas por la particularidad del aumento de la población en las temporadas estivales, donde su población se multiplica por diez en el caso de Monte Hermoso y por dos en Sierra de la Ventana, afectando todos los servicios y en particular, la gestión de los residuos. En la Planta de Monte Hermoso se procesaron 30 Tn en diciembre 2021 y 180 Tn en enero 2022.
- Las modalidades de comercialización son diversas y están determinadas por la confianza, el grado de cumplimiento, la periodicidad de retiro; en algunos casos los responsables manifestaron priorizar estos aspectos a la puja entre compradores por mayor precio.
- En las plantas que están operadas por cooperativas o talleres protegidos, en general los municipios realizan apoyo económico (sueldos de agentes municipales; equipamiento, mantenimiento, movilidad, etc.) y administrativa para la comercialización; en general lo obtenido en las ventas se destina a completar o mejorar los ingresos de los operarios, que en general tienen coberturas dentro de Programas Sociales.
- En las plantas de gestión municipal también varía la comercialización, en Villarino, las dos plantas son municipales y los resultados de las ventas se donan a entidades de bien público. En Monte Hermoso, la comercialización la realiza el Municipio y los operarios son empleados municipales.

3.4 Análisis sobre las etapas que intervienen en el mercado de los materiales separados

En la Figura 4 se propone un esquema de hasta siete etapas que intervienen en el flujo de los materiales desde su origen en los domicilios como residuo hasta el reingreso en un proceso productivo como materia prima secundaria y que intervienen en la formación de la cadena de valor de los materiales.

En la generación de los residuos y lo que se haga con ellos en el punto inicial (domicilios, instituciones y otros) se define la cantidad, tipo y modo de disposición (mezclado/sucio, separado, etc.) estas decisiones dependen de diversos factores: culturales-educativos (conciencia como consumidor responsable, sensibilización ambiental); condiciones externas: tipo de recolección (separación en origen, puntos limpios, otros).

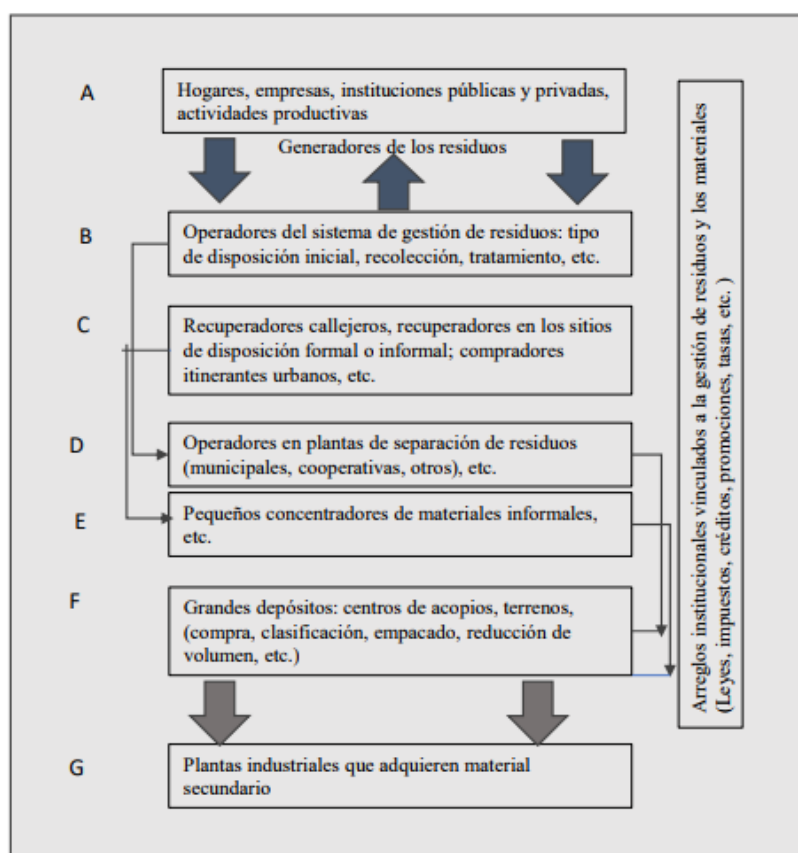


Figura 4. Agentes que intervienen en la cadena de valor de materiales recuperados

En la segunda etapa, marcada en el gráfico como B, incluye los aspectos vinculados a la gestión formal de los residuos (normativas, sistemas de disposición y recolección de los RSU, tratamientos, disposición final, campañas educativas, etc.), las decisiones también impactan sobre los generadores. A modo de ejemplo, en municipios como Monte Hermoso o Sierra de la Ventana la comunidad está más incentivada a la separación de los materiales como respuesta a una gestión activa desde el nivel B.

Entre A y B. En los municipios relevados, el sistema de recolección es municipal (o en el caso de Bahía Blanca lo realiza Bahía Ambiental SAPEM (empresa mixta) y en la mayoría disponen

de algún día para recolectar material seco separado o en la definición de algún sector con recolección especial (comercios, barrios, parques, etc.). En su mayoría, avanzan con la instalación de puntos limpios. Hay otras experiencias como son los casos de la gestión de la Planta de Saldungaray y de Monte Hermoso que realizan recolección diferenciada con mayor frecuencia.

En el nivel de agentes, marcado en el gráfico como C: en las localidades analizadas la presencia de recolectores informales es casi inexistente en las poblaciones chicas, estas personas trabajan en los vertederos (controlados o no). En general se tiende a organizarlos desde los municipios en cooperativas u otras formas asociativas; sin embargo, estos procesos son dificultosos y no siempre se logran (por ejemplo, Bahía Blanca y Coronel Pringles con reiterados conflictos con las personas que recolectaban materiales dentro del vertedero controlado).

Aspectos salientes de B y D, la relación entre la gestión de las plantas de separación y los recuperadores urbanos varía; en los casos relevados, las instalaciones de separación de materiales y acondicionamiento para su posterior comercialización han sido construidas por los Municipios; los recuperadores urbanos que trabajan en dichas instalaciones, frecuentemente son personas que accedieron a alguno de los programas de ayuda social específicos, por ejemplo el Programa Argentina Recicla, destinado a Personas Jurídicas y dedicado a potenciar las actividades de recolección, reciclado y cuidado ambiental en el marco de la economía popular, social y solidaria de la comunidad (SIEMPRO, 2021).

Aspectos salientes de E y F, el vínculo con el mercado es mayoritariamente operado por intermediarios, quienes disponen de un contacto directo con los compradores industriales. La informalidad documental de algunas cooperativas y la falta de consolidación de volúmenes importantes para ser atractivos a compradores industriales, es otro de los motivos para que los intermediarios sean el canal de venta más empleado. En algunos casos la comercialización se realiza con ayuda directa o indirecta desde los municipios, con recursos profesionalizados coordinando la planta (Planta Saldungaray); en Monte Hermoso la comercialización se realiza desde el Municipio y para algún material separado (por ejemplo, aceite usado la ganancia de la venta se destina por convenio a un Taller Protegido); en igual sentido las demás plantas de gestión municipal (Villarino, Coronel Dorrego, Coronel Pringles, Villa Regina). En el caso de Coronel Pringles, la venta de material es realizada por el municipio, al mejor precio, ya sea por venta directa o concurso de precios; la venta directa se realiza con las corrientes de residuos que no se consigue más de un comprador, como son el caso del tetra pack y el aceite vegetal usado (la compra esta monopolizada por un solo agente en la región).

Es interesante destacar la diferencia que existe en la relación entre operadores formalizados (D) y no formalizados (E) con los compradores intermediarios (F); estos últimos constituyen los agentes formadores de precio, en tanto las personas que están en primera relación con los materiales a separar, dependen de los precios que negocie la asociación a la que pertenecen. En muchos casos una de las dificultades identificadas para organizar en cooperativas a los recuperadores urbanos es que negocian mejores precios en forma individual y sienten que no es beneficioso agruparse. Los compradores intermediarios, en las localidades donde desarrollan sus negocios, tienen la exclusividad de las empresas operadoras a las que representan, por lo que no es posible obtener mejores precios de estas ya que, la mayoría de las veces, se niegan a tratar con los vendedores siendo únicamente el trato con el intermediario, que fija el precio a su conveniencia, (caso de Coronel Pringles).

5. CONCLUSIONES

- La potencialidad de recuperación de materiales es altísima en todas las localidades relevadas, sin embargo, casi todas ellas presentan una baja o muy baja capacidad tecnológica para hacer más eficiente su trabajo en planta. Los sistemas de recolección de las bolsas con los materiales separados por los vecinos en puntos limpios, comercios u otros son diversos: en forma directa las cooperativas (por ejemplo, Planta de Saldungaray); con acuerdos con la recolección municipal destinando algún día de la semana (Punta Alta, Tornquist); o integrado a su sistema de recolección (Monte Hermoso).
- Las características particulares derivadas de las condiciones de trabajo, disponibilidad de recursos, maquinarias, capacidad de almacenamiento e ingreso para los operadores son aspectos que intervienen en la conformación del mercado y los precios, explican la dispersión de los valores (por ejemplo, calidad y cantidad del material). Es notable la incidencia de las relaciones consolidadas entre los diferentes actores (vendedores en plantas y compradores intermediarios) en la definición del precio y la elección final, que no siempre está determinada por el mayor precio, sino en muchos casos por la confianza establecida.
- La variación de precios del material entre diferentes plantas y su valor están influenciados por la centralización y concentración espacial de los sectores industriales que utilizan los recursos y los costos en el transporte. Los municipios que se encuentran en cercanías de los centros industriales logran conseguir mejores precios debido al menor valor de logística y transporte de los materiales. Así mismo, estos lugares ofrecen una mayor variedad de corrientes de productos a vender, es decir un mercado más amplio para poder ubicar los materiales reciclables.
- El trabajo individual de los municipios, la falta de comunicación y de una gestión regionalizada para la venta de los materiales también favorece valores bajos de mercado. La calidad de los materiales es otro de los factores que influye. Más cantidad de centros barriales de recolección diferenciada (puntos limpios/ecopuntos) o la clasificación domiciliaria (o clasificación en origen) y recolección diferenciada, acompañado de una clasificación en plantas eficiente, con maquinarias y personal capacitado, se conseguiría más cantidad y calidad de materiales y en consecuencia mejores precios.

13. BIBLIOGRAFÍA

Argentina-2019. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. 40 p.; 21 x 30 cm. ISBN 978-987-47482-4-9 1. Ecología. 2. Efecto Invernadero.

ARS, (2021). Web: <http://ars.org.ar/wp-content/uploads/FINAL-ISWA-Declaration-2021-Climate-Change-espanol.pdf>

Brocklehurst, M. y otros (2015). Economía Circular. Tendencias e Ideas Emergentes. ISWA. Recuperado en: <http://ars.org.ar/wp-content/uploads/Circular-Economy-report-traduccion-final.pdf>

HYTSA, (2007). Estudio de gasto municipal por la disposición final de los residuos sólidos urbanos en Argentina. Proyecto Nacional para la Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos. Préstamo BIRF 7362-AR.

IDOM (2017). Estudios Base para las Municipalidades de Bahía Blanca y Coronel Rosales. Provincia de Buenos Aires. Desarrollo Urbano y Cambio Climático. Componente 1. Estudio de Evaluación de la mitigación al cambio climático. Dirección Nacional de Preinversión Municipal (Dinaprem) - Banco Interamericano de Desarrollo (BID).

MAyDS (2021). Plan Nacional de Economía Circular de Residuos. Recuperado en: <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/ambiente-plan-estrategico-provincial-gestion-residuos.pdf>

Moreira Muzio, M y otros. (2019). Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero: ISWA, (2021). Declaración de ISWA sobre el cambio climático y la gestión de residuos y recursos; recuperado en: <http://ars.org.ar/wp-content/uploads/FINAL-ISWA-Declaration-2021-Climate-Change-espanol.pdf>

Napoli, A., (2011). Diagnóstico legal-ambiental sobre la situación de los RSU en la ciudad de Bahía Blanca.

ONU, 2022. Web: <https://www.un.org/es/actnow/facts-and-figures>

Oberle y otros, (2019). “Global Resources Outlook. 2019. Natural resources for the future we want”. International Resource Panel (IRP) of the United Nations Environment Programme (UN Environment). Recuperado en: <https://www.unep.org/news-and-stories/story/were-gobbling-earths-resources-unsustainable-rate>

OPDS (2019). Estrategia Provincial para la Gestión e los Residuos Sólidos Urbanos. Recuperado en: https://www.ecofield.net/Legales/BsAs/res580-19_OPDS-a1.pdf

Savino, A. (2018). Perspectiva de la gestión de residuos en América Latina y el Caribe. ONU Medio Ambiente, Oficina para América Latina y el Caribe. Panamá.

Schetjman, L, Irurita, N (2012). Diagnóstico de la Gestión de los Residuos Sólidos en ciudades de la Argentina. CIPPEC. Documento de trabajo N° 103.

SIEMPRO (2021). Guía de Programas Sociales. Consejo Nacional de Coordinación de Políticas Sociales. Recuperado en: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/guia_de_programas_sociales_del_estado_nacional_0.pdf

LADRILLOS DE CERÁMICA ROJA A PARTIR DE MEZCLAS DE ARCILLA COMERCIAL Y CENIZAS DE BIOMASA

Pelozo, Gisela G.^{1,2}; Unsen, Miguel A.¹; López, Hugo A.¹; Bárbaro, Laura^{1,2}; Mazzola, Cecilia^{1,3} y Quaranta, Nancy E.^{1,3}

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional San Nicolás - Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires
e-mail: gpelozo@frsn.utn.edu.ar; munsen@frsn.utn.edu.ar; halopez@frsn.utn.edu.ar;
lbarbaro@frsn.utn.edu.ar; cmazzola@frsn.utn.edu.ar; nquaranta@frsn.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería Industrial
Facultad Regional San Nicolás - Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires

3: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
Calle 526 entre 10 y 11, La Plata, Buenos Aires

Resumen. *El objetivo de este trabajo es estudiar la adición de cenizas volantes provenientes de la combustión de cáscaras de maní a mezclas arcillosas utilizadas en la fabricación de materiales cerámicos, y analizar el impacto de estos agregados sobre las propiedades de los productos obtenidos. Las cenizas utilizadas provienen de una empresa que valoriza las cáscaras de maní para producir energía a través de la combustión y fueron caracterizadas por diversas técnicas entre las que se encuentran microscopía óptica y electrónica de barrido, análisis químico mediante EDS, pérdida de peso por calcinación, entre otras. Los ladrillos cerámicos se obtuvieron mediante presión uniaxial a 25 MPa de mezclas arcilla comercial-cenizas de biomasa, con residuo adicionado en 10, 15 y 20% en peso, con 8% de agua, en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando en piezas con 15 mm de espesor aproximadamente. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000°C durante 3 horas. Con fines comparativos, se preparó una muestra de arcilla comercial sin residuo adicionado. Los productos cerámicos obtenidos fueron caracterizados mediante porosidad, absorción de agua, variación volumétrica permanente (VVP), pérdida de peso por calcinación (PPC), resistencia a la flexión y a la compresión. El análisis químico de las cenizas indica que están compuestas, en su mayoría, además de C y O, por Si y Ca. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las cenizas volantes están constituidas por partículas de formas esféricas y aciculares. Los productos cerámicos obtenidos presentan una coloración homogénea rojiza y una estructura bien definida sin desgranamientos. Los valores de PPC para las muestras con 10, 15 y 20% de cenizas adicionada son 5.2, 5.4 y 5.6 % respectivamente. Los resultados de VVP obtenidos muestran en todas las composiciones estudiadas valores de contracción alrededor del 11%.*

Palabras clave: Cenizas de Biomasa, Cáscaras de Maní, Materiales Cerámicos

1. INTRODUCCIÓN

Para garantizar un suministro de energía seguro, se están desarrollando nuevos modelos energéticos de acuerdo con sistemas renovables, sostenibles, eficientes y rentables. Dentro de los recursos renovables, la biomasa se define como la materia orgánica de diferentes plantas, residuos agrícolas, industriales y urbanos. Se caracteriza por su gran potencial energético y se puede utilizar para producir energía térmica, electricidad y biocombustibles. Esta fuente de energía presenta importantes ventajas, entre ellas su aporte al desarrollo económico y social de los países y regiones donde se produce, así como la reducción de la eliminación de residuos y de las emisiones de CO₂, entre otros beneficios (Agrela et al., 2019).

La biomasa para fines energéticos se puede obtener a partir de biomasa natural, biomasa residual, excedente de cosechas agrícolas, o la producida mediante cultivos energéticos. La utilización de biomasa residual ofrece perspectivas atractivas, siendo en general la más importante la descontaminación que se produce al eliminar estos residuos, y además la energía que se puede generar con su aprovechamiento (Fernández González et al., 2015).

La combustión directa de biomasa lignocelulósica se puede realizar en dispositivos de muy distinta naturaleza que implican diferencias notables en cuanto a su grado de sofisticación tecnológica, capacidad de procesamiento, eficiencia energética, nivel de emisiones contaminantes y costo de inversión. El calor derivado de estos procesos puede ser empleado en aplicaciones térmicas (a escala doméstica o industrial) o para la generación eléctrica en centrales que pueden operar solamente con biomasa o en co-combustión con otros combustibles fósiles.

En la combustión de biomasa, por lo general, se generan dos tipos de residuos: cenizas de fondo y cenizas volantes. La cantidad y calidad de las cenizas producidas durante la combustión de la biomasa están fuertemente influenciadas por las características de la biomasa, así como la tecnología de combustión y condiciones del proceso. Por otro lado, la composición de la biomasa varía no sólo según el tipo de vegetación sino también según las condiciones del suelo y las partículas de polvo atmosférico depositadas durante el cultivo, o almacenamiento, lo que da lugar a una composición química muy variable de las cenizas de diferentes biomasa. Por otro lado, las diferencias en las temperaturas de proceso influyen en la cantidad de especies orgánicas que se volatilizan en el horno y, en consecuencia, la composición relativa de las cenizas (Agrela et al., 2019).

El previsible aumento de la utilización a gran escala de la biomasa durante el próximo período de años, según las medidas destinadas a la aplicación de energías renovables que reduzcan los problemas derivados de los combustibles fósiles, se traducirá en grandes volúmenes de producción de ceniza con sus consecuentes impactos medioambientales negativos. En consecuencia, es necesario estudiar nuevos usos potenciales para las cenizas de biomasa y el sector de la construcción podría ser una buena opción. En este sentido varios autores han estudiado la aplicación de cenizas biomásicas en cemento (Memon y Khan, 2018, Carevic et al., 2020, Font et al, 2020), en materiales cerámicos (Bonet Martinez et al., 2018; Eliche Quesada et al., 2017; Kizinievic y Kisinievic, 2016; Pérez Villarejo et al., 2012), en concreto (Miller et al., 2019; Velay Lizancos et al., 2017) y en geopolímeros (De Rossi et al., 2020).

En este contexto, el objetivo de este trabajo es estudiar la incorporación de cenizas biomásicas de cáscaras de maní como materia prima para la producción de materiales cerámicos de base arcillosa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de las materias primas

Las cenizas volantes utilizadas provienen de una central térmica de generación de energía eléctrica que utiliza biomasa como combustible, valorizando las cáscaras de maní que constituyen un residuo para una empresa manisera de la provincia de Córdoba. La arcilla comercial utilizada proviene de una industria cerámica de la provincia de Santa Fe. Ambas materias primas fueron secadas y tamizadas, utilizando para este estudio aquellas partículas con granulometría inferior a 1 mm.

Las materias primas fueron caracterizadas mediante diversas técnicas: microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM), análisis dispersivo de energía de rayos X (EDS), distribución granulométrica, pérdida de peso por calcinación, entre otras; mientras que los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con técnicas tales como: porosidad, absorción de agua, variación volumétrica permanente (VVP), pérdida de peso por calcinación (PPC), resistencia a la flexión y a la compresión.

Las observaciones de microscopía óptica se realizaron con un equipo Zeiss-Axiotech, con cámara marca Donpisha 3CCD, y digitalizador de imágenes. Los análisis SEM y EDS se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50, con analizador dispersivo de energía (EDAX-Phoenix). La distribución granulométrica se realizó en un banco vibratorio con superposición de tamices de mallas estandarizadas. La pérdida de peso por calcinación de las cenizas se realizó a una temperatura máxima de 800°C, con una rampa de calentamiento de 2°C/min, manteniéndose a la temperatura máxima durante 3 horas.

2.2. Preparación, conformado y caracterización de los ladrillos

Las piezas cerámicas se obtuvieron mediante presión uniaxial a 25 MPa de mezclas arcilla comercial-cenizas de biomasa, con residuo adicionado en 10, 15 y 20 % en peso, con 8% en peso de agua, en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando en ladrillos con 15 mm de espesor aproximadamente. Luego del proceso de secado a temperatura ambiente y en estufa, las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000°C durante 3 horas, siguiendo curvas de cocción similares a las utilizadas por la industria cerámica de este tipo de materiales. Con fines comparativos, se preparó una muestra de arcilla comercial sin residuo adicionado. Las muestras fueron identificadas como:

CM0: muestra de arcilla comercial sin cenizas adicionadas

CM10: muestra con 10% de cenizas adicionadas

CM15: muestra con 15% de cenizas adicionadas

CM20: muestra con 20% de cenizas adicionadas

La porosidad y absorción de agua de los productos obtenidos fueron determinadas de acuerdo a la Norma ASTM C20-00. Los valores de VVP y PPC fueron obtenidos midiendo las dimensiones (largo, ancho y espesor) y el peso de cada muestra antes y después del tratamiento térmico. Las propiedades mecánicas se realizaron en una máquina universal de ensayos DIGIMESS 600KN modelo WDW 600S. La velocidad del ensayo de flexión fue de 0.5 mm/minuto, de acuerdo a norma IRAM 11827, mientras que la del ensayo de compresión fue de 0.6 MPa/minuto, de acuerdo a norma IRAM 12586.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de las materias primas

La composición de las cenizas volantes (CV) y de la arcilla, expresada como porcentaje en peso de sus elementos se muestra en la tabla 1. Las cenizas presentan como elementos mayoritarios, además del carbono y oxígeno, potasio, calcio, silicio, aluminio y hierro, siendo estos tres últimos coincidentes con los mayoritarios de la arcilla.

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas utilizadas

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
CV	10.8	31.6	1.1	4.4	5.2	18.6	1.4	1.1	9.2	11.5	5.1
Arcilla	15.6	40.7	1.1	1.3	8.7	23.8	--	--	2.0	1.3	5.5

Las imágenes de microscopía óptica a 50x (Figura 1.a) muestran que las cenizas volantes consisten en partículas de coloración y tamaño homogéneo, de granulometría muy fina. La microscopía electrónica de barrido a 1000x (Figura 1.b) revela la presencia de dos tipos de partículas. Unas de forma redondeada, algunas de ellas con poros en la superficie; y el otro tipo posee forma irregular, de diferentes tamaños, similar a la observada en las cáscaras de maní antes del proceso de combustión. Esta característica también fue observada por Kizinievic y Kizinievic (2016) en cenizas de otra biomasa, madera.

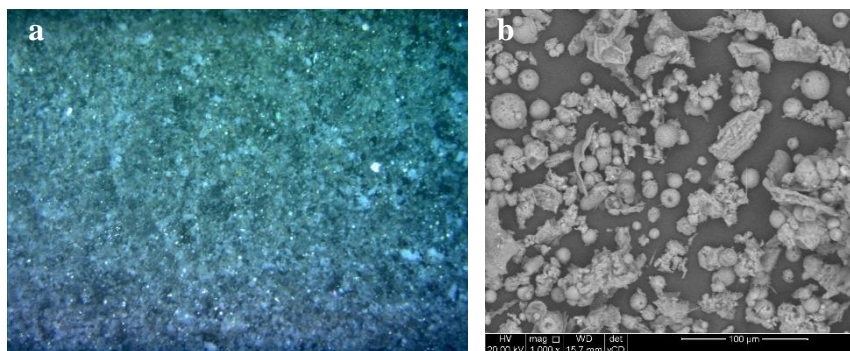


Figura 1. Imágenes microscópicas de cenizas volantes de cáscaras de maní: a. MO con aumento de 50x, b. SEM con aumento de 1000X

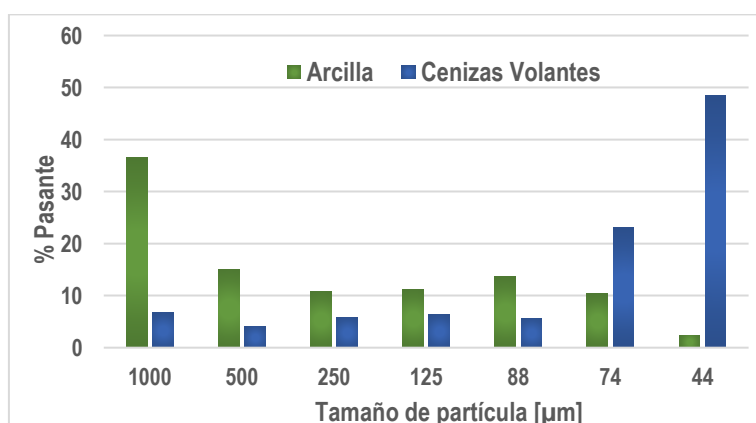


Figura 2. Distribución granulométrica de las materias primas

La distribución granulométrica de las materias primas utilizadas se observa en la figura 2. La arcilla está compuesta mayoritariamente por partículas con tamaños entre 1000 μm y

250 μm mientras que las cenizas presentan una granulometría muy fina siendo el mayor porcentaje de partículas inferior a 74 μm , lo cual es muy positivo para conseguir un contacto estrecho entre las partículas de CV y la arcilla. Además, al momento de la elaboración de las piezas cerámicas no es necesaria una molienda previa del residuo.

