RIDUNAJ
Repositorio Institucional Digital UNAJ

Universidad Nacional ARTURO JAURETCHE

Publicaciones Científicas

Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial : Libro de trabajos completos

Evento: IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

2020

Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental

Universidad Nacional Arturo Jauretche

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons.
Atribución – No comercial – Compartir igual 4.0
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Documento descargado de RID - UNAJ Repositorio Institucional Digital de la Universidad Nacional Arturo Jauretche

Cita recomendada:
Crojethovich, A. D., Encina, A.M., Ríos, R. R. y Piroti, M. E. (Eds.). (2 al 5 de diciembre de 2019). *Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial : Libro de trabajos completos* [Acta de congreso]. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Universidad Nacional Arturo Jauretche, Florencio Varela, Argentina. https://rid.unaj.edu.ar/handle/123456789/3426

Este documento es resultado del financiamiento otorgado por el Estado Nacional, por lo tanto queda sujeto al cumplimiento de la Ley Nº 26.899.

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial

Libro de Trabajos Completos

Argentina y Ambiente 2019

Florencio Varela, Argentina, 2 al 5 de Diciembre de 2019

SACyTA
Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental
EDITORIAL
Buenos Aires – Argentina

SACyTA
CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Universidad Nacional ARTURO JAURETCHE

Editores

Alejandro Diego Crojethovich, Andrea María Encina, Ramón Raúl Ríos y Mariano Ezequiel Piroti

Libro de trabajos completos con 612 páginas

Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Ambiente y desarrollo desde una perspectiva territorial : libro de trabajos completos del IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental / compilado por Alejandro D. Crojethovich ... [et al.]. - 1a ed compendiada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, 2020.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-46096-5-6

1. Ecología. 2. Medio Ambiente. 3. Química. I. Crojethovich, Alejandro D., comp. II. Título.
CDD 577.07

ISBN 978-987-46096-5-6

Prólogo

Las interconexiones entre las decisiones y acciones económicas, sociales, institucionales y ambientales sobre los territorios que realizamos como individuos y como sociedad, han marcado su huella en los ecosistemas naturales y antropizados a lo largo ya de muchas décadas, determinando no solo cambios en el clima sino también cambios en los usos del suelo, en la dinámica de la urbanización, en la disponibilidad de los recursos naturales para satisfacer nuestras necesidades, entre otros. Todo lo cual tiene influencias profundas en la forma en que vivimos ya hoy en día, en nuestro trabajo, alimentación, vivienda y tecnología. Es decir se trata de problemas complejos en un mundo también complejo.

En este marco Argentina y Ambiente 2019 se pensó como un espacio de reflexión donde científicos y gestores pudieran reunirse e intercambiar experiencias que permitiesen un acercamiento a esa complejidad. Un espacio y tiempo intergeneracional dando protagonismo a las nuevas generaciones que con sus visiones puedan rejuvenecer las tradicionales soluciones que parece que no han tenido el suficiente éxito para resolver los problemas que se nos presentan a la humanidad. Un espacio interdisciplinario con impronta territorial y nacional que permitiese que nos encontremos cara a cara personas con realidades diferentes.

Los miembros de Comité Organizador creemos que ayudamos a crear por un momento ese espacio y agradecemos a los participantes el haber confiado en esta propuesta.

En este volumen se encuentran compilados los trabajos completos presentados en el Congreso entre el 2 al 5 de diciembre de 2019 en Florencio Varela, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Recorrer los resúmenes puede dar una idea de la diversidad de miradas acerca de cómo entender el ambiente en forma multidimensional.

Agradecer a todes los que hicieron posible Argentina y Ambiente 2019 conlleva el riesgo de olvidarse de algunos. De todos modos el Comité Organizador agradece a los asistentes al Congreso, panelistas, conferencistas, a los miembros del Comité Científico, a los patrocinadores y auspiciantes, especialmente al excelente equipo de organización de la UNAJ, a las autoridades de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental y la Universidad Nacional Arturo Jauretche por haber confiado en nosotros.

Dr. Alejandro Diego Crojethovich
Presidente del Comité Organizador AA2019

COMITE ORGANIZADOR

Presidente: Dr. Alejandro Diego Crojethovich

Vicepresidente: Dra. Laura María Isabel López

Tesorero: Lic. Leandro Ezequiel Álvarez

Secretaria: Tec. Marta Cortesi

Comunicación y Prensa: Tec. Andrea Encina

Coordinación de asistentes: Tec. Gabriela Osés

Administrador web: Tec. Giuliana Romina Herrera

Relaciones con la comunidad: Nicolás Alejandro Garcier

Gestión de inscripciones: María Silvina Melita

COMISIÓN DIRECTIVA de la SOCIEDAD ARGENTINA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presidente: Dra. María dos Santos Afonso

Vicepresidente: Lic. Ruben Jorge Lombardo Berchesi

Secretario: Dr. Roberto Candal

Tesorero: Dra. María Mar Areco

Vocales:

Dr. Javier Montserrat

Dra. Graciela Zanini

Dra, Vanesa Salomone

Dra. María Isabel Gassmann

COMITÉ CIENTÍFICO

Dr. Marcelo Avena

Arq. Bárbara Brea

Dra. Alicia V. Boix

Dra. Natalia Cappeletti

Dr. Marcelo Enrique Conti

Dra. María Eugenia Errasti

Dra. Pamela Flores

Lic. Daniela García

Ing. Darío Gómez

Arq. Horacio Levit

Lic. Rubén Lombardo Berchesi

Dr. Ángel Menéndez

Dr. Tito Morales Pinzón

Dr. Manuel Morrone

Dr. Arnaldo Medina

Dr. Guillermo Piovano

Dra. Haydée Pizarro

Dr. Rubén Dario Quintana

Dr. Carlos Eduardo Reboratti

Dra. María dos Santos Afonso

Dr. Pablo Javier Schamber

Dr. Adrian Silva Busso

Dr. Francisco Suarez

Dr. Sebastián Alejandro Trejo

Dra. Rosa Torres

EQUIPO DE ORGANIZACIÓN DE LA UNAJ

Abdala, Emiliano
Alegre, Leonardo Javier
Alfaro, Yael Melisa
Alomo, Cristian Javier
Amato, Lucila
Arellano, Daiana
Blazquez, Jahnavi Ananda
Bordón, Ernesto Eduardo
Brito, Cristian
Cabrera Duarte, Silvia
Campos, Lisa
Cariaga, Brenda
Castello, Ana Paula
Cipriano, Isabel Concepción
Echevarría, Mariela Paola
Farías, Matías Ariel
Fernandez,Tomas Ignacio
Garcia Hatrick, Pamela Yanel
Garcia, Natalia Celeste
Gimenez, Leonardo
Gómez, Laura
Gonzalez, Erika
Gonzalez, Maria Cristina
Ibañez, Juliana
Ibañez, Valeria
Ibarra, Lucinda
Leiva, Laura Vanesa
Lemonge, Mariano Hernán
Lindon, Erika
Lockett, Pedro Daniel
Lopez, Leonardo Ariel
Márquez, Catalina
Massoni, Camila
Mastromatteo, Virginia
Morales, Johanna Belen
Ortega, Raul Tarsiano
Orué, Lucas
Osés, Lucia Irene
Oyola, Natalia
Perez, Gustavo Ariel
Piroti, Mariano Ezequiel
Porcel, Ricardo Esteban
Prozman, Natalia
Ragonese Marin, Florencia Ciriaca
Ramírez, Laura
Rey, Florencia Cristina
Ríos, Marcos
Ríos, Ramón Raúl
Rivero, Camila Abigail
Robledo, Alexia Stephanie
Rodrígues, Juan Pablo
Rodríguez, Maira Agustina
Rodríguez, Marta Elena
Rojas, Matias
Romano, Karen Denise
Ruiz, Rocío
Rusendic, Tomás Agustín
Sanabria, Cristian
Sanchez,Esteban
Silva, Sebastian
Skrbec, Andrea
Stoyanovich Andrada, Paola Micaela
Tarnoski, Agustín Matias
Valdez, Damián
Vallejos, Gonzalo
Van der Ploeg, Augusto
Vargas, Daniela Guadalupe
Villanueva, Jose Luis Maximiliano
Ybarra, Lucinda Natalia
Zanollo, Carolina
Zanollo, Nicolas

EJES TEMÁTICOS

A. Conservación y degradación de Recursos.

Coordinador: Dr. Manuel Morrone (GIGA-CIC, UNAJ).

Temas del Eje A:

Evaluación y Monitoreo Ambiental
Modelado Ambiental
Cuencas Hídricas y gestión del agua
Desertificación
Conservación de la biodiversidad
Instrumentos de diagnóstico y Gestión
Riesgo Ambiental
Contaminación atmosférica
Ecosistemas terrestres y humedales
Áreas protegidas
Ambientes Acuáticos (Continentales y Marinos).

B. Producción y Ambiente.

Coordinadora: Ing. Agron. Norma Mónica Casanovas (OPDS- UNAJ).

Temas del Eje B:

Tecnologías Ambientales
Agua, energía
Residuos
Industria y Procesos
Emisiones gaseosas
Sistemas agrícolas y ganaderos
Cambio climático, origen y consecuencias
Remediación ambiental
Ambiente y Empresas
Responsabilidad social empresarial
Energías alternativas
Economía Circular.

C. Ambiente y Sociedad

Coordinador: Dr. Pablo J. Schamber (UNLa- UNAJ).

Temas del Eje C:

Dimensiones sociopolíticas
Ambiente Urbano
Gestión territorial
Sociedad y economía ambiental y ecológica
Ambiente y Salud
Economía Sustentable
Política y derecho Ambiental
Conflictos socioambientales
Huella de carbono e hídrica
Educación Ambiental
Trabajo y Ambiente
Ambiente con perspectiva de Género

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Auspicios

Patrocinios

CONFERENCIAS PLENARIAS

Los Objetivos de desarrollo sustentable. Su anclaje en políticas concretas territoriales.

Dr. Homero Bibiloni. (Universidad Nacional Arturo Jauretche, Argentina).

"La complejidad ecosistémica como problema perverso. El overlap bioaccumulation index (OBI) como instrumento de gestión de los ecosistemas marinos."

Dr. Marcelo Enrique Conti (Universitá di Roma, Italy).

"Chemical and microbial oxidation processes for Mn(II), Fe (II) and sulfide at the oxic-anoxic transition zone of the Chesapeake Bay".

Dr. George Luther (III) (University of Delaware, EEUU).

CONFERENCIAS SEMIPLENARIAS

"Metales y arsénico en agua: importancia, efectos sobre la salud y remediación"

Prof. Dra. Marta I. Litter. Investigadora Superior ad-honorem de CONICET, Investigadora IIIA CONICET - Universidad Nacional de San Martín.

"Contaminación del aire en regiones críticas. Efectos sobre la salud pública".

Prof. Dr. Atilio Andrés Porta, Investigador Principal CIC, Director del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CONICET-UNLP)

MESAS REDONDAS

Mesa Redonda Eje A: Herramientas exitosas aplicadas al Monitoreo y la Gestión Ambiental del territorio.

Panelistas: Ing. Marcos Cipponeri (UNLP): Tema: Índice de Calidad de Vida-ACUMAR. Lic. Mónica Salvioli (UNLP): Tema: Índice de Calidad del agua-ACUMAR. Dra. Pamela Flores(UNGS): Aplicación de Sistema de Información Geográfica (SIGs). Dra. Lara Della Ceca (RAMCC): Procesamiento de Imágenes satelitales- Cambio Climático. Lic. Claudio Guardo (UNAJ): Redes de Monitoreo de agua subterránea. Dra. Malena Astoviza (UNAJ-LAQAB/UNLP): Muestreo Pasivo de aire.

Moderador: Dr. Manuel Morrone (UNAJ).

Mesa Redonda Eje B: Gestión local: vínculo con el sector académico y privado: desafíos y aportes desde los Objetivos de Desarrollo Sostenible y la Agenda 2030.

Panelistas: Lic. Maximo Lanzetta, Subsecretario de política ambiental y desarrollo sustentable del Municipio de Almirante Brown, Bioq. Oscar Deina, Subsecretario de ambiente y desarrollo sustentable del Municipio de Berazategui, Dra. Beatriz Domingorena, Secretaria de ambiente y desarrollo sustentable del Municipio de Florencio Varela, Dr. Hugo Bay, Subsecretario de Recursos Naturales, Ordenamiento y Calidad Ambiental de la provincia de Formosa, Ing. Juan Bautista Fernandez, Comité Ejecutivo UIPBA, Union Industrial de la provincia de Buenos Aires - UIPBA, Ing. Marcelo E. Rosso, Gerente de Nuevas Tecnologías y Control Ambiental, CEAMSE.

Moderadora: Ing. Mónica Casanovas (UNAJ-OPDS).

Mesa Redonda Eje C: Aspectos sociales en las evaluaciones de impacto.

Panelistas: Dr. Francisco Suárez (UNGS), Dra. Estefanía Martínez (MAGyP), Dr. Francisco García Faure (Consultor social independiente).

Moderador: Dr. Pablo Schamber (UNAJ-CONICET-UNQ-UnLa).

Mesa Redonda: Problemáticas ambientales con perspectiva de género.

Panelistas: Lorena Suarez: Mujeres como agente de transformación de sus comunidades. Rosana Echarri: Cambio climático, Derechos Humanos y Género. Beatriz Mendoza (Dirección de Salud y Ambiente del Municipio de Avellaneda): Cuenca Matanza Riachuelo. La salud como derecho humano y participación comunitaria con perspectiva de género. Lic. Daniela Vilar: El rol de las mujeres en la co-creación de políticas públicas. Experiencia Eco-lomas (Eco Lomas, Municipio de Lomas de Zamora). Virginia Demattei (docente, periodista, escritora y ambientalista de Florencio Varela).Mesa Redonda: Problemáticas ambientales con perspectiva de género.

REUNIONES ESPECIALES

Presentación Mesa de responsables académicos de licenciaturas ambientales de universidades nacionales.

Encuentro de iniciativas para el Cuidado de la Casa Común.

Presentaciones de Trabajos Integradores Finales de Gestión Ambiental de la UNAJ

Asamblea Anual Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental

Trabajos Completos

Eje A. Conservación y degradación de Recursos

Coordinador: Dr. Manuel Morrone (GIGA-CIC, UNAJ).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Tecnologías abiertas para el monitoreo de la calidad del aire: Calibración y aprendizajes con el MACA-Luftdaten

Castro, F. [a]; Clausen, M.R. [a]; Barbeito, M.E. [a]; Martinis, E. [b]; Tames, M.F.[c] ; Perazzo, F. [a]
[a] *Laboratorio de Análisis Instrumental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Centro Universitario, Ciudad de Mendoza, M5500 Mendoza, ferhcastro@gmail.com*
[b] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Centro Universitario, Ciudad de Mendoza, M5500 Mendoza, emartinis@mendoza-conicet.gob.ar*
[c] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), FRM-UTN, Rodriguez 273, Ciudad de Mendoza, M5500 Mendoza, mtames@mendoza-conicet.gob.ar*

Resumen

En las ciudades, vivimos inmersos en una atmósfera compleja y nociva que es el producto de su frenético metabolismo y representa en la actualidad una de las mayores amenazas para la salud a nivel mundial. En general, se ha considerado una práctica normal que sean solo los expertos al servicio de un organismo científico o ambiental quienes tengan a su cargo la operación de costosas y complejas redes de monitoreo para generar y analizar datos acerca de la calidad del aire. Sin embargo, esta práctica de monitoreo parece estar en crisis y en transición hacia un nuevo paradigma más abierto e inclusivo. Amateurs, hackers, comunidades de afectadas y ciudadanos están utilizando y compartiendo los diseños de equipos científicos abiertos DIY (do it yourself), como también los datos obtenidos con estos dispositivos, cambiando no sólo cómo y por quien son obtenidos los datos, sino también por qué, para qué y cómo los mismos están siendo presentados, y accionados, en la esfera pública.

En este trabajo presentamos nuestra experiencia en la adaptación y la utilización de dos prototipos abiertos para el monitoreo de material particulado basados en la plataforma Luftdaten.info. Ambos dispositivos se basan en sensores de bajo costo de origen chino, el Novatech SDS011 y el Plantower 7003. Luego, utilizando el paquete estadístico abierto OpenAir, realizamos un análisis preliminar de los datos obtenidos durante un mes de co-locación junto a un equipo de referencia que muestra como los prototipos son capaces de seguir la dinámica temporal de las concentraciones de material particulado y evidencia la necesidad de ampliar la duración y las metodologías de análisis para extraer conclusiones definitivas acerca de su performace.

Como conclusión, exploramos las potencialidades y limitaciones de dichos dispositivos para hacer visibles y transformar las prácticas, e infraestructuras, que subyacen al monitoreo de la calidad del aire en nuestro contexto.

Palabras claves: MACA, aire, Mendoza, DIY, sensores low-cost

Introducción

Los humanos manufacturamos el aire que respiramos de manera creciente, especialmente en las ciudades[1]. Como ciudadanos, vivimos inmersos en una atmósfera compleja y tóxica que es el producto de un frenético metabolismo urbano y representa en la actualidad una de las mayores amenazas hacia la salud a nivel mundial[2].

El monitoreo atmosférico ha sido clave en el descubrimiento, caracterización y actualización de los distintos fenómenos asociados a la contaminación del aire[3] y es un aspecto fundamental de todos los estándares de calidad del aire establecidos para mitigar sus efectos[4]. En general, se ha considerado una práctica normal que sean solo

los expertos al servicio de un organismo científico o ambiental público quienes tengan a su cargo la operación de costosas y complejas redes de monitoreo para generar y analizar datos acerca del estado del aire que respiramos. Además, sus informes han guiado, y convalidado, la planificación y el accionar de los tomadores de decisión encargados de intervenir en la regulación y la gestión de los distintos aspectos que afectan tanto la calidad del aire como la calidad de vida urbana (i.e. transporte, salud, usos del suelo).

Sin embargo, esta práctica de monitoreo ambiental y asesoría experta parece estar en crisis y en transición hacia un nuevo paradigma más abierto e inclusivo, no solo por sus limitaciones técnicas (baja resolución espacial, altos costos, etc.)[5] y las objeciones al rol público de esta ciencia normal[6,7], sino también por las posibilidades derivadas de la masificación de las tecnologías de la información en general y de la reciente proliferación de sensores de bajo costo[8]. Amateurs, makers, hackers, comunidades de afectados y ciudadanos científicos están utilizando y compartiendo los diseños de equipos científicos abiertos DIY (do it yourself) cambiando no sólo cómo y por quién son obtenidos los datos, sino también por qué, para qué y cómo los mismos están siendo presentados, y accionados, en la esfera pública. Algunos ejemplos de esta tendencia se pueden encontrar en el desarrollo de equipos como: Luftdaten, AirQualityEgg, PublicLab, SmartCitizen, AirCasting.

Este cambio de paradigma presenta nuevos desafíos y oportunidades para el monitoreo de la calidad del aire. Por un lado, existe cierto optimismo en cuanto a las oportunidades técnicas, y políticas, abiertas por este tipo de monitores de bajo costo y la mayor participación ciudadana pero, por otro lado, existe una fuerte preocupación acerca de la calidad de los datos generados[9]. En la actualidad, existe consenso en que este tipo de mediciones ciudadanas/comunitarias no pueden reemplazar las regulatorias, sino que serían complementarias[10]. Sin embargo, se hace énfasis en que para distintos tipos de datos pueden existir diferentes tipos de uso y que, a pesar de una menor calidad de los datos, estos pueden ser lo suficientemente buenos para un determinado fin, en especial para las comunidades afectadas[11]. La calibración y la evaluación de la performance de estos sensores low-cost se ha tornado en un tema central al cual se están dedicando numerosas discusiones, investigaciones, prácticas y contestaciones[12,13]. En la actualidad, el material particulado (PM) es el contaminante más medido en el aire ambiente, no solo por su potencial de daño, sino también porque los sensores de bajo costo de PM son más fáciles de implementar y presentan un mejor desempeño que aquellos dedicados al monitoreo de gases[10].

En Latinoamérica existe una falta crítica de datos de calidad del aire con algunas contadas excepciones en México, Brasil, Colombia y Chile[14]. Esto se debe en parte a los altos costos y a las dificultades técnicas que plantea la puesta en funcionamiento y el mantenimiento de las estaciones de monitoreo por parte de organismos científicos y gubernamentales y, reforzando esta situación, al relegamiento de la contaminación del aire en la agenda pública más allá de algunas excepciones como en los conflictos de la cuenca Matanza Riachuelo, el polo petroquímico de Bahía Blanca o la planta de alumino de Aluar.

Ante este panorama, son varios los grupos de ciudadanos y científicos en Latinoamérica los que están buscando en los sensores de bajo costo una respuesta ante la falta de datos de calidad del aire. Es interesante destacar que varias de estas iniciativas son de código abierto y varias han surgido fuera de las instituciones (i.e. hackerspaces) con el objetivo de poder accionar los datos junto a los afectados en la esfera pública[15,16].

Este trabajo es una continuación del proyecto iniciado en 2013 con el primer prototipo de MACA (Monitor Abierto de la Calidad del Aire) (www.monitorabierto.wikidot.com)[15,17] y busca enmarcase dentro de este nuevo

paradigma de monitoreo de la calidad del aire. Aquí presentamos los resultados obtenidos durante un mes con dos prototipos para el monitoreo de material particulado junto a un equipo de referencia y, además, algunas reflexiones respecto de las prácticas que suscita este tipo de monitoreo.

Materiales y métodos

En este trabajo se presentan los datos obtenidos con dos adaptaciones del prototipo de la plataforma global Luftdaten.info para el monitoreo de partículas (PM10 y PM2.5).

Los prototipos han sido equipados con dos sensores de partículas de bajo costo (U$S 20 aproximadamente) de origen Chino, uno con el SDS011 de la firma Novatech y el otro con el PMS7003 de la firma Plantower. Ambos sensores basan su funcionamiento en el principio de la dispersión de una luz láser y en algoritmos para transformar dicha señal en una concentración de partículas. Además, los prototipos utilizan un sensor de temperatura y humedad DHT22. El diseño de este prototipo es de código abierto y está basado en el chip ESP8266 que permite la conexión del dispositivo vía Wi-Fi.

Los datos de los sensores son publicados en tiempo real en la plataforma de Luftdaten.info y son abiertos, es decir, se pueden visualizar online y descargar de la misma plataforma y, además, son almacenados en un repositorio para su posterior análisis.

Estos dispositivos fueron co-localizados con un equipo de referencia para evaluar su performance en una estación de monitoreo del Servicio Meteorológico Nacional ubicada en el corazón del Parque General San Martin (Mendoza) durante el mes de agosto de 2019. El equipo de referencia es un GRIMM 1.108 para monitoreo de polvo perteneciente al Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales de la FRM-UTN. Los valores de polvo medidos en este lugar pueden considerarse como background urbano.

Para el análisis y la visualización de los datos se utilizó el paquete de funciones abiertas OpenAir[18] desarrolladas para el lenguaje estadístico R.

Toda la información correspondiente a los sensores, los datos y su análisis se hallan disponibles en un repositorio abierto[19].

Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la co-localización de los prototipos de bajo costo (denominados según su sensor como SDS011 y PMS7003) junto al equipo de referencia GRIMM durante aproximadamente un mes.

En la Figura 1 se puede observar la serie de tiempo de datos promedio cada 30 minutos obtenidos con los distintos sensores. Para material particulado se considera solo la fracción con diámetros menores a 2.5 μm ya que, según la literatura[5,10,13] y también nuestro análisis, los sensores responden mejor a dicha fracción. Si bien la discontinuidad en los datos de referencia dificulta el análisis se puede observar una cierta similitud en la variación temporal con los datos de los prototipos de bajo costo. Esto se puede observar con mayor detalle en la Figura 2 de correlaciones cruzadas para todo el periodo. La correlación del SDS011 con la referencia es mayor que la del PMS7003, tanto para PM2.5 como para PM10, pero es interesante señalar que ambos sensores presentan alta correlación en sus mediciones para las dos fracciones. Estos valores de correlación están en sintonía con los valores encontrados en la literatura para sensores similares[5,10,13].