3.2. Caracterización de los materiales conformados

Los ladrillos obtenidos con arcilla comercial con y sin residuo adicionado se presentan en la figura 3. Puede observarse que los productos presentan una coloración homogénea y una estructura bien definida sin desgranamiento de la misma. La coloración rojiza, debido al contenido de Fe de la arcilla, se presenta más intensa en aquel sin residuo adicionado (CM0).

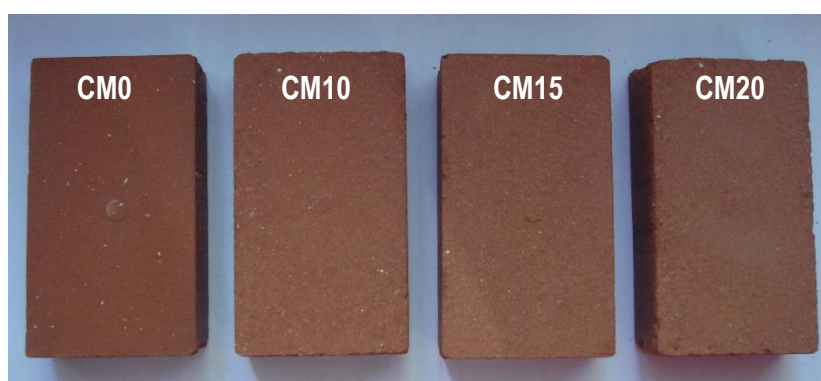


Figura 3. Apariencia macroscópica de los ladrillos obtenidos

Las diferentes propiedades de los ladrillos que contienen cenizas comparadas con la muestra sin residuo se muestran en la tabla 2. Los valores de variación volumétrica permanente (VVP) y pérdida de peso por calcinación (PPC) son similares en las tres composiciones con cenizas adicionada y similares a los valores experimentados por la muestra control, sin residuo adicionado. La absorción de agua es un factor clave que afecta la durabilidad de los ladrillos y se puede observar que, al aumentar estos valores, aumentan los valores de porosidad de las muestras estudiadas. Al igual que en el caso de VVP y PPC, los valores se encuentran alrededor del mismo rango para las muestras con cenizas, notándose un incremento del 25 % aproximadamente con respecto a la muestra control.

Tabla 2. Propiedades de los ladrillos

MUESTRA	VVP [%]	PPC [%]	POROSIDAD [%]	ABSORCIÓN DE AGUA [%]
CM0	-12.5	5.4	26.6	14.0
CM10	-11.8	5.2	33.1	18.8
CM15	-11.1	5.4	33.3	19.2
CM20	-11.1	5.6	34.2	19.7

La sustitución de arcilla por cenizas provoca una disminución en las propiedades mecánicas de los ladrillos, como puede observarse en la figura 4. Los valores de resistencia a la compresión de todas las muestras se encuentran por encima de los valores del mercado y de los establecidos por norma ASTM C62-04 para ladrillo de construcción (unidades de albañilería sólida hechas de arcilla). En el caso del módulo de rotura (resistencia a la flexión), ninguna de las muestras con residuo adicionado cumple con los valores mínimos (6,9 MPa) establecidos por norma ASTM C410-60 para ladrillo para piso industrial.

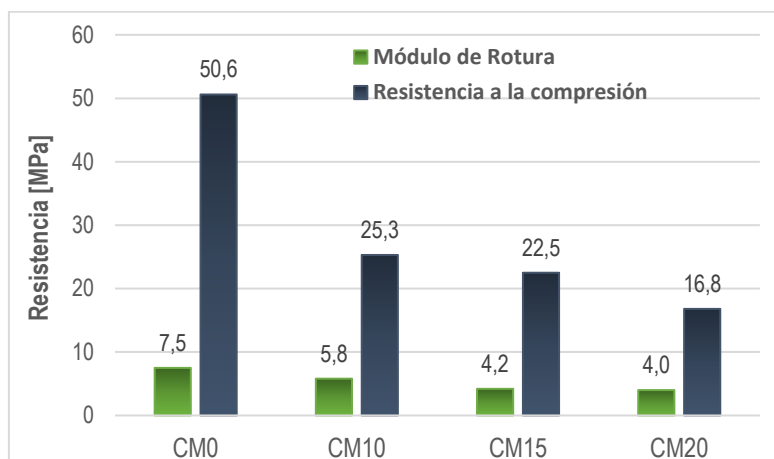


Figura 4. Propiedades mecánicas de los ladrillos obtenidos

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Se pueden obtener ladrillos cerámicos sustituyendo cierto porcentaje de arcilla por cenizas de biomasa de cáscaras de maní.
- La adición de cenizas de biomasa aumenta la porosidad y absorción de agua de los ladrillos, en forma directamente proporcional al porcentaje de cenizas adicionada.
- La resistencia a la compresión de las muestras estudiadas disminuye con el aumento de cenizas; de todas formas, los valores cumplen con las especificaciones del mercado.
- La resistencia de la flexión también disminuye con el aumento del porcentaje de cenizas adicionadas, no cumpliendo con las especificaciones técnicas del mercado.
- Teniendo en cuenta las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos se podrían utilizar para ladrillos de construcción (unidades de albañilería sólidas).

5. BIBLIOGRAFÍA

- Agrela F., Cabrera M., Morales M. M., Zamorano M., Alshaaer M. (2019). New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 23-58.
- Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Sánchez-Soto P.J., Carrasco-Hurtado B., Castro-Galiano E. (2018) Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace. *Materials Letters*, 229, 21–25.
- Carevic I., Baricevic A., Stirmer N., Santek Bajto J. (2020). Correlation between physical and chemical properties of wood biomass ash and cement composites performances. *Construction and Building Materials*, 256, 119450.
- De Rossi A., Simão L., Ribeiro M.J., Hotza D., Moreira R.F.P.M. (2020). Study of cure conditions effect on the properties of wood biomass fly ash geopolymers. *Journal of Materials Research and Technology*,

9, 7518–7528.

Eliche-Quesada D., Felipe-Sesé M.A., Moreno-Molina A.J., Franco F., Infantes-Molina A. (2017). Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. *Applied Clay Science*, 135, 333-346.

Fernández González J., Gutierrez Martín F., del Río González P., San Miguel Alfaro G., Bahillo Ruiz A., Sánchez Hervás J.M., Ballesteros Perdices M., Vázquez Minguela J.A., Aracil Mira J., Rodríguez Antón L.M. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid. Ediciones Mundi-Prensa.

Font A., Soriano L., Moraes Pinheiro S.M.M., Tashima M.M., Monzó J., Borrachero M.V., Payá. J. (2020). Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash. *Journal of Cleaner Production* 243, 118568.

Kizinievic O., Kizinievic V. (2016). Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products. *Construction and Building Materials*, 127, 264-273.

Memon S.A., Khan M.K. (2018). Ash blended cement composites: Eco-friendly and sustainable option for utilization of corncob ash. *Journal of Cleaner Production* 175, 442-455.

Miller S.A., Cunningham P.R., Harvey J.T. (2019). Rice-based ash in concrete: A review of past work and potential environmental sustainability. *Resources, Conservation & Recycling*, 146, 416-430.

Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Iglesias-Godino F.J., Martínez-García C., Corpas-Iglesias F.A. (2012). Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *Journal of Environmental Management*, 95, S349-S354.

Velay-Lizancos M., Azenha M., Martínez-Lage I., Vázquez-Burgo P. (2017). Addition of biomass ash in concrete: Effects on E-Modulus, electrical conductivity at early ages and their correlation. *Construction and Building Materials*, 157, 1126–1132.



Otras temáticas ambientales

Economía Circular

ANÁLISIS DEL NEXO AGUA-ENERGÍA-ALIMENTOS EN EL CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE PERA PARA CONSUMO EN FRESCO EN LOS VALLES IRRIGADOS DE LA NORPATAGONIA ARGENTINA

Piastrellini, Roxana I.¹; Curadelli, Silvia G.¹; Martínez, Cristina¹; Algañaraz, Rocío¹; Arena, Alejandro P.^{1,2}

1: Grupo Cliope
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional
Cnel. Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza
e-mail: roxana.ppp@gmail.com; silvia.curadelli@gmail.com; rocioalgañaraz@gmail.com;
m.mcristi92@gmail.com

2: CONICET – CCT Mendoza
Av. Ruiz Leal s/n Parque General San Martín, Mendoza
e-mail: aparena@gmail.com

Resumen. *Existe un amplio reconocimiento sobre la potencialidad de vincular el enfoque de nexo agua-energía-alimentos (AEA) con el Análisis de Ciclo de Vida para evaluar la sustentabilidad de los sistemas productivos, sin embargo, los estudios disponibles son aún muy limitados. Este trabajo expone los principales resultados de una evaluación del nexo AEA bajo el enfoque de ciclo de vida para tres modelos de producción de pera para consumo en fresco localizados en Alto Valle y Valle Medio-Río Colorado (Argentina). Los modelos se definieron según tres perfiles tecnológicos: bajo o tradicional (TB), medio (TM) y alto (TA). Se analizaron dos indicadores de eficiencia para el nexo AEA: Retorno de la inversión en energía no renovable (EROI) y Retorno energético de la inversión en agua (EROWI). EROI relaciona la energía contenida en el alimento (EO) con la energía necesaria para producirla, empacarla y refrigerarla (CED). EROWI relaciona EO con la Huella de agua por escasez (WF). Los resultados muestran que el sistema que produce mayor cantidad de energía por unidad de superficie es TA, seguido de TM y finalmente TB. Esto se explica por las variaciones en el rendimiento de cosecha de cada sistema. El modelo que demanda menor cantidad de energía es TB, mientras que el más demandante es TM. Estas diferencias en la demanda de energía se deben principalmente al método de defensa contra heladas. En cuanto a WF, el sistema menos impactante es TM, siendo el manejo del riego el proceso más influyente. Los índices de nexo demuestran que TB es el modelo más eficiente en cuanto a EROI; mientras que TM es el más alentador según EROWI.*

Palabras clave: Indicadores de nexo, Análisis de Ciclo de Vida, Sustentabilidad ambiental, Sector frutícola, Sistemas irrigados.

1. INTRODUCCIÓN

Alcanzar el desarrollo sustentable requiere garantizar el acceso (en cantidad y calidad) al agua, a la energía y a los alimentos de manera conjunta (CEPAL 2016; FAO 2014a), para lo cual será necesario entender cómo y dónde estos tres sistemas se intersectan. Este enfoque holístico de la sustentabilidad se conoce como nexo AguaEnergía-Alimentos (AEA) e intenta lograr un equilibrio entre las diferentes metas, necesidades e intereses de las personas y el ambiente (Hoff 2011; FAO 2014b).

En los últimos años, el concepto de nexo AEA se ha expandido rápidamente en distintas disciplinas. Sin embargo, no se dispone aún de una metodología normalizada que permita analizar cuantitativamente las relaciones entre sus componentes y los impactos sobre los ecosistemas de soporte. Es por ello que se han adoptado numerosas y diversas herramientas, siendo el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) la metodología más utilizada en las ciencias ambientales (Albrecht et al. 2018; Feng et al. 2014). Dado que el uso clásico del ACV no ha tenido este fin, la mayor parte de los estudios disponibles evalúan los impactos sobre uno de los componentes del nexo. Son menos los trabajos que evalúan la interdependencia entre dos de los componentes (generalmente energía y agua) y, menos aún, los que abordan los tres componentes. No se dispone hasta el momento de estudios que analicen los tres componentes del nexo, específicos para Argentina.

En este contexto, este trabajo tiene como objetivo evaluar el nexo AEA en el ciclo de vida de la producción de pera para consumo en fresco en Alto Valle y Valle Medio-Río Colorado (Argentina). Para ello se estudiaron tres modelos productivos con distinto perfil tecnológico y se aplicaron dos indicadores de eficiencia de nexo AEA.

1.1 Producción de pera para consumo en fresco en Argentina

Argentina es el principal productor de peras del hemisferio sur (Ministerio de Hacienda 2017) y ocupa el tercer lugar en el ranking mundial de países exportadores de peras para consumo en fresco (MAGyP 2019).

La región de los valles norpatagónicos (provincias de Río Negro y Neuquén) concentra el 90 % de la producción nacional, mientras que el 10 % restante se produce en la región de Cuyo, específicamente en la provincia de Mendoza. En la región norpatagónica conviven diferentes modelos de producción primaria que se agrupan en tres tipos según su perfil tecnológico (Tabla 1).

Tabla 1. Modelos de producción de pera vigentes en la región norpatagónica de Argentina. Fuente: Idígoras 2014

Modelos productivos	Superficie implantada (% del total regional)	Producción (% del total regional)
Tradicional o con perfil tecnológico bajo	28	22
Con perfil tecnológico medio	44	45
Con perfil tecnológico alto	28	34

Las peras cosechadas se transportan hasta los galpones de empaque para su clasificación, lavado, embalaje y posterior acondicionamiento en cámaras frigoríficas. Las plantas frigoríficas utilizan principalmente dos tipos de tecnología: i) frío convencional, que permite almacenar la fruta entre 6 y 9 meses; y ii) atmósfera controlada, que posibilita almacenarla durante 12 meses.

De modo complementario, se utilizan túneles de frío para las tareas de pre-frío que se realizan inmediatamente después de la cosecha (Ministerio de Hacienda 2017).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un análisis de ciclo de vida de la producción de pera adoptando los lineamientos sugeridos en las normas ISO 14040 (2006a) y 14044 (2006b). Se seleccionó como unidad funcional “producir, empaquetar y conservar 1 kg de pera para consumo en fresco, en Alto Valle y Valle Medio-Río Colorado (Argentina)”. La actividad comienza con la producción de plantines en el vivero y finaliza con el empaquetado y refrigeración de la fruta. El conjunto de datos incluye todas las actividades de un ciclo productivo en el monte frutal, los insumos y energía para el lavado y envasado de la fruta, la energía para la refrigeración, y los transportes asociados. No se incluye en el estudio la fabricación de maquinarias y equipos.

Se analizaron tres modelos de producción en base al nivel tecnológico adoptado:

- i) Bajo o tradicional (TB): montes de 30 años o más, manejados en sistemas de plantación de baja densidad (160 a 250 plantas/ha.), con sistema de riego superficial y control pasivo de heladas mediante riego por mantos. Rendimiento promedio: 31,8 toneladas de fruta por hectárea.
- ii) Medio (TM): montes de entre 15 y 30 años, manejados en sistemas de plantación de densidad media (650 plantas/ha.), con sistema de riego superficial por surcos y control activo de heladas con calentadores. Rendimiento promedio: 46,2 toneladas de fruta por hectárea.
- iii) Alto (TA): montes de menos de 15 años, manejados en sistemas de plantación de alta densidad (1.200 plantas/ha.), con sistemas de riego presurizado y control activo de heladas mediante riego por aspersión. Rendimiento promedio: 54,2 toneladas de fruta por hectárea.

El requerimiento de agua del cultivo se estimó utilizando el software CROPWAT, a partir de datos locales de suelo obtenidos de Panigatti (2010) y Aruani y Sánchez (2003), y de información climática correspondiente a las estaciones meteorológicas Choele -choel (Lat: 39,26 S; Long: 65,61 O; Alt: 196 msns) y Cipolletti (Lat: 38,95 S; Long: 67,98 O; Alt: 265 msns).

Se consideró que las plantas de empaque y conservación se localizan en un radio de 100 km de distancia desde los sitios de producción primaria. En base al estudio de Stoessel et al (2012), se asumió que en el proceso de lavado se consumen 0,4 l de agua por kg de fruta, y que la fruta se almacena refrigerada a una temperatura de -1°C durante un tiempo máximo de 7 meses.

Se evaluaron dos indicadores de eficiencia para el nexa AEA, siguiendo las recomendaciones de Armengot et al. (2021): Retorno de la inversión en energía no renovable (EROI, por sus siglas en inglés) y Retorno energético de la inversión en agua (EROWI, por sus siglas en inglés). El indicador EROI fue desarrollado por Charles Hall (1972) para el metabolismo de los peces. Posteriormente su uso se extendió a actividades humanas como la producción de combustibles y la producción de alimentos (Cleveland CJ y O’Connor 2011; Murphy et al. 2011; Hall et al. 2014; Rótolo 2016; García Herrero et al. 2018; Laso et al. 2018; Piastrellini et al. 2018; entre otros). EROI relaciona la energía contenida en la fruta (EO, por sus siglas en inglés) con la demanda acumulada de energía no renovable (CED, por sus siglas en inglés). CED contabiliza la energía directa necesaria para producir, empaquetar y refrigerar la pera, así como la energía indirecta requerida para producir los insumos. El valor de EO se tomó de la base de datos de

alimentos y nutrientes publicada por USDA (2021), mientras que CED se calculó con el método Cumulative Energy Demand-LHV utilizando el software SimaPro. Dado que EO y CED se expresan en las mismas unidades de energía, el resultado de EROI es adimensional.

El indicador EROWI relaciona EO con la Huella de agua por escasez (WF), y se expresa en unidades de energía por unidad de volumen de agua consumida. WF representa la cantidad de agua disponible en una cuenca luego de ser satisfecha la demanda de los seres humanos y los ecosistemas. En este caso de estudio, WF cuantifica el consumo directo de agua dulce relacionado con el riego del cultivo y el lavado de la fruta, y el consumo indirecto asociado a la producción de insumos. WF se calculó con el método AWARE, utilizando el software SimaPro. AWARE es el método recomendado por WULCA para evaluar el impacto del consumo de agua con enfoque de ciclo de vida, y ha sido ampliamente utilizado en estudios de alimentos (Poore 2018; Boulay et al. 2019; Kaewmai et al. 2019; Bjørn et al. 2020; entre otros).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El modelo que produce mayor cantidad de energía por unidad de superficie es TA, superando en 50 % y 17 % a los sistemas TM y TB, respectivamente (Tabla 2). Esto se relaciona particularmente con la Huella de la tierra (LF, por sus siglas en inglés), entendida como la demanda directa de tierra por unidad de producto cosechado. Es decir que el modelo productivo que permite obtener mayores rendimientos de cosecha adquiere un menor valor de LF y, en consecuencia, un mayor valor de EO por unidad de superficie ocupada por el cultivo, en relación con el resto de los modelos.

Tabla 2. LF, EO, CED y WF para los modelos de producción de pera vigentes en la región norpatagónica de Argentina

Modelo de producción	LF	EO		CED		WF	
	ha/UF	MJ/ha	MJ/UF	MJ/ha	MJ/UF	m ³ /ha	m ³ /UF
TB	0,000028	85.856,0	2,4	161.640,0	4,5	224.280,0	6,2
TM	0,000022	110.301,0	2,4	559.163,0	12,1	191.012,5	4,1
TA	0,000018	129.260,0	2,4	251.488,0	4,6	256.908,0	4,7

Por otra parte, el modelo que demanda menor cantidad de energía por unidad de superficie es TB, mientras que TM es el más demandante (Tabla 2). En TB y TA, la etapa del ciclo de vida que más contribuye a la demanda de energía es el empaque y conservación, representando el 53% y 52% del total, respectivamente (Figura 1). En TM, la etapa más impactante es la producción primaria, con el 78 % del valor total, lo cual se debe principalmente al sistema adoptado para la defensa contra heladas (tachos quemadores alimentados con gasoil).

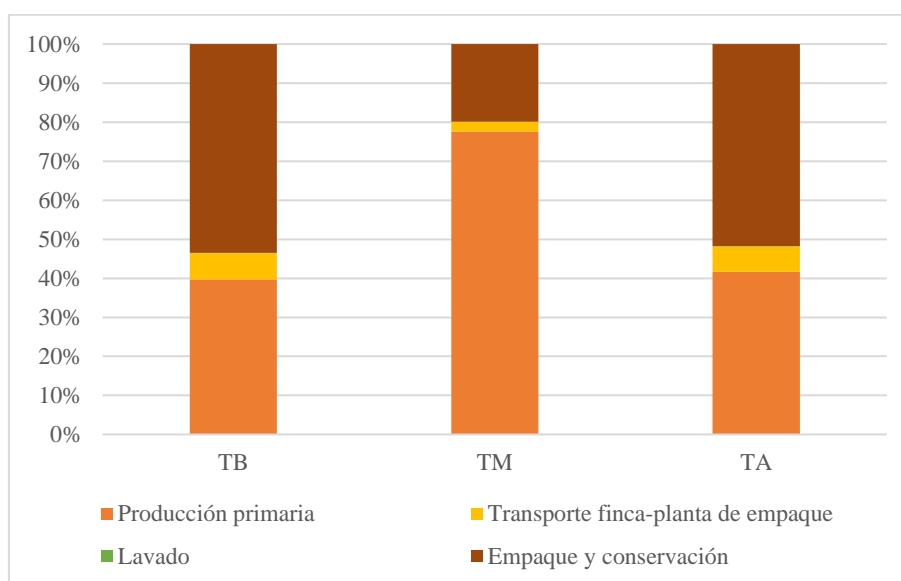


Figura 1. Contribución de procesos a la demanda acumulada de energía (CED), para los modelos de producción de pera evaluados

En cuanto a WF, el modelo menos impactante es TM, seguido por TB (Tabla 2). La etapa con mayor huella de agua para los tres modelos es la producción primaria, contribuyendo con más del 98,5 % al impacto total (Figura 2). El proceso más influyente en este caso es el manejo del riego. En TB y TA, influye también considerablemente el sistema de defensa contra heladas ya que en ambos modelos se utiliza agua para realizar esta tarea (en TA se rocía el cultivo con agua mediante un sistema de aspersión, y en TB se aplica riego a mantos como técnica preventiva).

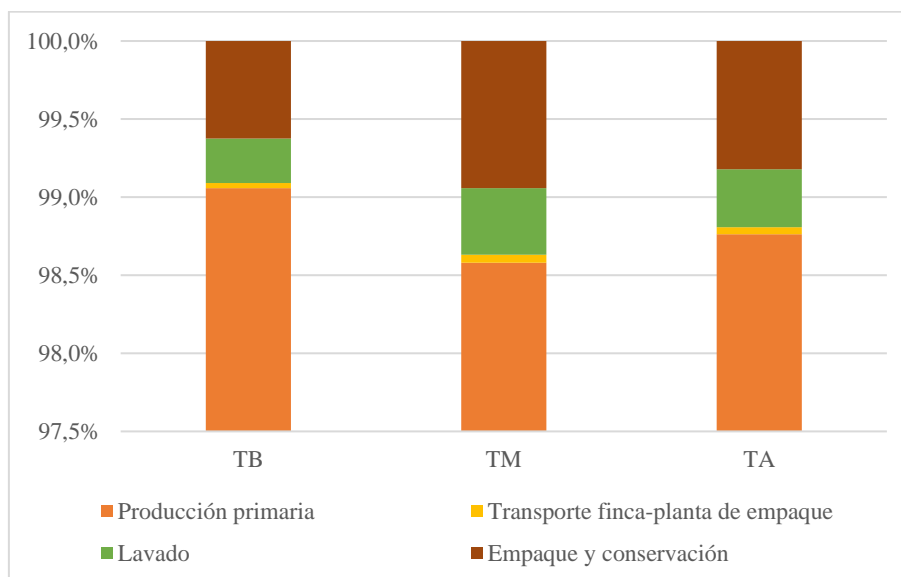


Figura 2. Contribución de procesos a la huella de agua por escasez (WF), para los modelos de producción de pera evaluados

Finalmente, los índices de nexos señalan que la energía requerida para producir las peras es entre 1,9 y 5,0 veces superior a la energía contenida en el alimento. Por lo tanto, los valores

de EROI resultan inferiores a la unidad, siendo TM el modelo más desalentador en este sentido (Tabla 3). Por otra parte, los resultados de EROWI muestran que los modelos productivos TM y TA son los más eficientes en producir energía en forma de alimento por unidad de volumen de agua invertida.