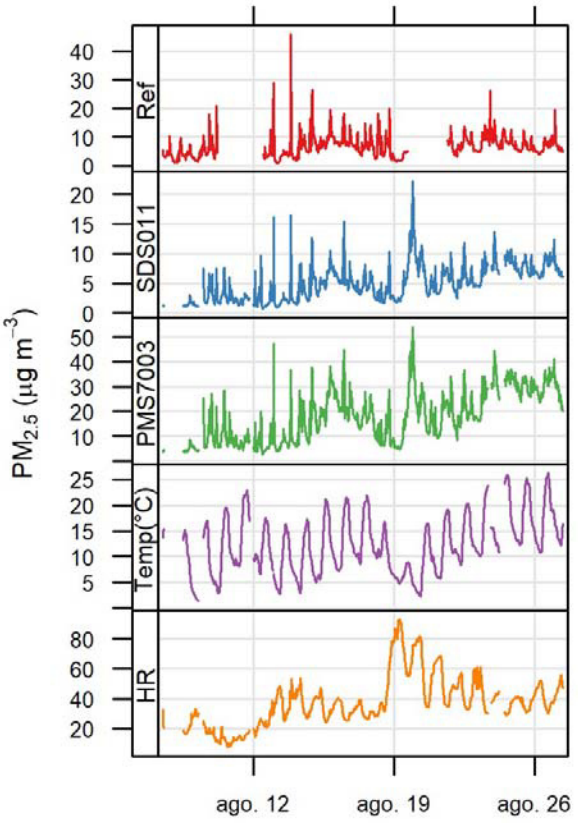


Figura 1 - Series de tiempo

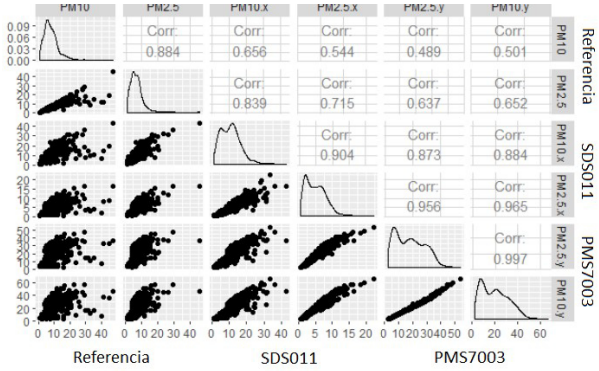


Figura 2 - Matriz de correlaciones

Por otro lado, vale resaltar el incremento en la humedad relativa (precipitaciones) el día 19 de agosto y su posible influencia en el comportamiento de los prototipos subiendo la línea de base de su respuesta. En la figura 3 se puede observar cómo mejora la correlación del sensor SDS011 si solo se considera el periodo comprendido entre el 12 y el 20 de agosto donde la humedad relativa es menor al 60%. La influencia de la humedad en este tipo de sensores ha sido ampliamente estudiada en la literatura[5] y hasta se han desarrollado métodos para minimizar estas desviaciones.

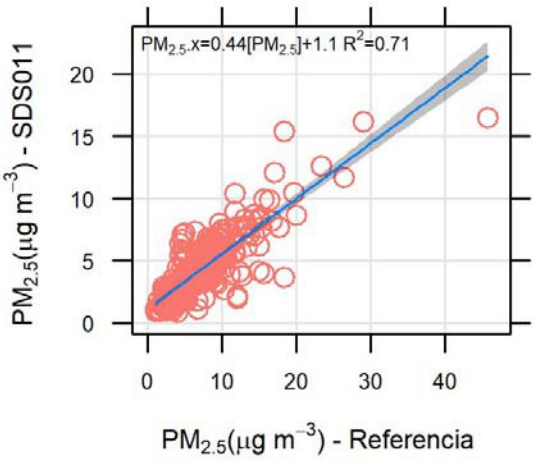


Figura 3 -Correlación $PM_{2.5}$ 12/8 al 20/8

Se considera que el periodo monitoreado no es suficiente para calibrar o extraer conclusiones definitivas respecto de la performance de los prototipos y es necesario extender el periodo de evaluación así como también incorporar nuevas metodologías de análisis que permitan caracterizar mejor la respuesta de los sensores y, por lo tanto, entender mejor cuáles son sus posibles aplicaciones[20].

Conclusiones

En este trabajo comenzamos presentando una breve descripción de cómo, a nivel mundial un nuevo paradigma impulsado por las tecnologías de información y los sensores de bajo costo, está transformando las prácticas de monitoreo, permitiendo la intervención de no expertos en las conversaciones, controversias y definiciones acerca de la calidad del aire. En este sentido vale destacar cómo las comunidades de práctica globales, tanto expertas como ciudadanas, han reconocido la necesidad de poner en común capacidades y conocimientos para afrontar y resolver las limitaciones de los sensores de bajo costo y poder avanzar en acciones concretas, guiadas por los datos, para mejorar la salud pública en general[10].

En nuestro contexto, este nuevo paradigma de monitoreo comienza a permear de manera creciente en las comunidades locales y presenta aristas distintas a las referidas en la literatura debido, en gran parte, a la ausencia de datos de calidad del aire e infraestructuras para el monitoreo, como también al relegamiento de las cuestiones ambientales, y en particular de la calidad del aire, en la agenda pública[21]. En respuesta a esta ausencia y, como parte de la comunidad científica que abraza el emergente paradigma de apertura de la ciencia, consideramos necesario avanzar en la construcción de herramientas y conocimiento en torno a la calidad del aire que puedan ser apropiadas por, y permita vincular a, la mayor cantidad de actores posibles. En este sentido consideramos fundamental la utilización, adaptación, desarrollo y documentación de herramientas abiertas para el monitoreo de la calidad del aire local como las que presentamos en este trabajo, que son a su vez, continuación y consecuencia de la experiencia y los aprendizajes realizados con el proyecto MACA.

La decisión de "no reinventar la rueda", como se dice en la jerga del hardware abierto, y adaptar un prototipo abierto para el monitoreo de material particulado busca aprovechar los avances conseguidos por las comunidades de desarrollo ya existentes (ie. plataformas online, prototipos testeados, foros de usuarios) y, a su vez, colaborar con su expansión a partir de nuestra experiencia. La adaptación del prototipo fue exitosa y en muy poco tiempo conseguimos tener dos dispositivos funcionando. Sin embargo, la etapa de evaluación de dichos dispositivos tuvo innumerables retrasos debido a la ausencia de equipos calibrados contra los cuales contrastar las mediciones.

Este trabajo presenta el principio de dicha etapa. Los resultados obtenidos confirman la capacidad de los sensores de seguir la dinámica temporal de las concentraciones de PM2.5 que habilita su uso al menos a nivel cualitativo, es decir, como herramienta que permita responder a preguntas respecto de patrones de emisión urbanos o referidos a la influencia de una fuente puntual determinada. Por otro lado, esta experiencia nos alienta a indagar en nuevos sensores y metodologías de análisis que permitan acompañar a nivel local los avances de las tecnologías abiertas para minimizar sus limitaciones (i.e. detección de outliers, eliminar la influencia de la humedad).

Si bien mucho del esfuerzo de las comunidades está puesto en hacer disponibles las herramientas de sensado como ya ocurre (DIY/hardware científico abierto), es fundamental atender a la necesidad de las comunidades de contar con herramientas para manejar los datos, su análisis y su visualización[10]. Aquí las herramientas abiertas de visualización como OpenAir y las plataformas que permiten almacenar, descargar y visualizar datos como OpenAQ, Luftdaten y Hackair son fundamentales para construir sentido (making sense) a partir de los datos y poder integrarlos en las historias particulares y los fines de los distintos usuarios (i.e. data stories)[11]. En este sentido, durante el proyecto desarrollamos una herramienta abierta que permite descargar y analizar los datos de cualquier sensor de la plataforma Luftdaten[19].

Existe un gran número de ejemplos de historias respaldadas con datos obtenidos con herramientas de monitoreo da bajo costo que han permitido hacer visibles situaciones de contaminación en la esfera pública y han derivado en acciones para mejorar la situación de los afectados[12]. Nuestro horizonte está en la integración ingeniosa entre actores interesados y herramientas abiertas de monitoreo para obtener datos lo "suficientemente buenos" como para dar cuenta de las distintas historias que pueden ser contadas acerca del material particulado que respiramos a nivel local.

Referencias

1- Fenger, J., 2009. Air pollution in the last 50 years – From local to global. Atmospheric Environment, 43(1), pp.13–22.

2- World Health Organization, 2016, Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease. World Health Organization, http://www.who.int/iris/handle/10665/250141
3- Finlayson-Pitts, B. J., 2010, Atmospheric Chemistry. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 107(15), 6566–6567. http://doi.org/10.1073/pnas.1003038107
4- Jacobson, M. 2002. Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation- Cambridge University Press. 412 pp. ISBN-10: 0521010446
5- Rai, A.C., Kumar, P., Pilla, F., Skouloudis, A.N., Di Sabatino, S., Ratti, C., Yasar, A., Rickerby, D., 2017. End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. Science of The Total Environment 607-608, 691-705.
6- Albagli, S., 2015, Open science in question. En Open Science, open issues. Albagli, S., Macie, M.L., Hannud Abdo A. (Eds). IBICT y Unirio. Brasília y Rio de Janeiro. Brasil 292. ISBN 978-85-7013- 111-9. http://livroaberto.ibict.br/handle/1/1061
7- Funtowicz, S., Ravetz, J. 2003. Post-normal science. International Society for Ecological Economics (ed.), Online Encyclopedia of Ecological Economics.
8- Snyder, E.G., Watkins, T.H., Solomon, P.A., Thoma, E.D., Williams, R.W., Hagler, G.S.W., Shelow, D., Hindin, D.A., Kilaru, V.J., Preuss, P.W., 2013. The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring. Environmental Science & Technology 47, 11369–11377. doi:10.1021/es4022602
9- WHO. 2017. Lewis, A.C., Zellweger, C., Schultz, M.G., Tarasova, O.A., (GAW), R.G.S.A.G., Technical advice note on lower cost air pollution sensors. World Meteorological Organization and Global Atmosphere Watch
10- Clements, A.L.; Griswold, W.G.; RS, A.; Johnston, J.E.; Herting, M.M.; Thorson, J.; Collier-Oxandale, A.; Hannigan, M. 2017. Low-Cost Air Quality Monitoring Tools: From Research to Practice (A Workshop Summary). Sensors, 17, 2478.
11- Gabrys, J, Pritchard, H, Barratt, B. 2016. Just good enough data: figuring data citizenships through air pollution sensing and data stories. Big Data & Society. 3(2): 1-14.
12- Pritchard, H., Gabrys, J., Houston, L., 2018, Re-calibrating DIY: Testing digital participation across dust sensors, fry pans and environmental pollution, New Media & Society, https://doi.org/10.1177/1461444818777473
13- Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., Broday, D., and Bartonova, A., 2017, Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?, Environ. Int., 99, 293–302, https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007.
14- World Bank, 2017, Filling the Gaps: Improving Measurement of Air Quality in Developing Countries Workshop, http://www.worldbank.org/en/events/2017/07/25/filling-the-gaps-improving-measurement-of-air-quality-in-developing-countriesworkshop#2
15- Cremades, P., Castro, F., Fernandez, R., Clausen, R., Puliafito, E., (2013), Desarrollo de un monitor abierto de calidad del aire (MACA), VII Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería EnIDI, Setiembre 2013, San Rafael, Argentina. EnIDI 2013, Los Reyunos, San Rafael. Mendoza, Argentina
16- ETER, Monitor Abierto de Calidad del Aire, https://etermonitor.net/, (Visitada en Junio 2018)
17- Castro, F., Cremades, P., Clausen, M.R., Ullmann, G., (2017), Monitores abiertos de calidad del aire (MACA), 1° Workshop de ciencia abierta y ciudadana Argentina, Noviembre 2017, Buenos Aires, Argentina.
18- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012, Openair d An R package for air quality data analysis, Environmental Modelling & Software 2728.
19- MACA, https://gitlab.com/nanocastro/Repo_maca (Visitada en Octubre 2019)
20- Camprodon, G., González, O., Barberán, V., Pérez, M., Smári, V., de Heras, M.A., Bizzotto, A., 2019, Smart Citizen Kit and Station: An open environmental monitoring system for citizen participation and scientific experimentation, HardwareX, Volume 6, https://doi.org/10.1016/j.ohx.2019.e00070.
21- Murgida, A., Guebel, C., Natenzon, C., Frasco, L. 2013. El aire en la agenda pública: el caso de la ciudad autónoma de Buenos Aires. En Respuestas urbanas al cambio climático en América Latina, CEPAL, 160p, Santiago de Chile, Chile.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Estudios de adsorción de fosfatos en sedimentos de la cuenca del río Reconquista

C. Cantera[a], R. A. Scasso[a] y M. dos Santos Afonso[b].
[a] *Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires, UBA-CONICET.* ceciliacantera@gmail.com
[b] *INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, UBA, Buenos Aires, Argentina.*

Resumen

El fósforo (P) es un nutriente principal en sistemas acuáticos cuya distribución y transporte en los cursos de agua depende fuertemente de su interacción con los sedimentos suspendidos y con el lecho del río. Los sedimentos naturales, compuestos por distintos materiales (minerales, materia orgánica y (hidr-)óxidos de metales, entre otros), ejercen funciones esenciales en la adsorción de distintos componentes y contaminantes. Éstos pueden actuar como una fuente o un sumidero de P en los procesos de transporte y transformación entre los sedimentos y la columna de agua[1].

En este trabajo, se exploró la adsorción de P en los sedimentos provenientes de la cuenca del río Reconquista. Para ello, se determinaron las isotermas de adsorción en un rango de pH neutro-alcalino y se ajustaron con los modelos de Langmuir y de Freundlich. Asimismo, se determinó el punto de carga cero de éstos sedimentos y se evaluó el efecto de la carga superficial, y su correlación con el pH, en los mecanismos determinantes del proceso de adsorción.

Los sedimentos fueron recolectados del lecho del arroyo Las Catonas y del río Reconquista. Se prepararon soluciones de distinta concentración de P en $NaNO_3$ 0,01 M en un rango de 0 a 2000 mg P L^{-1} y cada una fue fraccionada en tres tubos. A dos de ellos se les agregó 1 g de sedimento. Todas las dispersiones y soluciones se mantuvieron a 25°C, pH constante (6,9 $\pm$ 0,1; 7,9 $\pm$ 0,1 y 8,9 $\pm$ 0,1) y agitación constante (300 r.p.m.) durante 3-4 días. Una vez finalizados los ensayos, las muestras fueron filtradas con membranas de 0,22 μm de poro y posteriormente se determinó el contenido de P según el método del ácido ascórbico. El potencial de carga superficial del sedimento se midió en un amplio rango de pH (4-10), y en presencia y ausencia de P (250 mg P L^{-1}).

La adsorción de P en sedimentos de la cuenca del río Reconquista se ajustó adecuadamente según el modelo de Langmuir. Estas isotermas de adsorción presentaron los mayores recubrimientos a pH neutro (pH = 6.9), con valores de Γ_{max} = 1000 mg g^{-1} y de Γ_{max} = 800 mg g^{-1}, para el arroyo Las Catonas y el río Reconquista, respectivamente. Por otra parte, la carga superficial del sedimento se mantiene negativa en todo el rango de pH evaluado. En consecuencia, el factor determinante de la adsorción de P en los sedimentos estudiados, se debe a la estabilidad de los complejos de ortofosfatos formados en la superficie que alcanza a vencer las fuerzas electrostáticas repulsivas entre las cargas negativas del ión fosfato y la superficie de los sedimentos.

Palabras clave: Adsorción, Fosfato, Sedimentos naturales.

Introducción

El fósforo es un nutriente principal en sistemas acuáticos cuya distribución y transporte en los cursos de agua depende fuertemente de su interacción con los

sedimentos suspendidos y con el lecho. Debido al papel esencial que juega el P en la eutrofización de cuerpos de agua, se despertó el interés por el estudio de los procesos de adsorción y desorción de P en sedimentos naturales y en minerales puros[1].

Los sedimentos naturales, compuestos por distintos materiales que incluyen minerales, materia orgánica y (hidr-)óxidos de metales activados, ejercen funciones esenciales en la adsorción de distintos componentes y contaminantes. Éstos pueden actuar como una fuente o un sumidero de P en los procesos de transporte y transformación entre los sedimentos y la columna de agua[2].

La adsorción de fósforo en suelos y sedimentos puede depender significativamente del pH[3], dado que el pH afecta los equilibrios ácido-base del P, determinando las especies mayoritarias en el seno de la solución, así como también modifica la carga superficial de los sedimentos. Sin embargo, no se ha explorado en profundidad el efecto directo del pH en la adsorción de P por parte de sedimentos del lecho del río.

En este trabajo, se exploró la adsorción de P en los sedimentos provenientes de la cuenca del río Reconquista. Para ello, se determinaron las isotermas de adsorción en un rango de pH neutro-alcalino y se ajustaron con los modelos de Langmuir y de Freundlich. Asimismo, se determinó el punto de carga cero de éstos sedimentos y se evaluó el efecto de la carga superficial, y su correlación con el pH, en los mecanismos determinantes del proceso de adsorción.

Materiales y métodos

Los sedimentos fueron recolectados del lecho del arroyo Las Catonas (C) y del río Reconquista (R). Las muestras de sedimentos fueron secadas al aire, disgregadas mecánicamente y tamizadas en malla de 125 μm. Se prepararon soluciones de distinta concentración de P en $NaNO_3$ 0,01 M en un rango de 0 a 2000 mg P L^{-1} y cada una fue fraccionada en tres tubos. A dos de ellos se les agregó 1 g de sedimento. Todas las dispersiones y soluciones se mantuvieron a 25°C, pH constante (6,9 ± 0,1; 7,9 ± 0,1 y 8,9 ± 0,1) y agitación constante (300 r.p.m.) durante 3-4 días. Una vez finalizados los ensayos, las muestras fueron filtradas con membranas de 0,22 μm de poro y posteriormente se determinó el contenido de P según el método del ácido ascórbico[4]. El potencial de carga superficial del sedimento se midió en un amplio rango de pH (4-10), y en presencia y ausencia de P (250 mg P L^{-1}).

Resultados y discusión

En ambas muestras de sedimentos del lecho del arroyo Las Catonas y del río Reconquista, el mayor recubrimiento se dio a pH 6,9, mientras que, para valores de pH más alcalinos, los recubrimientos fueron considerablemente menores (Figura 1). Si bien ambos modelos parecieran ajustar adecuadamente a las isotermas realizadas a mayores valores de pH (7,9 y 8,9); a pH cercanos a la neutralidad (6,9) el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a la adsorción observada.

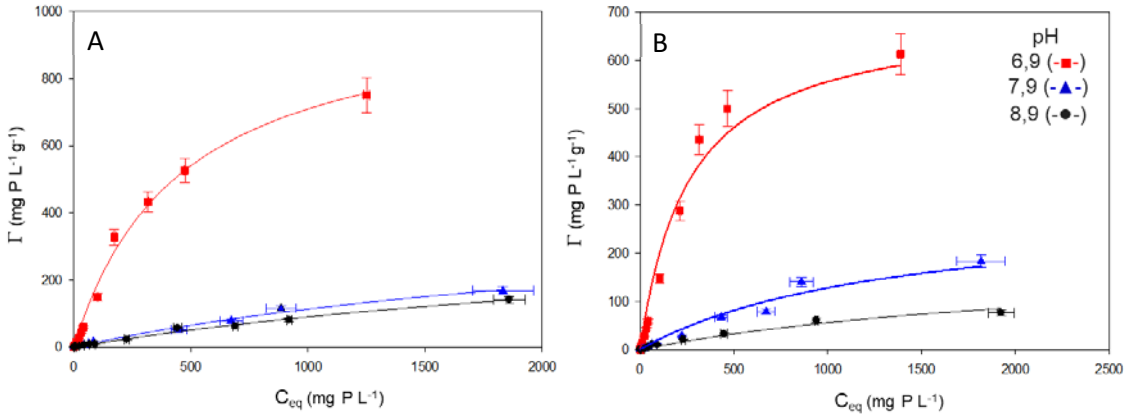


Figura 1: Isotermas de adsorción de fosfato en sedimentos del arroyo Las Catonas (A) y del río Reconquista (B): pH 6,9 (-■-), 7,9 (-▲-) y 8,9 (-●-), fuerza iónica y temperatura constante. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Langmuir.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros obtenidos a partir de los ajustes realizados con ambos modelos para los ensayos de adsorción realizados con sedimentos del lecho del arroyo Las Catonas y del río Reconquista, respectivamente.

Tabla 1. Parámetros obtenidos para la adsorción de fosfato en sedimentos del arroyo Las Catonas (C) y del río Reconquista (R) a partir del ajuste de los datos experimentales por los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

		$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_{Ads} \cdot C_{eq}}{(1+K_{Ads} \cdot C_{eq})}$			$\Gamma = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}}$		
	pH	Γ_{max} (mg g^{-1})	K_{Ads} (L mg^{-1})	R^2	K_F (L mg^{-1})	1/n	R^2
C	6,9	1033 ± 56	0,0022 ± 0,0003	0,9920	14 ± 5	1,8 ± 0,2	0,9562
C	7,9	431 ± 72	0,00036 ± 0,00009	0,9911	0,6 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,9871
C	8,9	393 ± 72	0,00030 ± 0,00008	0,9902	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,9898
R	6,9	802 ± 56	0,0029 ± 0,0005	0,9824	18 ± 8	2,0 ± 0,3	0,9124
R	7,9	433 ± 103	0,0004 ± 0,0002	0,9729	0,6 ± 0,3	1,3 ± 0,1	0,9621
R	6,9	245 ± 13	0,00028 ± 0,00002	0,9932	0,23 ± 0, 01	1,3 ± 0,1	0,9581

En los sedimentos del arroyo Las Catonas se observaron recubrimientos máximos cercanos a los 1000 mg P g^{-1}, a valores de pH cercanos a la neutralidad. En condiciones de pH más alcalinos (7,9 y 8,9), los recubrimientos máximos fueron menores que la mitad de los valores encontrados en los ensayos realizados a pH 6,9. La constante de adsorción, K_{ads}, también mostró diferencias de aproximadamente un orden de magnitud mayor para pH 6,9 que, para pH alcalino, lo que indica una adsorción considerablemente mayor a este pH.

Por otra parte, los ensayos realizados con sedimentos del río Reconquista también mostraron niveles altos de recubrimiento máximo (~ 800 mg P g^{-1}) a pH 6,9, que disminuyeron progresivamente a casi la mitad a pH 7,9 (~ 400 mg P g^{-1}) y casi de un cuarto a pH 8,9 (~ 200 mg P g^{-1}). Estas observaciones resultaron consistentes con los resultados hallados para las contantes de adsorción, que

presentaron valores cercanos a 2.10^{-3} L mg^{-1} a pH 6,9 y de un orden de magnitud menor para el resto de los pH ensayados.

A fin de evaluar el papel de la carga superficial en la adsorción de P, se determinaron los puntos de carga cero (PCC) de las suspensiones de sedimentos del arroyo Las Catonas y el río Reconquista (Figura 2). Estas determinaciones se realizaron en un amplio rango de valores de pH (4-10), con el sedimento puro y con el agregado de P (250 mg P L^{-1}).

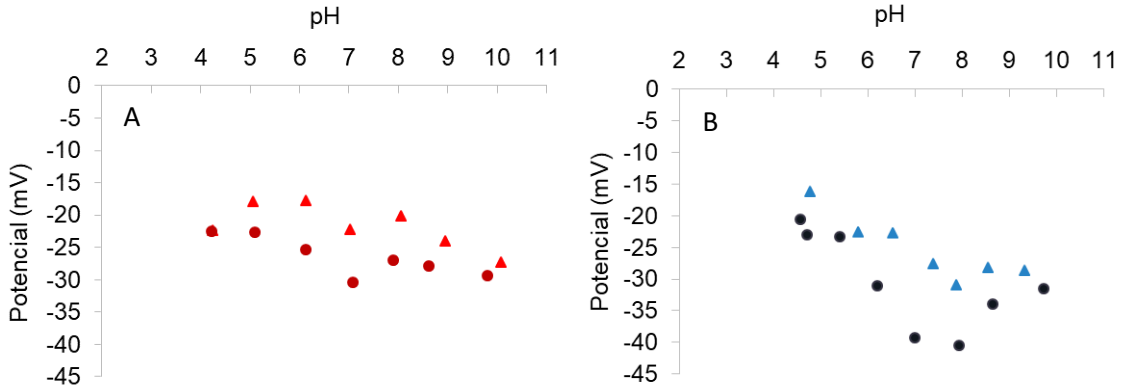


Figura 2: Curvas de potencial zeta (mV) en función del pH para los ensayos de adsorción de fosfato en sedimentos del arroyo Las Catonas (A) y del río Reconquista (B). La concentración inicial de P fue de 0 mg P L^{-1} (▲) y 250 mg P L^{-1} (●), respectivamente.

Tanto en los sedimentos correspondientes al arroyo Las Catonas, como en los sedimentos provenientes del río Reconquista, se observó un gradiente hacia valores crecientes de potencial (menos negativos) a medida que se acidifica el medio. Asimismo, en ambos cauces se encontraron valores negativos (-15 a -40 mV) de potencial zeta para todo el rango de pH evaluado (4-10).

Además, la determinación de los potenciales zeta en presencia de 250 mg P L^{-1} de fosfatos mostró una disminución del potencial con el agregado de P, consistente con un incremento en la carga superficial negativa debido a la adsorción de los aniones $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}, especies mayoritarias en el rango de pH evaluado. La disminución de la carga observada resultó máxima a pH = 7, tanto para los sedimentos del arroyo Las Catonas, como para los sedimentos del río Reconquista. Este resultado es concordante con

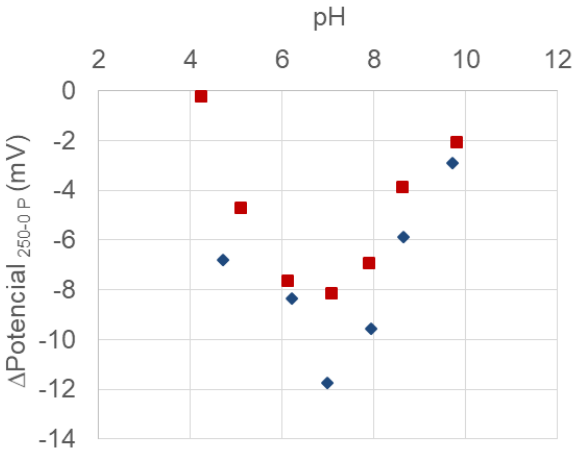


Figura 3. Diferencia de potencial zeta (mV) entre las muestras expuestas a 250 y 0 mg P L^{-1} en función del pH para los ensayos de adsorción de fosfato en sedimentos del arroyo Las Catonas (▲) y del río Reconquista (♦), respectivamente.

la mayor adsorción de P determinada a pH neutro para ambos cursos de agua (Figura 1).

A fin de visualizar gráficamente la adsorción de P a través de la variación del potencial zeta de los sedimentos, se graficó la diferencia de potencial de los sedimentos en presencia y ausencia de P, en función del pH (Figura 3).

En ambos casos, se observa un incremento de la carga negativa superficial que se puede asociar a la formación de complejos superficiales donde el grupo químico que ingresa a la superficie tiene mayor carga que el grupo químico saliente. Por otro lado, los complejos superficiales también presentan reacciones acido-base, reacciones de protonación-deprotonación que producen la conversión sobre la superficie de especies de mayor o menor carga, dependiendo del pH, lo que puede llevar a los cambios de la pendiente de la curva. A partir de valores de pH cercanos a 7 se observa un cambio en la pendiente que pasa de negativa a positiva y esto puede estar relacionado con los procesos de desorción discutidos anteriormente. Estos procesos de desorción disminuyen la concentración de los complejos superficiales y, por ende, disminuyen la carga negativa de la superficie.

Con respecto al pH, se ha descripto que la adsorción de fósforo en distintos adsorbentes está determinada tanto por la carga superficial como por el estado de protonación del P en el seno de la solución[3]. La influencia del pH en el ciclo del P en aguas naturales puede dividirse en dos tipos de efectos de distinta naturaleza. Por un lado, el pH tiene un efecto directo, de corto plazo, en la cinética y los equilibrios de adsorción. Por otro lado, el pH también presenta un efecto a largo plazo en la mineralización de la materia orgánica y en la composición de los sedimentos[5].

Los ensayos de adsorción realizados con sedimentos del lecho del río Reconquista mostraron resultados similares a los obtenidos con sedimentos del arroyo Las Catonas, observándose mayor recubrimiento a pH neutro que a pH alcalino. Estos resultados concuerdan con la mayoría de los sistemas descriptos, en donde se observa una disminución en la adsorción de aniones, como el fosfato, a medida que aumenta el pH[1,6]. Zhou *et al.* (2005), por ejemplo, observaron una disminución en la adsorción de P en sedimentos del Lago Taihu con el aumento del pH por encima de 6,8. Asimismo, Zamparas y colaboradores describieron una disminución en el P adsorbido por bentonitas inorgánicas modificadas a valores de pH mayores a 7[6].

El pH define los equilibrios ácido-base del P, determinados por las constantes de acidez del ácido fosfórico (H_3PO_4), un ácido triprótico con valores de pK_{a1} = 2,12; pK_{a2} = 7,20; y pK_{a3} = 12,36. En general, las especies desprotonadas del ácido fosfórico existen en solución como pares de ácidos y bases de Lewis que funcionan como un buffer. A pH 6,9, el $H_2PO_4^-$ es la especie mayoritaria en solución, mientras que a pH 7,9 y 8,9, la especie predominante para la adsorción es el HPO_4^{2-}. Sigg y Stumm (1981) mostraron una alta adsorción de $H_2PO_4^-$ por óxidos de hierro a pH levemente ácidos, disminuyendo su capacidad de adsorción sobre los mismos a pH más alcalinos. Esto puede ser debido a que el exceso de oxidrilos desplaza al fosfato de la superficie, o bien, debido a la formación de complejos superficiales bidentados o tridentados que desplazan al fosfato adsorbido en el sitio adyacente. En concordancia con esta observación, los resultados obtenidos en la extracción secuencial de P de

Golterman[8] revelaron una proporción mayoritaria de P extractable de la fracción Fe(OOH)~P en los sedimentos del lecho evaluados.

Conclusiones

La adsorción de fósforo en sedimentos del lecho de la cuenca del río Reconquista se ajustó adecuadamente según el modelo de Langmuir. Estas isotermas de adsorción presentaron mayores recubrimientos a pH neutro que a pH alcalino, con valores de aprox. Γ_{max} = 1000 mg g^{-1} y de aprox. Γ_{max} = 800 mg g^{-1} a pH = 6.9, para el arroyo Las Catonas y el río Reconquista, respectivamente. Por otra parte, la evaluación de la carga superficial del sedimento mediante la determinación del potencial zeta, permitió observar que la carga superficial se mantiene negativa en todo el rango de pH evaluado. En consecuencia, esta observación indica que las fuerzas electrostáticas no serían el factor determinante de la adsorción de P en los sedimentos estudiados, sino que la estabilidad de los complejos de ortofosfatos unidos a la superficie sería el factor que controla el proceso de adsorción.

Agradecimientos

A CONICET y UBACyT por el financiamiento de este trabajo. A CONICET por el financiamiento de la beca doctoral de la Lic. Cantera Cecilia. A los voluntarios del proyecto Río Reconquista por su colaboración en el muestreo. A los colaboradores del Municipio de Moreno por el acompañamiento, apoyo logístico y asesoramiento.

Referencias

1- Zhou, A., Tang, H., y Wang, D. *Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition*. Water Research 39(2005) 1245-1254.

2- Xiao, Y., Zhu, X., Cheng, H., Li, K. and Lu, Q. *Characteristics of phosphorus adsorption by sediment mineral matrices with different particle sizes*. Water Science and Engineering 6(2013) 262–271.

3- Nemeth, Z., Gancs, L., Gemes, G., Kolics, A.,. *pH dependence of phosphate sorption on aluminum*. Corrosion Science 40(1998) 2023–2027.

4- Murphy, J. y Riley, J. P. *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Analytica Chimica Acta 27(1962) 31–36.

5- Detenbeck, N. E., y Brezonik, P. L. *Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake. 2. Effects of pH and sediment composition*. *Environmental science & technology* 25(1991) 403-409.

6- Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., y Zacharias, I. *A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters.* Chemical Engineering Journal 225(2013) 43-51.

7- Sigg, L., y Stumm, W. *The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface*. Colloids and surfaces 2(1981) 101-117.

8- Cantera C., Scasso R. A. y dos Santos Afonso M. Libro de Resúmenes del III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. En: III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental (31 de julio al 3 de agosto, 2017, Santa Fé, Argentina). *Fraccionamiento de fósforo en sedimentos del Arroyo Las Catonas*. Buenos Aires: Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Soledad Aspromonte, Alicia Boix, Laura Bosco y Leticia Gómez, 2017. 403.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Conectividad Hidrológica y Procesos Naturales de Transformación de la Calidad del Agua Freática en Humedales Ribereños

E. Veizaga[a], L. Rodríguez[a] y L. Masaro[a]
[a] *Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas-FICH, Universidad Nacional del Litoral-UNL, Santa Fe, Argentina.* veizaga.e82@gmail.com

Resumen

El uso creciente de agroquímicos en extensas zonas cultivadas genera residuos que son transportados a través del paisaje tanto por el escurrimiento superficial como el subsuperficial, afectando el suelo, el acuífero freático y los cursos de agua. La zona de ribera (ZR) constituye un ambiente de transición y paso entre el acuífero regional y el curso de agua en el cual éste suele descargar, aportando agua, nutrientes y otros compuestos disueltos. Se ha demostrado que la ZR juega un papel fundamental en la reducción de la carga de nutrientes/contaminantes gracias a su capacidad buffer. Morfológicamente, se puede dividir en una zona alta, una zona media y una zona anegable o baja. Conocer su hidrología, permite predecir el destino de contaminantes, destacando que los diferentes flujos de agua que la caracterizan están influenciados por la topografía, la estratigrafía, el tamaño del acuífero en la zona alta, el ancho de la ZR, las propiedades hidráulicas de los sedimentos que la conforman, la vegetación, entre otros factores principales. La presencia de capas confinantes cercanas a la superficie ejerce control sobre los flujos subsuperficiales que promueven la remoción de nutrientes gracias al contacto directo de las raíces de la vegetación.

Durante nueve años se registraron niveles de agua subterránea y superficial, precipitación y se determinaron propiedades físicas e hidráulicas del suelo a lo largo de una transecta de 250 m perpendicular al arroyo Cululú. Se realizaron muestreos periódicos de aguas en donde se midió la conductividad eléctrica (CE) y la concentración de iones principales. La conectividad hidrológica fue investigada a través de la ley de Darcy. Se observó que la magnitud del flujo subterráneo disminuía hacia el arroyo. Además, se detectaron flujos subsuperficiales aflorantes en la zona más deprimida de la transecta, cuyos indicios indicarían una influencia de la topografía local y la presencia de una capa semi-confinante identificada a escasa profundidad. La CE del agua superficial respondió al caudal transportado, oscilando entre 1000 $\mu S\ cm^{-1}$ (flujos altos - 1000 m^3s^{-1}) y un máximo de 12000 $\mu S\ cm^{-1}$ (flujo base - 0,2 m^3s^{-1}). La concentración de iones del agua subterránea se redujo en dirección del gradiente para todas las condiciones hidrológicas investigadas, demostrando la capacidad de amortiguación del sistema, que posee abundante vegetación hidrófita. El análisis simultáneo de la hidrología y la hidroquímica resaltó la capacidad buffer del sistema como consecuencia de procesos modificadores de la calidad del agua. La simulación numérica permitió verificar el comportamiento hidrológico observado y representar el cambio en la composición química de las aguas integrando los procesos físicos-químico-biológicos en toda la transecta. Como conclusión se puede afirmar que el uso combinado de monitoreo de campo y de herramientas computacionales ha permitido profundizar el conocimiento desde una perspectiva más amplia de las interacciones, con el objeto de avanzar en la modelación de estos ambientes.

Palabras claves: Zonas ribereñas, Capacidad buffer, Conectividad hidrológica, reducción de sulfatos.

Introducción

El uso de fertilizantes agrícolas y la ganadería en zonas de clima templado y sub-tropical genera residuos que son transportados a través del paisaje, afectando el suelo, el acuífero freático (y posiblemente niveles más profundos) y los cursos de agua (Syversen y Borch, 2005).

La zona de ribera (ZR), franja de terreno de ancho variable que forma parte de la margen de un curso de agua, constituye un ambiente de transición entre el acuífero freático y el curso de agua en el cual éste descarga, aportando agua y sustancias disueltas. Además, contribuye en la reducción de la carga de nutrientes/contaminantes gracias a su capacidad buffer, ampliamente estudiada por la comunidad científica internacional, focalizada en entender y predecir el comportamiento de los contaminantes agrícolas en la ZR (Butturini et al., 2003). Asimismo, reviste interés por su rol ecológico, manteniendo la conexión biológica a lo largo de los cambios que puede experimentar el paisaje, reteniendo sedimentos durante pulsos de crecidas, entre otros.

Desde el punto de vista hidrogeológico, Vidon y Hill (2004) afirmaron que no es posible predecir el destino de contaminantes en ZR sin antes comprender su hidrología, destacando que los diferentes flujos de agua que la caracterizan están influenciados por la topografía, la estratigrafía, el tamaño del acuífero en la zona alta, el ancho de la ZR, las propiedades hidráulicas de los sedimentos que la conforman y la vegetación, entre otros factores principales.

Integrando variables hidrométricas, concentración de trazadores pasivos, precipitación y profundidad a la freática, Ocampo y Morresi (2010) concluyeron que los mecanismos de generación de escorrentía en la ZR del A° Cululú, están fuertemente influenciados por las características del paisaje. Otros estudios experimentales fueron complementados con simulación numérica del flujo de agua y transporte de solutos como herramienta para mejorar la comprensión del funcionamiento hidrológico y fisicoquímico de la ZR (Richard et al., 2013; Phogat et al., 2017).

El abordaje de la problemática incorporando la interacción de la zona no saturada del suelo (ZNS) con la zona saturada (ZS) y los cursos superficiales posee una complejidad extra. Sin embargo, el monitoreo de campo conjunto en la ZNS y ZS ha permitido profundizar el conocimiento desde una perspectiva más amplia de las interacciones entre los diferentes almacenamientos, con el objeto de avanzar en la comprensión del funcionamiento hidrológico y la modelación de estos ambientes (Butturini et al., 2003).

Materiales y métodos

Descripción del sitio de estudio

La cuenca del A° Cululú (9636 km2), situada en la región centro-oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina, ha sido estudiada desde la década del 80' debido a preocupaciones acerca de la calidad del agua asociada a actividades productivas y a la ocurrencia de inundaciones por su conexión con el río Salado. El 73,3% de la cuenca drena en la estación limnimétrica ubicada en la ruta RP50s, propiedad del Ministerio de Infraestructura y Transporte de la Provincia de Santa Fe (MIT), (Figura 1). La región presenta un régimen anual de lluvias de 1057 mm y una evapotranspiración anual estimada en 890 mm. El área de estudio se sitúa en la franja ribereña de margen derecha del A° Cululú, al sur de la RP50s (Figura 1). El suelo está constituido por una

combinación de argiudoles, típico y ácuico en la parte alta y media, respectivamente, y suelos anegables (Natracualf) en la parte baja cercana al arroyo (Mosconi et al., 1981). Las características texturales del suelo lo definen como Franco limoso con valores de porosidad que decrecen con la profundidad entre 0,45 a 0,36 para el horizonte A y B, respectivamente. A través de perforaciones profundas se ha detectado la presencia de un estrato limoso con elevada concentración de carbonato de calcio entre los 4 y 6 m de profundidad que actuaría como un manto semi-impermeable y que además forma parte del lecho del arroyo en el tramo de estudio.

La zona alta de la parcela de estudio es utilizada para el pastoreo de ganado de cría. El área presenta una escasa vegetación nativa compuesta por pastos bajos en la zona alta mientras que la zona cercana al arroyo crece vegetación adaptada a suelos anegables. La especie ha sido identificada como Schoenoplectus pungens (Exner et al., 2004). Es una planta rizomatosa perenne con tallos entre 40 y 100 cm de longitud y sección tríada, adaptada al agua salada, incluso salobre, donde permanece parcialmente sumergida temporalmente. Puede ser abundante en suelos con un rango de pH entre 5,5 y 8, indicativo de alcalinidad del suelo y riqueza en nutrientes, específicamente nitrógeno.

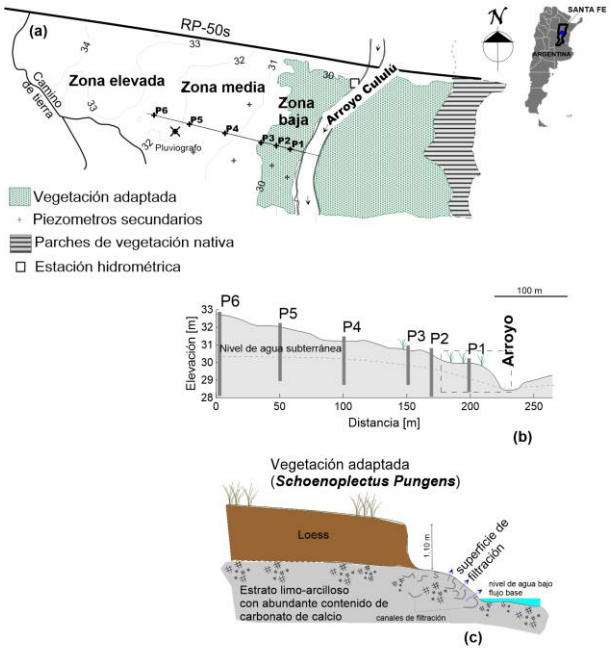


Figura 1. Ubicación geográfica

Diseño experimental y monitorización

Desde 2007 hasta la actualidad, se mantiene una red de monitoreo de niveles freáticos y calidad de agua en la parcela, inicialmente instalada por Ocampo et al., 2010. Se cuenta con 6 pozos de observación de 5 cm de diámetro sobre una transecta perpendicular al arroyo (Ver Fig. 1), aproximadamente paralela al flujo subterráneo del acuífero freático. Se denominan P1 (zona baja) a P6 (zona alta). La profundidad de los pozos varía entre 2 y 4 m en la zona de ribera y la zona alta, respectivamente. El nivel freático en cada pozo se registra con transductores de presión y sensores capacitivos (Odyssey ®) con intervalos de captura de 2 hrs o 4 hrs, dependiendo de la estación del año y de la ubicación de los pozos. Se dispone de la información limnimétrica de la estación del MIT que registra el nivel del arroyo y transmite el dato 1 vez al día.

En distintos estadios hidrológicos de la transecta se han realizado test de recuperación de pozo basados en la metodología propuesta por Bouwer and Rice (1976) que permite determinar la conductividad hidráulica saturada (Ks), con la cual se calculó el flujo entre pozos de observación.

Se ha integrado información hidroquímica tanto de agua freática como de agua superficial recolectada en 37 campañas donde se determinó: oxígeno disuelto [OD], conductividad eléctrica [CE], sólidos disueltos totales [TDS], pH, potencial de óxido-reducción [ORP], temperatura [T]) utilizando sondas multiparamétricas (90MLV-TPS ® y YSI Profesional Plus). Adicionalmente, en 21 de ellas se extrajeron muestras para el análisis de iones en laboratorio: calcio [Ca^{+}], magnesio [Mg^{+}], sodio-potasio [Na^{+}+K^{+}], cloruro [Cl^{-}], sulfato [$SO4^{-2}$], carbonato [$CO3^{-2}$], bicarbonato [$HCO3^{-}$], y nitrato [$NO3^{-}$].

Resultados y discusión

Características texturales y propiedades hidráulicas del suelo

Las propiedades del suelo en toda la transecta ha sido relativamente homogénea mostrando valores fluctuantes entre 7% y 16% de arena, entre 40% y 66,5% de limo y entre 25% y 45% de arcilla. La porosidad del suelo fue en disminución desde 0,45 a 0,36 para el horizonte A y el horizonte B respectivamente (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Características texturales del perfil del suelo en función de la profundidad de muestreo sobre la transecta de estudio, elevación topográfica de cada piezómetro, profundidad, y distancia del arroyo.

	Distancia	Profundidad	Elevación	Profundidad	Arena	Limo	Arcilla
		(m)	(m.s.n.m.)	(m).		(%)	
P1	20	2.4	30.49				
				0.3	8	66.5	25.6
P2	33.6	3.93	30.65	1.2	10.7	55.6	33.6
				3.0	14.2	53.9	31.9
P3	51.1	2.39	30.74				
				0.3	10.3	58	31.7
P4	107	3.17	31.22	1.2	7.3	49	43.7
				3	16.5	51.1	32.4
P5	160	3.17	31.92				
				0.3	11.8	53.9	34.2
P6	215	3.17	32.69	1.2	12	40.1	47.9
				3	9.1	50.8	40.1

Los ensayos de recuperación de pozo permitieron determinar valores de conductividad hidráulica saturada fluctuantes entre 0,15 m/d en P3 y 0,94 m/d en P4. Los piezómetros instalados en la zona elevada de la transecta (P5 y P6) mostraron un Ks homogéneo del orden de 0,19 m/d mientras que los piezómetros de la zona anegable fluctuaron entre 0,23 m/d a 0,17 m/d para P1 y P2, respectivamente. Todos los valores obtenidos fueron consistentes con la literatura.

Respuesta hidrológica a través del paisaje

Como muestra la figura 2, desde 2007 hasta 2016 fue posible capturar distintas condiciones meteorológicas e hidrológicas representadas por las variaciones de los niveles freáticos en los piezómetros de control, la variación en el nivel de agua del arroyo y los montos mensuales precipitados sobre la zona. Las dos primeras variables mencionadas muestran uniformidad en la respuesta a los forzantes, en este caso la lluvia. Durante el año hidrológico 2007/2008 y 2008/2009, los cuales fueron secos (776 mm and 653 mm) el nivel freático en los piezómetros presenta una clara tendencia al descenso perdiendo 1,3 m de nivel en los piezómetros de la parte alta de la transecta. Asimismo, el arroyo mantuvo un flujo base durante los años mencionados con algunas crecidas esporádicas de corta duración. El comienzo del año hidrológico 2009/2010 recibe buenas precipitaciones y alcanza un total de 1391 mm. Esta nueva condición logra revertir la tendencia de extrema sequía que venía soportando el área. Los niveles freáticos ascienden y desde P4 hacia el arroyo todos los piezómetros mantienen el nivel de agua a nivel del suelo.

Durante 2016, suceden crecidas extraordinarias del arroyo Cululú causadas por eventos de precipitación también extraordinarios (412 mm en febrero, 526 mm en abril). Los periodos de recesión de los pulsos de crecida en esta ocasión fueron muy largos comparados con los usuales de este curso de agua. Esta situación causó el desborde del arroyo y la inundación de toda la transecta.

El rango de variación del nivel freático en la transecta depende de la posición. En este caso en la zona alta (P6 y P5) es de 1,51 m y 1,49 m, para la zona media/transición (P4 y P3) la fluctuación es de 1,34 y 0,83 m, y parala zona anegable (P2 y P1) es de 0,6 m y 0,54 m. Esto demuestra que a medida que se acerca a la barranca del arroyo la zona no saturada reduce su espesor posibilitando el contacto del agua freática con las raíces de las plantas. De igual manera tanto la zona media como la anegable mostraron flujos salientes (Seep Flow) durante los años hidrológicos húmedos, momento en el cual se estableció la conectividad con la parte alta de la transecta.

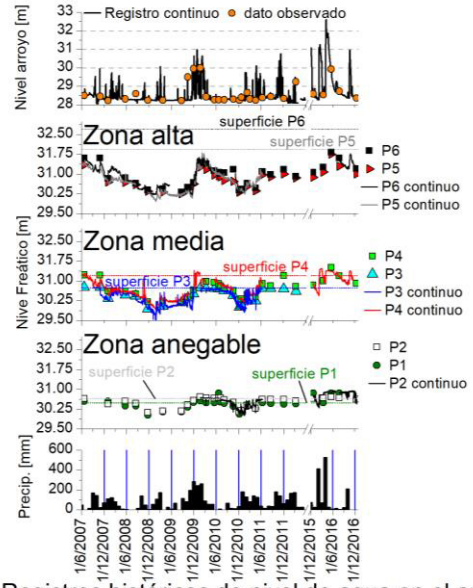


Figura 2. Registros históricos de nivel de agua en el arroyo, niveles freáticos y precipitación caída.