Tabla 3. LF, EO, CED y WF para los modelos de producción de pera vigentes en la región norpatagónica de Argentina

Modelo de producción	EROI (ad)	EROWI (MJ/m ³)
TB	0,53	0,38
TM	0,20	0,58
TA	0,51	0,50

4. CONCLUSIONES

- Los tres modelos de producción de pera evaluados son ineficientes en cuanto al retorno de la inversión en energía no renovable.
- El modelo de producción con perfil tecnológico medio es el más eficiente en lo que respecta al retorno energético de la inversión en agua.
- El modelo de producción con perfil tecnológico alto demanda menor superficie de tierra por unidad de alimento producido que el resto de los modelos, sin embargo, no es el más eficiente en cuanto a inversión en energía y en agua.
- Los procesos críticos identificados son la demanda de energía para almacenar y conservar el alimento, el sistema de lucha contra heladas implementado y el manejo del riego.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Albrecht, T. R., Crootof, A., Scott, C. A. (2018). The Water-Energy-Food Nexus: A systematic review of methods for nexus assessment. *Environmental Research Letters*, 13(4), 043002.
- Armengot, L., Beltrán, M. J., Schneider, M., Simón, X., Pérez-Neira, D. (2021). Food-energy-water nexus of different cacao production systems from a LCA approach. *Journal of Cleaner Production*, 304, 126941.
- Aruani, M.C., Sánchez, E.E. (2003). Web: http://www.suelos.org.ar/publicaciones/vol_21n2/aruani_78-81.pdf.
- Bjørn, A., Sim, S., Boulay AM., King, H., Clavreul, J., Lam, W., Barbarossa, V., Bulle, C., Margni, M. (2020). A planetary boundary-based method for freshwater use in life cycle assessment: Development and application to a tomato production case study, *Ecological indicators*, Volume 110, 105865.
- Boulay, A.M., Lenoir, L., Manzardo, A. (2019). Bridging the Data Gap in the Water Scarcity Footprint by Using Crop-Specific AWARE Factors. *Water*, 11(12):2634.
- CEPAL. (2016). Web: http://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40074/1/S1600566_es.pdf.
- Cleveland, C.J., O'Connor, P.A. (2011). Energy return on investment (EROI) of oil

shale. *Sustainability*, 3(11), 2307-2322.

FAO. (2014a). Web: <http://www.fao.org/docrep/019/i3669e/i3669e.pdf>.

FAO. (2014b). *The Water-Energy-Food Nexus. A new approach in support of food security and sustainable agriculture*. Italia, Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Feng, K., Hubacek, K., Siu, Y. L., Li, X. (2014). The energy and water nexus in Chinese electricity production: a hybrid life cycle analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 342-355.

García Herrero, M. I., Margallo Blanco, M., Laso Cortabitarte, J., Batlle Bayer, L., Bala Gala, A., Fullana i Palmer, P., ... & Aldaco García, R. (2018). Towards a sustainable agri-food system by an energetic and environmental efficiency assessment. *Chemical Engineering Transactions*, 70.

Hall, C.A.S. (1972). Migration and metabolism in a temperate stream ecosystem. *Ecology* 53, 585-604.

Hall, C.A.S., Lambert, J.G., Balogh, S.B. (2014). EROI of different fuels and the implications for society. *Energy policy*, 64, 141-152.

Hoff, H. (2011). *Understanding the Nexus. Background Paper for the Bonn 2011 Conference: The Water, Energy and Food Security Nexus*. Stockholm Environment Institute, Estocolmo.

Idígoras, G. (2014). Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/produccion_y_procesamiento_de_productos_frutihortícolas-doc.pdf.

ISO- International Organization for Standardization. (2006b). ISO Norm 14044:2006. Life cycle assessment. Requirements and guidelines. Environmental Management. Ginebra: International Organisation for Standardisation.

ISO-International Organization for Standardization. (2006a). ISO Norm 14040:2006. Life cycle assessment: principles and framework. Environmental Management. Ginebra: International Organisation for Standardisation.

Kaewmai, R., Grant T.; Eady S., Mungkalasir, J., Musikavong, C. (2019). Improving regional water scarcity footprint characterization factors of an available water remaining (AWARE) method. *Science of The Total Environment*. Volume 681.

Laso, J., Hoehn, D., Margallo, M., García-Herrero, I., Batlle-Bayer, L., Bala, A., ... & Aldaco, R. (2018). Assessing energy and environmental efficiency of the Spanish agri-food system using the LCA/DEA methodology. *Energies*, 11(12), 3395.

MAGyP. (2019). Web: <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cadenasagroalimentarias-febrero2020.pdf>.

Ministerio de Hacienda. (2017). Web: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/complejo_fruta_pepita.pdf.

Murphy, D.J., Hall, C.A., Dale, M., Cleveland, C. (2011). Order from chaos: A preliminary protocol for

- determining the EROI of fuels. *Sustainability*, 3(10), 1888-1907.
- Poore, J. (2018). Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. *Science* 360, 987.
- Panigatti, J. L. (2010). *Argentina, 200 años, 200 suelos*. Buenos Aires: Ediciones INTA.
- Piastrellini, R., Arena, A. P., Civit, B. (2017). Energy life-cycle analysis of soybean biodiesel: Effects of tillage and water management. *Energy*, 126, 13-20.
- Rotolo, G. C. (2016). Web: <https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta-26.desempeno-ambiental-sistemas-agricolas-integrados.pdf>.
- Stoessel, F., Juraske, R., Pfister, S., Hellweg, S. (2012). Life cycle inventory and carbon and water footprint of fruits and vegetables: application to a Swiss retailer. *Environmental science & technology*, 46(6), 3253-3262.
- USDA. 2021. <https://data.nal.usda.gov/dataset/food-and-nutrient-database-dietary-studies-fnnds>.



RESÚMENES



**PROYECTO INTEGRADOR PARA LA MITIGACIÓN DE LA
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA (PROIMCA)**



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

**Monitoreo de calidad del aire. Métodos e instrumentación.
Estudio de casos**

INCERTIDUMBRE DE AOD SATELITAL EN CIUDADES SUDAMERICANAS

Urquiza, Josefina^{1,3}; Scagliotti Ariel^{2,3}; Diez, Sebastián⁴

1: Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro Marcelo López esq, Cruz Roja (5000), Córdoba
jurquiza@conicet.gov.ar

2: Universidad Nacional de General Sarmiento
Juan María Gutiérrez 1150 (1613), Buenos Aires
ascagliotti@campus.ungs.edu.ar

3: CONICET

4: Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories
University of York
Heslington, York, Reino Unido
sebastian.diez@york.ac.uk

Resumen. *El algoritmo de Implementación Multi-Ángulo de Corrección Atmosférica (MAIAC) ha sido desarrollado a partir de las mediciones MODIS combinando un enfoque de series de tiempo y procesamiento de imágenes. Este producto es validado empleando mediciones superficiales, las cuales son consideradas como “verdades absolutas”, siendo los fotómetros solares de AERONET el método de referencia utilizado. Sin embargo, esta comparación presenta diversos aspectos a ser considerados: las longitudes de onda empleadas en ambos casos son diferentes, por lo que previamente es necesario realizar una interpolación a la longitud de onda correspondiente y las mediciones empleadas como referencia corresponden a una ubicación específica con una frecuencia de 15 minutos, mientras que MAIAC proporciona datos pocas veces al día para un área más amplia. El uso de este método de validación sin considerar las incertidumbres asociadas puede llevar a conclusiones inapropiadas sobre la estructura del error, y los intervalos de confianza estimados pueden variar dependiendo de esta magnitud. En consecuencia, usar valores de AOD sin considerar su margen de error puede tener consecuencias importantes (por ejemplo, cuando se usa para ajustar el material particulado a nivel superficial). Este trabajo tiene como objetivo evaluar las incertidumbres asociadas MAIAC utilizando como casos de estudio ciudades sudamericanas: Buenos Aires, San Pablo y Santiago empleando herramientas típicas y otras más detalladas para estudiar la estructura del error. Los resultados obtenidos muestran que para valores bajos de AOD (0.05 - 0.15), la incertidumbre expandida relativa (REU) de MAIAC es siempre mayor al 20%. A valores cercanos al límite de detección la REU toma magnitudes muy grandes (mayores a 500%) mientras que, a valores más altos de AOD, la REU disminuye, observándose patrones similares en las 3 ciudades.*

Palabras clave: MAIAC, AERONET, AOD, Incertidumbre.

EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI) EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN PREDIOS LECHEROS

Panigatti, M. C.; Tieri, M.P.; Gere, J.; Charlon, V.; Pepino, R.; Fonseca, J.M.;
Ceron Cucchi, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.C.

¹Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49 (CP2300) Rafaela, Santa Fe
e-mail: labquimicautn@gmail.com

²IDICaL
Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).
Estación Experimental Rafaela.
Rafaela, Santa Fe.
e-mail: tieri.maria@inta.gob.ar

³Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
e-mail: jgere@frba.utn.edu.ar

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: ciqa@ciqa.com.ar

Resumen. *Las actividades ganaderas son generadoras de diversos gases de efecto invernadero (GEI) como CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso) y CO₂ (dióxido de carbono), que corresponden a los gases de mayor incidencia sobre la disrupción climática actual. Los sistemas de tratamiento de efluentes de los predios lecheros, generalmente conformados por lagunas de estabilización, son una solución al tratamiento de las aguas residuales obtenidas por la actividad, pero a su vez son generadores de dichos GEI. El objetivo del presente trabajo es estudiar las emisiones de GEI en sistemas de tratamiento de efluentes de tambos empleando dos técnicas de monitoreo diferentes y vincularlas con las características de los efluentes. El estudio desarrollado se llevó a cabo en dos predios lecheros del INTA ubicados en el departamento Castellanos, Santa Fe. Para la toma de muestras de GEI en la interfaz agua-aire, se emplearon por un lado cámaras estáticas flotantes, las cuales se ubicaron en diferentes puntos del sistema de tratamiento de efluentes. De las cámaras se extrajeron muestras de aire con jeringas a distintos tiempos (por ejemplo: 0, 10 y 20 minutos), las mismas fueron trasvasadas a viales (previamente limpiados con N₂ puro) y los gases fueron medidos*

empleando un cromatógrafo de gases. Los muestreos fueron realizados cada dos meses durante un año, de manera de estudiar la influencia de la temperatura en las distintas estaciones anuales. Por otra parte, se realizaron mediciones empleando un equipo de FTIR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), de manera de comparar los resultados con ambas técnicas. En cada punto de monitoreo se extrajeron muestras de efluentes a las cuales se le realizan análisis fisicoquímicos de caracterización. En este trabajo se presentan los procesos metodológicos de análisis de GEI, la variación estacional de los resultados y la relación entre los gases y la calidad de los efluentes.

Palabras clave: Emisiones GEI; efluentes tambo; lagunas.

**NUEVOS PRODUCTOS PARA LA CALIDAD DEL AIRE EN ARGENTINA,
DERIVADOS DE INFORMACIÓN SATELITAL: PM₁₀ + ICA**

García Ferreyra, María F.^{1,2}; Represa, Natacha S.²; Della Ceca, Lara S.²; Clemoveki, Kevin A.²; Vargas Calderón, Luis M.² y Scavuzzo, Carlos M.²

1: Gerencia de Vinculación Tecnológica
Comisión Nacional de Actividades Espaciales
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete (X5187XAC) Córdoba
e-mail: fgarciaferreyra@conae.gov.ar

2: Instituto de Altos Estudios Espaciales Mario Gulich
Comisión Nacional de Actividades Espaciales y
Universidad Nacional de Córdoba
Ruta C45, km 8, Falda de Cañete (X5187XAC) Córdoba
e-mails: sol.represa@gmail.com; dellaceca.lara@gmail.com; clemoveki.k@gmail.com;
lvc0107@protonmail.com; scavuzzo@conae.gov.ar

Resumen. *La calidad del aire está determinada por la presencia y concentración de contaminantes en la tropósfera, que pueden repercutir en la salud de las personas y el ambiente. En este sentido, el material particulado ha sido clasificado como carcinogénico por la Organización Mundial de la Salud, impactando sobre la morbilidad y mortalidad humana. En Argentina, el monitoreo de contaminantes es escaso, ya que se localiza en algunas ciudades y parques industriales, pero no logra captar su variabilidad espacial. En este trabajo se presenta la publicación operativa de nuevos productos de calidad del aire derivados de información satelital, para Argentina: datos diarios y mensuales de material particulado de 10 micrones, PM₁₀, y un índice de calidad del aire, ICA, diario con resolución espacial de 1 km. La obtención de los conjuntos de datos se realiza a partir del modelado Random Forest, utilizando como datos de entrada el espesor óptico de aerosoles estimado con el algoritmo MAIAC y adquirido por el sensor MODIS, a bordo de los satélites Terra y Aqua, datos meteorológicos y de composición atmosférica del modelo atmosférico MERRA-2, la radiancia proveniente de luces nocturnas obtenidas por el sensor VIIRS, a bordo del satélite Suomi-NPP y el modelo de elevación digital GMTED2010. Los objetivos de estos productos son el de complementar la información de las mediciones de estaciones de monitoreo y dar respuesta a la solicitud del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, principal destinatario. La publicación de los datos se realiza a través de los Geo Catálogos de la CONAE, con acceso libre para usuarios de la gestión ambiental, del ámbito académico y población en general. Además, se presentan los primeros resultados y observaciones que obtenemos a partir de estos productos de valor agregado, en cuanto a la descripción de distribución espacial y temporal del material particulado en Argentina.*

Palabras clave: Material particulado, MODIS, ICA, Productos operativos, Argentina



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Meteorología y modificación artificial del clima

IMPACTO DE LA ASIMILACIÓN DE DATOS SATELITALES DE HUMEDAD DEL SUELO Y DE LA SIEMBRA DE NUBES SOBRE TORMENTAS CONVECTIVAS SEVERAS DE GRANIZO DEL CENTRO-OESTE DE ARGENTINA EN SIMULACIONES DE WRF-CHEM

Berná, Lucas L.^{1,3}; López-Noreña, Ana I.^{1,2}; Tames, María F.^{1,2}; Urquiza, Josefina^{1,2}; Puliafito, S. Enrique^{1,2}

1: GEAA - Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza, Argentina
e-mail: lucas.berna@frm.utn.edu.ar

2: CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas – CCT Mendoza
Av. Ruiz Leal s/n - Parque Gral. San Martín, Ciudad de Mendoza, Argentina

3: ANPCyT - Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica
Buenos Aires, Argentina

Resumen. *La formación de Tormentas Convectivas severas de Granizo (TCG) en Mendoza, al centro-oeste de Argentina, se ve favorecida por el control orográfico de los Andes Centrales y las prácticas de Siembra de Nubes (SN) para el control del granizo son ampliamente utilizadas. Se utilizó el modelo atmosférico con química acoplada WRF-Chem (Weather Research and Forecasting model coupled with Chemistry) para simular dos eventos de TCG ocurridos en Mendoza en enero y marzo de 2016. Las simulaciones de los eventos fueron evaluadas para dos conjuntos de datos de humedad de suelo (HS): el modelo GFS (Global Forecasting System) y la misión satelital SMAP (Soil Moisture Active Passive). Además, se realizó un análisis de sensibilidad con SN activada y desactivada a fin de verificar su influencia, así como la de la HS en la formación de TCG. Los resultados se evaluaron utilizando datos del radar meteorológico de la DACC Mendoza (Dirección de Agricultura y Contingencias Climáticas) comparándolos con la salida de diagnóstico de reflectividad de WRF. Se aprecia una mejora en los resultados de la simulación en la estructura de la TCG utilizando el conjunto de datos de SMAP, obteniendo células de tormenta a mayor altura por encima de los 12 km a diferencia de lo obtenido con datos de GFS (hasta 5 km de altura). Además, al comparar la variable de concentración del número de granizo entre simulaciones con y sin SN, parece reducirse la cantidad hidrometeoros de hielo en el interior de la nube de tormenta, aunque no se aprecia una clara reducción de la reflectividad de ésta. Este trabajo amplía los conocimientos necesarios para optimizar los resultados de los programas de control del granizo, importantes en la región para reducir pérdidas elevadas en la principal actividad económica de la provincia como es la producción vitivinícola y frutícola.*

Palabras Claves: WRF-Chem, Granizo, Humedad de Suelo, Siembra de Nubes, Satélite

ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA CIUDAD DE CÓRDOBA

López, Eduardo G. ¹; Leonés, Paula L. ¹ y Pepino Minetti, Roberto C. ¹

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)
Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Av. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, X5016ZAA

e-mail: elopez@ciqa.com.ar

Resumen. *La contaminación del aire en las ciudades es un problema actual para la salud de los residentes, que se acentúa con el crecimiento urbano y vehicular por lo que se requiere de medidas tendientes a reducir el nivel de concentraciones de gases contaminantes. Por ello, es necesario estudiar el estado del aire de un sitio determinado para poder así cuantificar los riesgos asociados a los que se encuentra expuesta la población. Entre los estudios que se pueden realizar para conocer el impacto de las emisiones gaseosas sobre la calidad del aire urbano, se encuentra la determinación del potencial de contaminación atmosférico, el cual se define como la capacidad que posee la atmósfera para asimilar o diluir los contaminantes emitidos al aire. El mismo se evalúa conociendo el espesor de la capa límite planetaria (PBL) y la velocidad del viento dentro de dicha capa. La ciudad de Córdoba se encuentra en una depresión en su relieve natural lo que genera inversiones térmicas de baja altura con frecuencia. Este fenómeno limita las corrientes convectivas ascendentes de las masas de aire lo que propicia a una acumulación de los contaminantes en zonas cercanas a la superficie. Para evaluar este potencial de contaminación, se aplicó el método de Holzworth el cual permite estimar la PBL en base al perfil ambiental de la atmósfera de la ciudad calculado a partir de radiosondeos realizados en el aeropuerto internacional. El modelo fue calibrado y validado para los años 2003 y 2004 logrando una bondad de ajuste correcta ($R^2 \approx 0,85$ y $NMAE \approx 12,8\%$) y aplicado para la estimación de la PBL durante el período 2019 lo que permitió conocer su potencial de contaminación, herramienta que permitirá mejorar la gestión del recurso y tomar medidas correctivas para minimizar la concentración de contaminantes potencialmente percibida por la población.*

Palabras clave: Potencial de contaminación atmosférica, Altura de capa de mezcla, Micrometeorología, Ciudad de Córdoba



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Cambio Global Climático. Huella de Carbono

EVOLUCION DE LAS EMISIONES ARGENTINAS 1995-2020. DESAFÍO DE MITIGACIÓN

Puliafito, Salvador E.¹

1: Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente (GEAA)
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional /CONICET
Rodríguez 273, 5500 Mendoza
e-mail: epuliafito@frm.utn.edu.ar

Resumen. *Se realizó un inventario nacional de alta resolución espacial ($2,5 \times 2,5 \text{ km}^2$) y temporal (mensual de 1995 a 2020), de las emisiones a la atmósfera a fin de aplicarlo a modelos de calidad del aire y de cambio climático. Incluye el desarrollo espacial y la evolución temporal de 12 contaminantes: i) Gases efecto invernadero (GEI): CO_2 , CH_4 and N_2O ; ii) precursores del ozono: CO , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) compuesto orgánicos volátiles no metánicos; iii) gases acidificantes: NH_3 and SO_2 ; iv) material particulado (PM): PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, particulado suspendido total y negro de humo; para los principales sectores emisores: centrales térmicas, industrial, producción de combustibles; transporte; residencial y comercial, ganadería; agricultura y quema de biomasa. Las emisiones se calcularon recolectando datos de actividad para cada sector y multiplicando por los factores de emisión específicos. En ocasión de la cuarentena y afectación por COVID, a raíz de la reducción en las actividades, se tuvo la oportunidad de evaluar el costo y consecuencias de una reducción de las emisiones. Se usaron además datos económicos como índice de producción industrial, consumo de energía y producto interno bruto (PIB) nacional. La evolución de las emisiones muestra que su tendencia está fuertemente ligada al crecimiento poblacional y muy acoplado al PIB. Se observó que desde 2019 y durante el año 2020 hubo una reducción de las emisiones del 25% con una caída del PIB del 29% equivalente 200 mil millones de dólares (EE. UU.) lo que ha implicado un aumento de la pobreza, desocupación, y su consecuente afectación a la salud y educación de la población. Los datos muestran la dificultad a la hora de plantear medidas efectivas de mitigación, sino se plantean cambios de hábitos de consumo y renovación tecnológica, lo que implica tiempo y mucha inversión..*

Palabras clave: Inventario, Emisiones a la atmósfera, Evolución temporal y espacial, Calidad del aire.

LA INCIDENCIA DE LA LOGÍSTICA DE CARGA Y LA MODALIDAD DE TRANSPORTE EN LA HUELLA DE CARBONO. CASO PUERTO DE BAHÍA BLANCA

Friedrich, Guillermo¹; Sartor, Aloma²

1: Departamento de Ingeniería Electrónica
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: gfried@frbb.utn.edu.ar

2: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: asartor@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *El Puerto de Bahía Blanca realizó por primera vez la estimación de su Huella de Carbono en 2017 y la actualizó en 2020. Los resultados muestran que la contribución del transporte de carga es superior al 70%. En este trabajo se analiza cómo incidieron los cambios en la distribución de la carga según modalidad de transporte (camión y ferrocarril), que se ven reflejados en el índice de eficiencia (t. km/ t CO₂). En función de la problemática climática de los puertos del Río Paraná, se identificaron oportunidades para implementar acciones de adaptación en el transporte de carga granaria hacia el Puerto de Bahía Blanca, alineadas con las metas propuestas a nivel nacional en el Plan de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático, presentado por la Argentina (2021), donde el Transporte Sostenible es una de las seis líneas estratégicas que lo conforman y el fortalecimiento ferroviario uno de los ejes principales de acción climática. De acuerdo al análisis realizado, el Puerto de Bahía Blanca exporta entre un 43% y un 46% de lo producido en la región potencialmente proveedora, lo que evidencia que existe un potencial de captación de carga, que podría aumentar con una estrategia gradual de fortalecimiento del sistema ferroviario y los acopios vinculados al mismo. Esta propuesta implica la posibilidad de una mitigación en la huella de carbono del Puerto de Bahía Blanca, superior al 10%. Asimismo, el fortalecimiento de la red ferroviaria implicaría una medida de adaptación para responder a la problemática de los puertos del Paraná ante la reiteración de situaciones como la actual. La estimación realizada indica que un aumento del 30% en la carga transportada en tren hacia el Puerto sumado a una extensión del 20% en la distancia del hinterland, representaría una mejora del 10% en el índice t.km/t CO₂eq.*

Palabras clave: Huella de Carbono, Transporte, Carga, Puerto, Acción Climática



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Transporte

ASIGNACION OPTIMA DE TRÁFICO URBANO PARA MINIMIZAR EMISIONES VEHICULARES

Cortínez, Víctor Hugo.^{1,2,3}; Dominguez, Patricia Neri.^{1,2} y Stoklas, Cecilia Inés.¹

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada,
Universidad Tecnológica Nacional,
Facultad Regional Bahía Blanca.
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina
e-mail: vcortine@hotmail.com, stoklas@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería,
Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina,
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

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

Resumen. *El transporte es el mayor responsable de la contaminación del aire en zonas urbanas. Por tal motivo se han realizado varios trabajos de investigación a efectos de elaborar fórmulas matemáticas para estimar la emisión de diferentes tipos de contaminantes (CO₂, NO_x, CO, etc.). Generalmente, tales fórmulas presentan la emisión en términos de parámetros cinemáticos de los vehículos (velocidad, tipo, composición del tráfico, etc.). Con el uso de éstas, es posible calcular la distribución temporal y espacial de las emisiones en una ciudad conociendo el patrón de flujo vehicular. Asimismo, combinando un modelo de tráfico con uno de emisión se puede establecer la distribución de flujos vehiculares, verificando relaciones de continuidad de flujos y de origen-destino de la ciudad, que optimice un determinado objetivo para la red. Un importante objetivo de diseño en tal sentido es la minimización de la cantidad total de vehículos existentes en la red. Tal objetivo se denomina óptimo del sistema. También es posible fijar como objetivo de diseño, la minimización de la emisión vehicular total de la red en un intervalo de tiempo dado (horas pico). Este último problema conlleva ciertas dificultades computacionales asociadas con el carácter no monótono de las funciones de emisión en términos de los flujos vehiculares, lo que ha atraído la investigación hacia métodos de análisis adecuados. En este trabajo se pretende abordar el problema de optimización de la asignación de tráfico en una red de transporte urbano a efectos de minimizar simultáneamente la cantidad de vehículos en la red y la emisión de gases. Para ello se propone un nuevo enfoque computacional basado en una analogía biológica con el comportamiento de búsqueda de alimentos de un organismo unicelular denominado *Physarum polycephalum*. Se demuestra la eficiencia de tal enfoque computacional y se analizan diversos ejemplos de aplicación en forma numérica.*

Palabras clave: Asignación óptima de tráfico, Minimización de emisiones vehiculares, Algoritmo Physarum.