Flujo de Darcy

Se calculó el flujo entre piezómetros utilizando la ecuación de Darcy para 32 días correspondientes con 32 campañas realizadas con el propósito de analizar situaciones

de conexión y desconexión hidrológica y así poder caracterizar la dinámica de la transecta en patrones hidrológicos (PH). En la mayoría de los casos los flujos fueron positivos en dirección al arroyo. Sin embargo, en posiciones particulares de la transecta (entre P2 y P3) se observaron valores negativos frecuentemente, asociados a valores de flujo muy bajos en la zona elevada. Esta situación fue caracterizada como PH1 (Patrón Hidrológico 1). En oposición a este, situaciones asociadas a las crecidas de 2016 dieron como resultados valores de flujo altos y mostraron una conexión de la transecta, situación caracterizada como PH3.

Caracterización hidroquímica

Los símbolos cuadrados representan la media del parámetro, el borde superior/inferior de la barra vertical el valor máximo y mínimo de la concentración, respectivamente, y los límites de la caja el primero y tercer cuartil. La CE así como las concentraciones de $SO4^{-2}$, Cl^{-} y Ca^{+2}+Mg^{+2} se reducen en dirección al arroyo. Los tres primeros se comportan de forma similar, aunque su comportamiento difiere entre la zona alta (representada por P6 y P5) y la zona media-baja (representada por P4-P1). Las concentraciones de Cl- en la zona alta son el doble que las de zona baja y las de SO_4^{-2} el cuádruple, respectivamente, mientras que la EC es aproximadamente un cuarto mayor en la zona alta que en la baja. Para Ca^{+2}+Mg^{+2} no existe una distinción clara entre zona alta y media-baja, siendo su variación suave entre las diferentes zonas del paisaje. La variación de pH y NO_3 difiere de las de los otros componentes. Para el último caso se aprecia la ocurrencia de procesos de transformación bio-fisicoquímicos.

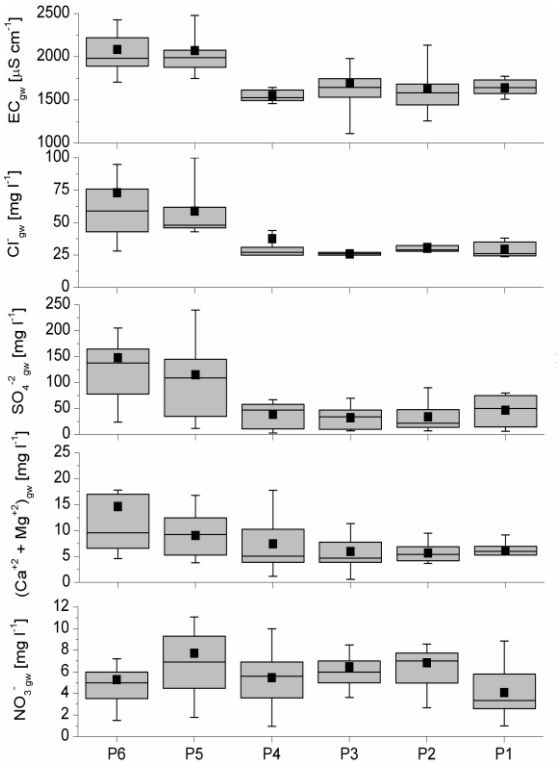


Figura 3 - Diagrama de cajas para distintos parámetros químicos del agua freática.

Conclusiones Diagrama de cajas para distintos parámetros químicos del agua freática.

La evaluación realizada habiendo integrado una serie de datos suficientemente prolongada permitió encontrar patrones de comportamientos para identificar procesos físicos y químicos transformadores de la composición del agua freática para un gran número de estadios hidrológicos de la transecta estudiada.

La presencia de vegetación adaptada a aguas con mineralización variable y suelos anegados, combinado con la presencia de una capa menos permeable de materiales bajo la freática, favorece el contacto del agua con las raíces afectando a la concentración de solutos. Se ha mostrado la capacidad de reducción de la concentración de las algunas componentes químicas del agua a lo largo de la transecta por presencia del humedal de ribera, propiedad que valida el conocimiento sobre la utilización humedales construidos destinados al tratamiento de efluentes de actividades productivas.

El avance logrado en la caracterización de las capas profundas del subsuelo entorno a la transecta a través de la perforación profunda con extracción de muestras y las tomografías eléctricas logradas permitirán resolver los vacíos de información para la implementación de modelos de simulación, primero para la comprensión de procesos transformadores para evaluar la temporalidad de dichos procesos y posteriormente para el diseño de humedales construidos capaces de replicarlos bajo condiciones controladas.

Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen la colaboración de G. Contini, M.V. Morresi, G. Bernal, y la estudiante de M. V. González en los trabajos de campo y laboratorio. Agradecen también a Darío Corazza por permitir el acceso al campo. Este trabajo fue financiado por el proyecto CAI + D de la Universidad Nacional del Litoral–SeCyT, N° 50320160200394LI.

Referencias

1-Butturini A., S. Bernal, C. Hellin, E. Nin, L. Streamo, and S. Sabater (2003). Influences of the stream groundwater hydrology on nitrate concentration in unsaturated riparian area bounded by an intermittent Mediterranean stream. Water Resources Research, 39(4).

2-Exner E., C.H. D'Angelo, y J.F. Pensiero (2004). Vegetación y flora de la reserva universitaria de la Escuela Granja de Esperanza (Santa Fe, Argentina). FAVE Sección Ciencias Agrarias, 3(1/2), 53-76.

3-Mosconi F.P., L.J. Priano, N.E. Hein, C.J. Moscatelli C. Salazar, T. Gutierrez, and L. Caseres (1981). Mapa de Suelos de la Provincia de Santa Fe. Tomo I. Argentina. INTA-MAG.

4-Ocampo C.J. and M.V Morresi (2010). Field studies on riparian zone functioning under changing hydrological conditions. 2010. Proceedings of the 8th International Symposium on Ecohydraulics, 2010, Korea Water Resources Association.

5-Syversen, N. and H. Borch (2005) Retention of soil particle fractions and phosphorus incold-climate buffer zones. Ecological Engineering 25, 382–394.

6-Vidon, P.G.F and A.R. Hill (2004). Landscape controls on the hydrology of stream riparian zones. Journal of Hydrology, 292, 210-228.

7-Phogat, V., Potter, N. J., Cox, J. W., & Šimůnek, J. (2017). Long-Term Quantification of Stream-Aquifer Exchange in a Variably-Saturated Heterogeneous Environment. Water resources management, 31(13), 4353-4366.

8-Richard, A., Galle, S., Descloitres, M., Cohard, J. M., Vandervaere, J. P., Séguis, L., & Peugeot, C. (2013). Interplay of riparian forest and groundwater in the hillslope hydrology of Sudanian West Africa (northern Benin). Hydrology and Earth System Sciences, 17(12), 5079-5096.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Estudio de la capacidad de adsorción de albúmina Sérica Bovina por un composito montmorillonita-magnetita

Barraqué F.[a] , Flores F.M.[a],Ormaechea M[a]. Montes M.L[b], Fernández M.A[a], Candal R.[c], Torres Sánchez R.M.[a]

[a]*Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica.* facundobarraque@cetmic.unlp.edu.ar
[b]*Instituto de Física La Plata, CONICET, Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata, Argentina.*
[c]*Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, CONICET, Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia, San Martin 1650, Argentina.*

Resumen

Se sintetizo un compuesto híbrido inorgánico con montmorillonita y magnetita (MtMag) y se utilizó como adsorbente de Albúmina Sérica Bovina (ASB), como proteína modelo. Las propiedades estructurales, magnéticas, de carga superficial y los parámetros hiperfinos del sólido fueron determinados previamente, y en particular el valor de magnetización de saturación de 8,5 ± 0,1 $Am^2.kg^{-1}$, determinado por ciclos de histéresis, evidenció que el adsorbente podría ser removido completamente del medio mediante la aplicación de un campo magnético externo. Lo cual habilitaría, la recuperación del sistema adsorbato/adsorbente.

El difractograma de la muestra MtMag indica, además de la presencia de las fases correspondientes a la montmorillonita (Mt), fases propias de óxidos de hierro, y una pérdida de cristalinidad respecto de la Mt natural.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción de ASB en sistemas batch donde se evaluaron los efectos del pH, la fuerza iónica (FI) y la temperatura. Las isotermas de adsorción de ASB fueron ajustadas según el modelo matemático de Langmuir.

Los experimentos de adsorción permitieron, comprobar que a FI= 10^{-3} M, T = 25 °C y valor de pH =4,5, cercano al punto isoeléctrico de la proteína, la adsorción se ve favorecida, mientras que el aumento de la fuerza iónica disminuye la adsorción. Además, se evidenció que la proteína se desnaturaliza y precipita en condiciones de pH cercanas a su punto isoeléctrico a 45ºC y luego de 24 hs de agitación en contacto con el adsorbente.

Palabras clave: Montmorillonita, magnetismo, adsorción, proteínas.

Introducción

Los efluentes generados por la industria láctea, principalmente durante los procesos de lavado de tanques y cañerías por las que circula la materia prima y la fabricación de subproductos, se destacan por contener una gran proporción de suero de leche con alto contenido proteico (5,4 $g.L^{-1}$). Entre las proteínas que se pueden encontrar en este tipo de efluentes están la β-Lactoglobulina y la α-Lactoalbúmina, cuya recuperación sería rentable. Esta concentración proteica además, favorece el crecimiento de colonias bacterianas que provocan un aumento significativo de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y de la demanda química de oxígeno (DQO) [1] contaminando significativamente los cursos de agua.

La Mt ha sido probada como material adsorbente de una amplia variedad de contaminantes, entre los que se destacan los metales pesados [2,3], plaguicidas [4,5], colorantes [6,7], y proteínas [8–10]. La extension de la arcilla como adsorbente a otros

contaminantes, es prometedora dado que su estructura permite modificaciones superficiales y de carga eléctrica. Además, el bajo costo del mineral y la abundancia en nuestro país la propone como un adsorbente económicamente rentable. Debido a la alta superficie especifica de la Mt, la separación completa del sistema adsorbato/adsorbente del efluente, con miras a su recuperación, implica el uso de centrifugación de alta velocidad lo que dificulta su aplicación tecnología.

Asimismo, si bien la adsorción de contaminantes utilizando óxidos de hierro y particularmente óxidos magnéticos fue propuesta anteriormente [11–13], donde la inestabilidad de los mismos en medios acuosos, su costo económico y manipulación no hacen factible su utilización tecnológica.

Por todo lo dicho anteriormente resulta crucial la generación de nuevos materiales adsorbentes basados en Mt y óxidos de Fe magnéticos, que permitan su aislamiento del efluente. . Además, teniendo en cuenta que la adsorción de proteínas sobre superficies minerales es un proceso complejo, dada su posibilidad de utilizar varios mecanismos o tipos de interacción de manera conjunta (interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Wall, enlaces covalentes), el estudio de los mecanismos de su adsorción son necesarios. En este trabajo se presenta el desarrollo y utilización de un material híbrido inorgánico de magnetita soportado en montmorillonita (MtMag), caracterizado en trabajos previos[14], para evaluar la capacidad de adsorción de Albúmina Sérica Bovina (ASB) como proteína modelo. Se evaluó el efecto del pH, fuerza iónica y temperatura, para determinar el mecanismo involucrado en la adsorción. El composito obtenido permitiría su remoción completa, con la proteína adsorbida, del efluente mediante la aplicación de un campo magnético externo.

Materiales y métodos

La montmorillonita natural utilizada como soporte (Castiglioni Pes & Co) proviene de la patagonia Argentina. La Mt posee una fórmula estructural $[(Si_{3,89}Al_{0,11})(Al_{1,43}Fe_{0,26}Mg_{0,30})]Na_{0,30}Ca_{0,09}K_{0,01}$ y un punto isoelectrico a pH= 2,7, el area superficial externa determinada por adsorción de N_2 es de 34,0 $m^2.g^{-1}$ y tiene una capacidad de intercambio catiónico igual a 0,825 $mmol.g^{-1}$ [4,15]. Los reactivos utilizados para la síntesis de magnetita fueron KNO_3, KOH (99% de pureza) provistos por Biopack y $FeSO_4.7H_2O$ (grado analítico) suministrado por Cicarelli. La síntesis de magnetita fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento utilizado en Bartonkova et al.[16]. Brevemente, se agregaron 25 mL de solución 0,3 M de $FeSO_4.7H_2O$ a una suspensión de Mt (2,5 g / 425 mL H_2O). Después de 2 hs de agitación, se añadieron 25 mL de KNO_3 0,49 M y 25 mL de KOH 1,49 M. Luego se incrementó la temperatura del batch hasta 90ºC, y el color de la suspensión cambió de marrón oscuro a negro, evidenciando la formación de magnetita. Finalmente, el sólido obtenido se lavó con agua destilada tres veces y se lo liofilizó para su uso.

La Albúmina Sérica Bovina (ASB) fue provista por Sigma Aldrich (A6003), posee un peso Molecular de 66,5 KDa y un punto isoelectrico a pH= 4,9[17].

Los difractogramas (DRX) fueron medidos en muestras orientadas (humedad relativa 47%) con un difractómetro Philips PW 1710 y radiación CuK_α operado a 40 kV y 35 mA.

Los ensayos de adsorción fueron realizados por duplicado en sistemas batch, para lo cual se puso en contacto 5 mg de MtMag con 8 mL de soluciones de distintas concentraciones de ASB (100-500 $mg.L^{-1}$). El pH fue ajustado, a 3,4; 4,5 y 7,0, por agregado de HCl y la fuerza iónica fue regulada con tres concentraciones de KCl (10^{-1}, 10^{-2} y 10^{-3} M). Las temperaturas utilizadas fueron 25ºC, 35ºC y 45ºC y el tiempo de contacto fue en todos los casos 24 hs. Los sobrenadantes fueron obtenidos por

centrifugación y la concentración de equilibrio (Ceq, $mg.L^{-1}$) fue determinada por HPLC-UV (280 nm). La cantidad adsorbida (Q, $mg.g^{-1}$) fue calculada de la siguiente manera:

$$Q = \frac{(Ci - Ceq).V}{m}$$

donde Ci es la concentración inicial ($mg.L^{-1}$), V es el volumen del batch (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Resultados y discusión

El patrón de difracción de la muestra MtMag indicó picos correspondientes al material soporte (Mt) y a óxidos de hierro, evidenciando la modificación estructural de la Mt (Fig. 1). Para su comparación se determinó el difractograma (Fig.1) de la magnetita pura sintetizada por la misma vía que el composito sin el agregado de Mt. Los recuadros superiores en la Fig. 1 muestran el pico correspondiente al plano 001 de la Mt, en la Mt natural[14] y en la MtMag, el cual a pesar de permanecer constante muestra una disminución de la intensidad, indicando pérdida de cristalinidad.

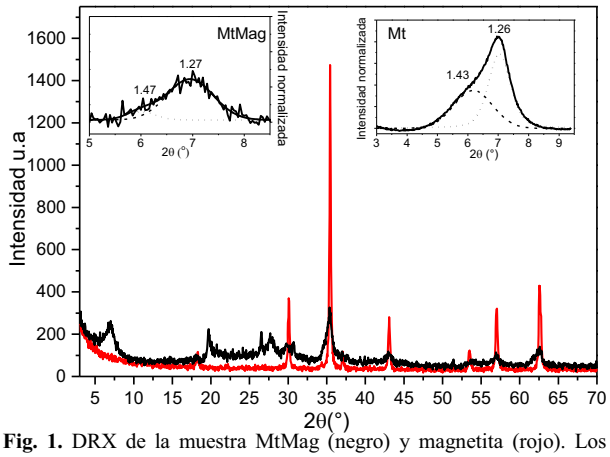


Fig. 1. DRX de la muestra MtMag (negro) y magnetita (rojo). Los recuadros corresponden al pico del plano 001 y los valores son los espaciamientos interlaminares expresados en nm.

En un trabajo previo[14], mediante ciclos de histéresis se obtuvieron los valores de susceptibilidad de alto campo (χ_{hifi}), magnetización de saturación (Ms) y magnetización remanente (Mr) del composito MtMag, siendo estos (54 ± 3) 10^{-8} $m^3.Kg^{-1}$, (8,5 ± 0,1) $Am^2.Kg^{-1}$ y (0,21 ± 0,02) $Am^2.Kg^{-1}$ respectivamente. Estos valores, revelan que el composito posee respuesta magnética frente a un campo magnético aplicado, que permitiría su remoción completa del efluente.

Las isotermas de adsorción de ASB, a FI= 1.10^{-3} M y temperatura de 25 °C, a los tres pHs estudiados se muestran en la Fig. 2. Se observa que a los tres pHs se alcanzó el *plateau* de equilibrio, con diferentes valores de Qmax. La mayor cantidad de ASB adsorbida fue de 272 $mg.g^{-1}$, a pH 4,5. A pH 3,4 y 7,0 se observó una disminución del 56% (119 mg g^{-1}) y 69% (84 mg g^{-1}), de la máxima cantidad adsorbida a pH 4,5, respectivamente. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste de Langmuir, se muestran en la tabla 1 con coeficientes de regresión mayores a 0,95. La mayor constante k_L obtenida a pH 4,5 indica mayor afinidad de la proteína por el adsorbente entre los pH evaluados, lo cual estaría originado porque el composito MtMag es negativo en todo el rango de pH y este pH es cercano al punto isoeléctrico de la ASB (pH 4,9), por ende la proteína no posee una carga neta, siendo adsorbida con pequeñas modificaciones en su conformación maximizando así las posibles interacciones de Van der Waals con el adsorbente[18].

Cabe mencionar que la ASB es una proteína tipo *"soft"* y el proceso de adsorción de este tipo de proteínas puede involucrar o no un despliegue total o parcial de la misma, por ruptura de la estructura secundaria y/o terciaria. La disminución de la cantidad máxima adsorbida a pH 3,4 podría asignarse a que, si bien la proteína y la muestra MtMag adquieren cargas opuestas a ese pH, la densidad de carga generada sobre la proteína debilita su estabilidad estructural, debido a la generación de repulsiones intra-moleculares, provocando un despliegue de la misma. En consecuencia, su adsorción, en el estado extendido, requiere una menor cantidad de ASB para saturar la superficie del adsorbente en monocapa. A pH 7, debemos sumarle al efecto previamente mencionado, el hecho que la proteína y el adsorbente adquieren cargas del mismo signo generando una repulsión electrostática entre estos[18]. La adsorción de ASB, encontrada a pH = 7 podría asignarse a una interacción entre ASB y los bordes de la Mt, los cuales a dicho pH se encuentran positivamente cargados[19] ya que la Magnetita, al igual que la MtMag a este pH está cargada negativamente[14].

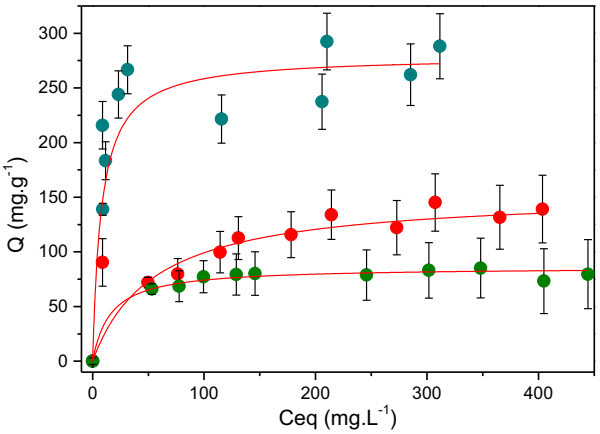


Fig. 2. Isotermas de adsorción de ASB, con FI =10^{-3} M y T =25°C a pH 4,5 (●), 3,4 (●) y 7 (●). La línea roja indica el ajuste matemático realizado.

Tabla 1. Parámetros de Langmuir de las isotermas de adsorción de ASB en MtMag, a pH, fuerzas iónica (FI) y temperatura indicadas.

pH	FI (M)	T (°C)	Q_{max} (mg.g^{-1})	k_L (g.L^{-1})	R^2
3,4	1.10^{-3}	25	119 ± 10	0,13 ± 0,09	0,958
4,5	1.10^{-3}	25	272 ± 16	0,19 ± 0,06	0,981
7,0	1.10^{-3}	25	84 ± 2	0,08 ± 0,02	0,997
4,5	1.10^{-1}	25	90 ± 7	0,2 ± 0,4	0,979
4,5	1.10^{-2}	25	152 ± 8	0,6 ± 0,3	0,980
4,5	1.10^{-3}	25	183 ± 10	0,5 ± 0,2	0,982
4,5	1.10^{-3}	25	183 ± 10	0,5 ± 0,2	0,982
4,5	1.10^{-3}	35	194 ± 14	0,05 ± 0,01	0,986
4,5	1.10^{-3}	45	-	-	-

Se estudió el efecto de la fuerza iónica (FI) en la adsorción de ASB, manteniendo el pH = 4,5 y la temperatura constante a 25 °C, y se encontró una diferencia significativa en el valor de Qmax determinado. Los ajustes obtenidos presentaron coeficientes de regresión mayores a 0,97 (Tabla 1). Las isotermas de la Fig. 3, muestran como el aumento de la concentración de iones presentes en la solución inhibe la adsorción de ASB sobre el composito, siendo en este caso la fuerza iónica correspondiente a 1.10^{-3} M la condición más propicia para la adsorción. Esto se explica por la presencia de complejos proteína-sal y/o competencia por los sitios de adsorción entre las proteínas y los iones presentes en el medio[20]. Cuando la FI es alta, mayor cantidad de iones podrían estar interaccionando con la proteína, formando complejos que afectan la adsorción por competencia con los sitios de adsorción o por impedimento estérico.

Las isotermas de adsorción de ASB sobre el composito magnético MtMag también fueron estudiadas a tres temperaturas diferentes (25 ºC, 35 ºC y 45ºC), manteniendo el pH = 4,5 y la FI = 1.10^{-3} M, (Fig. 4) con el objetivo de obtener sus parámetros termodinámicos. En la Fig. 4, se puede observar que las isotermas a 25 ºC y 35 ºC son similares al igual que los valores de Qmax determinados. Otros autores informaron una disminución en el porcentaje de adsorción de ASB con el incremento de la temperatura sobre sílica modificada[19] y nanopartículas de oro[20].

Mientras que a 45 ºC se observó la formación de coágulos en los batch de adsorción con mayor Ci, lo cual indica precipitación de la proteína luego de 24 hs de agitación en estas condiciones. Esto probablemente se deba a la desnaturalización de la ASB. Por tal motivo, los puntos experimentales de Q calculados no representan situaciones de equilibrio de adsorción. Este comportamiento imposibilitó el ajuste matemático y el consecuente cálculo de los parámetros termodinámicos.

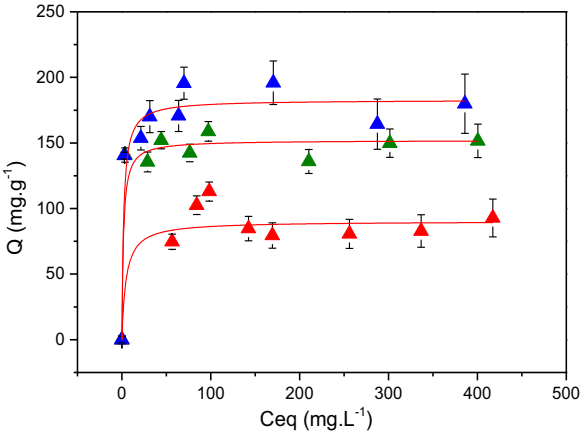


Fig. 3. Isotermas de adsorción de ASB a, pH =4,5 y T = 25 °C, FI 1.10^{-3} M (▲), 1.10^{-2} M (▲) y 1.10^{-1}M (▲). La línea roja indica el ajuste matemático realizado.

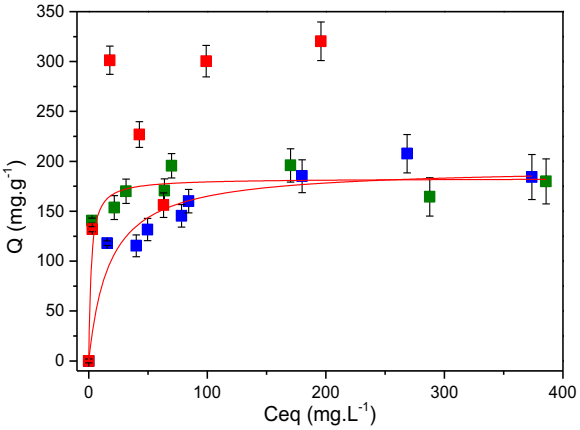


Fig. 4. Isotermas de adsorción de ASB, pH=4,5 y FI= 1-10^{-3} M, a 25ºC (■), 35ºC (■) y 45ºC (■). La línea roja indica el ajuste matemático realizado.