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Contaminación acústica

ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDICIONES ACÚSTICAS EN AMBIENTES URBANOS CONTEMPLANDO DISTINTAS UBICACIONES DEL MICRÓFONO

Sequeira, Martín E.¹; Azzurro, Adrián P.¹ y Di Giorgio, Lucas E.¹

1: Centro de Investigación en Mecánica Teórica y Aplicada
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de Abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca, Bs. As., Argentina
e-mails: martins@frbb.utn.edu.ar, azzurro@frbb.utn.edu.ar, ldigiorgio@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *La contaminación acústica en ambientes urbanos es uno de los factores que genera más problemas en la salud humana. A efectos de poder estimar el grado de exposición a niveles nocivos de ruido, es ventajoso utilizar metodologías que permitan estimar los niveles sonoros asociados a las principales fuentes de ruido, en particular el tráfico rodado. En este sentido, los mapas de ruido se consideran la herramienta más representativa. Para poder implementar adecuadamente esta herramienta es necesario calibrarla a partir de mediciones in situ, las cuales se realizan siguiendo los lineamientos establecidos por la norma internacional ISO 1996. Sin embargo, la aplicación de esta última puede ser confusa ya que no especifica la ubicación precisa del equipo de medición. En este trabajo se presenta un estudio experimental a partir de mediciones simultáneas con dos equipos a efectos de analizar y comparar la influencia de la ubicación del micrófono en función de la altura y la distancia a la fachada. Los resultados indican que los niveles sonoros registrados pueden diferir dependiendo de las características de los perfiles de las calles de las configuraciones urbanas contempladas.*

Palabras clave: ruido urbano, mapas acústicos, ubicación micrófono

**MITIGACIÓN DE RUIDO IMPULSIVO MEDIANTE TÉCNICAS DE CONTROL
ACTIVO CON FILTRO ADAPTATIVO BASADO EN KERNEL**

Baldini, Patricia N.

Grupo SITIC
Faculta Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de Abril 461 – B8000LMI Bahía Blanca
e-mail: pnbaldi@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *El control activo es una metodología que ha demostrado ser efectiva para atenuar ruido acústico en el rango espectral de baja frecuencia. Su principio de funcionamiento es la interferencia destructiva en una región acotada del espacio, superponiendo al ruido ondas de sonido generadas de modo controlado por dispositivos electroacústicos que copian su magnitud pero en contrafase. El caso particular del ruido impulsivo, tan nocivo como frecuente tanto en ambientes laborales e industriales como en la vida cotidiana, representa un desafío a la estabilidad del algoritmo de control que aún es motivo de estudio. Los valores atípicos en las señales medidas provocan sobrecorrecciones en el ajuste adaptativo de los pesos del controlador, lo que puede producir inestabilidad. Este trabajo se presenta los resultados de la aplicación de una nueva metodología robusta para atenuar el ruido impulsivo en un sistema monocanal. Se propone el uso de un algoritmo de filtrado adaptativo basado en kernel que no requiere información estadística de la señal a procesar. Este tipo de algoritmos de procesamiento basados en la teoría de la información tiene asociada una complejidad computacional similar a la de metodologías tradicionales pero han demostrado mejores propiedades de convergencia y error estacionario en presencia de ruido no Gaussiano en diversas aplicaciones tales como identificación de sistemas y predicción de estado. El ruido impulsivo se caracteriza mediante el modelo alfa-estable simétrico. Las propiedades de velocidad de convergencia, robustez frente a alta impulsividad así como la efectividad del control se verifican comparativamente mediante simulación en diferentes ambientes de ruido no estacionario.*

Palabras clave: Ruido Impulsivo, Control Activo, Filtros Adaptativos basados en Kernel, Optimización Robusta.

**ACTUALIZACIÓN DE LA EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EFECTIVIDAD
PARA MITIGAR LA CONTAMINACIÓN SONORA DEL PARQUE O’HIGGINS
DE LA CIUDAD DE MENDOZA-ARGENTINA**

Boschi, César¹; Martínez, Claudia F.² y Robles, María C.²

1: Laboratorio de Acústica - UTN Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Mendoza, Argentina. cboschi@utn.frm.edu.ar

2: INAHE - Instituto de Ambiente, Hábitat y Energía- CCT CONICET MENDOZA
Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.
cmartinez@mendoza-conicet.gob.ar

3: cMaestría en Desarrollo Sustentable del Hábitat Humano - UTN Facultad Regional Mendoza
Rodríguez 273, Mendoza, Argentina. maritarobles@yahoo.com.ar

Resumen. *La contaminación sonora constituye uno de los factores que deterioran la calidad ambiental de las ciudades, su habitabilidad y la productividad de sus habitantes. Una estrategia viable para mitigar este tipo de contaminación son las barreras acústicas, entre ellas las naturales como son los parques urbanos. Éstos se consideran pantallas vegetales antirruido que aportan adicionalmente otros beneficios ambientales. En un primer estudio (enero 2014) se cuantificaron los niveles de presión sonora dentro y en las inmediaciones del Parque O’Higgins de la ciudad de Mendoza-Argentina. Se analizaron las características físicas y de diseño del mismo, para determinar su eficiencia como barrera de mitigación del ruido y lograr una mejora de la calidad ambiental del entorno. Se midieron niveles de presión sonora en cuatro períodos del día y tres sectores del parque mediante registros estacionales durante verano e invierno. A partir de dichos datos se calcularon distintos indicadores acústicos. La vegetación se caracterizó mediante relevamientos y mediciones dasométricas. En 2017 la Municipalidad de la Ciudad llevó adelante un proyecto de remodelación del parque, interviniendo 68.300 m² de la superficie del predio con el objetivo de lograr una mayor accesibilidad, seguridad y potenciar su uso recreativo. Desde el punto de vista de la vegetación fueron removidos bosquecillos y erradicadas numerosas especies arbóreas adultas, que luego fueron reemplazadas por otros ejemplares jóvenes. El objetivo de este trabajo es actualizar la evaluación de la efectividad del Parque en su condición actual, como barrera para mitigar la contaminación sonora. Las nuevas mediciones (enero 2020) indican que los niveles sonoros promedios decrecen en los tres sectores del Parque con menor intensidad en comparación con las primeras mediciones. Se encontraron diferencias entre el estudio anterior y las mediciones posteriores a la remodelación, disminuyendo su efecto mitigador.*

Palabras clave: Barreras Vegetales, Ruido, Vegetación Urbana, Contaminación Sonora, Parques Urbanos.

RELEVAMIENTO Y DESARROLLO DE MAPA DE RUIDO DE UN AREA CON PREDOMINANCIA RESIDENCIAL Y HOSPITALARIA DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA

Perez Villalobo, Jorge A.¹; Bodoira, Raul A.¹; Lamas, Matías F.¹; Gaetán, Sara^{1,2}; Romero, Luciano³ y Hinalaf, María ^{1,3}.

1: Centro de Investigación y Transferencia en Acústica (CINTRA), Unidad Ejecutora UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional. Maestro. M. López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina. jorgeperezvillalobo@gmail.com.

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

3: Escuela de Fonoaudiología, Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de Córdoba, Enrique Barros s/n, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

Resumen. *Una manera de mostrar gráficamente el grado de contaminación acústica de un sector urbano determinado es a través de mapas de ruido, donde generalmente el tránsito vehicular es la principal fuente de emisión. En este trabajo se estudió la contaminación acústica de un sector con características predominantemente residenciales y hospitalarias de la ciudad de Córdoba –Argentina– donde a partir de los niveles sonoros relevados en diferentes puntos fijos de medición se desarrolló luego un mapa de ruido. Este fue realizado a través de una simulación computacional del área analizada utilizando el software de cálculo y predicción acústica CadnaA. El sector de estudio posee una superficie de aproximadamente 1,5 km² y el horario analizado fue el diurno. Los resultados muestran niveles sonoros por encima de los 55 dBA en prácticamente toda el área, valores próximos a los 75 dBA en las arterias principales y en menor medida a sectores cercanos a los centros de salud.*

Palabras clave: contaminación acústica, ruido urbano, mapa de ruido, tránsito vehicular, Córdoba.

CONTAMINACIÓN ACÚSTICA POR TRÁFICO VEHICULAR EN ÁREAS SENSIBLES DE LA CIUDAD DE LA RIOJA

**Agüero, Claudio⁽¹⁾; Baldo, Cecilia^(1,3); Avalos, Sebastián^(1,2); Lucero, Emilce^(1,3); Mercado
Ramos, Juan^(1,2); Britez, Carlos^(1,3)**

1: Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales (GAIA)

Facultad Regional La Rioja
Universidad Tecnológica Nacional
San Nicolás de Bari (Este) 1.100
coaguero@hotmail.com

2: Departamento Electromecánica

3: Departamento Electrónica
Facultad Regional La Rioja
Universidad Tecnológica Nacional
San Nicolás de Bari (Este) 1.100

cbaldo57@yahoo.com.ar, angelsebastianavalos@hotmail.com, bealucero@yahoo.com.ar,
mercadojuanc25@gmail.com, britez.carlos@gmail.com

Resumen: *Los ruidos provenientes del tráfico vehicular son parte importante en la contaminación acústica de una ciudad y La Rioja no es la excepción, en función de ello desde la UTN-FRLR se decidió llevar adelante un estudio para conocer el estado de este tema en la ciudad y generar una base de datos que pueda ser utilizada por el municipio capitalino para la elaboración y/o actualización de ordenanzas. Este trabajo está centrado en zonas de alta sensibilidad acústica: salud, docencia y cultura. La ciudad de La Rioja cuenta con la ordenanza N°: 1.182, del año 1975, que regula este tema y en su art. 60° establece valores máximos, ámbito I (hospitalario) en 35 dBA de 22 a 6 horas y 45 dBA de 6 a 22 horas y, ámbito II (escuelas y bibliotecas) en 45 y 55 dBA, respectivamente. Actualmente no existen datos en el ámbito municipal que den idea de las características acústicas ambientales de algún sector de la ciudad. El muestreo se llevó a cabo en el exterior de los centros de salud, escuelas y bibliotecas de la ciudad capital, con un decibelímetro marca CEM, modelo DT-8852 montado sobre un trípode de 1.5 metros de altura y ubicado a 1 metro del cordón, registrando el movimiento vehicular, en horarios matutino y vespertino. La toma de datos se realizó con una frecuencia de un segundo y durante 15 minutos en cada punto. Los resultados revelaron picos máximos que exceden tanto la legislación municipal vigente como las normas internacionales en contaminación acústica. Un control más riguroso por parte de las autoridades municipales como así también la implementación de barreras acústicas naturales, en los casos que sea posible y cambios en la circulación del transporte de pasajeros, son algunas de las conclusiones y recomendaciones establecidas en el presente trabajo.*

Palabras clave: Tráfico vehicular, Ruido, Áreas sensibles, Contaminación Acústica



Proyecto Integrador para la Mitigación de la Contaminación Atmosférica

Calidad de aire urbano y salud

EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE PM_{2.5} AÉREO Y LA INCIDENCIA DE ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN EL AREA METROPOLITANA DE MENDOZA

Tames, María F.^{1,3}; Urquiza, Josefina^{2,3} y Puliafito, Salvador E.^{1,3}

1: Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente – CEDS
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional
Coronel Rodríguez 243 (C.P.: 5500), Mendoza.
mtames@mendoza-conicet.gov.ar

2: Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja (C.P.: 5000), Córdoba.
jurquiza@conicet.gov.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
epuliafito@frm.utn.edu.ar

Resumen. *Los diferentes compuestos presentes en el aire impactan fundamentalmente a nivel del sistema respiratorio, pudiendo llegar directamente al sistema circulatorio a través de los alvéolos pulmonares, causando efectos en todo el organismo. La mala calidad del aire puede generar efectos tanto agudos como crónicos en la salud, y su gravedad dependerá principalmente de la concentración ambiental de los contaminantes, del tiempo de exposición y de las vulnerabilidades poblacionales e individuales. Los modelos epidemiológicos permiten inferir niveles de impacto relacionados a las concentraciones. Mientras que el uso de modelos de dispersión permite determinar la distribución geográfica y la concentración de los contaminantes, lo que combinado con información epidemiológica posibilita la estimación del riesgo sobre la salud. A través de los sistemas de información geográfica (SIG) se puede estimar el número de casos esperados en una población potencialmente expuesta a la contaminación del aire, que pueden ser combinados con modelos de dispersión y con datos demográficos para producir estimaciones del número de personas expuestas a ciertos niveles de contaminación. Además, los datos existentes sobre las relaciones exposición-respuesta se pueden utilizar para calcular el número de casos esperados en cada nivel de exposición. El objetivo del presente trabajo fue establecer las relaciones existentes entre enfermedades respiratorias y las concentraciones de PM_{2.5} en el Área Metropolitana de Mendoza, durante los meses de agosto a diciembre de 2019. Para ello, se tomaron datos diarios de ingresos a hospitales públicos por enfermedades respiratorias de acuerdo a la clasificación internacional ICD-10. Además, se emplearon datos de concentración de PM_{2.5} medidos con sensores low-cost OpenSeneca y de su modelación a través de WRF-CALPUFF. Se espera que los resultados obtenidos aporten valiosa información sobre la relación entre la incidencia de enfermedades respiratorias y las concentraciones de PM_{2.5} en Mendoza. Se presentan resultados preliminares, ya que la investigación se encuentra en proceso.*

Palabras clave: Material Particulado, Area Metropolitana de Mendoza, Epidemiología ambiental, Enfermedades respiratorias.

AIRES NUEVOS PARA LA PRIMERA INFANCIA

**Carreras, Hebe¹, Lacabana, Miguel², Nittmann, Juan³, Mendez, Mariano⁴,
Puliafito, Enrique⁵**

1: Depto de Química.FCEFyN. Universidad Nacional de Córdoba Av Velez Sarsfield1611. 5000 Córdoba. e-mail: hebe.carreras@unc.edu.ar

2: Universidad Nacional de Quilmes. Roque Sáenz Peña 352, Bernal Buenos Aires, Argentina. e-mail: mlacabana@unq.edu.ar

3: GIAMNCI, Facultad Regional Rafaela, Universidad Tecnológica Nacional. Bv. Presidente Julio A. Roca 989, Rafaela, Santa Fe. e-mail: juannittmann@hotmail.com

4: Facultad de Agronomía. Universidad Nacional de La Pampa. Ruta 35 - Km. 334, Santa Rosa, La Pampa, e-mail: mendez@agro.unlpam.edu.ar

5: Grupo GEAA Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza / CONICET. Rodríguez 273, Mendoza, Argentina. e-mail: enrique.puliafito@gmail.com

Resumen. *Las redes oficiales de monitoreo de calidad de aire proporcionan información sobre la concentración de contaminantes en la atmósfera a nivel regional. Sin embargo, es necesario una comprensión cabal de la distribución de contaminantes y la exposición real del hombre para poder gestionar la calidad del aire. Los sensores de bajo costo constituyen una excelente alternativa a los monitores oficiales ya que proporcionan información de contaminantes en tiempo real, con un costo económico hasta 90 veces menor. De este modo los sensores de bajo costo complementan y amplían las capacidades de las redes de monitoreo del aire oficiales y proporcionar mediciones significativas a escala local.*

Con el objetivo de contribuir al conocimiento de la distribución local de partículas finas y comparar diferentes entornos urbanos en Argentina, se instalaron 5 sensores Airvisual® en cada una de las siguientes ciudades: Rafaela, Quilmes, Córdoba, Mendoza y General Pico, en cercanías de escuelas, jardines maternos o centros de atención primaria de la salud. Estos sensores proporcionan información en tiempo real de PM_{2.5}, PM₁₀, temperatura, humedad y CO₂.

En cada una de estas ciudades se identificaron sitios en donde los niveles de partículas fueron sistemáticamente más altos, debido a la presencia de fuentes de emisión, así como también periodos del año en que la concentración de partículas se incrementa debido a condiciones meteorológicas. Las diferencias entre sitios de monitoreo o meses del año se corroboraron estadísticamente mediante análisis de la varianza.

Palabras clave: PM_{2.5}, Calidad de aire, Monitoreo, Sensores bajo costo

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS NIVELES DE EXPOSICIÓN A BTEX EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA.

Oliva Migotti, Macario¹; Fonseca, José María¹; López, Eduardo Gabriel¹; Pepino Minetti, Roberto¹

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

Resumen. *Grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son emitidos a la tropósfera desde fuentes antropogénicas y biogénicas. En el aire urbano, los VOC's juegan un rol importante en los procesos de formación de ozono troposférico junto con los óxidos de nitrógeno.*

Dentro de esta familia de VOC's se encuentran los denominados BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos). Estos compuestos tienen efectos nocivos sobre el sistema nervioso central e incluso el benceno ha sido clasificado como carcinógeno por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y por la Agencia Internacional para la Investigación sobre Cáncer.

El propósito de este trabajo fue determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia de estos compuestos en el aire de la ciudad de Córdoba. Para cumplir con este objetivo se eligieron ocho puntos de monitoreo a lo largo y ancho de la ciudad. En cada punto se realizó el monitoreo pasivo de BTEX colocando un tubo con material adsorbente dentro, el cual se deja en contacto con el aire ambiente durante cuatro semanas, lo que representa el periodo de muestreo. Este trabajo incluye los resultados obtenidos después de 12 periodos de muestreo. La determinación de la concentración de BTEX se realizó mediante una posterior desorción térmica y análisis de los tubos por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas.

De los resultados obtenidos se pudo concluir que en mayor o menor medida, todos los BTEX están presentes en el aire de la ciudad de Córdoba presentando concentraciones mayores durante los meses de junio y julio, coincidiendo con las temperaturas más bajas del año. Se observa también que los puntos de muestreo más cercanos al centro de la ciudad son los que presentan las mayores concentraciones, siendo el tolueno el predominante.

Palabras clave: BTEX, Calidad de Aire, Córdoba, Muestreo Pasivo

**MODELADO DE CASOS DE COVID-19 EMPLEANDO VARIABLES
METEOROLÓGICAS, ATMOSFÉRICAS Y RESTRICCIONES ASOCIADAS A LA
PANDEMIA PARA LA CIUDAD DE CÓRDOBA**

Carreras, Hebe A.¹; Mateos, Ana C.², Abril, Gabriela A.², Tavera Busso, Iván²

1: Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal, Área Contaminación y Bioindicadores - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IMBIV-CONICET).

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Universidad Nacional de Córdoba (FCEFN-UNC).

Av. Vélez Sársfield 1611 (X5016 GCA), Córdoba, Argentina.

hebe.carreras@unc.edu.ar

2: Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal, Área Contaminación y Bioindicadores - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IMBIV-CONICET).

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Universidad Nacional de Córdoba (FCEFN-UNC).

Av. Vélez Sársfield 1611 (X5016 GCA), Córdoba, Argentina.

ac.mateos@unc.edu.ar; gabriela.abril@mi.unc.edu.ar; ivantaverabusso@unc.edu.ar

Resumen. *El objetivo de este estudio fue desarrollar modelos explicativos y comparar su poder predictivo para estimar la extensión de la enfermedad SARS-CoV-2 en la ciudad de Córdoba evaluando el efecto de variables meteorológicas, atmosféricas, geográficas y de restricción relacionadas con la pandemia. La variable dependiente en estudio fue el número diario de casos de COVID-19 para el período 10/2020 - 09/2021. Los predictores fueron variables temporales (período, día de la semana, escolaridad, jornada laboral, fases de restricciones), meteorológicas (temperatura, humedad relativa, presión, precipitaciones, radiación de onda corta y velocidad y dirección del viento) y ambientales (PM_{2.5}, NO₂, CO, SO₂, CH₄, HCHO y el Índice de Vegetación Atmosféricamente Resistente). Se desarrollaron modelos aditivos generalizados y de aprendizaje automático, comparándose su eficiencia y poder predictivo, contemplando días de retraso entre la exposición y la aparición de síntomas. Ambos modelos permitieron verificar una fuerte relación del número de casos con fases de restricción, días de la semana, temperatura, cobertura vegetal e insolación, inversa en estos tres últimos casos. La presión, PM_{2.5} y NO₂, aunque menos relacionados, explican la variabilidad no contemplada de los principales predictores, mejorando el poder predictivo de los modelos. Se comprobó la existencia de un efecto retardado entre la exposición a contaminantes y la aparición de síntomas, lo que fue validado en ambos modelos, por lo tanto, el número de casos no podría considerarse como una variable preventiva confiable para mitigar la propagación de la enfermedad. Este estudio convalida el potencial de la ciencia de datos como herramienta de gestión, al permitir identificar y evaluar variables relevantes que determinan patrones epidemiológicos y que son susceptibles de ser controladas y/o monitoreadas en pos de evitar la saturación del sistema de salud.*

Palabras clave: COVID-19, Variables Meteorológicas, Contaminantes Atmosféricos, Modelos Aditivos Generalizados, Gradient Boosting Machine.



**PROYECTO INTEGRADOR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DEL AGUA (PRODECA)**



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación

APLICACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA CCME WQI EN LA CUENCA DEL EMBALSE LOS MOLINOS EN EL PERIODO 2001-2016

Shoijet, Verónica¹; Cossavella, Ana²; Cioccale, Marcela² y Bazán, Raquel²

1: Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba (CEPROCOR)
Dirección postal: Pabellón CEPROCOR, X5164, Santa María de Punilla
e-mail: vshoijet@gmail.com

2: Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Universidad Nacional de Córdoba
Dirección postal: Av. Vélez Sarsfield 1611, CP X5016GCA, Córdoba
e-mail: acossav@gmail.com, a.cioccale@unc.edu.ar, raquel.bazan@unc.edu.ar

Resumen. *Con el objetivo de estudiar la variación de calidad de agua en la cuenca del embalse Los Molinos en el periodo 2001-2016 se aplicó el índice propuesto por el Canadian Council for Ministers of the Environment (CCME WQI). Se seleccionaron 13 parámetros físico-químicos determinados en monitoreos estacionales en los cuatro tributarios principales: San Pedro (SP), Los Espinillos (LE), Del Medio (DM) y Los Reartes (LR). Se emplearon valores de referencia de la Resolución CONAMA N° 357/2005 (Brasil), guías canadienses y Decreto 831/93 reglamentario de la Ley 24051, considerando fines recreativos y de preservación de la vida acuática. Para una mejor visualización del comportamiento espacio-temporal del CCME WQI en la cuenca, se construyó un mapa utilizando QGIS 3.4.*

La escasa disponibilidad de datos en los años 2015 y 2016 impidió que el cálculo estacional resulte un indicador apropiado, sin embargo, se pudo identificar calidades más bajas obtenidas en primavera y verano (SP en 2003, 2004, 2006 y 2011; LE en 2016; DM en 2009 y LR en 2001, 2002 y 2016). Los índices anuales correspondieron a calidad buena en la mayoría de los años, con 68,8 % (SP), 81,3 % (LE), 87,5 % (DM) y 100,0 % (LR) del total. También hubo años con calidad excelente: 18,8 % (SP), 12,5 % (LE) y 6,3 % (DM) del total. Se obtuvieron valores de calidad aceptable en los años 2009 (DM), 2002 (LE), y 2004 y 2006 (SP), representando 6,3 % en los dos primeros y 12,5 % en el último. El parámetro que presentó la mayor desviación con respecto a los valores de referencia fue fósforo total. El uso del suelo, el aumento poblacional, fundamentalmente en temporada turística estival sin un correcto tratamiento de efluentes domiciliarios, y la ocurrencia de incendios en la región son factores que influyeron sobre este parámetro.

Palabras clave: CCME WQI, cuenca, índice de calidad de agua

**ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE MODELOS DE CALIDAD DE AGUA DEL RÍO
CRUZ DEL EJE, PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA**

**Lubrina, Esteban.¹; Roqué, Mariana S.¹; O´Mill, Patricia^{1,2}; Rodríguez, Ignacio C.¹;
Calvimonte, Helena^{1,2}; Carnicelli, Gabriel C.¹; Herrero, Horacio S. J.¹; Siner, Claudia
M.¹; Montachini, Gladys³**

1: APRHI (Administración Provincial de Recursos Hídricos) Ministerio de Servicios Públicos de la
Provincia de Córdoba. Humberto Primo 607, CP: 5000, Ciudad de Córdoba.

e-mail: estebanlubrina@hotmail.com / msroque@gmail.com

2: Departamento de Química Industrial y Aplicada. FCEFyN-UNC. Av. Vélez Sarsfield 1611 CP:
5016, Ciudad de Córdoba.

email: patricia.o.mill@unc.edu.ar / helena.calvimonte@unc.edu.ar

3: Ministerio de Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba. Humberto Primo 607, CP: 5000,
Ciudad de Córdoba.

Resumen. *Un índice de calidad de agua es una herramienta útil para la identificación del estado de un cuerpo de agua. Este trabajo contribuye al desarrollo de un modelo de calidad de agua del Río Cruz Del Eje, curso en el que se descargan efluentes líquidos provenientes de la Estación depuradora de Aguas Residuales (EDAR) y desagües pluviales, además de aportes por fuentes difusas. Esta actividad forma parte de un programa de monitoreo periódico y continuo cuya organización es llevada a cabo por la Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHI) del Ministerio de Servicios Públicos de la Provincia de Córdoba. El trabajo abarca la recopilación de la información para caracterizar el río haciendo uso del Software de Sistema de Información Geográfica QGIS 3.2.3, la medición de parámetros in-situ y en laboratorio en puntos georreferenciados representativos del tramo recorrido por el río y del procesamiento de los datos obtenidos. Se seleccionaron como modelos de Índice de Calidad de Agua el de la USEPA y el canadiense (WQI-CCME). El objetivo del trabajo es mejorar el conocimiento de la calidad del río Cruz del Eje y su evolución en el tiempo, usando los datos de parámetros físico - químicos de agua recopilados desde el año 2014 al 2021. Los resultados muestran una disminución de la calidad del agua en los últimos dos puntos de muestreo, ambos situados aguas abajo de la ciudad de Cruz Del Eje, con respecto a los puntos iniciales situados sobre el nacimiento del río, luego de la descarga del embalse Cruz Del Eje. Se pudo ver un ascenso de la DBO, coliformes totales y termotolerantes, y nutrientes como el nitrógeno de amonio, entre otros parámetros. El trabajo muestra también la importancia de las campañas de muestreo organizadas periódicamente, recomendándose dar continuidad a las mismas.*

Palabras clave: *Índice Calidad de Agua, río, monitoreo.*

**TECNICA 9308 (FILTRACIÓN POR MEMBRANA) DE *Escherichia coli* EN AGUA.
ANÁLISIS DE LA ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN (2016).**

Moyano, Silvia A¹; Biolé, Fernanda G² y Bellotti Camila ².

1: Laboratorio de Química y Microbiología.
Facultad Regional Villa María.
Universidad Tecnológica Nacional
Av. Universidad 450 Villa María
e-mail: silmoyano@hotmail.com

2: Laboratorio de Química y Microbiología.
Facultad Regional Villa María.
Universidad Tecnológica Nacional
Av. Universidad 450 Villa María
e-mail: fernandabirole@hotmail.com, camibellotti@hotmail.com

Resumen. *El objetivo de este trabajo fue comparar y analizar la técnica 9301(2001) con la última actualización de la misma del año 2016 (Third edition 2014-09-15 Reference number ISO 9308-1:2014/Amd.1:2016(E) AMENDMENT1 2016-12-15. La filtración por membrana por trabajos anteriores demostró una mejor sensibilidad que la técnica del Numero más probable para la determinación de coliformes totales y *Escherichia coli* en agua. El propósito de este estudio fue determinar las diferencias que presentan las dos versiones de la norma 9308 para lograr la correcta implementación en un Laboratorio de análisis de agua especializado en el monitoreo de rutina de agua para consumo humano. Como resultado se resalta que la principal diferencia aparece en el título (donde la última actualización es aplicada a agua de bajo grado de contaminación) y en el medio de cultivo utilizado. En la última versión se utiliza un medio cromogénico (Chromobrit CC Medio cromogénico selectivo – o Agar Chromogenic Coliform Agar (CCA) que permite visualizar las colonias de *E. coli* por acción de la enzima β -D-glucuronidase enzyme dando un color azul luego de la incubación a 44 ± 1 °C. Se concluye que la puesta a punto de la última actualización y validación de la técnica con las cepas de referencias correspondientes (*Escherichia coli* ATCC 25922 y un coliforme total (*Enterobacter spp*) requiere de la adquisición del medio de cultivo y de disponer en el laboratorio de una estufa de cultivo calibrada a 44 ± 1 °C para incubar las membranas luego de la filtración.*

Palabras clave: Norma ISO 9308, Actualización 2016. Medio cromogénico.

PROCESAMIENTO Y DIFUSION DE LA INFORMACION DE CALIDAD DE AGUAS DEL RÍO URUGUAY MEDIANTE GOOGLE DATA STUDIO

Zabalett, Alejandro¹; Cardini, Julio²; Magnin, Nadia; Bidal, Karen y Demus, Bruno

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: zabaleta@frcu.utn.edu.ar
2: e-mail: cardinij@frcu.utn.edu.ar / cardinijulio@gmail.com

Resumen. *Una problemática que hoy en día se presenta es el tratamiento, procesamiento y presentación de la información disponible por las organizaciones. Es por ello que este trabajo consiste en presentar como a través de una herramienta disponible y accesible como es Google Data Studio, es posible procesar, analizar y difundir los datos existentes de parámetros de calidad de agua de campañas de muestreo realizadas en el río Uruguay por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU), y muestreos propios del grupo de investigación GECRU de la FRCU, incorporados como bases de datos a través de Google Sheets, en el marco del Observatorio del río Uruguay que se ha conformado a partir de una iniciativa de la Unión de Parlamentarios Sudamericanos y del Mercosur (UPM).*

El objetivo de la difusión es posibilitar que la población de la zona tenga acceso a la información sobre calidad de aguas, de forma de empoderarla a través de ese conocimiento a fin de que pueda influir en forma adecuada sobre las decisiones de las autoridades para reducir su contaminación.

Si bien es una herramienta desarrollada para especialistas del marketing digital, es posible utilizarla para el cometido de incrementar la participación y concientización ciudadana, con el fin de crear, filtrar, compartir y visualizar informes de datos que pueden leerse y transmitirse a terceros con facilidad, realizar gráficos de evolución temporal y espacial, analizar variaciones de parámetros entre sí, establecer tendencias, e integrar bases de datos aisladas mediante el uso de registros comunes.

A partir de análisis y correlaciones realizados se concluyó que es factible encontrar en forma regional o local, relaciones y tendencias entre distintos parámetros físico-químicos y bacteriológicos de calidad de agua, con parámetros hidrodinámicos como el caudal y el nivel.

Palabras clave: Calidad de Agua, río Uruguay, procesamiento de datos, Google Data Studio.

**OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA
METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA
MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS**

**Cáceres Ferroni, Florencia B.^{1,2}; Pepino Minetti, Roberto¹; Brito, Paulo², Ribeiro,
António²; Queiroz, Ana²**

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 - Córdoba
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Centro de Investigação de Montanha (CIMO)
Campus de Santa Apolónia
Instituto Politécnico de Bragança
5300-253 Bragança, Portugal.
e-mail: cimo@ipb.pt

Resumen. *Los pesticidas son compuestos utilizados durante el proceso de producción agrícola para el control de enfermedades, plagas y malas hierbas. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos activos, de los productos de degradación y de las características de los suelos, estas sustancias se degradan, aunque en otros casos algunas trazas afectan a todo el ecosistema contaminando el suelo, el aire y los recursos hídricos, como así también, pueden ser transferidas a los seres humanos al entrar en la cadena alimentaria, siendo potencialmente dañinas para la salud.*

Este trabajo presenta los avances obtenidos en el marco de un proyecto final de Maestría relacionado con la optimización de la micro extracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante la herramienta Box-Behnken Design (BBD) para el monitoreo de seis pesticidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina). Para la optimización del método se seleccionaron cuatro parámetros influyentes en el proceso (temperatura de extracción, tiempo de extracción, pH de la muestra y fuerza iónica), y tras aplicar la metodología mencionada anteriormente, se determinaron los valores óptimos.

Luego de la optimización del método analítico (SPME/GC-MS), se realizó el seguimiento de seis de los pesticidas más utilizados en el noreste de Portugal analizando muestras de agua de los ríos Onor, Sabor y Fervença.

Palabras clave: Pesticidas, SPME/GC-MS, Contaminación del agua, Agricultura, Portugal.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS (PROVINCIA DE SANTA FE).

Panigatti, M. C.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M. C.; Asforno, M.

Grupo GEM
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
2300 Rafaela
e-mail: cecipanigatti@hotmail.com

Resumen. *El agua es un recurso natural necesario para satisfacer las necesidades básicas y el desarrollo socioeconómico de la población. Sin embargo, las aguas subterráneas están sujetas a problemas de agotamiento y contaminación cada vez mayores. El índice de calidad del agua (ICA) permite evaluar el estado de un cuerpo de agua incorporando datos de múltiples parámetros fisicoquímicos y biológicos, en una ecuación matemática y en un tiempo determinado. Además, permite realizar un análisis general de la calidad del agua en diferentes niveles, y determinar la vulnerabilidad del cuerpo frente a amenazas potenciales. El objetivo de este trabajo es seleccionar parámetros fisicoquímicos que permitan el monitoreo y control de la calidad del agua subterránea del departamento Castellanos (Santa Fe), para calcular el ICA y de esta forma clasificarla en función a su aptitud para el consumo humano (excelente, buena, pobre, muy pobre y no apta). Se realizaron muestreos en distintos puntos de la zona en estudio en un período comprendido entre 2016 y 2019 y las muestras tomadas se caracterizaron fisicoquímicamente. Para el cálculo de ICA, se utilizaron siete parámetros fisicoquímicos, a los que se les asignó una ponderación acorde con su importancia relativa en la calidad del agua y en función de los efectos adversos en la salud humana. Los resultados obtenidos demostraron que el mayor porcentaje de muestras analizadas se encuentra dentro de la clasificación “muy pobre”. El ICA permitió demostrar que la calidad química del agua subterránea del departamento Castellanos, con fines de abastecimiento, no es aceptable en ningún pozo monitoreado, lo que indica una degradación en su calidad. Es conveniente diseñar un esquema de monitoreo que refleje las eventuales variaciones de la calidad y cantidad del recurso, lo que permitirá utilizar medidas correctivas y/o paliativas ante su deterioro.*

Palabras clave: Índice de calidad, Castellanos, aguas subterráneas.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Comparación de normas y ensayos. Intercomparación de laboratorios

COMPARACIÓN DE TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN EL RÍO TERCERO (CTALAMOCHITA), CÓRDOBA, ARGENTINA.

Calvimonte, Helena^{1,2}; Bazán, Raquel del V.²; O’Mill, Patricia^{1,2}; Rodríguez, Ignacio C.¹; Roqué, Mariana S.¹; Lubrina, Esteban¹; Carnicelli, Gabriel C.¹; Siner, Claudia, M.¹; Herrero Horacio S.J.^{1,2}.

¹: Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHI)
Humberto Primo 607. CP 5000. Córdoba,
helena.calvimonte@unc.edu.ar

²:Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba
Avda. Vélez Sarsfield 1611. CP 5016. Córdoba. Argentina
raquel.bazan@unc.edu.ar, patricia.o.mill@unc.edu.ar

Resumen. *El control y la valoración de la calidad sanitaria de los recursos hídricos puede llevarse a cabo mediante la estimación de bacterias coliformes y Escherichia coli. Para una adecuada gestión del recurso hídrico es importante obtener resultados confiables para que los informes estadísticos sean de utilidad en la toma de decisiones. El objetivo principal del presente trabajo consiste en evaluar comparativamente la técnica clásica de fermentación de la lactosa en tubos múltiples y el método enzimático rápido Colilert® con el fin de determinar si es posible mantener la misma base de datos en el caso de que se modifique la técnica de determinación. Para esto, se realizaron análisis en simultáneo a partir de las mismas muestras de agua superficiales en cinco sitios (tres de ellos en balnearios y los restantes en dos sitios aguas abajo de descargas cloacales) del río Tercero (Ctalamochita) en la provincia de Córdoba. Los resultados preliminares mostraron que ambos métodos arrojaron valores similares para la determinación de E.coli. Sin embargo, presentaron una mayor diferencia en la estimación de coliformes totales en los sitios con menores concentraciones de bacterias coliformes (balnearios) que aquellos que poseen un mayor impacto antrópico (aguas abajo de descargas cloacales). A priori, la técnica de Colilert® podría ser una alternativa adecuada para los casos de monitoreo de calidad de cuerpos de agua superficiales donde se cuente con antecedentes bacteriológicos de sitios con marcado impacto antropogénico. A futuro se recomienda, realizar un estudio durante un año incluyendo monitoreos tanto en periodo seco como húmedo para evaluar el impacto tanto de fuentes puntuales como difusas.*

Palabras clave: Coliformes; E.coli; Colilert®; Fermentación de lactosa en Tubos Múltiples, río Tercero (Ctalamochita).

**REGATAS DE MEDICIÓN DE CALIDAD Y CAUDAL DE AGUA DEL RÍO
PRIMERO (SUQUÍA).**

**Pepino Minetti, Roberto C.¹; Bazán, Raquel del V.²; Trucchi, Abril³; Roqué,
Mariana S.⁴; García Ferreira, Carolina⁵; Luna, Agustín⁶, Heredia L. Ana⁷, Herrero
Horacio⁴ y García, C. Marcelo⁷.**

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 - Córdoba
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Instituto Superior de Estudios Ambientales (ISEA)
Universidad Nacional de Córdoba.
Av. Filloy s/n - Ciudad Universitaria - Córdoba
e-mail: raquel.bazan@unc.edu.ar

3: Secretaría de Ambiente
Provincia de Córdoba
Av. Richieri 2187 - B° Rogelio Martínez - Córdoba
e-mail: abriltrucchi@gmail.com

4: Administración Provincial de Recursos Hídricos (APRHi)
Ministerio de Servicios Públicos- Gobierno de la Pcia. de Córdoba
Humberto Primo 607 - Córdoba
e-mail: msroque@gmail.com

5: Observatorio Ambiental Municipal. Dirección de Evaluación de Impacto Ambiental y Cambio
Climático.
Municipalidad de Córdoba.
Laprida 854 - Córdoba
e-mail: carogarcia007@gmail.com

6: Foro Ambiental Córdoba Asociación Civil
foroambientalcba@gmail.com
agustinluna@unc.edu.ar

7: Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba.
Av. Velez Sarsfield 1611- Córdoba
e-mail: carlos.marcelo.garcia@unc.edu.ar

8: Instituto Nacional del Agua - Subgerencia Centro de la Región Semiárida.
Av. Ambrosio Olmos 951- Córdoba
e-mail: ana.heredia@unc.edu.ar

Resumen. *El río Primero (Suquía) es uno de los más importantes de la provincia de Córdoba. Atraviesa la ciudad capital de oeste a este recibiendo principalmente en su tramo urbano el aporte de los arroyos La Cañada y El Infiernillo; y los volcamientos de la planta de tratamiento de efluentes cloacales de Bajo Grande y del Canal Industrial Fiat. Además, existen descargas clandestinas que comprometen la calidad del agua del río. En el año 2015 se creó la Comisión del Río mediante Ordenanza N° 12451 con el objetivo de determinar los parámetros y niveles guía de calidad de agua para este recurso que fueron plasmados en el Decreto N° 3260/17. A partir del año 2019, al conformarse una nueva Comisión y en base a un fuerte espíritu colaborativo, se planteó el objetivo de mejorar las determinaciones analíticas y de caudal mediante la realización de monitoreos conjuntos denominados regatas. La finalidad de este trabajo es mostrar los resultados de dichos eventos realizados en diciembre de 2020 y en agosto de 2021 y del cual participaron más de 10 instituciones públicas y privadas. Las regatas se dividen en dos partes: una de medición de parámetros físicoquímicos y bacteriológicos y la otra de mediciones del caudal del río. Estas regatas consisten en que diferentes instituciones, con distintos instrumentos, técnicas y operadores se convocan en un tramo de río para medir bajo las mismas condiciones de calidad y flujo. Los resultados más importantes fueron: generar y fortalecer los vínculos interinstitucionales entre los participantes (Autoridades de Aplicación, Centros de Investigación e Institutos Universitarios y Estatales, Laboratorios Privados y ONGs), verificar el funcionamiento de los instrumentos empleados, intercambiar experiencias técnicas, medir el caudal en época seca y húmeda, estimar y comparar Índices de Calidad de Agua (completo frente a reducido) en dos puntos del río.*

Palabras clave: Regatas, Río Primero (Suquía), Índices de Calidad, Medición de caudal, Comisión del Río.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial

CARACTERIZACIÓN ESTACIONAL DE LA CALIDAD AMBIENTAL DE PLAYAS RECREACIONALES AFECTADAS POR VERTIDOS NATURALES (GENERAL PUEYRREDÓN, BS. AS.)

Lucero M.N.¹, Saicha A.V.¹, Millet P.M.¹, Espinosa M.B.¹, Bonamigo C.¹

¹Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mar del Plata. Calle Buque Pesquero Dorrego 281, Puerto. Mar del Plata (7600), Argentina.
ambiental@mdp.utn.edu.ar

Resumen: *El objetivo del presente trabajo fue analizar la calidad del agua superficial de los arroyos Corrientes y Lobería, ubicados al sur de la ciudad de Mar del Plata, al alcanzar el litoral marino costero y estimar el efecto que producen sus descargas sobre la franja emergida de dos playas recreacionales. Para este estudio se seleccionaron diversos indicadores de contaminación como agroquímicos, hidrocarburos, nitratos y fosfatos, metales pesados y microbiológicos de origen fecal, todos ellos relacionados con los usos del suelo, determinados mediante el uso del software Qgis, presentes en el recorrido de dichos vertidos hacia el mar. La caracterización y cuantificación se realizó sobre colectas periódicas del agua superficial de ambos arroyos en el área de incidencia de ambos sectores costeros y de muestras de la franja de arena próxima a dichos vertidos. Para el análisis comparativo de los resultados obtenidos, se recurrió a valores de referencia sugeridos por la Autoridad del Agua (Res.042/2006) que caracterizan el uso del agua desde el punto de vista recreacional. Para los valores obtenidos del análisis de los sedimentos se utilizó el decreto 831/93 anexo 2 (Ley 24051, Tabla 9), que refiere a Niveles Guía de Calidad de Suelos. De todos los indicadores seleccionados, los contaminantes microbiológicos fueron identificados tanto en la franja de arena, como en las aguas superficiales. En tanto, solo en los arroyos se identificaron pesticidas, un herbicida y nutrientes, mientras que la presencia de metales pesados se registró únicamente en los sedimentos analizados. Estos resultados señalarían la incidencia de las distintas actividades antrópicas desarrolladas a lo largo de sus recorridos. Respecto a su cuantificación, solo los indicadores microbiológicos afectarían la calidad ambiental de ambas playas, ya que los valores de abundancia más críticos, ocurrieron durante la temporada estival monitoreada.*

Palabras Clave: arroyos, contaminantes, playas, usos del suelo

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO) Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN DESCARGAS ANTRÓPICAS VERTIDAS A UN ESTUARIO (PERÍODO 2013-2017 VS. PERÍODO 2001-2012)

González, M.¹; Cifuentes, O.¹; Castro, L.¹; Fernández, R.¹; Kapluk, G.¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental
Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Bahía Blanca
11 de abril 461, B8000LMI, Bahía Blanca
e-mail: mgonzal@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *La Municipalidad de Bahía Blanca (Argentina) genera anualmente el “Programa Integral de Monitoreo (Polo Petroquímico y Área Portuaria)”, que contiene los resultados de los monitoreos establecidos por Ley Provincia Buenos Aires N°12530. Basado en este Programa, surgió el Proyecto UTN-FRBB “Estudio de la dinámica (espacial y temporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos del Polo Petroquímico y Área Portuaria de Bahía Blanca (Período 2001-2012)”. En esta oportunidad se presentan los resultados de los cinco años posteriores. Por tal motivo el objetivo es evaluar los resultados de las concentraciones de DBO_5^{20} y DQO en las descargas industriales y cloacales volcadas al Estuario de Bahía Blanca (Período 2013-2017) y compararlos con los resultados del período anterior, evaluando tendencias. Se comparan los resultados de cada parámetro respecto a los máximos admisibles para vuelco a cuerpo receptor según legislación vigente, se calcula el porcentaje de infracciones de cada descarga, se estiman las cargas máxicas diarias aportadas y se comparan con el período anterior. Se observa que se dio continuidad al monitoreo de las descargas industriales y se incorporaron nuevas descargas. Sin embargo, no sucedió lo mismo con las descargas cloacales. Como resultado, en cuanto a la DBO_5^{20} , el porcentaje de infracciones disminuyó en la mayoría de las descargas industriales. También se redujo la carga máxica diaria promedio de cada una. Respecto a la DQO el porcentaje de infracciones aumentó en la mayoría de las descargas industriales, así como la carga máxica promedio. La única descarga cloacal monitoreada en ambos períodos, muestra para el Período 2013-2017, un porcentaje menor de desvíos en DBO_5^{20} y DQO, menores cargas máxicas promedio, y mayor frecuencia de muestreos. Se evalúan los motivos de estos cambios. Se destaca como positivo el acceso a la información, la continuidad de los monitoreos y el aumento de la frecuencia de muestreo en las descargas industriales.*

Palabras clave: Descargas industriales y cloacales, Estuario, DBO_5^{20} , DQO.

**NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS: SÍNTESIS *GREEN* Y
APLICACIÓN EN PROCESOS DE DESINFECCIÓN BACTERIANA DE
AGUAS SUPERFICIALES**

**Viada, Benjamín N.^{1,4}; Arrivodino, Santiago J.¹; Piccioni, Martín N.¹;
Silva, María F.^{2,4}; Gómez, Federico J.V.^{2,4}; Páez, Paulina L.^{3,4}; Pascualone, María J.¹
y Dalmaso, Pablo R.^{1,4}**

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: benjav.87@gmail.com

2: Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM)
Facultad de Ciencias Agrarias,
Universidad Nacional de Cuyo,
Almirante Brown 500, Chacras de Coria, Mendoza, Argentina
e-mail: fedeg33@gmail.com

3: Unidad de Tecnología Farmacéutica (UNITEFA)
Dpto. de Ciencias Farmacéuticas
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba,
Haya de la Torre y Medina Allende, X5000HUA Córdoba, Argentina
e-mail: plpaez@gmail.com

4: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.
e-mail: p-dalmaso@hotmail.com; pdalmaso@frc.utn.edu.ar

Resumen. *En la actualidad, la obtención de agua limpia se presenta como una problemática global, debido al aumento en su demanda por una población creciente como así también por su marcado consumo en la actividad industrial. Si bien distintos métodos convencionales, como la cloración, la radiación ultravioleta y la ozonización, son empleados para el tratamiento del agua, los mismos presentan diversas limitaciones: la cloración resulta ineficaz para algunos patógenos, la ozonización es una metodología costosa y puede formar compuestos dañinos, y el tratamiento con rayos UV no ofrece protección contra reinfeción, además de ser costoso. Por lo tanto, es necesario*

considerar nuevos enfoques para mejorar la eficacia en los procesos de descontaminación de agua. Ante este escenario, la utilización de nanopartículas metálicas surge como una alternativa atractiva para el tratamiento del agua. En este trabajo, se presenta la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) empleando novedosamente las propiedades reductoras y estabilizantes de solventes eutécticos naturales (NADES) y la aplicación de las propiedades antibacterianas de las AgNPs soportadas sobre filtros de papel reciclado para la desinfección de agua superficial contaminada. La formación del nanomaterial fue monitoreada por espectroscopia UV-vis y las AgNPs caracterizadas por XRD y TEM. Además, se empleó un diseño experimental para optimizar la síntesis de las AgNPs mediante una metodología de superficie de respuesta. La funcionalización de filtros de papel con AgNPs fue eficaz para la desinfección del agua superficial de una laguna artificial reduciendo en un 80% las coliformes totales y fecales de muestras con valores iniciales de 1700 NMP/100 mL y 93 NMP/100 mL, respectivamente. En resumen, la capacidad reductora y estabilizante de los solventes verdes permitió la producción one-pot de AgNPs de manera eco-amigable y la aplicación de sus propiedades antimicrobianas en procesos de filtración, mediada por filtros de papel funcionalizados, sobre sistemas acuosos superficiales contaminados.