Conclusiones

Se obtuvo un composito magnético para evaluar su adsorción de albúmina sérica bovina (ASB), en función del pH, la fuerza iónica y la temperatura.

El efecto del pH, indicó mayor adsorción de ASB, a pH cercanos al punto isoeléctrico de la ASB (pH=4,5). Este efecto, puede asignarse a que a este pH la ASB presenta menos modificaciones en su conformación, incrementando las interacciones de Van der waals con el adsorbente. La fuerza iónica de la solución también afectó significativamente la adsorción de la ASB, generando una disminución su adsorción con el aumento de la FI, lo cual podría indicar la presencia de complejos proteína-sal y/o competencia por los sitios de adsorción superficial. Además, no se observaron diferencias en la adsorción de la proteína a 25 ºC ó 35 ºC, mientras que se evidenció que la proteína se desnaturaliza y precipita a 45 ºC luego de las 24 hs de contacto.

El composito obtenido permitiría una buena remoción de ASB adsorbido, a pH 4,5, FI 10^{-3} M y T= 25 ºC de un efluente, a través de la aplicación de campo magnético externo. En particular, en trabajos futuros se propone realizar el estudio de adsorción de ASB en función de la temperatura a tiempos más cortos de contacto, para poder obtener los parámetros termodinámicos correspondientes.

Referencias

1. Duarte Silva R. et al. Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents. Appl. Clay Sci 90, (2014) 73–80.

2. Di Leo P, et al. Cadmium decontamination through ball milling using an expandable clay mineral. Appl. Clay Sci. (2019) 182.
3. Abdellaoui Y. et al. Comparison of the divalent heavy metals (Pb, Cu and Cd) adsorption behavior by montmorillonite-KSF and their calcium- and sodium-forms. Superlattices Microstruct 127, (2019)165–175.
4. Gamba M, et al., Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 54, (2015) 1529–1538.
5. Shabeer T. P. A. et al. Exploitation of nano-bentonite, nano-halloysite and organically modified nano-montmorillonite as an adsorbent and coagulation aid for the removal of multi-pesticides from water: A sorption modelling approach. Water Air Soil Pollut. (2015) 226.
6. El Haouti R. et al. Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite Nano Clay: Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations. J Mol Liq (2019) 290.
7. Badmaeva S. V. Purification of aqueous solutions of methylene blue by adsorption on montmorillonite. in IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. Institute of Physics 320 (2019).
8. Rytwo G, et al. Adsoption of two vaccine-related proteins to montmorillonite and organo-montmorillonite. Appl Clay Sci 50, (2010) 569–575.
9. Lepoitevin M. et al. BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. Appl Clay Sci 95, (2014) 396–402.
10. Schmidt M. P, Martínez C. E. Kinetic and Conformational Insights of Protein Adsorption onto Montmorillonite Revealed Using in Situ ATR-FTIR/2D-COS. Langmuir 32, (2016) 7719–7729.
11. Alkan M.,et al. Surface properties of bovine serum albumin – adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties. Micropor Mesopor Mat 96, (2006) 331–340.
12. Rahdar S, et al. Adsorption of bovine serum albumin (BSA) by bare magnetite nanoparticles with surface oxidative impurities that prevent aggregation. Can. J. Chem. 97, (2019) 577–583.
13. Shah M. T, Alveroglu E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles having different cover layer and investigation of cover layer effect on the adsorption of lysozyme and bovine serum albumin. Mater. Sci. Eng. C 81, (2017) 393–399.
14. Barraqué F. et al. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. J Magn Magn Mater 466, (2018) 376–384.
15. Magnoli A. P. et al. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. Appl Clay Scie 40, (2008) 63–71.
16. Bartonkova, H, et al. Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. Chem. Pap. 61, (2007) 413–416.
17. Gao R. et al. One-step synthesis of aldehyde-functionalized magnetic nanoparticles as adsorbent for fast and effective adsorption of proteins. J Alloys Compd 637, (2015) 461–465.
18. Jaber M, et al. 8 - Protein adsorption on clay minerals. in Developments in Clay Science, 1st ed. (2018).
19. Manning B. A. Modeling Arsenate Competitive Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite and Illite. Clay Clay Miner 44, (1996) 609–623.
20. Fu Q, et al.. Adsorption of the insecticidal protein of Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki by minerals: effects of inorganic salts. Eur J Soil Science 59, (2008) 216–221.
21. bazzaz F, et al. Adsorption of BSA onto hexagonal mesoporous silicate loaded by APTES and tannin: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies. Adv Powder Technol 29, (2018) 1664–1675.
22. Maleki et al. Adsorption of albumin by gold nanoparticles: Equilibrium and thermodynamics studies. Arab J Chem 10, (2017) S491–S502.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Detección de zonas de procedencia para eventos de mala calidad del aire a escala local

D. Mellado[a], M.A. Gutierrez[a], J.E. Colman Lerner[b], P.M. Demetrio[a], A.A. Porta[a], P.M. Jacovkis[c] y E.Y. Sanchez[a]
[a] *Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM). UNLP-CONICET. melladodaniela11@gmail.com*
[b] *Centro de Investigaciones en Ciencias Aplicadas (CINDECA). UNLP-CONICET-CICPBA.*
[c] *Universidad Nacional de Tres de Febrero.*

Resumen

Declarada la contaminación del aire como un riesgo medioambiental, el monitoreo de los niveles de los contaminantes criterio toma particular interés en grandes centros urbanos. En este trabajo se aplica una metodología capaz de detectar las zonas de procedencia de emisión de contaminantes frente a eventos de mala calidad de aire en escala local. Esta se ejecuta mediante el acoplamiento de índices de calidad del aire (ICA) propuesto por la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (US.EPA) y del modelo de receptor híbrido conocido como Nonparametric Trajectory Analysis (NTA). Las bases de datos analizadas incluyen concentraciones atmosféricas horarias de material particulado, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de azufre, para el período 2013-2015, provistas por el Comité Técnico Ejecutivo de Bahía Blanca (Buenos Aires, Argentina), y datos de parámetros meteorológicos horarios provistos por Servicio Meteorológico Nacional (SMN). Como resultado se observó la incidencia de las principales fuentes fijas de emisión inventariadas en la región, frente a eventos de contaminación atmosférica. La fortaleza de la metodología radica en visualizar en tiempo real, o en modo diagnóstico, el área potencial de emisión frente a la detección de una mala calidad del aire en un sitio de monitoreo. Asimismo, su capacidad de relacionar emisión y condiciones meteorológicas locales, para señalar a aquellas fuentes potenciales de aporte que no necesariamente deben ser las que mayores emisiones presentan en la región bajo estudio. Para el período estudiado, los eventos observados de mala calidad del aire en el Partido de Bahía Blanca se encuentran gobernados por altas concentraciones de material particulado. Asimismo, la aplicación de la metodología permitió reducir en un 75% el número de fuentes fijas posibles, y destacar la implicancia de fuentes lineales cercanas.

Palabras clave: ICA, contaminantes criterio, modelos de receptores híbridos.

Introducción

En la actualidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) concluye que la contaminación del aire es considerada un riesgo medioambiental y afirma que una de cada ocho muertes se debe a la exposición a la contaminación atmosférica[1]. Además, se estima que la mitad de las poblaciones urbanas están expuestas a valores superiores en 2,5 veces a los niveles guías establecidos por la OMS, incrementándose notablemente en países de bajos a medianos ingresos. Asimismo, solo diecinueve de los treinta y cinco países en América cuentan con monitoreo activo, y el 84% de ellos corresponden a países de altos ingresos[2]. Aquellos centros urbanos con más de cien mil habitantes se consideran potenciales zonas susceptibles al mencionado riesgo, siempre y cuando exista la presencia de industrias en la región. El crecimiento de las poblaciones trae aparejado una entropía asociada a la falta de ordenamiento territorial,

reducción de los espacios verdes, presencia de las industrias emplazadas en regiones urbanas e incremento del tráfico vehicular[3-4].

Tanto Argentina como otros países latinoamericanos cuentan con un decoroso marco regulatorio y carecen de una red de monitoreo robusta[5]. La contaminación atmosférica es explicada mediante un índice de calidad del aire (ICA) que relaciona las concentraciones de contaminantes criterio en una región dada. La Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (US.EPA) define a la calidad del aire en función de los siguientes contaminantes: ozono troposférico (O_3), material particulado (MP_{10}), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2) y dióxido de nitrógeno (NO_2). De esta forma, estima el grado de contaminación, en un sitio y momento dado, discriminado en los siguientes seis niveles de atención creciente: buena, moderada, insalubre para grupos sensibles, insalubre, muy insalubre, y peligrosa. Además, cada uno de los niveles es representado por un color característico, estandarizando la comunicación entre las partes interesadas.

Por otro lado, los modelos de receptores híbridos buscan identificar el área con la mayor probabilidad de emisión de contaminantes, estimando las trayectorias hacia atrás de cada medición del contaminante observada en el sitio de monitoreo (receptor), a través de información meteorológica local. El modelo utilizado en este trabajo es el Nonparametric Trajectory Analysis (NTA) [6].

Sitio de estudio: El Partido de Bahía Blanca se encuentra conformado por la ciudad homónima y las localidades de Ingeniero White, General Daniel Cerri, Grünbein, Cabildo, Villa Espora, Villa Bordeu y La Vitícola. Con 301572 habitantes[7] y uno de los polos petroquímicos más grandes del país, este partido es considerado una zona potencialmente expuesta al riesgo de la contaminación atmosférica. A fin del cumplimiento de los estándares provinciales, una estación de monitoreo de contaminantes criterio fue emplazada próxima al polo petroquímico (38º 45' 32''S, 62º 17' 08''O), reportando valores medios horarios de CO, NO_2, SO_2 y MP_{10} en el aire.

En función de lo expuesto hasta aquí, este trabajo tiene por objetivo aplicar una metodología capaz de detectar en tiempo real (o en modo de diagnóstico), y en una escala local, las zonas de procedencia de emisión de contaminantes frente a eventos de mala calidad de aire. Esto se ejecuta mediante el acoplamiento del ICA propuesto por la US.EPA y del modelo NTA, aplicando el análisis de contaminantes criterio observados en el partido de Bahía Blanca para el período 2013-2015, junto a datos de velocidad y dirección del viento asociados a los tiempos de monitoreo.

Métodos

Análisis de la región: delimitación espacial - relevamiento de fuentes de emisión

En una primera instancia debe delimitarse el dominio espacial de la región bajo estudio, cuya extensión busca ser representativa de una escala local y del sitio receptor. Para complementar en la interpretación de los resultados, se deben contemplar las principales fuentes de emisión, tanto antropogénicas como naturales, dentro del dominio de estudio y en entornos cercanos. Dentro de la información recabada para cada fuente de emisión, la caracterización de los tipos de fuentes (fija: areal, lineal o puntual; móvil), condiciones operativas (tipo y cantidad de contaminantes emitidos) y período temporal de operación, resultan cruciales para la correcta aproximación de los resultados.

Detección de eventos de concentraciones elevadas

Se determina el ICA representativo de la región (por hora) a partir de las mediciones observadas en el sitio de monitoreo, siendo el contaminante "dominante" aquel que explica la calidad del aire en un momento dado. Posteriormente, se define como evento al espacio temporal en el cual se evidencia una calidad del aire inferior al nivel de preocupación del usuario (nivel ICA).

Aplicación de un modelo de receptor híbrido: NTA

El modelo requiere como conjunto de datos de entrada las concentraciones (C) que definen a cada evento y los datos de velocidad y dirección del viento, representativos de la región. El número de trayectorias a estimar por evento es una función del tiempo promediado del contaminante dominante, siendo desestimadas aquellas asociadas a vientos calmos (velocidades < 1 km h^{-1}).

Del análisis de las fuentes de emisión por contaminante, se establece un radio por cuadrante (r) como el promedio entre las distancias mínimas y máximas de las fuentes al centro de monitoreo. Luego, el tiempo (t_r) de retrotrayectoria es calculado como la razón entre el radio (r) y la moda de las velocidades comprendidas en el evento.

El modelo presenta como salida polígonos de concentraciones superiores que son asociados a las regiones de procedencias, por presentar los mayores aportes del contaminante. De esta forma, se obtiene una salida visual y geográfica de las concentraciones medias observadas en el receptor.

Resultados y discusión

Los límites regulatorios de la provincia[8] definen como concentraciones medias anuales permitidas 50 µg m^{-3} para MP_{10}, 30 ppb para SO_2 y 53 ppb para NO_2. Del análisis de las bases de datos se concluye que para los años 2013, 2014 y 2015, el MP_{10} presentó medias anuales de 62 µg m^{-3}, 47 µg m^{-3} y 47 µg m^{-3} respectivamente; el NO_2 presentó valores de 6,1 ppb, 7,1 ppb, 6,2 ppb para dichos años; y el SO_2, 1,4 ppb, 1,4 ppb, 1,5 ppb en el periodo detallado. Por lo expuesto, ninguno de los contaminantes considerados superó los valores límites permitidos.

El relevamiento de las fuentes fijas de emisión fue tomado del informe PIM[9], que contempla un Inventario de Emisiones Gaseosas de Fuentes Fijas del 2015, provisto por el municipio, en términos de toneladas anuales. De allí se desprende que los principales contribuyentes de emisiones de óxidos de azufre (SO_x) son Central Piedra Buena S.A. (82,8%) y Petrobras Argentina S.A. (17,2%). Para el MP_{10}, de un total de 9 empresas declaradas, Petrobras Argentina S.A. emite el 46%, seguido por la Central Piedra Buena S.A. con un 15,1%. Análogamente, el PIM dispone de información respecto a las fuentes de emisión para el resto de los contaminantes criterio.

Definiendo como nivel ICA de preocupación al "insalubre", se encontraron ocho eventos, presentando al MP_{10} como contaminante dominante. Posteriormente, se eligieron tres de los eventos para profundizar, priorizando la variación de la dirección del viento y las concentraciones más elevadas. Además, dos de los tres eventos seleccionados contemplan los mayores valores del ICA, gobernados por el MP_{10}, mientras que en el tercero se presenta un escenario en el cual el SO_2 es dominante con una calidad del aire "moderada" pero que señala un resultado a destacar.

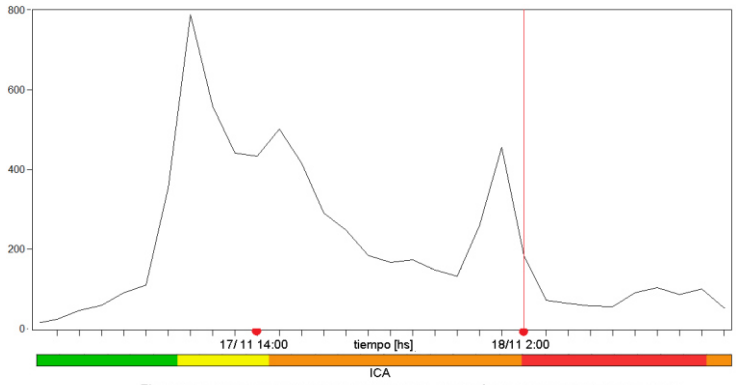


Figura 1. Concentraciones observadas de MP_{10} [µg m^{-3}] para el evento 18/11/14 2:00.

Primer evento: con fecha 18/11/14 el MP_{10} se presenta como contaminante dominante al alcanzar el nivel de ICA de insalubre (nivel de color rojo) desde las 2 am. Previo al evento, la calidad del aire permaneció insalubre para grupos sensibles (nivel de color naranja) desde las 15 horas del 17/11/14 a las 2 horas del 18/11/14, período en el cual las concentraciones móviles estuvieron entre 155 y 254 μg m^{-3}. De la serie de tiempo (Figura 1) se desprende que el evento presenta una duración de 8 horas (concentraciones móviles entre 255 y 354 μg m^{-3}).

Por su parte, los vientos asociados al período en el que las concentraciones contribuyen a la mala calidad del aire (insalubre) para este evento, comprenden a las direcciones S, SE y E, principalmente.

Las fuentes fijas inventariadas del MP_{10} se emplazan a una distancia media de 2,5 km. Luego, para una velocidad frecuente de 46 km h^{-1}, el tiempo de trayectoria usado en el NTA es de 3,26 minutos. Como resultado, se observan los polígonos de mayores concentraciones (365-572 μg m^{-3}) al NNO del sitio de monitoreo, donde se emplaza Petrobras Argentina S.A., la ruta nacional 3 y parte de la circunvalación del sur de la ciudad (Figura 2).

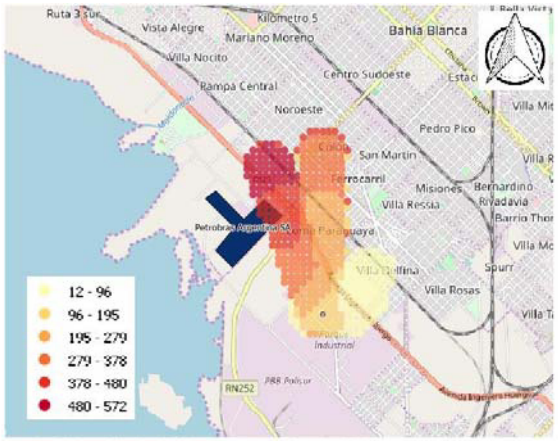


Figura 2. Aplicación de NTA: concentraciones de MP_{10} para el evento 18/11/14.

Segundo evento: se presenta desde las 16 horas del 24/04/15 hasta las 2 horas del 26/04/15 respondiendo a la erupción de volcán Calbuco, localizado al sur de Chile, y al OSO del sitio de monitoreo (Ingeniero White). Para este evento, se observó una mala calidad del aire gobernada por el MP_{10}, a partir de las 13 horas del 24/04, nivel de insalubre para grupos sensibles (155-254 μg m^{-3}), que rápidamente transita a las categorías insalubre (255-354 μg m^{-3}), muy insalubre (355-424 μg m^{-3}) y peligroso (>425 μg m^{-3}) en el lapso de 40 horas. En la serie de tiempo (Figura 3) se puede visualizar cómo las concentraciones observadas del MP_{10} crecen rápidamente desde las 9 horas del 24/04 hasta las 15 horas del 25/4.

Análogamente al caso 1, el tiempo de retrotrayectoria de 8,8 minutos está asociado a los vientos más frecuentes de 17 km h^{-1} para el evento. Al aplicar el NTA para el periodo descripto por las primeras 24 horas que describen al primer valor de ICA insalubre, se observó que las

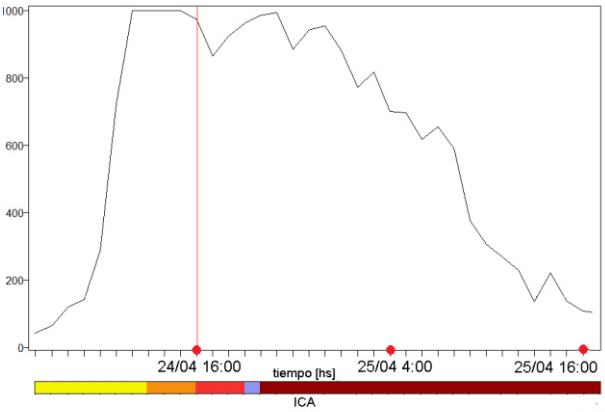


Figura 3. Concentraciones observadas de MP_{10} [μg m^{-3}] para el evento 24/04/15 16:00.

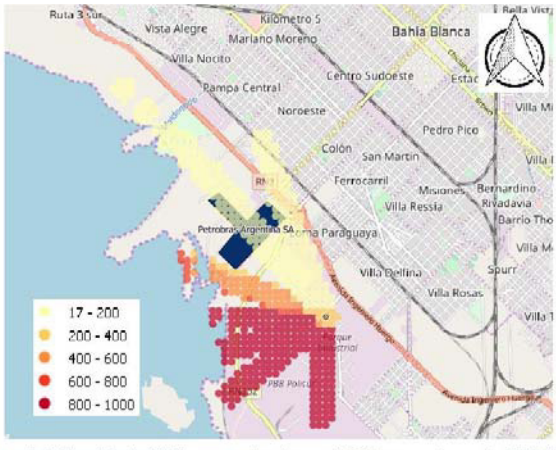


Figura 4. Aplicación de NTA: concentraciones de MP_{10} para el evento 24/04/15.

concentraciones del MP_{10} provienen de un amplio rango de direcciones, desde O al S en sentido horario (Figura 4). En este aspecto, se destaca la necesidad de registrar los fenómenos naturales fuera de la escala local que puedan alcanzar e impactar sobre la región de estudio.

Tercer evento: transcurrido el 02/08/15, es utilizado como caso testigo para observar la bondad de la herramienta, definido por SO_2. El presente caso muestra un cambio de calidad del aire de buena a moderada. Desarrollado a las 22 horas (Figura 5), la media móvil es igual a la concentración observada en el sitio de monitoreo, debido a que el tiempo de integración del parámetro es igual a la frecuencia de medición.

La aplicación del NTA (Figura 6), para un tiempo de 11,5 minutos de retrotrayectorias, permite observar un polígono con las concentraciones superiores al NNO del sitio de monitoreo, donde se emplaza la empresa Petrobras Argentina S.A., asociada al 17% de las emisiones del contaminante.

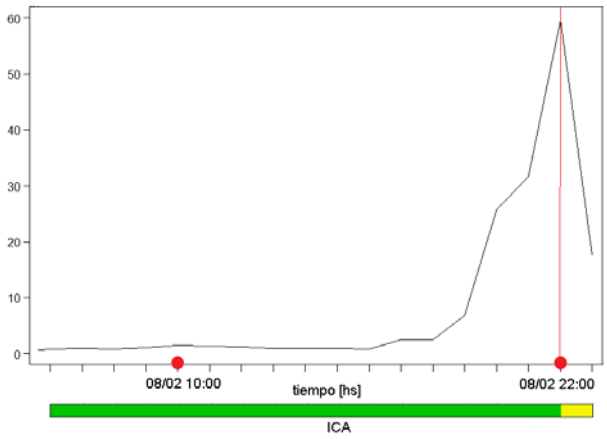


Figura 5. Concentraciones observadas de SO_2 [ppb] para el evento 02/08/15 22:00.



Figura 6. Aplicación de NTA: concentraciones de SO_2 para el evento 02/08/15.

Conclusiones

El estudio de los casos destaca las virtudes y las limitaciones de un indicador de eventos como lo es el acoplamiento del índice de calidad del aire con un modelo de receptor híbrido, como herramienta de análisis de la mala calidad del aire. En tal sentido, en el primer caso se pudo asociar la zona más probable de origen de emisiones a una empresa que emite alrededor de 46% del material particulado (MP_{10}) en la región de estudio[8] y a una fuente lineal a destacar, como lo es la ruta nacional 3 que concentra un Tránsito Medio Diario Anual de aproximadamente 13852 vehículos[10] entre los kilómetros 685,7 y 689,3. Por otro lado, la herramienta demuestra su limitación al tratar de describir a un evento considerado regional (cenizas provenientes del volcán Capulco), aun cuando las direcciones de procedencia estimadas con el NTA concuerdan con las esperadas. Por otro lado, el tercer caso evidenció el buen desempeño de la herramienta NTA en la definición de la zona probable de contribución, en donde se emplaza una de las dos industrias[9] que contribuyen a las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) en la región.

En conclusión, el trabajo permitió destacar al MP_{10} como dominante de los eventos de mala calidad del aire observados para el periodo bajo estudio. Además, la aplicación de la metodología permitió acotar el número de fuentes de emisiones del contaminante dominante en un 75%, y destacar la implicancia de fuentes lineales cercanas, especialmente en el polvo resuspendido de los caminos de alto tráfico (Ruta Nacional 3).

Todos los casos ejemplificados realzan la bondad de acoplar los índices de calidad del aire a un modelo de receptor híbrido. Además, se destaca la importancia del uso del NTA en la gestión para evaluar la procedencia de contaminantes criterio, pues permite

obtener una salida en tiempo real, debido a que utiliza valores que describen al evento momentos atrás y ofrece una representación gráfica clara y georreferenciada.

Finalmente, la metodología propuesta resulta de fácil interpretación, orgánica y con resultados visuales rápidos para interpretar los niveles de contaminación de cualquier sitio bajo estudio, a escala local.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CICPBA), que han contribuido con fondos para este trabajo.

Referencias

1- WHO *7 millones de muertes cada año debidas a la contaminación atmosférica*, Comunicado de prensa, Ginebra, Suiza, 2014. https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/

2- OPS *Contaminación del Aire Ambiental*. Comunicado de prensa. Accedido octubre 2019: https://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=12918:ambient-air-pollution&Itemid=72243&lang=es

3- Montgomery, M.R. The urban transformation of the developing world. Sci. 319 (2008) 761-764.

4- Zhu, T., Melamed, M., Parrish, D., Gauss, M., Klenner, L.G., Lawrence, M., …, Liousse, C. WMO/IGAC impacts of megacities on air pollution and climate. World Meteorological Organization, 205 (2012) 149-151.

5-Organización Panamericana de la Salud *Plan regional sobre calidad del aire urbano y salud para el período 2000-2009*, Washington, DC, 2000. http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsci/e/fulltext/planreg/planes05.pdf

6-Henry, R.C. Locating and quantifying the impact of local sources of air pollution. Atmos. Environ. 42 (2008) 358-363.

7-INDEC *Población total por sexo e índice de masculinidad, según edad en años simples y grupos quinquenales de edad* (2010). http://www.indec.gov.ar/

8- OPDS EL SECRETARIO, D. P. A., & DE LA PROVINCIA, D. B. A. Resolución N 242/97.

9-Programa Integral de Monitoreo (PIM), Bahía Blanca, Argentina, 2016 https://www.bahia.gob.ar/subidos/cte/informes2015/1.3-Subprograma-Atmosfera.pdf.

10-Seguridad Vial Nacional. *Transito Medio Diario Anual (TMDA) para el año 2018*. Disponible en https://www.sigvial.vialidad.gob.ar. Accedido junio 2019.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Utilización intensiva de suelos agrícolas e inundaciones en el Partido de Chacabuco

C. Vespasiano[a], G. Yurkievich[b] y L. Giuffré[a]
[a] *Cátedra de Edafología. Facultad de Agronomía. UBA. Argentina.* vespasia@agro.uba.ar
[b] *Cátedra de Geografía Económica. Facultad de Ciencias Económicas. UBA.*

Resumen

Las inundaciones tienen lugar, cada vez con mayor frecuencia, en el Partido bonaerense de Chacabuco, ubicado en la cuenca del Salado Superior. Algunas de las causas que explicarían que cuándo precipita más de lo habitual se inunden los campos y el caso urbano de Chacabuco son: la existencia de un inapropiado sistema de drenaje, la ocurrencia de cambios inadecuados en los usos del suelo, la falta de previsión y el crecimiento no planificado de la ciudad. Los cambios en el uso del suelo podrían tener efectos importantes sobre la hidrología en general y en particular sobre las inundaciones. Los objetivos específicos consisten en: exponer la fluctuación de las precipitaciones en la zona de Chacabuco en los últimos 50 años, analizar el último evento de inundación en el Partido de Chacabuco, ocurrido en agosto de 2015 y evaluar los principales cambios en el uso del suelo agrícola para dicha localidad en los últimos 50 años. En este sentido, se analizaron datos de precipitación de reseñas históricas y de estadísticas oficiales. Se procedió al análisis de los mapas de suelo, imágenes satelitales MODIS a través del sensor TERRA del Partido de Chacabuco, a fin de analizar e identificar, los cambios en los usos del suelo y los sitios más perjudicados por las inundaciones ocurridas.

Durante el mes de agosto del año 2015 se produjo la última inundación en Chacabuco. La precipitación mensual registrada por el SMN fue de 201 mm, la cual representó un 500 % más de la precipitación media mensual de los últimos 50 años para la zona[1]. En consecuencia, en el Partido hubo 29.800 ha saturadas, 13.250 ha encharcadas, 6.600 ha con agua en superficie, que sumaron un total de 49.650 hectáreas afectadas[2]. En cuanto a los cambios en el uso del suelo, la superficie sembrada con soja en Chacabuco paso de 450 ha en la campaña 1972/73 a 130.356 ha en la campaña 2015/16, con lo cual se puede apreciar un aumento abrupto de la superficie sembrada con soja, que ha crecido exponencialmente desde la década del 70 hasta la actualidad, en desmedro de otras producciones de granos estivales como ha sido la producción de maíz, tan emblemática en la región. En esta línea, si se compara con la variación de la superficie sembrada de maíz, se puede apreciar que disminuyó más de la mitad desde la década del ´70 hasta la actualidad, siendo de 53.000 hectáreas en 1972/73 a 24.490 hectáreas en 2015/16[3].

En conclusión, de los datos analizados se desprende que las precipitaciones resultaron especialmente cuantiosas si se toma en cuenta el mes de ocurrencia, comparado con años anteriores. No obstante, los cambios en el uso del suelo agrícola evidencian una alteración en la relación agua-suelo-cultivo y en una modificación del uso del agua subterránea, provocando que aumente la cercanía de la napa freática a la superficie.

C. Vespasiano, G. Yurkievich y L. Giufrré

Introducción

Identificación del problema y estado de situación

Este estudio de caso se centró en las inundaciones que tienen lugar, cada vez con mayor frecuencia, en el Partido bonaerense de Chacabuco, ubicado en la cuenca del Salado Superior. Estas inundaciones son ocasionadas por abundantes precipitaciones durante los años húmedos. El problema radica en que cuando llueve más de lo habitual, los campos y el casco urbano se inundan. Esto respondería a diversos motivos: un inapropiado sistema de drenaje, los cambios e inadecuados usos del suelo, la falta de previsión, el crecimiento no planificado de la ciudad, entre otras causas. Todo esto, en una visión rápida, parecería estar potenciado por el cambio climático global. Este trabajo, se abocará en los factores de inadecuado manejo del suelo que contribuyen a que ocurran estos fenómenos de anegamiento. Los cambios en el uso del suelo podrían tener efectos importantes sobre la hidrología en general y en particular sobre las inundaciones.

El problema en cuestión es que el aumento de las precipitaciones medias, sumado a los cambios en el uso del suelo en el Partido de Chacabuco, podrían ser las principales causas del incremento en la ocurrencia de inundaciones, en el casco urbano y rural, fenómeno que se encuentra intensificado durante los ciclos húmedos.

El objetivo general de este estudio fue evaluar la relación entre las modificaciones en el uso del suelo agrícola en la zona del Partido de Chacabuco y la posibilidad de ocurrencia de inundaciones intensas, fenómeno que se ve amplificado durante los períodos húmedos. A continuación se mencionan los objetivos específicos: describir las características físicas y geomorfológicas de la cuenca del Río Salado y el recurrente problema de las sequías e inundaciones en la región, exponer la fluctuación de las precipitaciones en la zona de Chacabuco en los últimos 50 años y observar los años donde se produjeron eventos de inundación para poder comparar con la del caso en estudio, analizar los principales cambios en el uso del suelo agrícola en el Partido de Chacabuco en los últimos 50 años, para observar la recurrencia de inundaciones y analizar el último evento de inundación en el Partido de Chacabuco ocurrido en agosto de 2015.

Antecedentes

El primer antecedente en la preocupación acerca de los ciclos de sequía e inundación que ha sufrido la provincia de Buenos Aires, así como también “la implementación de una tecnología agrohidrológica tendiente al ordenamiento y manejo del recurso hídrico” ha sido expuesto por Florentino Ameghino en sus escritos de hace algo más de 100 años (Las secas y las inundaciones en la provincia de Buenos Aires, 1884-1984). Lo que Ameghino señalaba, es que el problema a resolver era evitar las inundaciones excesivas en las épocas de grandes lluvias y evitar las épocas de sequía. En este sentido, la solución no se obtendría con simples canales de desagüe. Este autor advirtió que las inundaciones y las secas en la provincia de Buenos Aires se debían a un mismo problema. Afirmaba que los períodos de grandes secas son el resultado, por una parte, de la irregularidad de las lluvias y por otra parte de que el agua que cae en dichos períodos se evapora con demasiada prontitud sin penetrar en el subsuelo en la cantidad deseada. Se oponía a la opinión generalizada de la época

(que aún se conserva en cierto grado), de que las inundaciones son un problema aislado que puede ser resuelto mediante la construcción a gran escala de canales de desagüe. Ameghino, en cambio, propone la construcción de reservorios, para almacenar los excedentes producidos en tiempos de inundaciones, para luego aprovecharlos durante las sequías. Su propuesta se basaba en establecer los medios para poder generar el desagüe en los terrenos anegados, pero impedir este desagüe en la época de lluvias menos intensas y poder aprovechar las aguas para regar los campos en estaciones secas, sin necesidad de darles desagüe a los grandes ríos. Ameghino, fue uno de los primeros en poner reparos en la canalización indiscriminada de la cuenca[4].

El escaso desarrollo de la red de cauces en la cuenca es uno de los factores que contribuyen a la ocurrencia de inundaciones generalizadas y prolongadas. Como en la cuenca del Salado existen pocos cauces definidos y muchas depresiones sin drenaje, la mayor parte de los excedentes fluye primero hacia la cubeta más cercana, independientemente de las pendientes regionales existentes. Como consecuencia, las cubetas almacenan gran parte de los excedentes, impidiendo su escurrimiento cuenca abajo. Por lo tanto, la existencia de cubetas presenta a escala de cuenca un importante efecto de almacenamiento, ya que éstas retienen gran parte de los excedentes. El escurrimiento de los excedentes cuenca abajo se hace posible generalizadamente cuando las cubetas comienzan a colmarse de agua, al menos en alguna zona. En esas condiciones, generalmente producidas por períodos de alta pluviosidad que conducen un ascenso freático, los arroyos y cañadas pueden tener caudales importantes[5].

Luego de grandes eventos de precipitación, el agua tiende a permanecer almacenada en las cubetas hasta infiltrar o evaporarse. En particular, si el nivel freático imperante es alto (lo que suele suceder en los casos en que se produjeron excedentes importantes, ya que éste es el mecanismo que los produce), las cubetas solo pueden vaciarse por evapotranspiración, lo que puede requerir un tiempo considerable[5].

Por su parte, la región, históricamente dominada por pastizales nativos, se transformó poco a poco en una matriz mixta de pastizales nativos, cultivos anuales y pasturas a partir de finales del siglo XIX. Sin embargo, desde la década de 1980, y especialmente en la última década, el remanente de pastizales y de praderas fue casi completamente convertido a la agricultura anual, siendo la soja el cultivo dominante en la actualidad. Debido a la baja evapotranspiración y los sistemas de raíces menos profundas de los cultivos anuales en comparación con pasturas, este cambio de uso del suelo generalizado se relaciona con un aumento de los niveles freáticos y con periódicos eventos de inundación[6].

Las precipitaciones medias anuales han variado en las últimas décadas, siendo de 919 mm en la década del ´60 y más de 1000 en la década de `90. Es importante la ocurrencia de épocas de inundaciones que se han presentado en los años 1914, 1919, 1980, 1993, 1998, 2001, 2007 y el 2014 al 2015[7].

La evaporación es el factor dominante y, actuando directamente sobre el nivel freático, ejerce un control significativo sobre los niveles de agua subterránea. No obstante, en época de lluvias prolongadas, la recarga del acuífero aumenta, la pérdida por evaporación se ve superada y los niveles freáticos ascienden hasta la superficie causando anegamiento e inundaciones.

Materiales y métodos

Para llevar a cabo este estudio se trabajó con referencias de la evolución histórica del problema de inundaciones en la cuenca del Salado con el fin de contextualizar la problemática. Se analizaron los datos de precipitación de reseñas históricas y de estadísticas oficiales, como así también las investigaciones que se han llevado a cabo

tanto a nivel general como para el caso concreto del Partido de Chacabuco. Asimismo, se realizó un análisis de los últimos 50 años de precipitación en la zona, con datos de la estación meteorológica de Junín correspondiente al Servicio Meteorológico Nacional (SMN) y de la estación meteorológica de Pergamino correspondiente al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).

Por otra parte, se procedió al análisis de los mapas de suelo, imágenes satelitales MODIS a través del sensor TERRA del Partido de Chacabuco, para poder analizar e identificar los sitios más perjudicados por las inundaciones ocurridas.

Resultados y discusión

Se analizaron las precipitaciones mensuales y anuales desde el año 1965 hasta el año 2016 –período de 50 años de precipitación en la zona-. Es necesario aclarar que en el Partido de Chacabuco no existen estaciones meteorológicas de organismos oficiales, es por esta razón que se analizaron los datos pluviométricos de las estaciones más cercanas al Partido en análisis. Como se puede apreciar en la Tabla 1, para ambas estaciones meteorológicas el promedio de precipitación en el mes de agosto en un período de 50 años resultó de 38 mm. Es menester destacar que en el mes de agosto del año 2015 donde se produjo la inundación del Partido de Chacabuco, la precipitación registrada en para ambas estaciones meteorológicas resultó en un 500 % más de la precipitación media mensual de los últimos 50 años para la zona.

Tabla 1. Promedio de precipitación del mes de agosto en 50 años (1965-2016).

Precipitaciones (mm)	Estación SMN Junín	Estación INTA Pergamino
Promedio en el mes de agosto en 50 años	38	38
Agosto 2015	201 (+500%)	261,9 (+600%)

Cambios en los usos del suelo agrícola en Chacabuco en los últimos 40 años.

Los suelos de Chacabuco presentan aptitud para la producción agrícola, presentan mayoritariamente texturas francas, franco-limosas y con elevados porcentajes de materia orgánica. Es importante aclarar que en ciertas zonas del Partido, donde se han sucedido muchos años de agricultura continua, sin rotaciones, se provocaron dramáticos descensos de materia orgánica del suelo. Sin embargo, en la década del 90´, se incorporó la tecnología de la siembra directa, que por un lado impide el descenso de materia orgánica en los suelos, pero por el otro, podría llegar a aumentar la compactación de los suelos, debido al intenso uso de maquinaria, lo que sumado a la condición arcillosa de los suelos, podría contribuir al escaso drenaje del agua en el perfil del suelo, desencadenando el anegamiento en los períodos húmedos. En cuanto a la clasificación de los suelos del Partido, según la *Soil Taxonomy,* al este y sur dominan los Argialboles, mientras al norte –correspondiendo a las zonas más elevadas del terreno- se encuentran los Arguidoles. En las márgenes del Río Salado, se pueden encontrar Natracualfes. La elevación máxima del Partido se encuentra en las cercanías de la localidad de O´Higgins (Chacabuco) al oeste, con una altura de 75 msnm, siendo la elevación promedio de 68 msnm. Su superficie se encuentra surcada por numerosos arroyos y su límite sudoeste lo constituye el Río Salado. A 25 km de Chacabuco, en las

cercanías de la Ruta Nacional Nº 7, se encuentra la Laguna de Rocha, formada por un ensanchamiento del Salado en zonas bajas. Existen otras lagunas, dentro del Partido, las cuales se denominan: Las Toscas y Los Patos[9].

En la Tabla 2 a continuación se puede apreciar el aumento abrupto de la superficie sembrada con soja, que ha crecido exponencialmente desde la década del 70 hasta la actualidad, en desmedro de otras producciones de granos estivales como ha sido la producción de maíz, tan emblemática en la región. Este cambio en el uso del suelo refleja claramente una modificación en el balance hídrico de los cultivos, una alteración en la relación agua-suelo-cultivo y en una modificación del uso del agua subterránea, provocando que aumente la cercanía de la napa freática a la superficie.

Tabla 2. Transformaciones en el uso del suelo.

Campaña[3]	Sup. con maíz (ha)	Sup. con soja (ha)	Sup. dedicada a la agricultura (ha)
1972/1973	53.000	450	53.450
2015/2016	24.490	130.356	154.846

Afectación del suelo agrícola en el último evento de inundación en Chacabuco

Según la Dirección Nacional de Emergencia y Desastres Agropecuarios de acuerdo a las imágenes satelitales analizadas, en el Partido de Chacabuco hubo 29.800 hectáreas saturadas, 13.250 hectáreas encharcadas, 6.600 hectáreas con agua en superficie, sumando un total de 49.650 hectáreas afectadas en la inundación de agosto de 2015.

Conclusiones

Para el estudio de caso analizado, resulta evidente afirmar que las precipitaciones fueron especialmente cuantiosas si se toma en cuenta el mes de ocurrencia, comparado con años anteriores. No obstante, el crecimiento geográfico no planificado, los cambios en las prácticas agrícolas de las últimas décadas y las adversidades climáticas, exigen al Estado asumir el compromiso para generar respuestas adecuadas frente a la ocurrencia de estos fenómenos meteorológicos. En referencia a los cambios en las prácticas agrícolas y en el uso del suelo, ocurridos en las últimas décadas, el reemplazo del cultivo de maíz y el significativo aumento de la superficie de soja, modificaron el nivel de la napa freática y contribuyeron a incrementar el problema frente al aumento de precipitaciones. Es altamente probable que ocurran fenómenos de este tipo y en el actual contexto de aumento de las precipitaciones medias anuales, debiera existir mayor previsión para afrontar este tipo de fenómenos, que podrían ocurrir más frecuentemente, con expresiones extremas y en épocas inesperadas. En cuanto a la afectación física de los suelos de uso agrícola que provocó la implementación de la siembra directa, se pueden mencionar: una mayor compactación de los suelos, un menor escurrimiento y disminución de la infiltración. En consecuencia, esto contribuyó a aumentar la capacidad de colmatación de cursos de agua y a elevar el nivel de los acuíferos. De este modo, se puede afirmar que existe una relación directa entre los cambios en el uso agrícola de los suelos en las últimas décadas y el aumento en el riesgo de las inundaciones en el Partido. Asimismo, resulta importante destacar que tanto las inundaciones, como las sequías, son dos fenómenos que afectan a casi todos los Partidos del Salado Superior y cuya problemática, también debería de abordarse a escala de cuenca, aunque esto sumase mayor complejidad al estudio. Por ello, es necesario aclarar, que resulta imprescindible pensar estas cuestiones a escala de

cuenca, ya que la problemática de inundación excede al Partido de Chacabuco y como se menciona anteriormente pertenece a la Cuenca del Noroeste del Río Salado. De esta forma, las propuestas a las problemáticas hídricas deben acordarse con el resto de los Partidos que forman parte de este mismo problema y son perjudicados por los recurrentes eventos de inundación. Por último, se destaca que para comprender el fenómeno en el Partido de Chacabuco, es imprescindible, en un futuro ampliar las investigaciones considerando no solo el análisis de las fluctuaciones de las precipitaciones, sino también el balance de agua en el suelo, las deficiencias y los excesos de agua en el suelo. Dichas investigaciones, sumadas a un análisis del estado de situación ambiental, social y económica del Partido de Chacabuco, resultarán de un insumo para acompañar la propuesta de ordenamiento territorial y de mitigación de inundaciones para una adecuada gestión ambiental del Municipio.

Agradecimientos

Se agradece al Ing. Agr. Pablo Urdapilleta por la inspiración en el abordaje del estudio, a la Lic. en Geografía María Estrada por la colaboración en la interpretación de las áreas afectadas. Finalmente, se agradece al Director del UBACyT Dr. Esteban Ciarlo por el acompañamiento en el proceso de estudio y por la colaboración en el financiamiento requerido.

Palabras clave: Inundaciones, Chacabuco, suelos, cambios en el uso del territorio.

Referencias

1-Servicio Meteorológico Nacional (SMN). 2016. “Base de datos pluviométricos de la estación meteorológica de Junín”.
2-Dirección Nacional de Emergencia y Desastres Agropecuarios. Análisis con imágenes MODIS (sensor TERRA) del área del Noroeste de la Cuenca del Salado afectada por la inundación de agosto de 2015.
3-Datos Abiertos de la Secretaria de Agroindustria de la Nación. 2016. https://datos.agroindustria.gob.ar/.
4- Ameghino, F. 1984. Quinta Edición. “Las secas y las inundaciones en la Provincia de Buenos Aires”. Obras de retención y no de desagüe. Ministerio de Asuntos Agrarios de la Provincia de Buenos Aires.
5- Badano, N. D. 2010. “Modelación Integrada de Grandes Cuencas de Llanura con Énfasis en la Evaluación de Inundaciones”. Tesis de grado en Ingeniería Civil. Facultad de ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
6- Ballesteros, S.I. 2005. “Inundaciones y su relación con el clima y la hidrología subterránea en el Noroeste de Buenos Aires (1980-2010): Aplicación de percepción remota”.
7- Plan de Desarrollo Integral del Río Salado: Estudio de Impacto Ambiental, Social y Territorial (PDIRS). 2005. Ministerio de Asuntos Agrarios de la Provincia de Buenos Aires. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda.
9- Página web oficial de Chacabuco: http://chacabuco.gob.ar/ciudad/geografia-y-clima/. Último acceso el día 12/10/18.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Curvas de abatimiento areal de tormentas de diseño para la cuenca del río Gualeguay en la provincia de Entre Ríos

S.M.E. Bruno[a] A.D. Margasin[a] y **M.D. Collante Wojcicki[a]**
[a] Departamento de Ingeniería Civil, Facultad Regional Paraná (E.R.), Universidad Tecnológica Nacional, República Argentina. sabinabr.ing@gmail.com

Resumen

El conocimiento de las intensidades extremas de precipitación, su duración y la frecuencia con que se producen es imprescindible para la planificación de obras hidráulicas y viales, la optimización de recursos hidráulicos en cuencas hidrográficas y la prevención de avenidas[1]. Por otro lado, la estimación de tormentas de diseño es una herramienta con la cual lograr que ese conocimiento sea útil a tales fines.

La cuenca del río Gualeguay es la más extensa de las 10 cuencas hidrográficas de Entre Ríos (21.552,4 km^2). Por lo tanto, la distribución areal y temporal de la lluvia adquiere importancia en la determinación del caudal generado. A fin de considerar la no uniformidad de dicha distribución al caracterizar la lluvia con la información de una sola estación pluviométrica, se suelen afectar los datos de precipitación de una estación puntual por coeficientes de abatimiento areal ampliamente difundidos, como son los de la Organización Meteorológica Mundial (OMM). Sin embargo, estos últimos no siempre son representativos del comportamiento de las precipitaciones fuera de la región y extensión para los que fueron desarrollados (Estados Unidos – 600 km^2).

En este trabajo y como consecuencia de lo anterior, fueron construidas curvas de abatimiento areal con el objeto de ajustarse a las condiciones locales. Inicialmente, fue necesario delimitar subcuencas interiores, de manera de analizar el comportamiento para menores extensiones territoriales. Con los datos de cada una de ellas se efectuaron análisis de frecuencia de intensidades con los que se obtuvieron: las series de precipitación media areal máxima anual (PMAMA) para cada subcuenca y, al mismo tiempo, series de precipitación máxima puntual (P_o) correspondientes a una de las estaciones pluviométricas de la cuenca definida como núcleo o foco de las tormentas.Los coeficientes de abatimiento areal se estimaron como la relación entre las PMAMA de cada subcuenca y el P_o de la cuenca, para cada duración y recurrencia analizada.

Finalmente, estos coeficientes permitieron la construcción de curvas de abatimiento areal para distintas recurrencias, que reflejan el amortiguamiento en las intensidades de precipitación en función del área de las subcuencas, para cada una de las duraciones analizadas mediante una función logarítimica[2].

Palabras clave: abatimiento areal, cuencas extensas, precipitación media areal, intensidad de precipitación.

Introducción

La cuenca del río Gualeguay abarca la zona central de la provincia de Entre Ríos, entre los sistemas de Lomada de Montiel y Lomada Grande, desde el norte, en el departamento Federal, hasta el sur, en la desembocadura del río Gualeguay en el Delta entrerriano. Esta cuenca es la más extensa dentro de la provincia, drena un área de (21.552,4 km^2) y está compuesta por una gran variedad de suelos, en su gran mayoría fértiles y propicios para la actividad agropecuaria. En la **Figura 1** puede observarse la ubicación de la cuenca en la provincia de Entre Ríos.

Para el dimensionamiento de estructuras hidráulicas, salvo que se cuente con una estación de aforos en el emplazamiento de la obra, suelen utilizarse modelos de transformación de lluvia–caudal a los efectos de obtener los caudales picos de diseño con base a una determinada tormenta de diseño[3].

Para cuencas de pequeña a mediana extensión suele considerarse que la distribución de la lluvia es uniforme y se utilizan tormentas de diseño a partir de registros de una estación puntual. Para cuencas mayores, de más de 100 km^2, como es el caso de la cuenca del río Gualeguay y sus subcuencas, la suposición de uniformidad de la precipitación no es válida.

Para estas cuencas de mayor superficie, entonces, es de interés la distribución espacial en la determinación de las tormentas de diseño.