Palabras clave: Nanopartículas metálicas, Solventes naturales, Síntesis *green* y *one-pot*, Filtros de papel funcionalizados, Desinfección de agua

ESTIMACIÓN DE LA DINÁMICA DE EROSIÓN-SEDIMENTACIÓN EN ESTUARIOS MEDIANTE UN MODELO SIMPLIFICADO

Stoklas, Cecilia Inés.¹; Cortínez, Víctor Hugo.^{1,2,3} y Dominguez, Patricia Neri.^{1,2}

1: Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada,
Universidad Tecnológica Nacional,
Facultad Regional Bahía Blanca.
11 de abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina
e-mail: vcortine@hotmail.com, stoklas@frbb.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería,
Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina,
e-mail: pdoming@uns.edu.ar

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

Resumen. *Los procesos de erosión-sedimentación presentan una importancia crucial en aspectos ambientales, ecológicos y operativos en estuarios y canales navegación. Por tal motivo resulta de interés predecir la dinámica de tales procesos para el diseño de puertos y estructuras costeras en general. En este trabajo se presenta un modelo computacional simplificado de la dinámica de erosión-sedimentación en estuarios basado en la teoría de aguas poco profundas, para el problema hidrodinámico, y en la ecuación de Exner, para la evolución del lecho. La simplificación consiste en un desarrollo en series de Fourier en la variable temporal de las velocidades hidrodinámicas, obteniendo la distribución espacial de sus componentes mediante el método de elementos finitos. La evolución del lecho se produce en una escala temporal mucho mayor que la hidrodinámica, lo que permite calcularla para un lapso de tiempo, abarcando muchos períodos mareales, mediante la ecuación de Exner en un solo ciclo mareal. Este enfoque insume un tiempo de cómputo mucho menor que la simulación a partir del modelo hidrodinámico de erosión-sedimentación original. En el trabajo se discute tanto la formulación del modelo detallado hidrodinámico acoplado a la evolución del lecho, como así también la formulación simplificada propuesta. Asimismo, se comentan aspectos de implementación computacional en un programa de elementos finitos. Los ejemplos numéricos realizados muestran que el enfoque simplificado insume un tiempo de cálculo del orden de 300 veces menor que el detallado, con una precisión similar en las predicciones.*

Palabras clave: Estuarios, Modelo hidromorfológico, Series de Fourier, Elementos Finitos



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Modelos hidrológicos. Gestión Integrada de Recursos Hídricos

**EVALUACIÓN DE LA VULNERABILIDAD DEL ACUÍFERO PAMPEANO
FRENTE A DIFERENTES ESCENARIOS CLIMÁTICOS EN LA CIUDAD DE
RAFAELA, SANTA FE (ARGENTINA)**

Márquez, Milagros F.¹; Tascón, Lara F.², Nittmann Juan J.³

1: Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rafaela
2300 – Grupo GIAMNCI
e-mail: milagrosfmarquez@gmail.com

2: Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rafaela
2300 – Grupo GIAMNCI
e-mail: tasconlaraf@gmail.com

2: Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rafaela
2300 – Grupo GIAMNCI
e-mail: juannittmann@hotmail.com

Resumen. *El estudio de la problemática hídrica en zonas urbanas y periurbanas es uno de los principales desafíos actuales que merece un abordaje profundo para evitar desastres naturales futuros. El estudio del funcionamiento del medio hidrogeológico y la cuantificación de los procesos que intervienen son fundamentales para prevenir impactos ambientales negativos que afectan de manera directa e indirecta a la sociedad. El objetivo de este trabajo es evaluar la vulnerabilidad del acuífero Pampeano frente a diferentes escenarios climáticos. El área de estudio comprende el casco urbano de la ciudad de Rafaela y alrededores, tomando el límite a unos 2-4 km del sector periurbano. Los registros de precipitación anual muestran una tendencia de crecimiento en donde la relación de la precipitación con la recarga / descarga del primer acuífero (fm. Pampeano) son de principal interés para entender el funcionamiento hidráulico e hidrodinámico y luego poder establecer medidas de acción en la prevención de potenciales fuentes de contaminación generada por una falta de planificación territorial. La metodología utilizada para el desarrollo del trabajo comprende dos etapas: la primera consistió en la elaboración de un modelo conceptual hidrogeológico del funcionamiento hidráulico del acuífero Pampeano y la segunda etapa comprendió la evaluación de la vulnerabilidad del acuífero mediante medidas in situ y procesamiento geomático mediante la utilización de Sistemas de Información Geográfico (GIS) integrados al modelo DRASTIC. Los mapas de vulnerabilidad generados se ajustaron a una adecuada variación paramétrica contrastando diferentes escenarios climáticos.*

Palabras clave: Vulnerabilidad – Acuífero Pampeano – DRASTIC – GIS



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Gestión del Agua y la Energía. Abastecimiento de agua

DESARROLLO DE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACION CONTINUO PARA LA REMOCION DE ARSENICO Y FLUOR DE AGUAS SUBTERRANEAS

Enrico Cuniolo, Agostina¹; Belmonte, Micaela^{1,2}; Fioriti, Mariano C.¹; Mediate, Lucas¹; Lan, Luis²; Reina, Fernando¹; De Seta, Graciela^{1,2,3} y Meichtry, Jorge M.^{1,3,4}.

1: Dpto. Ingeniería Química
Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951, CABA
e-mail: aenricocuniolo@frba.utn.edu.ar

2: UDB Química
Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951, CABA

3: Centro de Tecnologías Químicas
Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951, CABA

4: División Química de la Remediación Ambiental, GQ.
Comisión Nacional de Energía Atómica
CONICET
Gral. Paz 1499, San Martín, Bs. As.

Resumen. *El agua subterránea de algunas regiones del país presenta concentraciones de arsénico y flúor superiores a los límites recomendados por la OMS. Estas fuentes de agua representan el principal recurso disponible para algunas poblaciones rurales, por lo cual es necesario desarrollar métodos que permitan remover los contaminantes de manera eficiente y autosustentable. La electrocoagulación (EC) cumple con estos requisitos, al ser un proceso simple, eficiente y de fácil automatización.*

En una primera instancia se realizaron experimentos de EC en una celda batch con electrodos de hierro o aluminio con muestras sintéticas (MS) conteniendo As(III), As(V), F o As(V) + F. Las condiciones experimentales fueron: $[As(III)]_0 = [As(V)]_0 = [F] = 5$ (o 0) $mg.L^{-1}$, pH 7, conductividad (κ) = $1,0 mS.cm^{-1}$ (NaCl); también se hicieron experimentos con una muestra de Rafaela, Santa Fe (MR). Los resultados se compararon con los obtenidos mediante coagulación química (CQ) con $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ y PAC (Policloruro de aluminio). Por otro lado, se realizó un trabajo de revisión de artículos de

investigación y patentes con la finalidad de identificar y definir las características de diseño y los parámetros operativos que resultan fundamentales para escalar un proceso EC batch a continuo.

Los resultados de estos estudios indicaron que la EC con ánodo de aluminio es el proceso más eficiente para remover As(V) y F de la MS, mientras que la EC con ánodo de hierro es el proceso más efectivo para remover As(III); por otro lado, para la MR la CQ con PAC fue el proceso óptimo. Del análisis de la bibliografía se concluyó que el diseño óptimo del proceso continuo para un reactor de celda estaría definido por las siguientes variables principales:

- *Materiales y distribución de los electrodos*
- *Composición del electrolito (presencia de iones interferentes)*
- *Tiempos de residencia y régimen de flujo*
- *Densidad de corriente.*

Palabras clave: Remoción arsénico, Remoción flúor, Electrocoagulación, Proceso continuo, Escalado.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

**Calidad del agua y actividades contaminantes (Minería,
petróleo, complejos industriales y portuarios,
agropecuarios, etc.)**

MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES

Tomas, Germán Javier¹ y Acuña, Adrián Javier²

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional Santa Cruz
Universidad Tecnológica Nacional
Río Gallegos (C.P. 9400)
e-mail: germanjaviertomas@frsc.utn.edu.ar

2: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional Santa Cruz
Universidad Tecnológica Nacional
Río Gallegos (C.P. 9400)
e-mail: adrianjacuna@yahoo.com.ar

Resumen. *Los derrames de petróleo accidentales y/o intencionales representan una problemática para las autoridades responsables de regular este tipo de siniestros ambientales. Esto se debe a que una vez que los hidrocarburos han impactado sobre sistemas de agua y/o litosféricos comienzan a actuar sobre ellos diferentes procesos de meteorización que modifican su composición. Como resultado se dificulta la asignación de responsabilidades respecto a las contaminaciones producidas con este recurso. Sin embargo, en el petróleo existen moléculas capaces de permanecer estables durante las agresivas condiciones en las que se formó conocidas como biomarcadores. En el presente trabajo se analizó la estabilidad ambiental de estos marcadores biológicos en un crudo sometido a intemperización artificial en agua de mar, con el objetivo de probar su utilidad en problemáticas vinculadas a derrames y/o hurtos de petróleo. Para tal fin, se analizaron los perfiles de biomarcadores por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas a partir del crudo previamente tratado con sílica gel en primer lugar y de su fracción alifática obtenida mediante separación por cromatografía sólido-líquido en columna en segunda instancia. Parámetros específicos tales como P/F, P/n-C₁₇, F/n-C₁₈, G₃₀/H₃₀, M₃₀/H₃₀ y M₃₀/H₂₉ conocidos como relaciones de diagnóstico se modificaron en torno a valores menores del 5% respecto de su desviación estándar relativa para un período de doce meses. Estos resultados, más el análisis de los cromatogramas obtenidos, indicó que el proceso de meteorización predominante sobre la composición general del crudo fue la evaporación, sin embargo, los biomarcadores permanecieron inalterados a lo largo del tiempo de estudio lo que demuestra su efectividad en la resolución de los problemas antes mencionados.*

Palabras clave: Petróleo, Biomarcadores, Estabilidad Ambiental, Cromatografía

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE LIXIVIADOS DE DIFERENTES EDADES DEL
RELLENO SANITARIO DE LA CIUDAD DE RAFAELA (SANTA FE)**

**Gutiérrez, Gonzalo^{1,2}; Panigatti, M. Cecilia¹; Schierano, M. Celeste^{1,2}; Griffa, Carina¹;
Monay, Sabrina¹**

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)

Facultad Regional Rafaela

Universidad Tecnológica Nacional

Acuña 49. Rafaela (2300) - Santa Fe.

E-mail: labquimicautn@gmail.com

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Godoy Cruz 2290, CABA (C1425FQB)

Resumen. *En la ciudad de Rafaela, Santa Fe, desde 2003 se cuenta con un Relleno Sanitario (RS) para la disposición final de residuos como respuesta a la problemática de gestión de los mismos. El proceso que ocurre en un RS consiste en una descomposición anaeróbica de la materia orgánica, generando biogás y lixiviado, el cual a su vez puede incrementarse cuando se mezcla con el agua de lluvia. El lixiviado de un RS es un agua residual compleja, con considerables variaciones en la composición y el flujo volumétrico. Actualmente en la planta del RS de la ciudad, no se realiza un tratamiento al lixiviado generado, por lo que los mismos se recirculan dentro de la celda. La concentración y composición de contaminantes en el lixiviado pueden ser muy diferentes según el grado de compactación de los desechos, grado de humedad inicial de la basura, precipitaciones, temperatura, evapotranspiración, entre otros, pero además pueden variar de acuerdo con la edad del relleno. Los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo con el tiempo de operación del RS, se consideran jóvenes con menos de 5 años; intermedios de 5 a 10 años y maduros con más de 10 años de operación. El objetivo del trabajo es evaluar las características de los lixiviados producidos en el RS de Rafaela a diferentes edades. Para ello, se analizaron desde el año 2005, parámetros fisicoquímicos en sitios de monitoreo ubicados en las celdas. Los valores de DQO, DBO, SSEE, SST, fósforo y ciertos metales pesados encontrados son superiores a los establecidos por la legislación provincial para el vuelco de efluentes. Estas características variaron a través del tiempo, y esto se relaciona con las diluciones con el agua de lluvia y a los procesos de degradación de la materia orgánica.*

Palabras clave: Lixiviado, Relleno Sanitario, Contaminantes

CALIDAD Y USOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN TAMBOS DE LA CUENCA LECHERA DE VILLA MARÍA, ARGENTINA

Urseler, Noelia¹; Bachetti, Romina¹; Biolé, Fernanda¹; Morgante, Verónica²; Agostini, Elizabeth³; Morgante, Carolina¹*

1: Universidad Nacional de Villa María. Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agro-alimentaria y Biotecnológica, IMITAB-CONICET. Av. Arturo Jauretche 1555 (CP 5900), Villa María, Córdoba, Argentina.

2: Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación. Universidad Tecnológica Metropolitana Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.

3: Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto de Biotecnología Ambiental y Salud, INBIAS-CONICET. Ruta Nacional 36 Km 601 (CP 5800), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

*cmorgante@unvm.edu.ar

Resumen. *El agua subterránea constituye la principal fuente de agua para diversas actividades socio-productivas de la región, las cuales pueden alterar la calidad natural del agua debido a la incorporación de contaminantes. Los objetivos fueron: 1) analizar la composición fisicoquímica y microbiológica del acuífero freático; 2) definir la aptitud de uso del agua (humano, animal y limpieza) en tambos de la cuenca lechera de Villa María. Se recolectaron 12 muestras de agua en tambos de la región correspondientes al acuífero freático (8-30 m de profundidad) durante diciembre de 2019. El diagrama de Piper mostró que el agua subterránea varió entre bicarbonatada sódica, bicarbonatada-clorurada sódica, clorurada-sulfatada sódica y sulfatada sódica. Los cationes (sodio, calcio, potasio y magnesio) y aniones (bicarbonatos, sulfatos y cloruros) presentaron correlación, lo que indica una fuerte interacción agua-roca (disolución de minerales e intercambio de cationes). El contenido de nitratos se correlacionó significativamente con el pH, la profundidad de la perforación y la distancia a las fuentes de contaminación. La alta correlación positiva entre el arsénico y los iones bicarbonato, sulfato, sodio y cloruro ($p < 0,05$) indicaría un origen similar. El análisis de componentes principales demostró que la mineralogía de la unidad geológica controla, en gran medida, la química y la calidad del agua que fluye por el acuífero. Sin embargo, los nitratos, fosfatos y la calidad microbiológica están relacionados con las actividades agropecuarias de la región. La mayoría de las muestras de agua subterráneas no cumplieron con las normativas nacionales e internacionales en materia de agua potable e higiene láctea (alto contenido de arsénico, nitratos y bacterias). Sin embargo, la calidad del agua fue adecuada para bebida animal. Los datos obtenidos en este estudio sugieren que la calidad del agua subterránea debe ser monitoreada periódicamente para evaluar los niveles de contaminantes provenientes de las actividades agrícola-ganaderas de la región.*

Palabras claves: agua subterránea, tambos, características hidrogeológicas, aptitud de uso.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Remediación de aguas. Humedales

1

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELIMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA UTILIZANDO TiO_2 RUTILO

Morgade Cecilia I.N.^{1,4}, Vidal Ezequiel M.², Lehr Ivana L.³, Loperena Ana P.³, Meier Lorena A.⁴, Schvval Ana B.², Neyertz Claudia A.⁵, Lorenzetti Anabela S.², Domini Claudia E.²

- 1: UTN-FRBB MatCat (Materiales Catalíticos para la remediación ambiental) 11 de abril 461. Bahía Blanca, Argentina
cmorgade@frbb.utn.edu.ar
- 2: INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.
ezequielvidal.estudio@gmail.com-abschvval@inquisur-conicet.gob.ar-
anabela.lorenzetti@gmail.com-dominiclaudia@hotmail.com
- 3: INIEC, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.
ivalehr@gmail.com-paulaloperena@uns.edu.ar
- 4: IFISUR, Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. GruMaSiCa. (Grupo Materiales y Sistemas Catalítico).
lmeier@uns.edu.ar
- 5: INCAPE, Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL)-CONICET, Colectora Ruta Nacional 168, km 0, Pje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina.
cneyertz@fiq.unl.edu.ar

Resumen

La presencia de fluoruros en agua potable puede ser beneficiosa o perjudicial para la salud humana dependiendo de su concentración. Mientras que en pequeñas concentraciones se considera un micronutriente esencial para la prevención de caries y la formación de huesos, en concentraciones elevadas produce fluorosis, y otras patologías con fuerte efecto deletéreo en la salud humana. En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de la adsorción de fluoruro de sodio (NaF) sobre dióxido de titanio (TiO_2) en la forma polimórfica rutilo a diferentes pH (variando de 3 a 9), tiempos de exposición (de 0 a 50 horas) y temperaturas (4°C , 27°C y 50°C). Los resultados muestran que la mejor remoción se evidencia a pH 3, siendo la más desfavorable a pH neutro. Tiempos de exposición mayores de 30 horas son aconsejables. Las temperaturas bajas favorecen la remoción del anión en solución comparativamente con temperaturas medias y altas.

Además, se estudió el efecto del quitosano en dos formatos diferentes como material soporte para el óxido donde se observa un aumento de la capacidad de retención de fluoruros respecto al TiO_2 sin soportar y una mejor retención sobre el rutilo adsorbido sobre el soporte respecto al ubicado en forma intersticial.

Palabras clave: Fluoruros, Remoción, Adsorción, TiO_2 , Rutilo.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA DE CONSUMO

**Morgade Cecilia I. N.¹; Meier Lorena A.²; Schvval, Ana B.³; Rossi Fernández Ana C.³; y
Fuente Silvia A.¹**

1: UTN FRBB- Dpto. Física-UNS, IFISUR (CONICET)
11 de abril 461-Av. Alem 1253
cmorgade@uns.edu.ar- sfuente@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos
IFISUR (CONICET)
Av. Alem 1253
lmeier@uns.edu.ar

3: INQUISUR (CONICET)-UNS
Av. Alem 1253
aschvval@inquisur-conicet.gob.ar, ana.rossi@uns.edu.ar

Resumen. *El flúor es un elemento frecuentemente presente en las fuentes naturales de agua que se utilizan para el consumo humano en todo el mundo. Es sabido que altas concentraciones de este elemento pueden ocasionar problemas graves en la salud. Por ello, es fundamental utilizar tecnología que permita su eliminación para alcanzar concentraciones no perjudiciales. Se han probado muchos materiales adsorbentes con éxito limitado. En el presente trabajo se analiza de forma comparativa la eficiencia catalítica de diferentes óxidos económicamente accesibles como óxido de magnesio (MgO), óxido férrico en su estructura hematita (Fe₂O₃) y óxido de titanio (TiO₂) fases anatasa y rutilo. Los cálculos teóricos se realizaron dentro del formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), utilizando el paquete comercial VASP, con una base de ondas planas y condiciones periódicas. Los efectos de correlación e intercambio entre los electrones se describen mediante la aproximación GGA utilizando la función PW91. La interacción entre los estados del núcleo y los electrones de valencia se calcula mediante potenciales PAW. Los resultados muestran que, tanto el TiO₂ estructura rutilo, como el MgO y el Fe₂O₃, son buenos eliminadores de fluoruros del agua; no así el caso de TiO₂ anatasa. En particular, el polimorfo rutilo sería el óxido más adecuado con una energía de adsorción de -5.94 eV.*

Palabras clave: Remedación de agua, Fluoruros, Adsorción, Óxidos, DFT.

TECNOLOGÍAS DE CORRECCIÓN DOMICILIARIAS PARA POTABILIZACIÓN DE AGUAS EN ZONAS PERI URBANAS

Dominighini, Claudio¹; Gottardo, Marcelo² y Cataldi, Zulma²

1: Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951. CABA
e-mail: cdominighini@frba.utn.edu.ar

2: Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951. CABA
e-mail: mgottardo@frba.utn.edu.ar, zcataldi@frba.utn.edu.ar

Resumen. *Esta presentación forma parte de una investigación (PID MSUTNBA 6561) que se focaliza en la corrección (según la OMS) de las aguas de pozo y de río para consumo humano. Se indagan las características del agua en zonas peri urbanas de la CABA, donde la misma resulta no ser potable. Luego, se determinará el sistema de potabilización más apto, disponible en el mercado para aplicar en cada caso y proponer mejoras en los mismos en función de su eficiencia.*

El objetivo consiste en diseñar un protocolo para que las familias de zonas peri urbanas puedan estimar a nivel macro las condiciones de potabilidad para consumo y en función de los resultados, solicitar los análisis respectivos, a fin de tomar conciencia de la relevancia del tema. Según el Código Alimentario Argentino en su Art 982: “ ... no deberá contener substancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente”.

Debido a la pandemia se ha avanzado en los fundamentos teóricos que dan sustento a las propuestas de mejoras en función del análisis tecnológico, de sus estructuras y funcionamientos. Por estos motivos como producción parcial se elaborará un abanico de acciones a seguir para delimitar la calidad del agua, tomando el caso de la Primera Sección de Islas de Tigre y si fuera necesario orientar respecto a la selección de equipos que existen en el mercado para efectuar las correcciones necesarias. La metodología es cuali-cuantitativa y el resultado parcial, en esta etapa es el diseño y validación del instrumento o protocolo y las orientaciones para elegir equipos adecuados.

Palabras clave: Potabilización, corrección, calidad.

REMEDIACIÓN DE AGUA CON DOS TIPOS DE DESCARGAS NO-TÉRMICAS

Ferreyra, M.¹; Chamorro, J.¹, Santamaría, B.¹, Fina, B.², Milardovich, N.¹, Balestrasse, K.³, Prevosto, L.²

1: Grupo de Descargas Eléctricas
Facultad Regional Venado Tuerto
Universidad Tecnológica Nacional
Laprida 651, Venado Tuerto (2600), Santa Fe
e-mail: matiasg.ferreyra@hotmail.com, jcchamorro@utp.edu.co, brendasantamaria1989@gmail.com, njmilardovich@gmail.com

2: Facultad Regional Venado Tuerto, Departamento Ing. Electromecánica, Grupo de Descargas Eléctricas, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET
Laprida 651, Venado Tuerto (2600), Santa Fe
e-mail: brendafina@gmail.com, prevosto@waycom.com.ar

3: Instituto de Investigaciones en Biociencias Agrícolas y Ambientales
Facultad de Agronomía
Universidad de Buenos Aires Universidad, CONICET
Av. San Martín 4453, CABA
e-mail: kbale@agro.uba.ar

Resumen. *Argentina enfrenta desafíos de calidad de aguas superficiales y subterráneas que representan una amenaza creciente para el estado ecológico de los recursos hídricos y para mantener un patrón sostenible de suministro de agua. En el marco de implementación del Plan Argentina Innovadora 2020, el cuidado del ambiente y la calidad de vida de la población constituyen uno de los ejes principales. En los últimos años, las descargas no-térmicas en (y en contacto con) líquidos, se han vuelto un tema de interés para el tratamiento de aguas contaminadas a través de la difusión y/o generación de especies químicas reactivas en el medio líquido por la exposición al plasma, sin la necesidad del agregado de agentes químicos (amigable con el medio ambiente). El objetivo de este trabajo es la remediación de agua utilizando dos tipos de descargas no-térmicas en contacto con líquidos: la corona pulsada (CP) y la descarga glow (G). Se reporta la degradación de un colorante orgánico (índigo carmín) y la inactivación de distintas cepas bacterianas. Como matriz se utilizó agua destilada formando, por un lado, una solución de 20 mg/l de índigo carmín y, por otro lado, una suspensión de ~ 108 UFC/ml de las distintas bacterias. En relación con la degradación del colorante, se alcanzó una descomposición del 97% a los 10 minutos de tratamiento utilizando la CP, y a los 5 minutos utilizando la G. Sin embargo, la eficiencia energética asociada a la*

degradación fue mayor para la CP. Respecto a la descontaminación microbiana, se muestran los primeros resultados obtenidos utilizando dos tipos de microorganismos, unos con capacidad catalasa positiva y otros con capacidad catalasa negativa. Paralelamente, se reportan mediciones de pH, conductividad eléctrica, y concentraciones de especies reactivas (ozono, peróxido de hidrogeno, nitrato, nitrito y amonio) de manera de establecer una relación con los resultados hallados.

Palabras clave: Descargas no-termicás, Remediación de agua, Especies reactivas.

REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE Zr - Fe MOFs

Heredia, Angélica C.¹; Bravo Fuchineco, Daiana A.¹; Burgos Gómez, Jhan C.²; Garay, Fernando S.² y Crivello, Mónica E.¹

1: CITeQ-CONICET

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

aheredia@frc.utn.edu.ar, dbravo@frc.utn.edu.ar, mcrivello@frc.utn.edu.ar

2: INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Nacional de Córdoba.

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria. X5000HUA Córdoba, Argentina.

fsgaray@unc.edu.ar, jhan.burgos@unc.edu.ar

Resumen. *El arsénico (As) presente de forma natural en matrices acuosas, es una preocupación para gran parte de nuestro territorio debido a su alta toxicidad para la salud humana. El conjunto de enfermedades asociadas a su ingesta se denomina Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico que por sus siglas es conocido como HACRE. La Organización Mundial de la Salud y el Código Argentino determinan 10 ppb como el límite de concentración de As para agua de consumo. En busca de remediar las matrices contaminadas y cumplir con los requisitos internacionales, se estudiaron materiales con estructura organometálicas formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación, del tipo metalorgánicos estructurados (MOFs). Estos materiales han despertado especial interés por sus aplicaciones en catálisis, almacenamiento, adsorbentes y separación de gases. Se sintetizaron Zr-MOFs y Fe-MOFs por el método solvotermal, como fuente de cada catión metálico se emplearon los cloruros de Zr(IV) (16% - 21% p/p) y Fe(III) (23% - 32% p/p), utilizando además ácido tereftálico y aminotereftálico como ligantes orgánicos, dimetilformamida como solvente y acetona como su reemplazo entre 25 y 75%. Los sólidos se caracterizaron por DRX, BET, SEM, FT-IR, XPS y MP-AES. La capacidad de remoción de los MOFs se evaluó en reactores tipo batch con agitación magnética, empleando luego técnicas electroquímicas de voltametría de onda cuadrada (SWV) para la determinación de As(III). Los sólidos se expusieron a soluciones de concentración de 190 ppb de As(III) durante, 3, 5, 7, 10, 15, 30 y 60 minutos, luego se filtró y midió la concentración de As. En todos los casos la remoción de As superó el 55%, siendo la serie Fe-MOFs la que mostró mejores resultados con 92% de remoción en la muestra Fe-M75, sintetizada con reemplazo del 25% de DMF por acetona.*

Palabras clave: Arsénico, Remoción, Zr-MOFs, Fe-MOFs

SISTEMA DE TRATAMIENTO DE TRES ETAPAS PARA EFLUENTES DE UNA EMPRESA METALMECÁNICA: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN, CÁMARA SÉPTICA Y HUMEDAL CONSTRUIDO

**Schierano, M. Celeste¹; Panigatti, M. Cecilia¹; Schmelzle, Manuel²;
Griffa, Carina¹; Boglione, Rosana¹ y Rodríguez, Eliana².**

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) – Santa Fe
e-mail: labquimicautn@gmail.com

2: Laboratorio de Tecnologías Ambientales, UNRAF TEC
Universidad Nacional de Rafaela
Bv. Roca 989. Rafaela (2300)
e-mail: manuelschmelzle@unraf.edu.ar

Resumen.