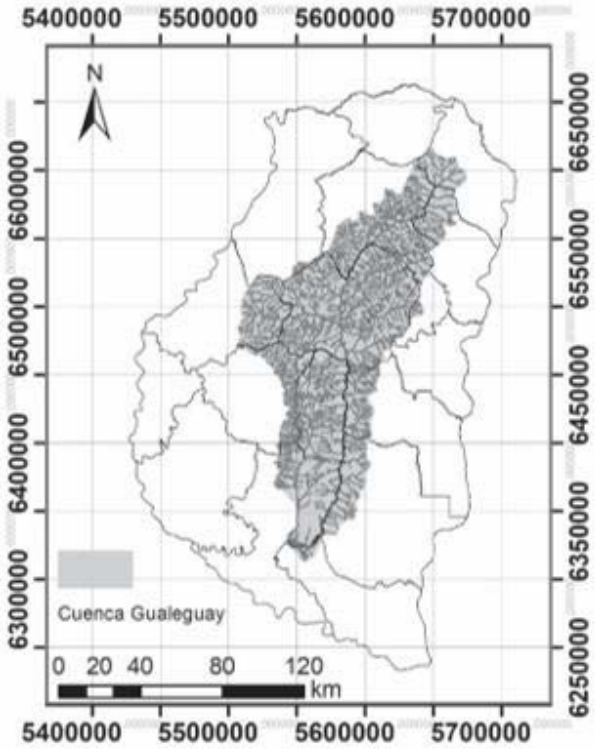


Figura 1: Ubicación cuenca del río Gualeguay

La intensidad de precipitación para una cuenca extensa se calcula afectando los datos de precipitación de una estación puntual por coeficientes de decaimiento areal (CDA).

Son de amplia aplicación los CDA obtenidos con las curvas de la Organización Meteorológica Mundial (OMM), desarrolladas en Estados Unidos en el año 1958, que responden a expresiones matemáticas como la siguiente **(1)**:

$$CA = 1 - \left(0{,}34 \, . \, d^{(-0{,}42)}\right) . \left(1 - e^{(-\,0{,}0074\,A\,)}\right) \qquad \textbf{(1)}$$

Donde:

e: es la base de logaritmos naturales

d: es la duración de la tormenta en horas

A: es el área de la cuenca considerada en km^2

Estas curvas pierden representatividad al ser aplicadas para cuencas fuera de la región y extensión para la que fueron desarrolladas y en el caso de cuencas extensas donde las tormentas de diseño son de uno o más días de duración, ya que los valores tienden a hacerse constantes para las condiciones de interés.

La provincia de Entre Ríos cuenta con una extensa red pluviométrica con datos registrados cronológicamente. Dicha información hidrológica ha sido la base para la determinación de la Precipitación Media Areal Máxima Anual (PMAMA) como variable de interés a partir de la cual se determinaron Curvas Intensidad-Duración-Recurrencia (IDF) para la cuenca del río Gualeguay y sus subcuencas y posteriormente las Curvas de Abatimiento Areal.

Materiales y métodos

Para la obtención de las curvas de abatimiento areal se ejecutaron una serie de procedimientos que incluyeron la recopilación y análisis de la información pluviométrica disponible, el relleno de los datos faltantes, la delimitación y caracterización de subcuencas, la determinación de las PMAMA, el análisis de frecuencia, la construcción

de curvas IDF y finalmente la determinación de los CDA a partir de los que se construyeron las curvas.

En la provincia existen más de 200 estaciones pluviométricas que mantienen registros de carácter oficial pertenecientes a las siguientes instituciones: Dirección de Hidráulica de la provincia de Entre Ríos (DHER), Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (SSRH), Servicio Meteorológico Nacional (SMN) y Bolsa de cereales de Entre Ríos.

Los datos recopilados se organizaron en una base de datos corregida que se volcó en una plataforma de Sistema de Información Geográfica (SIG) para su análisis. En base a criterios de cobertura y densidad de registros se seleccionaron estaciones representativas.

Se adoptó el período de análisis 1985-2016 (30 años), evidenciando que varias de las estaciones seleccionadas tienen faltantes en los registros diarios en este período. Para salvar esta situación se evaluaron distintos métodos de relleno de datos, optando por el método *Inverse Distance Weighted* (IDW) del *National Weather Service*. Este consiste en determinar la precipitación diaria faltante de una estación como una media ponderada de las precipitaciones de estaciones pluviométricas cercanas utilizando un coeficiente de ponderación que asigna mayor incidencia a las estaciones más cercanas.

Los registros sometidos a este procedimiento fueron contrastados con estaciones consideradas confiables, utilizando curvas de doble acumulación, para comprobar el ajuste del comportamiento de las precipitaciones en zonas homogéneas y validar el procedimiento realizado.

Finalmente, se obtuvieron las series de registros de precipitación completas y continuas de 30 años de extensión para las estaciones seleccionadas.

Para el estudio de la cuenca del río Gualeguay, se trazaron 6 (seis) subcuencas en puntos de control considerados de interés. La primera subcuenca tiene cierre en Cañada Bermúdez, la segunda en arroyo Guerrero, la tercera en Paso Duarte, en coincidencia con la Ruta Provincial N° 22, una cuarta subcuenca con cierre en Villaguay, donde se cuenta con aforos al igual que en la quinta, Rosario del Tala, y la última, en Paso Alonso, que abarca casi la totalidad de la cuenca. Los puntos de cierre que poseen datos de aforos posibilitan la calibración de futuras estimaciones a partir de modelos hidrológicos.

Para cada subcuenca se adoptaron pluviómetros ficticios, cuyas precipitaciones diarias se obtuvieron mediante el cálculo de la PMA a partir del método de los polígonos de Thiessen. Éste considera la eventual falta de uniformidad en la distribución de estaciones y provee mejores resultados para zonas de topografías suaves y condiciones atmosféricas uniformes[4].

Con estos datos se generaron las series de precipitaciones medias máximas areales anuales (PMMAA) acumuladas considerando el año hidrológico septiembre-agosto para cada una de las subcuencas. Se adoptaron duraciones de 1, 4, 6, 12, 18, 26 y 35 días, verificando duplicar los tiempos de concentración de cada una de las subcuencas.

Para el análisis estadístico de las series, se utilizaron distintos modelos de distribución de probabilidad a partir del software AFMULTI desarrollado por la Facultad de Ingeniería y Recursos Hídricos de la Universidad Nacional del Litoral (FICH UNL). De esta manera se obtuvieron los valores de la variable para cada una de las distribuciones analizadas con el software (Log Gauss, GEV, Pearson, Log Pearson, Gumbel y Exponencial) para recurrencias de 2, 5, 10, 20, 50 y 100 años.

A partir de la interpretación visual y el análisis de los indicadores de bondad de ajuste de cada distribución de probabilidad se optó por la distribución GEV que resultó ser la de menor error y mejor ajuste en coincidencia con otros trabajos en la provincia[5].

Con los valores de precipitación según la distribución GEV, corregidos para independizar las precipitaciones obtenidas de la hora de medición, se procedió al cálculo de las intensidades de precipitación en mm/h para las 6 subcuencas, para cada duración y recurrencia analizadas. Estos valores se ajustaron a través de una familia de curvas IDF las que debieron ser parametrizadas con el objeto de otorgarles la flexibilidad necesaria para su utilización en cualquier modelo lluvia-escorrentía[6]. Para ello se utilizó el software ARHYMO, con el que se determinaron estos coeficientes para cada una de las curvas representadas mediante una ecuación del tipo **(2)**:

$$i = \frac{A}{(d+B)^C} \qquad \textbf{(2)}$$

Donde:
i: intensidad de lluvia correspondiente a una duración d y tiempo de recurrencia T.
d: duración de lluvia en minutos
A, B, C: coeficientes empíricos

Como en este caso las IDF fueron calculadas a partir de intensidad media máxima areal sobre las subcuencas establecidas, la distribución areal de la precipitación es tenida en cuenta.

El abatimiento representa la relación entre la precipitación en una estación considerada epicentro o núcleo de la tormenta y la precipitación media areal.

Entonces, se evaluó la PMMAA en una estación foco puntual considerada epicentro del evento, definida a partir de la identificación del evento máximo para cada duración. La estación pluviométrica puntual con la máxima precipitación en la fecha del evento de máxima se adoptó como estación núcleo (P_o).

El CDA se obtuvo como la relación entre la PMA y la precipitación en P_o para cada una de las duraciones y áreas de subcuencas (A). Con base en los pares de valores CDA-A se procedió al ajuste de la función tipo logarítmica para cada una de las duraciones analizadas que representan una función de estimación de amortiguamiento en la cuenca[2].

Resultados y discusión

Se obtuvieron las curvas de abatimiento o decaimiento areal para cada una de las recurrencias analizadas (2, 5, 10, 50 y 100 años) para todas las duraciones analizadas. Se representaron gráficamente la familia de curvas para cada recurrencia como la mostrada en las **Figuras 2a** a **2e**.

La expresión matemática que define cada una de estas curvas es una función logarítmica del tipo **(3)**:

$$a \times Ln(A) + b \qquad \textbf{(3)}$$

Siendo a y b coeficientes determinados para cada curva y A el área de la cuenca. Estos coeficientes se recogen de la **Tabla 1** que se presenta más adelante.

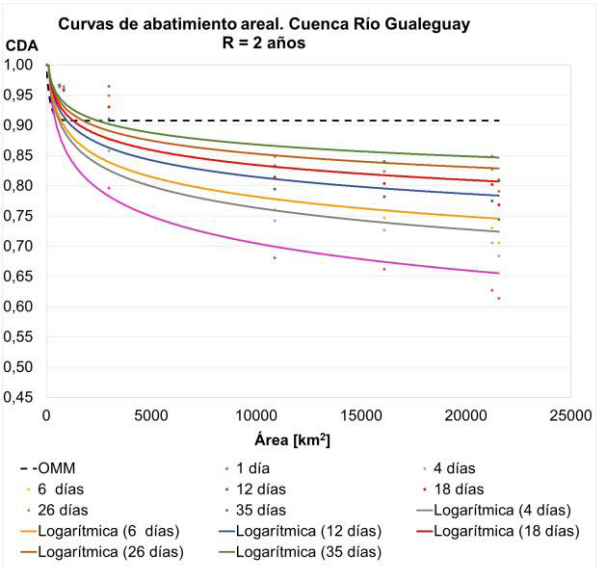


Figura 2 a. Curvas de abatimiento areal para 2 años de recurrencia

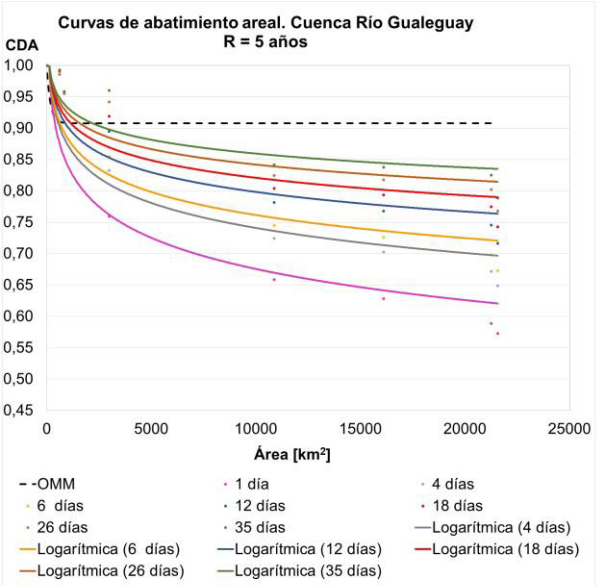


Figura 2 b. Curvas de abatimiento areal para 5 años de recurrencia

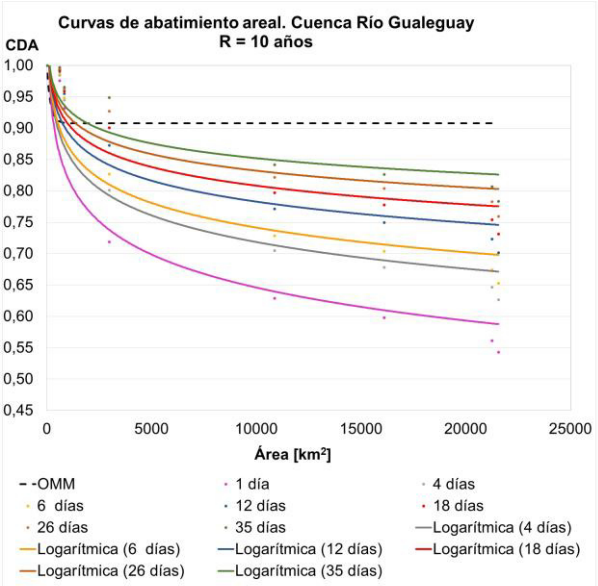


Figura 2 c. Curvas de abatimiento areal para 10 años de recurrencia

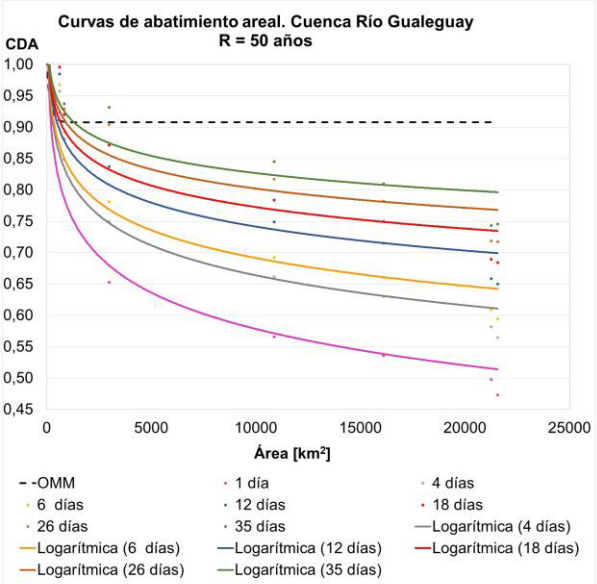


Figura 2 d. Curvas de abatimiento areal para 50 años de recurrencia

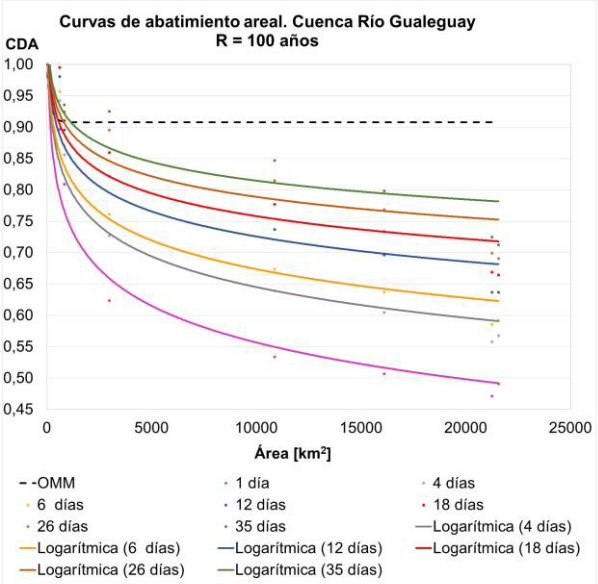


Figura 2 e. Curvas de abatimiento areal para 100 años de recurrencia

Recurrencia (años)	Duración (días)	1	4	6	12	18	26	35
TR = 2	a	-0,064	-0,051	-0,047	-0,040	-0,036	-0,031	-0,028
	b	1,298	1,237	1,218	1,183	1,162	1,143	1,126
TR = 5	a	-0,072	-0,058	-0,053	-0,045	-0,040	-0,036	-0,032
	b	1,335	1,271	1,250	1,214	1,191	1,170	1,152
TR = 10	a	-0,076	-0,061	-0,057	-0,048	-0,043	-0,038	-0,034
	b	1,346	1,284	1,266	1,227	1,204	1,183	1,165
TR = 50	a	-0,084	-0,069	-0,064	-0,055	-0,050	-0,044	-0,040
	b	1,349	1,298	1,281	1,249	1,229	1,209	1,192
TR= 100	a	-0,084	-0,071	-0,066	-0,058	-0,052	-0,047	-0,043
	b	1,334	1,296	1,282	1,257	1,240	1,224	1,211

Tabla 1. Coeficientes para expresión matemática de curvas de abatimiento para la cuenca del Río Gualeguay

Al contrastar los valores de decaimiento areal hallados con los calculados a partir de la fórmula de la OMM se evidencia que para grandes superficies existen diferencias: comparativamente se obtuvo un abatimiento espacial superior a aquel deducido en el antecedente mencionado.

Conclusiones

Se obtuvo una base de datos depurada de la red de estaciones pluviométricas para la cuenca en estudio, generada en plataforma SIG, que permitió su análisis espacial.

De las gráficas y resultados obtenidos se puede observar que los valores de coeficiente de abatimiento areal tienden a ser menores que los calculados por la fórmula de la OMM. Las funciones resultantes se alejan del comportamiento prácticamente asintótico que adquiere esta última curva antecedente para diferentes duraciones a partir de áreas mayores a 500 km^2.

También se observó una disminución de los CDA con el incremento de la recurrencia analizada y esta disminución fue aún más pronunciada para tormentas de mayor duración.

Los CDA de este trabajo han sido estimados a partir de datos observados en la región y son función de la superficie de la cuenca y de la recurrencia de la precipitación. El tener en cuenta esta regionalización constituye una incorporación razonable a la metodología para estimación de precipitaciones con el objeto de obtener mayor certidumbre, particularmente en el diseño de obras hidráulicas y, a su vez, un recurso que puede extenderse a cuencas extensas similares que no se encuentren aforadas.

Agradecimientos

Parte de este trabajo se ha desarrollado en el marco del Proyecto de Investigación PID 388 “Estudio de tormentas de diseño en cuencas extensas de la provincia de Entre Ríos” en la Universidad Tecnológica Nacional Regional Paraná. Queremos expresar nuestra gratitud a todo el grupo de trabajo, no sólo por sus valiosos comentarios y discusiones, sino también por su apoyo y ánimo constantes y especialmente a los ingenieros Rodolfo Sato, María Mastaglia, Patricia López y Natalia Cattaneo que nos han guiado e incentivado en el camino de la investigación.

Referencias:

1- Casas Castillo, M.C. *Análisis espacial y temporal de las lluvias extremas en Catalunya. Modelización y clasificación objetiva*. Barcelona: Departament d'Astronomia i Meteorologia Universitat de Barcelona, 2005, 9-10.

2- Catallini, C.G.; Caamaño Nelli, G. y García C.M. *Curvas de Decaimiento Areal de Lluvias de Diseño: Efectos de la Topografía u el Clima sobre su forma*. La Habana, Cuba: XX Congreso Latinoamericano de Hidráulica IARH, 2002.

3- Daniil, E.I.; S.N. Michas y L.S. Lazaridis. *Hydrologic modeling considerations for flood management in ungaged basins*. Isla de Rodas, Grecia: Trabajo presentado en 9th International Conference on Environmental Science and Technology, 2005.

4- Aparicio, F. *Fundamentos de Hidrología de Superficie*. Balderas, México: Limusa, 1997.

5- Zamanillo E.; Tito, M. J.; Garat, M. E.; Gómez, P. y Larenze, G. *Caracterización de precipitaciones máximas para la cuenca del arroyo Feliciano*. Rosario, Argentina: III Taller sobre Regionalización de Precipitaciones Máximas, Ed. Universidad Nacional de Rosario, 2012.

6- Borsellino, M. J.; Mattar M.T. Y Olmos L. A. *Estimación de CURVAS I-D-F para datos de lluvias a nivel diario. Aplicación a la región centro-oeste de Santiago del Estero*. Argentina, 2005.

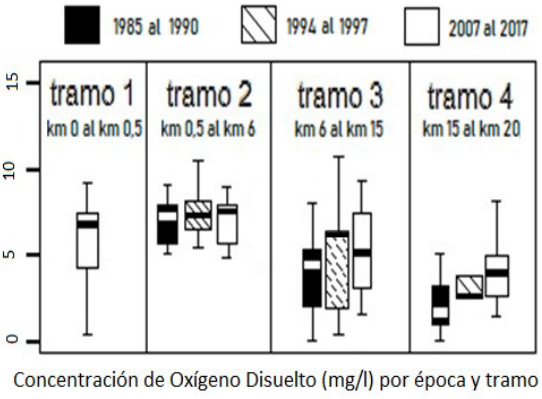
AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Análisis de información histórica sobre los primeros 20 kilómetros del Río Reconquista

A. I. Vezzoni [a,b], E. A. Romero [a],M. L. Pamparato [a], D. Calvo [c] y S. Hanela[a, b]
[a] *Escuela de Ingeniería (Universidad Nacional del Oeste).* agustinvezzoni94@gmail.com
[b] *Centro de Tecnología del Uso del Agua, Instituto Nacional del Agua*
[c] *Dirección de Servicios Hidrológicos, Instituto Nacional del Agua*

Resumen
La cuenca del Río Reconquista es reconocida como una de las cuencas que ha sufrido más impacto antrópico del país. Para poder elaborar un plan de saneamiento es necesario poder caracterizar detalladamente su situación. Existen numerosos trabajos que han llevado a cabo mediciones en el Río Reconquista, pero la información existente se encuentra aún en forma de unidades aisladas que no han sido integradas. El presente trabajo plantea un abordaje simple pero innovador, bajo una mirada integral de la información en vistas a mejorar su aplicabilidad. Se realizó un relevamiento detallado de la información disponible a fin de determinar si los datos resultan adecuados para un análisis de tendencias con bases comparativas aceptables.

Se relevaron publicaciones, tesis, informes oficiales y bases de datos, en búsqueda de datos sobre calidad y caudal del tramo comprendido entre el Dique Roggero (km 0) y el km. 20, posterior a la Autopista del Oeste (km 16). Se recabaron 98 trabajos a texto completo, 22 de los cuales presentaban datos en el tramo estudiado. Se identificaron 187 muestras de calidad de agua con datos sobre un total de 43 parámetros de calidad (tomadas entre el año 1985 y el 2017) cuya información fue sistematizada en una base de datos. Se unificó el criterio de referenciación geográfica y se identificaron las técnicas analíticas asociadas a cada dato.



Concentración de Oxígeno Disuelto (mg/l) por época y tramo

Se halló una gran dispersión de los datos, tanto en el horizonte temporal como en el espacial, incluyendo períodos importantes sin información, lo que da cuenta que las mediciones no responden a un monitoreo planificado y sostenido en el tiempo. Resultó llamativa la ausencia de datos sobre caudal o nivel, fundamentales para estimar las cargas másicas circulantes y se hallaron muchos datos que no referenciaban la fecha exacta de muestreo, reduciendo notablemente la aplicabilidad posterior de los mismos para el desarrollo de modelos y herramientas de gestión. Se agruparon en épocas y tramos del Río para facilitar su análisis y la identificación de tendencias en algunos parámetros mediante diagramas de cajas, que permitieron inferir tendencias en la evolución espacial y temporal de la calidad del curso de agua. Entre dichas tendencias se destaca una evolución creciente de indicadores de materia orgánica (descenso del Oxígeno Disuelto, aumento de las concentraciones de Demanda Bioquímica de Oxígeno –DBO_5 –, Amonio, Nitritos) a medida que se avanza en la progresiva del Río desde zonas más rurales (Tramos 1 y 2) hacia otras más urbanizadas (Tramos 3 y 4).