*El objetivo del trabajo es monitorear y evaluar la eficiencia de un sistema de tratamiento de efluentes de una industria metalmeccánica para optimizarlo. El sistema consiste en un tratamiento primario del efluente industrial (coagulación-floculación y sedimentación), seguido de una etapa mecánica (cámara séptica) y una etapa biológica (humedal construido) para la mezcla del efluente industrial junto al cloacal. A partir del efluente industrial, se realizaron ensayos de laboratorio de coagulación-floculación empleando un equipo de Jar Test, y evaluando diferentes dosis de coagulante y floculante. Por su parte, el humedal construido es un sistema de flujo vertical subsuperficial con fondo saturado, con una superficie efectiva de 25 m². El sustrato tiene una altura de 80 cm y está compuesto por arena gruesa y granza. Las macrófitas utilizadas son *Canna indica* y *Cyperus papyrus*. Se realizaron muestreos y análisis fisicoquímicos y bacteriológicos de los efluentes en las distintas etapas de tratamiento, para evaluar la eficiencia del sistema. En los ensayos de coagulación-floculación se observaron remociones de hasta el 80% de DQO y superiores al 99% para fósforo total (PT). En cuanto a la eficiencia del sistema de tratamiento completo, se ha observado una remoción superior al 90% para sólidos suspendidos totales (SST), del 86% para DBO y de aproximadamente 90% para DQO. Las remociones de nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y PT han sido variables, oscilando entre 62-75% para el primero y 45-65% para el segundo, respectivamente. El efluente tratado es infiltrado al terreno en la cercanía del humedal construido, a través de un sistema de drenaje, observándose el cumplimiento de la normativa provincial en cuanto a valores de SST, DQO y DBO, no presentando exigencias para NTK y PT. No se han cumplido los límites para coliformes totales y fecales por lo que se requiere de un tratamiento posterior de desinfección.*

Palabras clave: metalmeccánica, coagulación-floculación, humedal construido

**INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA
DESORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO COMO ADSORBENTE SUELO DE
MISIONES.**

**Schierano, María Celeste; Bogleione, Rosana; Griffa, Carina; Panigatti, María Cecilia;
Asforno, Melina y Carrel, Mariana**

Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente). Facultad Regional Rafaela.
Universidad Tecnológica Nacional.
Acuña 49. CP 2300 Rafaela
e-mail: labquimicautn@gmail.com

Resumen. *El arsénico puede estar presente en el agua subterránea como un elemento contaminante resultando nocivo para la salud cuando alcanza determinadas concentraciones. Su disminución en aguas para consumo humano representa un desafío a nivel mundial, existiendo una amplia variedad de métodos para su remoción, siendo la adsorción, uno de los más eficientes y económicos. Este tratamiento genera un residuo conformado por el adsorbente y el arsénico retenido, por lo tanto, es importante estudiar la desorción que se puede generar y producir contaminación. El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia del pH y el tiempo en la desorción de arsénico. Se utilizaron 8 erlenmeyers con una solución de arsénico pentavalente de 2 mg/L y se realizó en primera instancia el proceso de remoción utilizando como adsorbente 1 gramo de suelo de la provincia de Misiones. Luego de 24 hs de agitación, se centrifugó y se separó el adsorbente y el sobrenadante. Posteriormente, para estudiar la desorción se colocaron las muestras de adsorbente en ácido clorhídrico 0,1 M (pH=1,7). Se repitió el procedimiento de adsorción inicial y se realizó la desorción utilizando ácido acético 0,1 M (pH=2,5). En ambos ensayos, se agitó durante distintos tiempos (1, 2, 4, 6, 8, 18, 24 y 48 horas), posteriormente, se centrifugó y se midió pH y concentración de arsénico en las soluciones sobrenadantes. Utilizando ácido clorhídrico se obtuvo una desorción a la hora del 10 %, disminuyendo al 2,5 % a las 48 hs, mientras que con ácido acético la desorción fue en la primera hora del 2,5 %, llegando a 0,5 % a las 18 hs y siendo inferior al 0,05 % a las 48 hs. Se puede concluir que a pH inferiores a 2, con ácido clorhídrico hay una mayor desorción que utilizando ácido acético con pH superiores a 2,5.*

Palabras clave: Arsénico, desorción, medio ácido

**MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO CON PROPIEDADES
MAGNÉTICAS APLICADOS A LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EN MATRICES ACUOSAS.**

**Ochoa Rodríguez, Pablo A.¹; Cuello, Natalia I.¹; Vaschetto, Eliana G.¹; Eimer,
Griselda A.¹, Elías, Verónica R.¹**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)
UTN-Facultad Regional Córdoba
CONICET

Maestro López esq. Cruz Roja s/n – Ciudad Universitaria
e-mail: pablo.alejandro8a@gmail.com

Resumen. Actualmente son constantes los esfuerzos para desarrollar materiales nanoestructurados por distintas rutas de síntesis, que den lugar a mayor estabilidad química, buenas propiedades estructurales y naturaleza no tóxica. Ampliando así su aplicación en diferentes áreas como la medicina para liberación controlada de fármacos o bien en la remediación ambiental para resolver la contaminación de matrices acuosas con sustancias orgánicas. Respecto a esto último, el crecimiento e industrialización de las sociedades termina ocasionando la presencia, en distintos cursos de agua, de nuevos contaminantes. Entre ellos, los contaminantes emergentes tal como el Ácido Naranja 7 (usualmente encontrado en efluentes de la industria textil) suelen reaccionar con otras especies del ecosistema y formar moléculas aún más tóxicas. En este marco, los Procesos Avanzados de Oxidación son tecnologías que dan respuesta a esta problemática oxidando los contaminantes orgánicos a especies inocuas al ser atacados con especies radicalarias. Muchas investigaciones reportan buenos niveles de remoción de colorantes, pesticidas y fármacos empleando SBA-15 modificado con hierro utilizando distintas fuentes de metal, pero bajo la tecnología foto-Fenton que demanda oxidantes (H_2O_2), estricto control de pH para asegurar la estabilidad de las especies de hierro soportadas y radiación UV-vis. Los materiales SBA-15 son una alternativa prometedora dada su estructura de poros uniforme, elevada área específica y posibilidad de modificación con otras especies. Así, se plantea llevar a cabo un proceso de remediación, pero bajo fotocatalisis pura para independizar el proceso del control de las variables y utilizando radiación visible de módulos LED para mayor eco-compatibilidad. Cuando se evaluó el catalizador sintetizado con cloruro ferroso como fuente de hierro se alcanzó degradación del 52 % de colorante en 5 h de reacción. Este material además presentó altos valores de magnetización y baja remanencia, propiedades que facilitan su dispersión en el medio y posterior recuperación bajando los costos del proceso propuesto.

Pabras clave: SBA-15, Hierro, Propiedades Magnéticas, Contaminantes Emergentes, Fotocatalisis LED.

**APLICACIÓN DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL
PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO.**

Gutiérrez, Gonzalo^{1,2}; Schierano, M. Celeste^{1,2}; Panigatti, M. Cecilia¹; Boglione, Rosana¹, Pagaburu, Alejo¹

1: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) - Santa Fe.
E-mail: labquimicautn@gmail.com

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Godoy Cruz 2290, CABA (C1425FQB)

Resumen. *Ante la problemática de la disposición inadecuada de residuos, se utilizan técnicas que buscan minimizar el impacto sobre el medio ambiente, tal es el caso de los rellenos sanitarios (RS). Su funcionamiento genera biogás y lixiviados debido a la descomposición de los residuos. En la ciudad de Rafaela, Santa Fe, esta técnica es aplicada desde 2003. Debido a los altos valores de contaminantes en el lixiviado, es necesario realizar un tratamiento previo a su descarga. Los humedales construidos se diseñan para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua en condiciones controladas para optimizarlos. Con la aplicación de un humedal de flujo subsuperficial horizontal (HSSH) la calidad del efluente podría mejorarse y de esta manera podría ser volcado a un curso de agua. El objetivo del trabajo es evaluar la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes en el tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario, utilizando HSSH a escala laboratorio. Se dispusieron 8 microcosmos en un invernadero, simulando HSSH, combinando la macrófita, *Typha domingensis*, y cuatro sustratos: canto rodado, LECA, leca plástica (Arqlite®) y HCCA (Retak®). También se dispusieron 8 microcosmos sin plantas e iguales sustratos. De esta manera, se evaluaron por duplicado 4 tratamientos con plantas y 4 tratamientos sin plantas, empleando lixiviado real con una dilución 1:2 y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 7 días. Se realizaron análisis fisicoquímicos antes y después del tratamiento. A la salida de los tratamientos se obtuvieron mejoras en la calidad fisicoquímica del efluente. En todos los microcosmos se lograron los siguientes porcentajes de eliminación: 68 - 86% para NH_4^+ , 65 - 84% para NTK, 31-90% para PT, 29-60% para DQO y 62 - 88% para SST. Particularmente, el tratamiento con el sustrato HCCA, presentó mayores eficiencias de remoción para PT, NTK, NH_4^+ y DQO que el resto de los tratamientos.*

Palabras clave: Lixiviado, macrófitas, humedales



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Tratamiento de efluentes industriales y cloacales. Reuso

METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD ENERGÉTICA EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES URBANOS

Blázquez, Pamela A.¹; Escudero, Daniela K.¹ y Cifuentes, Olga I.¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental (GEIA)
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 463 – Bahía Blanca

e-mail: pamelablazquez@frbb.utn.edu.ar, danielaescudero@frbb.utn.edu.ar,
ocifuentes@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *La energía es un insumo crítico en los servicios de desagües cloacales, cualquier mejora en la eficiencia energética se traduce en una disminución de los costos, favoreciendo la sostenibilidad del servicio. La eficiencia energética aplicada al tratamiento de efluentes urbanos tiene como meta mejorar la eficiencia técnica de procesos y operaciones, minimizando la intensidad energética por unidad de producto (kWh/m^3). El objetivo es proponer una metodología para estimar la intensidad energética a partir de los datos de diseño del proyecto de una planta de tratamiento de aguas residuales típicas, para un caudal medio de $3.020 m^3/h$.*

Para lograrlo, se evaluó el estado del conocimiento sobre eficiencia energética e intensidad energética en plantas de tratamiento de efluentes cloacales. Se describió la planta adoptada como estudio de caso, a partir del caudal de diseño, de la calidad del afluente y del efluente esperado, de la memoria técnica y de los planos de proyecto. Se detallaron las etapas de tratamiento Preliminar (desbaste, desarenado, desengrasado, tamizado, laguna de equalización y estaciones de bombeo intermedias) y Secundario (reactores biológicos, sedimentación secundaria, desinfección y bombeos intermedios). Por las incertidumbres que implica, no se incluyó en esta oportunidad, el Tratamiento de sólidos generados (espesado, digestión anaeróbica, deshidratación de los barros). Se elaboraron tablas para cada una de las etapas mencionadas, indicando: tipo de equipo, ubicación, potencia, cantidad, Factor de Utilización, Factor de Simultaneidad, horas de uso y otros, con el correspondiente cálculo de los consumos energéticos (por equipo, por etapa y totales). Se estimó la intensidad energética como la sumatoria de estos consumos divididos por el caudal medio de diseño, la que resultó de $0.92 kWh/m^3$ (sin considerar el tratamiento de los barros residuales, ni consumos energéticos de equipos de uso esporádico y/o no específicos para el tratamiento del efluente, entre otras limitaciones).

Palabras clave: Intensidad Energética, Plantas de Tratamiento de Efluentes, Metodología.

EVALUACIÓN DE LA REOLOGÍA EN ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO DE LOS HORMIGONES SUSTENTABLES OBTENIDOS; EMPLEANDO EL AGUA DE LAVADO DE LOS CAMIONES MIXERS DE PLANTA.

Caballero, Gonzalo C.¹, Palacio, Alberto J. ¹, Alzogaray, Alfoncina¹, Avid, Fabián A. ¹, Sota, Jorge D.^{1*}.

¹ Grupo GIICMA, Universidad Tecnológica Nacional UTN-Facultad Regional Concordia, Concordia, Entre Ríos, Argentina.

*Autor de Contacto: jdsota@gmail.com

Resumen *En muchos países, las plantas elaboradoras de hormigón emplean camiones moto hormigoneros para su producción y en el proceso usan gran cantidad de agua potable. Este consumo se da en la producción de hormigón, pero además se debe considerar el agua utilizada para lavar los camiones mixers, ya que esto también genera una cantidad considerable de agua residual que no se puede eliminar sin un tratamiento previo. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el empleo de agua reciclada, producto del lavado de camiones mixers en la producción de hormigón, reduciendo el consumo de agua potable. Se desarrollan tres dosificaciones, una de referencia producida con agua potable, una dosificación con 25% de remplazo por agua residual y una tercera con un 35% de reemplazo. Para el análisis de los hormigones, se comprobaron sus propiedades en estado fresco y endurecido, evaluando la trabajabilidad mediante el ensayo de asentamiento y su resistencia a la compresión a los 7, 28 y 56 días. Los resultados mostraron que el hormigón producido con estos porcentajes de reemplazo presentó la misma resistencia a la compresión que el hormigón patrón, y en estado fresco se observa un incremento de la fluidez con el aumento del porcentaje de reemplazo.*

Palabras clave: Agua reciclada, hormigón sustentable, producción de hormigón, reúso, materiales eco-eficientes.

NANOPARTÍCULAS DE HIERRO SINTETIZADAS A PARTIR DE EXTRACTOS VEGETALES PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES DE AGUAS

Mehri, Misha¹; Ferrero, Abril²; Vitola, Loredana²; García, Fabiana E.^{1,3}; Senn, Alejandro M.³; Litter, Marta I.⁴ y Meichtry, Jorge M.^{1,2,3}

1: Centro de Tecnologías Químicas
Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951, C.A.B.A.
E-mail: misha.mehri1@gmail.com

2: Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951, C.A.B.A.

3: División Química de la Remediación Ambiental
Gerencia Química, CAC
CNEA- CONICET
Av. Gral. Paz 1499. 1650, San Martín, Prov. de Buenos Aires.

4: IIIA (CONICET-UNSAM),
Universidad Nacional de General San Martín
Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires.

Resumen. *El uso de nanopartículas de hierro (FeNPs) es una tecnología innovadora para tratar diferentes contaminantes de agua y suelo, pudiendo aplicarse en forma de tratamientos in situ, on site o ex situ. Sin embargo, las FeNPs presentan el inconveniente de que su síntesis suele ser compleja y/o costosa, además de involucrar el uso de reactivos peligrosos. Frente a esto, la síntesis verde de FeNPs utilizando extractos de plantas (gFeNPs) presenta varias ventajas: es más segura, ecológica, simple, rápida y de menor costo, y los compuestos obtenidos son más estables y biocompatibles, presentando baja toxicidad. En este trabajo se sintetizan gFeNPs a partir de FeCl₃ y extractos acuosos de yerba mate (YM-FeNPs). El extracto se obtuvo de colocar yerba mate comercial en agua a 80 °C durante 1 hora; a continuación, se determinó su contenido de polifenoles totales (TPC), y se combinó con una solución 0,1 M de FeCl₃ empleando distintas relaciones molares (RM) extracto:Fe (0,167:1 a 2,8:1). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas (DRX, Raman, FTIR, Mössbauer, etc.), y se evaluó su eficiencia para el tratamiento de soluciones acuosas de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀=0,3 mM, pH 3, relación molar Cr:Fe 1:3), Pb(II) ([Pb(II)]₀=0,1 mM, pH 7,*

relación molar Pb:Fe 1:30) y As(III)/As(V) ($[As(III)/As(V)]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7, RM As:Fe 1:30). La caracterización de las YM-FeNPs muestra una estructura correspondiente a la de complejos de Fe(III) y Fe(II) no magnéticos con los componentes de los extractos. La remoción de Cr(VI) fue rápida y completa, excepto para la menor RM; para Pb(II) la remoción máxima fue de 85% luego de 60 minutos, mientras que para As(III) y As(V) la remoción fue despreciable. Se concluye que las YM-FeNPs son complejos de Fe con los extractos muy eficientes para remover Cr(VI), moderadamente eficientes para Pb(II), y poco eficientes para As(V) y As(III).

Palabras clave: nanopartículas de hierro, extractos vegetales, contaminantes de aguas

TRATAMIENTO POR ELECTRODEPOSICIÓN METÁLICA DE MEZCLAS DE Cu-Pb-Zn

**González Mercado, Griselda V.¹; Llinares, Analía²; Brunetti, Verónica³ y Eimer,
Griselda A.⁴**

1: Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA), Fac. Reg. Córdoba, UTN. M. López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria (X5000HGF) Córdoba, Argentina. ggonzalezm@frc.utn.edu.ar; griseldagm@gmail.com

2: Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP), Fac. Cs. Químicas, UNC. Medina Allende y Haya de la Torre, Ciudad Universitaria (X5000HUA) Córdoba, Argentina. allinares@fcq.unc.edu.ar

3: INFIQC- CONICET, Depto. Fisicoquímica, FCQ, UNC. Pabellón Argentina, Ala derecha, Ciudad Universitaria (X5000HUA), Córdoba, Argentina. verobrunetti@unc.edu.ar

4: CITeQ, Fac. Reg. Córdoba, UTN. M. López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria (X5000HGF) Córdoba, Argentina. geimer@frc.utn.edu.ar

Resumen. *La importancia de reducir la presencia de iones de metales pesados en las corrientes de agua superficiales es innegable. Por ello, la disminución de su concentración en los efluentes líquidos industriales antes del vertido, es crítica. Se eligió, para este trabajo, el estudio de Cu(II), Pb(II) y Zn(II). El cobre es muy utilizado por su carácter antiséptico y al quedar biodisponible puede afectar la biodiversidad no solo en el agua sino en los suelos. En el caso del plomo, es conocida su neurotoxicidad, particularmente en el desarrollo infantil. En tanto el zinc, aunque es esencial para la salud humana, su exceso puede provocar intoxicaciones. En este trabajo se utilizaron minas de grafito, un material accesible y económico, para lograr la disminución de la concentración inicial de los cationes a porcentajes inocuos mediante electrodeposición metálica.*

Se realizaron pruebas con los cationes individuales y con mezclas de cationes en forma sintética. El sistema electroquímico consta de dos electrodos y fue evaluado a temperatura ambiente con agitación magnética en un reactor abierto de 1L. Se prepararon soluciones sintéticas de Cu(II), Pb(II) y Zn(II) de 1; 5 y 10 ppm a partir de los nitratos correspondientes en agua desionizada ultrapura empleando reactivos pro-análisis y soluciones de KNO₃ 0,1M como electrolito soporte. Se usaron minas de grafito 3H (KOH-I-NOOR, Austria) de 0,22 cm de diámetro como electrodo de trabajo y un alambre de platino enrollado, con área superficial de 0,18 cm², como contraelectrodo. El diseño de celda consistió en colocar los electrodos en paralelo separados por una distancia fija de 1,5 cm. Se aplicó un voltaje constante de 30 V, observándose una

densidad de corriente de aproximadamente 0,20-0,25 A/cm² y un tiempo de electrodeposición de 40 minutos. Las muestras de la solución sobrenadante fueron recogidas a tiempos regulares y analizadas mediante espectroscopía de absorción atómica. La superficie de los electrodos de trabajo utilizados en las distintas pruebas, fue caracterizada mediante microscopía de barrido electrónica con espectrómetro dispersivo en energía para analizar la morfología de los depósitos obtenidos.

Palabras clave: Electrodeposición, electrodo de minas de grafito, cobre, plomo, zinc.

BIOSORCIÓN DE IONES ZINC SOBRE CÁSCARAS DE MANÍ VARIANDO LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

Mazzola, Cecilia^{1,2}; Pelozo, Gisela G.^{1,3} y Quaranta, Nancy E.^{1,2}

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional San Nicolás
Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires
e-mail: cmazzola@frsn.utn.edu.ar, gpelozo@frsn.utn.edu.ar, nquaranta@frsn.utn.edu.ar

2: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
Calle 526 entre 10 y 11, La Plata, Buenos Aires

3: Departamento de Ingeniería Industrial
Facultad Regional San Nicolás
Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires

Resumen. *Las actividades humanas, a través de procesos industriales y agrícolas, causan la degradación de la calidad del agua superficial. Entre la multitud de contaminantes que se encuentran en las descargas de aguas residuales, los metales pesados plantean serias preocupaciones ambientales y de salud. Los biosorbentes son ampliamente reconocidos como adsorbentes de bajo costo porque son abundantes en la naturaleza o son materiales de desecho de la agroindustria. Varios estudios han confirmado la propiedad de estos materiales para eliminar metales pesados de medios acuosos. El objetivo de este trabajo es analizar las condiciones óptimas de remoción de iones Zn (II) utilizando cáscaras de maní molidas como adsorbente. Las experiencias de adsorción se realizaron en batch, variando la concentración de la biomasa, el pH de la solución inicial, el tiempo de contacto y la concentración inicial de iones Zn (II). Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron el tamaño de partícula de biomasa (entre 88 y 250 μm), la velocidad de agitación (180 rpm) y la temperatura (ambiente). La biomasa, antes y después del proceso de biosorción, fue analizada mediante diversas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas y ambientales: SEM-EDS, XRD, DTA-TGA, FTIR, pH, ecotoxicidad, SBET, entre otras. Se estudiaron diversos modelos cinéticos del proceso e isothermas de adsorción para analizar la biosorción en profundidad. Las condiciones óptimas para la remoción de zinc se obtuvieron a una concentración de biomasa de 50 g/L, a pH inicial 6, y tiempo de contacto de 120 min. Se alcanzan remociones del orden del 70% con dichos parámetros partiendo de concentraciones iniciales de 100 mg/L de iones zinc. Los resultados obtenidos muestran que las cáscaras de maní son un biosorbente atractivo y alternativo de bajo costo para la eliminación de iones de zinc de medios acuosos.*

Palabras clave: Biosorción, Cáscaras de maní, Zinc

**SÍNTESIS FITO-ASISTIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS
EN MCM-41 DE ORIGEN RENOVABLE: REMOCIÓN VÍA REDUCCIÓN
AVANZADA DE AZUL DE METILENO**

**Vaschetti, Virginia M.^{1,3}; Wismer, Kimberly P.¹; Carraro, Paola M.^{2,3};
González, Virginia M.¹ y Dalmaso, Pablo R.^{1,3}**

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: vvaschetti@frc.utn.edu.ar

2: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)
Facultad Regional Córdoba,
Universidad Tecnológica Nacional,
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina
e-mail: pcarraro@frc.utn.edu.ar

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.
e-mail: p-dalmaso@hotmail.com; pdalmaso@frc.utn.edu.ar

Resumen. *El avance de la urbanización e industrialización configura un panorama de emisión continua de contaminantes al medio ambiente. En particular, los contaminantes emergentes (CEs), sustancias químicas sintéticas o naturales escasamente reguladas por organismos gubernamentales, generan especial preocupación por sus efectos ecotoxicológicos potenciales. Un grupo de contaminantes de relevancia actual incluido en los CEs son los colorantes sintéticos, en muchos casos tóxicos, mutagénicos y cancerígenos, y cuya presencia en recursos hídricos afecta la actividad fotosintética y perturba la dinámica del ecosistema acuático. En este contexto, la degradación de colorantes utilizando procesos de reducción avanzada con nanopartículas de metales nobles, se ha convertido en una alternativa eficaz para el tratamiento de efluentes. En este trabajo se propone la síntesis verde de nanopartículas de plata (AgNPs) soportadas en MCM-41, obtenida a partir de ceniza de cáscara de arroz, utilizando extracto de achicoria como reductor. Este procedimiento de síntesis fito-asistido para nanopartículas exhibe numerosas ventajas sobre los métodos convencionales ya que es barato, eco-amigable, y con bajo consumo energético. Más aún, al emplear un silicato mesoporoso*

como soporte de las AgNPs se evita su aglomeración y es posible la simple recuperación y reutilización del catalizador. El composite nanoestructurado final (AgNPs/MCM-41) fue caracterizado fisicoquímicamente por XRD, UV-vis RD, TEM e ICP, y empleado en la degradación reductiva de azul de metileno (AM). El proceso avanzado de reducción se llevó a cabo con borohidruro de sodio y se monitoreó usando UV-vis. Se evaluó además la regeneración y reutilización del sólido. Como conclusión, pudo comprobarse que el extracto vegetal actúa como agente reductor y estabilizante durante la síntesis dando lugar a AgNPs con bajo número de coordinación, homogéneamente distribuidas e inmovilizadas en el soporte mesoporoso. El sólido AgNPs/MCM-41 catalizó exitosamente la reducción de AM, conformando así una alternativa viable para el tratamiento de efluentes contaminados.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, MCM-41, Síntesis verde, Reducción avanzada, Colorantes sintéticos.

EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR LAGUNAS FACULTATIVAS SECUNDARIAS. EVALUACION ESTACIONAL.

Marín Graciela N.¹; Biolé Fernanda G.¹; Moyano Silvia A.¹; Bruno Sofía¹; Murialdo Estéfano¹; Carabajal Simón¹.

1: Laboratorio de Química y Microbiología.

Facultad Regional Villa María.

Universidad Tecnológica Nacional

Av. Universidad 450. (5900). Villa María, Córdoba, Argentina.

e-mail: gramarin@hotmail.com, web: <http://www.frvn.utn.edu.ar>

Resumen. *Las lagunas de estabilización son una opción viable para el tratamiento de aguas residuales. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de las lagunas facultativas secundarias de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, durante las diferentes épocas climáticas del año. En la planta depuradora en estudio, las lagunas facultativas realizan el segundo tratamiento biológico del sistema. Su función es continuar el proceso de estabilización del líquido efluente, proveniente de las lagunas aireadas, mediante varios procesos simultáneos como la decantación, la digestión anaeróbica, la oxidación biológica y la eliminación de los patógenos.*

Para la evaluación de dichos procesos, se monitorean mensualmente la entrada y salida de dichas lagunas facultativas, durante un periodo de cuatro años (2018 a 2021). Se realiza la medición de: Demanda Química de Oxígeno (DQO); Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅); Sólidos Sedimentables; Sólidos en Suspensión; Coliformes Termotolerantes y Coliformes Totales, utilizando los métodos del Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater.

Los porcentajes de remoción máximos oscilaron para la DQO entre 47% y 83 %, la DBO₅ entre 67 y 85%, la DBO₅ filtrada entre 61 y 84 %, los Sólidos Sedimentables en 100%, los Sólidos en Suspensión entre 45 % y 99%. En relación a los parámetros microbiológicos, tanto en Coliformes Totales, como en Coliformes Termotolerantes, alcanzaron máximos de hasta el 99%.

Dichos valores máximos de % de remoción de DQO, DBO₅ y Coliformes Termotolerantes, en general son coincidentes con los meses de temperaturas más altas. Para Coliformes Totales, la eficiencia de remoción no presenta diferencias significativas entre el invierno y verano. En relación a los resultados se concluye que las lagunas facultativas secundarias, permiten efectuar la estabilización y desinfección de las aguas residuales mediante la acción de microorganismos aeróbicos, anaerobios y facultativos, con mejores resultados en los meses de mayor temperatura.

Palabras clave: Eficiencia de Remoción en Efluentes, Lagunas Facultativas Secundarias, Monitoreo DBO₅ y DQO, Tratamiento De Aguas Residuales.



Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua

Huella hídrica

EVALUACIÓN DE HUELLA HIDRICA Y HUELLA DE AGUA EN TAMBOS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS, PROVINCIA DE SANTA FE

Jennerich, Luciana¹; Panigatti, Ma. Cecilia¹; Schierano, Ma. Celeste¹; Griffa, Carina¹ y Boglione, Rosana¹.

1: Grupo GEM (Grupo de Estudios de Medio Ambiente).
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49. Rafaela (2300) Santa Fe.
e-mail: labquimicautn@gmail.com.

Resumen. *Se evaluaron cinco tambos bovinos del departamento Castellanos, provincia de Santa Fe, con características físico-productivas y sistemas de manejo diferentes (de pastoriles extensivos a modelos con mayor grado de intensificación con suplementación estratégica de concentrados). Debido al desplazamiento de la actividad lechera por la agricultura, los tambos han atravesado numerosos cambios, entre ellos el aumento de la carga animal por m² y la producción. Consecutivamente, aumentó la presión que estos ejercen sobre los recursos naturales disponibles por lo que, el objetivo del trabajo fue conocer el impacto de la gestión del consumo de agua a lo largo de sus procesos. Se determinó la huella hídrica (HH) a partir del consumo de precipitaciones captadas por los cultivos, el consumo directo en el sistema de ordeño y el volumen necesario para asimilar la carga contaminante de los efluentes. Además, se estimó la huella de agua (HA) por escasez y evaluación de impactos asociados a la degradación del recurso por acidificación y eutrofización. Se consideraron predominantemente datos primarios y, específicamente para la metodología de ISO 14046, se empleó información secundaria asociada a la base de datos Ecoinvent (factores de emisión o caracterización de impacto). El caso que obtuvo mayor HH total fue el que posee un sistema extensivo (1763,6 L agua/Kg de leche corregida por grasa y proteína [LCGP]), siendo atribuido principalmente al consumo de agua proveniente de las tierras cultivadas. El tambo de sistema productivo más intensivo obtuvo mayor HA por escasez, debido a que contamina un mayor volumen de agua empleado en el sistema de ordeño (11,45 L agua/Kg de LCGP vs. 4,96 el más pequeño). El de mayor impacto por acidificación también corresponde al más intensivo (0,6 L de agua/Kg LCGP), exhibiendo diferencia poco significativa con los demás sistemas estudiados. El impacto por eutrofización fue variable dependiendo del tipo y cantidad de fertilizante empleado y el tratamiento o no de efluentes en cada caso.*

Palabras clave: Huella Hídrica, Huella de agua, consumo, disponibilidad, impacto.



OTRAS TEMÁTICAS AMBIENTALES



Otras temáticas ambientales

Contaminación y remediación de suelos

ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS DE GLICEROL ETIL ACETAL

Cagliari, Silvana C.¹; Manca, María L.¹ y Trangoni, Cecilia C.¹

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. *El incremento de la producción y consumo de biodiesel ha conducido a un exceso de subproducto glicerol o glicerina en el mercado, lo que motiva la investigación y el desarrollo de su conversión en acetal, con el potencial de ser utilizado como aditivo de combustible. El objetivo de este trabajo consiste en un estudio teórico de la síntesis de glicerol etil acetal, reacción de glicerol con acetaldehído empleando catalizadores homogéneos ácidos de Brönsted, a través del análisis de los intermediarios de reacción correspondientes, como alternativa de aprovechamiento del glicerol generado por la industria del biodiesel.*

Además el estudio de la síntesis de acetales 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 aldehídos en procesos sintéticos.

Para realizar los cálculos teóricos se empleó el método de estructura electrónica funcional de densidad (DFT) con el estándar B3LYP combinado con el conjunto de base 6-31G, obteniéndose valores de las energías de los reactivos, productos e intermediarios de reacción, como así también las energías de activación de las diferentes reacciones involucradas. La síntesis de glicerol etil acetal reportó una energía de activación de 12.04 kcal/mol.*

Palabras clave: Acetaldehído, Acetales, Glicerol, DFT

AISLAMIENTO DE BACTERIAS AUTÓCTONAS DE SUELOS DE CULTIVOS DE ARROZ CON APLICACIONES PERIÓDICAS DE AGROQUÍMICOS

Cuadra, Pablo N.¹; Fontana, Gimena L.¹, Farías, Alejandro R.¹, Jorge, Nelly L.², Vullo, Diana L.³.

1: Grupo de Investigación sobre Temas Ambientales y Químicos
Facultad Regional Resistencia
Universidad Tecnológica Nacional-Universidad Nacional del Nordeste
3500
e-mail: pabloncuadra@gmail.com; gimenalilianfontana@gmail.com, alefa33@gmail.com

2: Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste
3400
e-mail: nelly.jorge@gmail.com

3: Instituto de Ciencias
Área de Química
Universidad Nacional General Sarmiento-CONICET
1613
e-mail: dvullo@campus.ungs.edu.ar

Resumen. *La expansión de la actividad agrícola ha impulsado el uso de agroquímicos, cuya permanencia en los suelos puede provocar serios problemas de contaminación. Su infiltración hacia las aguas subterráneas o escurrimientos hacia cursos de agua superficiales, como también la deposición de éstos en las cadenas tróficas implican un riesgo latente para el equilibrio de los ecosistemas. El presente trabajo posee como objetivos aislar bacterias autóctonas a partir de suelos agrícolas en presencia de una mezcla de agroquímicos (glifosato, clomazone e imazapir-imazapic) para utilizarlas potencialmente en ensayos de recuperación de suelos contaminados. Las muestras de suelo fueron tomadas de tres zonas de un campo destinado al cultivo de arroz: 1. zona virgen sin aplicaciones registradas de plaguicidas (ZA), 2. zona sin aplicaciones desde hace 1 década (ZB), y 3. zona de cultivos con aplicación continua de agroquímicos (ZC). Primeramente, para explorar la población microbiana cultivable resistente a los plaguicidas mencionados, se realizó un recuento en placa por siembra en superficie sobre dos medios de cultivo: medio nutritivo (Agar para recuento=APC) y medio oliogotrófico simulando el entorno natural (Agar Suelo=AS) tanto en presencia como en ausencia de agroquímicos (CP y SP respectivamente). Se obtuvieron diferencias tanto en los recuentos como en la diversidad de colonias acorde a la zona de muestreo, a la composición*

del medio y a la presencia de plaguicidas. Se observó una mayor disminución en UFC/g correspondiente a ZA en los medios suplementados con agroquímicos, consistente con sus antecedentes de no exposición, no así con ZB y ZC. Ante la diversidad de colonias desarrolladas en AS-CP y APC-CP; se aislaron y purificaron en tres pasos 15 cepas. Estos aislamientos serán utilizados en ensayos de biodegradación de plaguicidas para utilizarlas potencialmente en procesos de biorremediación a futuro.

Palabras clave: Agroquímicos, Bacterias autóctonas, suelo, biodegradación.



Otras temáticas ambientales

Tratamiento y valorización de residuos sólidos

**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGETICO DEL BIO-OIL Y EL
BIO-CHAR DE BIOMASA RESIDUAL DE LAS INDUSTRIAS FORESTALES DEL NEA**

**Tourn, Silvana C.; Dagnino, Eliana P.; Sequeira, Alfredo F.; Morales, Walter G. y
Chamorro, Ester R.**

Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica (QUIMOBÍ)

UTN-FRRe, Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT) CONICET-UNNE

French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina

e-mail:tournsilvana@ca.frre.utn.edu.ar

Resumen. *Las industrias forestales de la región generan alrededor de 850 tn/día de aserrín de quebracho colorado agotado. Este residuo puede convertirse en biocombustibles con mayor densidad energética a partir de la pirólisis. Los biocombustibles pueden aprovecharse para alimentar las calderas de las mismas industrias y reducir costos. En este trabajo, se estudió mediante método estadístico de optimización, la pirólisis de biomasa residual a escala laboratorio. Luego se caracterizaron los productos sólidos y líquidos de pirólisis, con el objetivo de evaluar su aprovechamiento como fuente energética en el sistema. En el método estadístico de optimización experimental, se utilizó un modelo factorial (3k). Para esto, se mantuvieron constantes, la masa de aserrín en 6 g, el flujo del gas inerte (N₂) en 14,5 ml/min y la temperatura a 500°C (con una rampa de calentamiento de 30°C/min). Los factores que se variaron fueron, el tamaño de partículas del aserrín y el tiempo de retención de pirólisis. Los resultados indicaron que a 40 min de tiempo de retención y un diámetro de partículas superior a 0,841 mm (la retenida en malla estándar N° 20), se obtienen valores porcentuales óptimos de rendimiento de biocombustibles. El reactor de lecho fijo presentó un rendimiento de producto líquido del 49,7%, sólido del 23,8% y gas del 26,5%. Luego se analizaron las características fisicoquímicas y las propiedades combustibles del producto líquido (bio-oil + tar) y sólido (bio-char). El Poder Calorífico Superior (PCS) del producto líquido resultó de 31,5 MJ/kg con una densidad de 1,05 kg/dm³ y pH de 2. Su análisis elemental indicó 0,12% de N, 20,29% de C, 10,06% de H y 38,64% de O. El bio-char presentó un PCS de 29,45 MJ/kg y el análisis inmediato realizado arrojó 74,8% de carbono fijo. El análisis elemental del bio-char indicó 0,64% de N, 75,75% de C, 3,47% de H y 12,73% de O. A partir de estos resultados es posible verificar que el bio-char es un combustible más estable, pero con propiedades energéticas inferiores a las del producto líquido. El producto líquido de pirólisis presenta un mayor valor añadido, sin embargo, las características físicas indican la necesidad de refinarlo para su posterior uso en calderas y hornos industriales.*

Palabras clave: Pirólisis, Bio-oil, Bio-char, Reactor de lecho fijo.

REUTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS INERTES Y MATERIALES NATURALES EN BIOCONSTRUCCIONES

Parente, Jorge R.¹; Moretti, Antonio M.¹; Bosani, Andrea A.¹; Pereira, María del C.¹
Solano Meneses, Eska E.²

1: Centro de Energía y Ambiente
Universidad Tecnológica Nacional – FR Delta
San Martín 1171 – Campana – Buenos Aires
e-mail: parentej@frd.utn.edu.ar

2: Centro de Investigación en Arquitectura y Diseño
Cub. 27 5to Piso Universidad Autónoma del Estado de México
Cerro de Coatepec, s/n, Cd. Universitaria
Toluca, Estado de México CP 50110
e-mail eskasolano@gmail.com

Resumen. *La posibilidad de recuperar materiales desde los residuos, alcanza cada día mayor importancia, debido a la crisis de energía, el aumento en el consumo de recursos naturales, y la escasez y el alza en el precio de las materias primas. Si se piensa que el problema termina sólo en la adecuada disposición de los residuos en un relleno sanitario, se está equivocando. De esta manera se conciben como un recurso posible de recuperar o usar como materia prima para la elaboración de otro producto. Es así que, en este trabajo, demostramos, como residuos inorgánicos, aún tienen valor en la bioconstrucción, además de utilizar materiales naturales que son más económicos, más eficientes y térmicos. Con esta metodología, minimizamos el impacto al aire, suelo y agua, y de alguna manera, estamos contribuyendo a que las generaciones futuras no sufran tanto. La metodología utilizada es la técnica de modelado directo, donde los residuos están amalgamados con el mortero de arcilla, arena y paja. Los resultados obtenidos fueron la construcción mixta, construcción tradicional de México y bioconstrucción de Argentina, llevada a cabo en Juriquilla, Querétaro México, desde Setiembre a Noviembre 2021. Se brindó asesoramiento en una construcción de 75 m², de hábitat social. Por estas razones, nos proponemos, concientizar en los problemas de los residuos no valorizados y en su aprovechamiento a través de bioconstrucciones utilizando fundamentalmente residuos de botellas plásticas y neumáticos en desuso.*

Palabras clave: Residuos sólidos urbanos inertes, aprovechamiento, bioconstrucciones

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE UN SECTOR DE LA CIUDAD DE MAR DEL PLATA A PARTIR DE LA IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROBASURALES (GENERAL PUEYRREDÓN, BS. AS.)

Saicha Ana V.¹; Lucero Marcelo.N.¹; Millet Patricia.M.¹; Comesaña Britos, M.¹; y La Palombara, M.¹

¹Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mar del Plata. Calle Buque Pesquero Dorrego 281, Puerto. Mar del Plata (7600), Argentina.

ambiental@mdp.utn.edu.ar

Resumen: *El objetivo del presente trabajo fue realizar el diagnóstico ambiental de un sector del núcleo urbano de Mar del Plata, a partir de la caracterización de microbasurales y de la percepción de sus habitantes respecto a su presencia. Debido a la falta de estudios referidos al tema se seleccionaron distintas zonas residenciales de uso permanente y turístico. Se llevaron a cabo doce relevamientos entre 2019 y 2020 en distintos barrios. Se registró la localización de los microbasurales a través de coordenadas GPS y para la toma de datos cuantitativos y cualitativos se utilizó la técnica de observación directa y se documentaron de forma fotográfica. Simultáneamente se realizaron encuestas aleatorias a los residentes, a fin de evaluar la percepción social de la problemática. Los resultados obtenidos señalaron a los terrenos baldíos, esquinas y espacios públicos como los sitios de prevalencia en cuanto a la localización recurrente de los acúmulos. Con respecto a la composición de los mismos, prevalecieron en cantidad los residuos de poda, seguidos de residuos plásticos, residuos de construcción, material embolsado, madera y cartón, residuos voluminosos y material textil en último lugar. Se hallaron diferencias significativas entre los acúmulos evaluados en el barrio turístico Punta Mogotes y el resto de las zonas de residencia mayoritariamente permanente. El área turística mostró un mayor porcentaje de residuos de poda, mientras que en los tres restantes se observó mayor porcentaje de plásticos y residuos de construcción. Del total de entrevistados, el 90% fueron residentes locales, más de la mitad manifestó haber observado microbasurales de forma permanente en sus proximidades, sin embargo, ninguno admitió disponer sus residuos en los vertederos analizados. Por otro lado, el 75% manifestó no conocer la normativa municipal de RSU pero consideró a la sanción monetaria como modo efectivo de mitigar dicha problemática.*

Palabras Clave: Diagnóstico ambiental, Caracterización microbasurales, Valoración subjetiva, Mar del Plata

ANÁLISIS DE BARRERAS Y OPORTUNIDADES EN EL MERCADO DE LOS MATERIALES RECUPERADOS DE LOS RSU

Rossana Epulef¹; Bohn, Angela¹; Sartor, Aloma.¹

1: Grupo de Estudio de Ingeniería Ambiental
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461
e-mail: repulef@frbb.utn.edu.ar

Resumen. *En la Argentina el sector residuos contribuye al 4 % de las emisiones de GEI, con una tendencia creciente según el Inventario Nacional de Gases Efecto Invernadero que evolucionó con un 0,12 t CO₂ e/hab. para el año 1990 a 0,21 t CO₂ e/hab. para el año 2016, siendo un sector con grandes posibilidades de implementar medidas para mitigar dicha contribución. En este trabajo se investigó sobre la evolución del mercado de materiales recuperados de los residuos sólidos urbanos en diez localidades, con el objetivo de comparar: tipo de materiales recuperados, precios, modalidades de gestión de los mismos y transporte hasta los centros de acopio y venta. Los resultados muestran una gran dispersión entre los precios que se pagan para algunos materiales, alta informalidad en el mercado y gran potencial de crecimiento. Para obtener los datos se realizaron entrevistas a diferentes agentes que comercializan materiales y a responsables de plantas de recupero. Las mismas permitieron identificar algunos aspectos que intervienen en la formación de precios. El trabajo proporcionó información para analizar la relación entre los sistemas de gestión de los residuos (separación en domicilios, modalidades de recolección, puntos limpios, etc.), el potencial de recuperación de los materiales para su incorporación a un nuevo proceso productivo, y los limitantes existentes para avanzar en dicha meta, tanto en la gestión como en la comunidad.*

Palabras clave: residuos sólidos urbanos, mercado, recupero

LADRILLOS DE CERÁMICA ROJA A PARTIR DE MEZCLAS DE ARCILLA COMERCIAL Y CENIZAS DE BIOMASA

**Pelozo, Gisela G.^{1,2}; Unsen, Miguel A.¹; López, Hugo A.¹; Bárbaro, Laura^{1,2};
Mazzola, Cecilia^{1,3} y Quaranta, Nancy E.^{1,3}**

1: Grupo de Estudios Ambientales
Facultad Regional San Nicolás
Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires

e-mail: gpelozo@frsn.utn.edu.ar; munsen@frsn.utn.edu.ar; halopez@frsn.utn.edu.ar;
lbarbaro@frsn.utn.edu.ar; cmazzola@frsn.utn.edu.ar; nquaranta@frsn.utn.edu.ar

2: Departamento de Ingeniería Industrial
Facultad Regional San Nicolás
Universidad Tecnológica Nacional
Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires

3: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
Calle 526 entre 10 y 11, La Plata, Buenos Aires

Resumen. *El objetivo de este trabajo es estudiar la adición de cenizas volantes provenientes de la combustión de cáscaras de maní a mezclas arcillosas utilizadas en la fabricación de materiales cerámicos, y analizar el impacto de estos agregados sobre las propiedades de los productos obtenidos. Las cenizas utilizadas provienen de una empresa que valoriza las cáscaras de maní para producir energía a través de la combustión y fueron caracterizadas por diversas técnicas entre las que se encuentran microscopía óptica y electrónica de barrido, análisis químico mediante EDS, pérdida de peso por calcinación, entre otras. Los ladrillos cerámicos se obtuvieron mediante presión uniaxial de 25 MPa de mezclas arcilla comercial-cenizas de biomasa, con residuo adicionado en 10, 15 y 20% en peso, con 8% de agua, en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando en piezas con 15 mm de espesor aproximadamente. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000°C durante 3 horas. Con fines comparativos, se preparó una muestra de arcilla comercial sin residuo adicionado. Los productos cerámicos obtenidos fueron caracterizados mediante porosidad, absorción de agua, variación volumétrica permanente (VVP), pérdida de peso por calcinación (PPC), resistencia a la flexión y a la compresión. El análisis químico de las cenizas indica que están compuestas, en su mayoría, además de C y O, por Si y Ca. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las cenizas volantes están constituidas por partículas de formas esféricas y aciculares. Los productos cerámicos*

obtenidos presentan una coloración homogénea rojiza y una estructura bien definida sin desgranamientos. Los valores de PPC para las muestras con 10, 15 y 20% de cenizas adicionada son 5.2, 5.4 y 5.6 respectivamente. Los valores de VVP obtenidos muestran en todas las composiciones estudiadas comportamientos de contracción, en relación directa al aumento del contenido de cenizas.

Palabras clave: Cenizas de Biomasa, Cáscaras de Maní, Materiales Cerámicos



Otras temáticas ambientales

Economía Circular

**ANÁLISIS DEL NEXO AGUA-ENERGÍA-ALIMENTOS EN EL CICLO DE VIDA
DE LA PRODUCCIÓN DE PERA PARA CONSUMO EN FRESCO EN LOS
VALLES IRRIGADOS DE LA NORPATAGONIA ARGENTINA**

**Piastrellini, Roxana I.¹; Curadelli, Silvia G.¹; Martínez, Cristina¹; Algañaraz, Rocío¹;
Arena, Alejandro P.^{1,2}**

1: Grupo Cliope
Facultad Regional Mendoza
Universidad Tecnológica Nacional
Cnel. Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza
e-mail: roxana.ppp@gmail.com; silvia.curadelli@gmail.com; rocioalgañaraz@gmail.com;
m.mcristi92@gmail.com

2: CONICET – CCT Mendoza
Av. Ruiz Leal s/n Parque General San Martín, Mendoza
e-mail: aparena@gmail.com

Resumen. *Existe un amplio reconocimiento sobre la potencialidad de vincular el enfoque de nexo agua-energía-alimentos (AEA) con el Análisis de Ciclo de Vida para evaluar la sustentabilidad de los sistemas productivos, sin embargo, los estudios disponibles son aún muy limitados. Este trabajo expone los principales resultados de una evaluación del nexo AEA bajo el enfoque de ciclo de vida para tres modelos de producción de pera para consumo en fresco localizados en Alto Valle y Valle Medio-Río Colorado (Argentina). Los modelos se definieron según tres niveles tecnológicos: bajo o tradicional (TB), medio (TM) y alto (TA). Se analizaron dos indicadores de eficiencia para el nexo AEA: Retorno de la inversión en energía no renovable (EROI) y Retorno energético de la inversión en agua (EROWI). EROI relaciona la energía contenida en el alimento (EO) con la energía necesaria para producirla, empacarla y refrigerarla (CED). EROWI relaciona EO con la Huella de agua por escasez (WF). Los resultados muestran que el sistema que produce mayor cantidad de energía es TA, seguido de TM y finalmente TB. Esto se explica por las variaciones en el rendimiento de cosecha de cada sistema. El modelo que demanda menor cantidad de energía es TB, seguido de TA. TM es el más demandante dado que utiliza tachos quemadores para defensa contra heladas, a diferencia de TA y TB que utilizan métodos pasivos. En cuanto a la HA, el sistema menos impactante es TM, siendo los procesos más influyentes el manejo del riego y el control de heladas. Los índices de nexo demuestran que TB es el modelo más eficiente en cuanto a EROI; mientras que TM es el más alentador según EROWI, a pesar de que los rendimientos de cosecha y la energía contenida en el alimento producido por estos sistemas son inferiores a los de TA.*

Palabras clave: Indicadores de nexo, Análisis de Ciclo de Vida, Sustentabilidad ambiental, Sector frutícola; Valles norpatagónicos.

Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina

Tomo VI


 **VIII PROIMCA
VI PRODECA | 2022**

VIII Congreso Bienal PROIMCA
Proyecto Integrador para la
Mitigación de la Contaminación
Atmosférica

VI Congreso Bienal PRODECA
Proyecto Integrador para la
Determinación de la
Calidad del Agua

 **UTN**
FACULTAD REGIONAL
VILLA MARÍA

 Secretaría de
**Ciencia,
Tecnología y
Posgrado**

 Programa de Medio Ambiente,
Contingencias y
Desarrollo Sustentable



CiN REUN Red de Editoriales
de Universidades Nacionales

Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Villa María
Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba
proimca-prodeca@frvm.utn.edu.ar

Junio de 2022

ISBN 978-987-4998-93-4