Palabras clave: Río Reconquista, Calidad de agua, información hídrica

Introducción

La Cuenca del Reconquista tiene una superficie de 175.000 hectáreas, comprende 134 cursos de agua, recorriendo en total 606 km. (Comité de Cuenca del Río Reconquista, COMIREC) El Río Reconquista tiene su inicio en la Presa Ing. Roggero, construida en 1972 con el fin de evitar inundaciones, y desemboca en el curso del Río Luján, el cual desemboca a su vez en el Río de La Plata. La cuenca se subdivide en cuenca alta, media y baja. Dicha subdivisión no está basada en criterios geográficos, sino que persigue objetivos de gestión.[1] La Cuenca Alta comprende territorio de los Partidos de General Las Heras, Luján, General Rodríguez y Marcos Paz, ubicados aguas arriba de la Presa, que son atravesados por diversos cursos de agua que confluyen en esta, y los Partidos de Merlo y Moreno ubicados inmediatamente aguas debajo de la Presa. Algunos trabajos refieren a este último tramo, como integrante de la cuenca media.[2] La Cuenca media se asienta sobre terrenos de los partidos de Ituzaingó, Hurlingham, Morón, Tres de Febrero, General San Martín, San Miguel, Malvinas Argentinas y José C. Paz, mientras que la cuenca baja abarca territorios de San Isidro, San Fernando y Tigre. La cuenca alta presenta un perfil de actividad agropecuaria predominante aguas arriba de la Presa, mientras que las zonas de la cuenca media y baja presentan perfiles más urbanos, con zonas fuertemente industrializadas.[1,3] El tramo comprendido entre la Presa y la Autopista del Oeste (Ruta 7) se desarrolla flanqueado por los partidos de Merlo, a margen derecha, y de Moreno, a margen izquierda y fue el seleccionado para el presente estudio. En los inicios de este tramo, se aprecia una zona de transición entre la conformación rural predominante en las zonas linderas al dique Roggero y las zonas más urbanizadas, que comienzan a desarrollarse desde el km 4 aproximadamente a margen izquierda y el km 9 a margen derecha. (Figura 1)



Figura 1 – Tramo del Río Reconquista analizado en el trabajo

Si bien existen numerosos trabajos que han llevado a cabo mediciones en la cuenca del Río Reconquista, la información sobre la calidad y cantidad del recurso hídrico se encuentra aún en forma de unidades aisladas que no han sido integradas entre sí.[4] En un trabajo previo[4], se analizó la distribución espacial y temporal de los datos existentes en la bibliografía detectando importantes discontinuidades. También pudo identificarse que muchos de los datos reportados, carecían de información complementaria tal como ubicación del muestreo o fecha de la medición. Estos datos resultan de suma importancia a la hora de utilizar esos datos para la validación de modelos de calidad, donde deben correlacionarse con modelos hidrológicos en el cauce que contemplen, por ejemplo, los efectos de dilución o concentración por variaciones del caudal circulante. En ningún caso se acompañaban los datos de calidad con mediciones de caudal al momento del muestreo. La ausencia de esta información complementaria, reduce significativamente la utilidad de aplicación futura de la información generada. El presente trabajo planteó un relevamiento de la información pública disponible sobre el tramo del Río que bordea el Partido de Merlo, con el fin de analizar si los datos existentes resultan adecuados para permitir análisis de tendencias con apropiadas

bases de comparación, instrumento fundamental para el diseño de herramientas de gestión del recurso hídrico. Se aborda el análisis de cuatro parámetros, que reunían las condiciones de resultar indicadores de la calidad del curso de agua y paralelamente contar con un importante número de datos en el tramo analizado.

Materiales y métodos

Se realizó una búsqueda bibliográfica de datos sobre calidad y caudal disponibles públicamente identificando trabajos, publicaciones científicas e informes de organismos gubernamentales. También se identificaron fuentes de información alternativas, como las bases de datos públicas operadas por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable y la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica de la Nación. Los títulos relevados, referidos en el trabajo previo[4], se analizaron en detalle a fin de identificar la existencia de datos correspondientes al tramo en estudio, que se incorporaron en la base de datos.

Para uniformizar la referencia geográfica, se identificaron los diferentes puntos del tramo estudiado con distancias referidas al dique Roggero considerado como inicio del mencionado Río. El área de estudio del presente proyecto se extiende por el cauce principal del Río, desde el dique Roggero (km 0), hasta la intersección con la Ruta 7, Autopista Acceso Oeste (km 16). También se relevaron algunos datos que sobrepasaban ligeramente el punto final mencionado (hasta el km. 20), ya que se consideró que su inclusión en el estudio podría aportar datos significativos para algunos análisis posteriores de la calidad del cuerpo de agua en estudio.

La información se sintetizó en una base de datos en una planilla de cálculo. En la misma, se crearon las siguientes secciones u hojas:

Artículos: A cada artículo/trabajo utilizado en la base de datos se le asignó un número de referencia, se cargaron los autores, el nombre de la revista, año y el título de la publicación además de campos con información adicional.

Métodos: Se relevaron los métodos analíticos utilizados en cada publicación para las determinaciones de calidad y se volcaron en esta solapa. A cada método de le asignó un código indicando el parámetro analítico y una identificación de las distintas metodologías de pre-tratamiento y medición.

Resultados: Se cargó una fila por cada punto de muestreo reportado en las publicaciones. Esta fila se dividió en dos grupos de columnas. En las primeras se cargaron datos del tipo descriptivo y que brindan información complementaria sobre las mediciones, como por ejemplo si las mediciones fueron puntuales o un promedio de varias mediciones, fecha de la muestra, localización, etc. En el segundo grupo de columnas se cargaron los resultados de las mediciones, indicando en la columna anterior al dato la codificación del método con el que se lo midió. Se encontró que algunos trabajos informaban valores inferiores al límite de detección (LD) y en otros casos directamente se consignaban valores iguales a cero. Para el análisis estadístico de resultados numéricos se eligieron los mayores valores de LD reportados por cada parámetro y en aquellos casos informados como <LD o “cero”, se consideró la mitad del LD seleccionado.

A partir de la base de datos generada, se pudieron ensayar diferentes criterios para el agrupamiento y análisis de la información.

Resultados y discusión

Se identificaron 219 trabajos publicados relacionados con la problemática ambiental del Reconquista. De esos, se recabaron 98 a texto completo, de los que se utilizaron solamente 22 en la base de datos debido a que en general no poseían datos de parámetros fisicoquímicos en el tramo de estudio seleccionado. Los datos relevados correspondieron a un total de 187 muestras de agua superficial.

La distribución temporal de los datos, y la agrupación por tipo de parámetro, fue presentada previamente.4 Allí se destacó la ausencia de datos en el período de 10 años (1998 a 2008) además de otros vacíos menores (1991 a 1993, 1998 y 2011). La siguiente tabla muestra la distribución espacial de los mismos. Los espacios blancos indican la ausencia de datos.

Tabla 1 – Distribución espacial de los datos, agrupados por parámetro

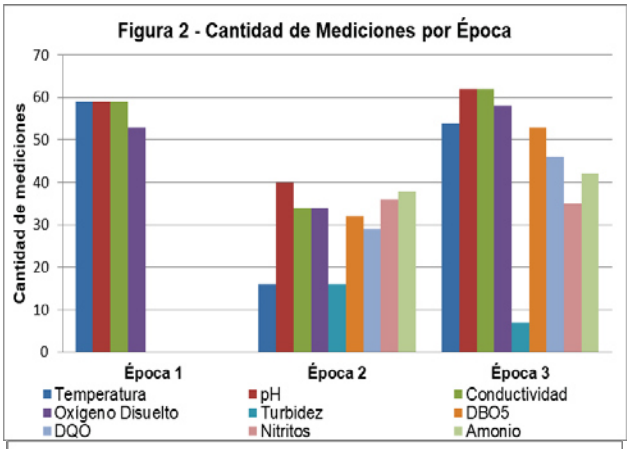
km	0	0,3	3,5	3,6	5	10	11	12	17	18	18	20
Temperatura	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
pH	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Conductividad	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Oxígeno disuelto	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Transparencia							■					
Turbidez	■	■	■		■	■						■
Alcalinidad	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
Dureza	■	■	■									
Calcio							■					
Magnesio							■					
Materia suspendida	■		■				■	■	■		■	
Sólidos disueltos	■		■	■			■	■	■		■	
Sólidos totales			■	■	■	■	■					■
N-Nitritos	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
N-Nitratos	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
N-Amonio	■	■	■		■	■	■		■	■	■	■
Nitrógeno inóganico disuelto												
Nitrógeno kjeldahl							■					
Fósforo soluble reactivo	■	■	■		■	■	■		■	■		■
Fósforo total												
DBO	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
DQO	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
TOC							■					
Bicarbonatos							■					
Sulfatos							■					
Cloruros	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
Cobre	■	■	■						■	■		
Zinc	■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	
Cromo	■	■	■		■		■	■	■	■	■	
Cadmio	■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	
Plomo	■	■	■		■		■	■	■	■	■	
Arsénico	■	■	■		■				■	■		
Sodio							■					
Potasio							■					

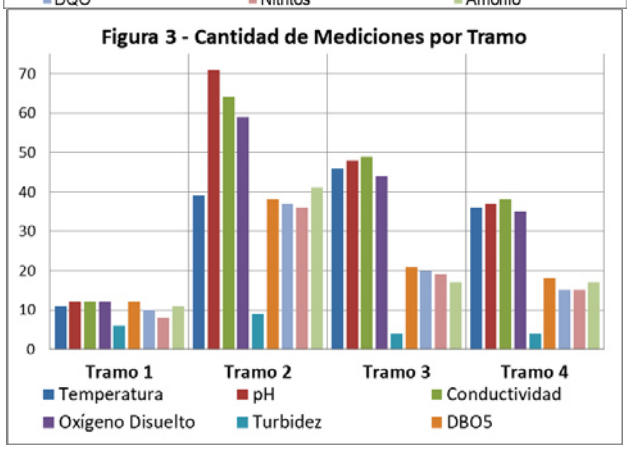
Para facilitar el análisis de los datos y permitir la identificación de tendencias, se consideró conveniente agrupar o categorizar los datos en función de dos variables: La distribución espacial (tramos) y la distribución temporal (épocas). Los criterios empleados para dichos agrupamientos se detallan en las siguientes tablas.

Tabla 2 – Criterios de agrupación por tramo y época

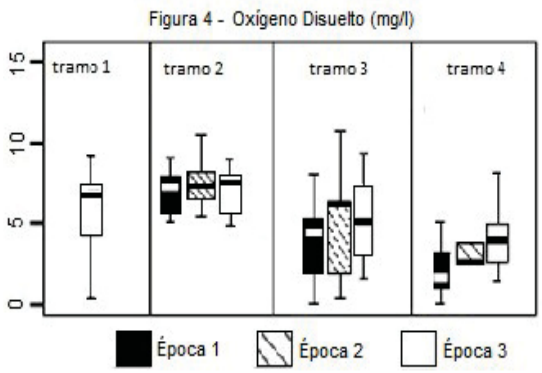
	Desde (km)	Hasta (km)		Desde (año)	Hasta (año)
Tramo 1	-1	0,5	Época 1	1985	1990
Tramo 2	0,5	6	Época 2	1994	1997
Tramo 3	6	15	Época 3	2007	2017
Tramo 4	15	25	Nota: El tramo 1 corresponde a muestras sobre el lago formado por la Presa Roggero		

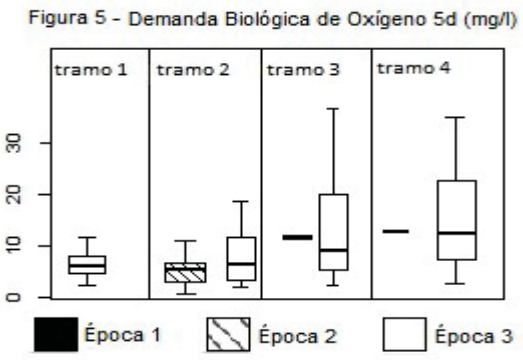
Se elaboraron dos gráficos para señalar las cantidades de mediciones de parámetros seleccionados, tanto en los distintos años como en los distintos kilómetros





Para el análisis de tendencias, se realizaron diagramas de caja (boxplot) para cada agrupación de datos, de un mismo parámetro. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cuatro que resultan indicadores de la calidad del curso de agua y de los que se pudo recabar un importante número de datos en el tramo analizado.

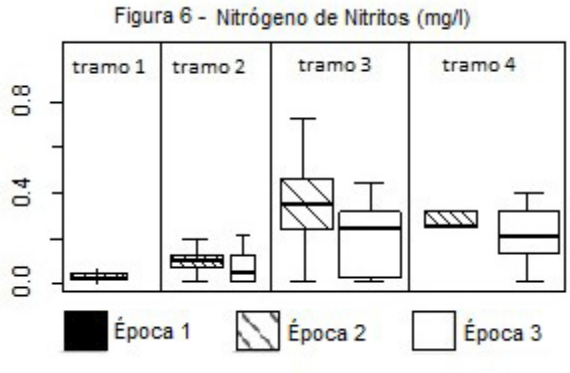


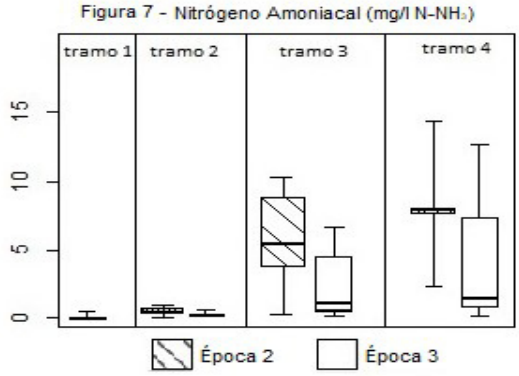


Para el **Oxígeno Disuelto** (Fig. 4) se aprecia un claro descenso a medida que avanza la progresiva del Río. La reducción en este parámetro es generalmente atribuible a la presencia de materia orgánica biodegradable, que consume oxígeno durante su degradación natural en el curso de agua. No resulta trivial concluir respecto a la evolución temporal de este parámetro, para lo que debería realizarse un análisis estadístico pormenorizado. No obstante, se aprecia un ligero incremento en la mediana para el tramo 4 a medida que avanza el período temporal. Esto podría deberse a la reducción de impactos antrópicos directos por las obras realizadas en el camino de la Ribera desde la época 1 hasta la 3. Cabe mencionar que este parámetro es fuertemente dependiente de la temperatura del agua, por lo que el momento del año en

que se tomaron las muestras podría afectar los resultados. Aquí se denota nuevamente la importancia de contar con información complementaria, como la fecha exacta de muestreo, que permitiría su contrastación con las temperaturas ambientales del momento. Este parámetro, que habitualmente se determina in-situ, también podría depender del punto exacto de medición ya que las zonas con flujo más turbulento y mejor mezcla favorecen la incorporación de oxígeno al líquido, aumentando este valor.

La Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días, **DBO_5**, (Fig. 5) presenta una tendencia incremental al avanzar la progresiva del río. Este parámetro se asocia a la presencia de aportes de materia biodegradable, mayormente orgánica, que se torna más importante en cuanto avanza el grado de urbanización y se manifiesta principalmente en los últimos dos tramos analizados. No se disponían datos de DBO_5 para la época 1, y los correspondientes a la época 2 resultaron escasos, por lo que el diagrama de cajas correspondiente se aprecia bastante concentrado en torno a la mediana.





El **Nitrógeno de nitritos ($N\text{-}NO_2^-$)**, Fig. 6, es un parámetro que puede relacionarse con la presencia de excretas humanas y/o animales en las zonas aledañas. Resulta evidente que dicho parámetro se incrementa a medida que avanza la progresiva del Río. Los datos parecerían indicar un aumento de estos valores en el tramo 3, entre la época 2 y la 3. A la luz de los Niveles Guía para protección de biota acuática definidos en el Dec. 831/93 (0,018 mg/l) tan solo el Tramo 1 se encuadraría en estos valores.

El **Amonio, o Nitrógeno Amoniacal ($N\text{-}NH_3$)**, Fig. 7, también suele encontrarse relacionado a la presencia de excretas o materia orgánica en descomposición en los cuerpos de agua. Es apreciable el incremento en los últimos dos tramos, que coinciden con un mayor grado de urbanización. En este caso, el Dec. 831/93 propone un valor de 1,37 mg/l para protección de biota acuática, que sería cumplido mayormente en los tramos 1 y 2.

Conclusiones

La información hallada en la bibliografía respecto a la calidad del tramo en estudio, es sumamente valiosa, pero su utilidad se encuentra restringida por su notoria desarticulación y falta de sistematización a lo largo del tiempo. Asimismo, la ausencia de información complementaria, tal como la ubicación o momento de recolección de las muestras, dificultan el análisis agregado de los datos a fin de identificar tendencias espaciales y temporales que permitan el desarrollo y validación de modelos matemáticos de calidad. El análisis realizado en este trabajo, contempla agrupación por tramos o épocas, pero la información disponible no permite realizar un análisis con

mayores niveles de desagregación. No obstante a lo mencionado, los resultados agrupados permitieron apreciar tendencias a lo largo del espacio y del tiempo.

Referencias

1 - Nader, G. M. “Evaluación de la calidad del agua en un río urbano” Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Martín, 2015

2 - Mondino E., Defensor del pueblo de la Nación, FARN, y otras instituciones “Informe especial Cuenca del Río Reconquista primera parte” Defensoría del Pueblo de la Nación-Ombudsman Nacional, 2007

3 - Herrero, A. “Desarrollo metodológico para el análisis de riesgo hídrico poblacional humano en cuencas peri urbanas. Caso de estudio: Arroyo Las Catonas, Región metropolitana Buenos Aires” Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, 2006

4 - E. A. Romero, A. I. Vezzoni, M. L. Pamparato, D. H. Calvo y S. D. Hanela “Relevamiento de información histórica sobre un tramo del Río Reconquista”, X Congreso Argentino de Ingeniería Química, 2019

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación catalítica de γ-Al_2O_3 nanotubular modificada con hierro en la fotodegradación de colorantes

L. Lerici, C. Leal Marchena, L. Pierella

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional – CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

Resumen

La descarga y permanencia de colorantes industriales en el medioambiente genera una creciente preocupación debido a los posibles riesgos para la salud de los seres humanos y los efectos nocivos sobre los sistemas ecológicos. Se sintetizaron y caracterizaron nanotubos de alúmina impregnados con 2, 6 y 10 % de hierro (Fe-NT x%), para ser empleados en la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno (AM). Por DRX se verificaron las señales características de la γ-Al_2O_3. El área superficial disminuyó con el aumento del contenido hierro oscilando entre 87 y 116 m^2/g. La presencia de hierro fue confirmada por Adsorción Atómica, obteniéndose porcentajes similares a los teóricos. Por DRS UV-Vis se calcularon los valores de band gap de los materiales. Los materiales fueron evaluados catalíticamente en la degradación del AM. Se realizaron ensayos a pH controlado Se estudió la decoloración de soluciones acuosas de Azul de Metileno (AM) mediante el uso de catalizadores mesoporosos preparados a partir de γ-alúmina nanotubular impregnados con hierro (Fe-NT). Se evaluó el efecto de la cantidad de fase activa depositada y el efecto del pH en la degradación fotocatalítica.

Palabras clave: Fotocatálisis, Colorantes, Nanotubos, Hierro

Introducción

Los colorantes constituyen una clase importante de compuestos orgánicos que encuentran numerosas aplicaciones en nuestra vida cotidiana. Las industrias textiles modernas consumen alrededor del 80% de los tintes sintéticos. El teñido produce efluentes que contienen entre el 10 y 20% del colorante que finalmente se depositan en los cuerpos de agua [1,2]. Entonces, el problema crítico es reducir los niveles de toxicidad a los límites permisibles antes de liberar el tinte a los cuerpos acuáticos. El Azul de Metileno (AM) es un colorante catiónico derivado de la triazina ampliamente utilizado en la industria de cuero y fibras textiles [3]. Posee un pKa 3.8 [4].

Entre los diversos métodos de tratamiento aplicables, los sistemas de oxidación fotocatalítica se presentan como una alternativa eficaz para la purificación de aguas contaminadas empleando como fuente energética luz UV-Vis. En particular, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes con la posibilidad de utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía[5]. Las especies fotoquímicas empleadas son semiconductores que mediante la incidencia de un haz de luz con energía suficiente, son capaces de generar agentes oxido-reductores con suficiente vida media y reactividad para transformar a los contaminantes (inorgánicos y orgánicos) en productos de menor riesgo medioambiental.

Existen diversos materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, tales como los óxidos de titanio (TiO_2), hierro (Fe_2O_3), estaño (SnO_2),

zinc (ZnO), y sulfuros de zinc (ZnS) y de cadmio (CdS), entre otros. La búsqueda continua de mejoras para los sistemas fotocatalíticos heterogéneos ha llevado al uso de semiconductores soportados con el fin de incrementar el área específica y así la actividad por sitio activo, además de evitar el fenómeno de sinterización. Entre los soportes comunes reportados en bibliografía, podemos mencionar la SiO2 [6], Al_2O_3 [7], fibras de vidrio [8], zeolitas [9,10], entre otros. La alúmina (Al_2O_3) es uno de los óxidos más importantes debido a que presenta buena estabilidad térmica, superficie específica elevada, propiedades ácido-base modulables, bajo costo y facilidad de preparación [11]. Estas características hacen que este material sea atractivo para aplicaciones de absorbente, catalizador y soporte de catalizadores heterogéneos. Existen escasos reportes en bibliografía de catalizadores soportados sobre alúmina con aplicaciones en la fotodecoloración de compuestos orgánicos [12]. No obstante, experiencias previas realizadas en nuestro grupo de investigación, con nanotubos Al_2O_3 impregnados con hierro, han mostrado resultados promisorios en la degradación de los contaminantes orgánicos. En este sentido, el empleo de Al_2O_3 nanoestrutuctrado no sólo promoverá la estabilización superficial de agregados nanométricos de óxidos de fotoactivos, sino que también podría incrementar la actividad catalítica por efecto de confinamiento al interior de las cavidades porosas del soporte. En el presente trabajo se estudia la decoloración fotocatalítica de AM mediante el uso de γ-Al_2O_3 nanotubular impregnada con 2, 6 y 10 % de hierro. La nomenclatura se define como Fe-NT x % donde x representa el contenido de Fe en porcentaje en peso en el catalizador.

Materiales y métodos

La síntesis de la Al_2O_3 nanotubular se realizó por método modificado reportado por Lu y col. [11]. Para ello se disolvieron 11,03 g de $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Aldrich®) junto con 1,12 g de ácido (1R)-(-)camforsulfónico (CSA, Aldrich®) como agente surfactante, en 80 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación magnética. La mezcla se llevó a pH 5.4 utilizando una solución al 25% en hidróxido de amonio (Merck®), formándose un gel blanco el cual se mantuvo bajo agitación por 10 min. Posteriormente el gel se trasladó a un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón y se mantuvo durante 72 h a 160°C. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se procedió a centrifugar el material, luego se lavó en repetidas ocasiones con etanol absoluto y se secó en estufa a 100°C. Finalmente se calcinó el material a 550°C por 4 h, obteniendo un sólido denominado NT.

La incorporación de hierro se realizó por impregnación húmeda con $FeSO_4.7H_2O$ para alcanzar un contenido de Fe (II) de 2, 6 y 10% en peso. Finalmente, las muestras se secaron a 110 °C durante la noche y se calcinaron bajo una atmósfera oxidante durante 8 h.

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Rigaku X-ray Geigerflex, empleando K_α de Cu, 40 kV y 2 mA a un barrido continuo de 0.5 °min^{-1} y rango 2θ de 1-90. Las áreas superficiales (S_{BET}) de los nanotubos fueron determinadas por BET en un equipo volumétrico Micromeritics Modelo ASAP 2010. El porcentaje de hierro fue determinado por absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica 3100 Perkin Elmer. También se caracterizaron por Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro JASCO V 650 equipado con esfera integradora y analizando las muestras en el intervalo 200-900 nm. Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio provisto de una camisa de

refrigeración para mantener la temperatura a 25-30 ºC. El reactor fue irradiado por una lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (con un máximo de emisión alrededor de 365 nm) que se ubicó en el interior de la camisa refrigerante y se sumergió en la solución. El catalizador se mantuvo en suspensión por medio de agitación magnética y se burbujeó con aire en forma continua durante todo el ensayo. Se retiraron alícuotas de la solución que fueron filtradas y analizadas en un espectrofotómetro Mod T7 DS UV-Vis Marca PERSEE, a 674 nm a distintos tiempos de reacción. El tiempo total de reacción fue de 240 minutos y la concentración inicial de AM y catalizador fue de 20 mg/L y 500 mg/L, respectivamente. Se realizaron experiencia a pH controlado, 2.5 y 10. El porcentaje de degradación de la molécula fue calculado como: Degradación (%) = $(1-C/C_0)*100$, donde C_0 concentración inicial de AM y C la concentración de AM al tiempo t. Para aumentar la eficiencia de degradación del AM, se realizaron 2 experimentos con el agregado de un agente oxidante (H_2O_2). El efecto de la carga de H_2O_2 se investigó usando concentraciones de peróxido de 20 y 75 mM en combinación con el Fe-NT 10%.

Resultados y discusión

Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados por DRX tal como se muestra en la Figura 1. En todos los casos se detectan las difracciones típicas para γ-Al_2O_3 las que no se ven perturbadas por la incorporación de la fase activa. Así mismo se detecta sólo para el catalizador Fe-NT 10% la difracción a ángulos 2θ de 32° atribuida a las fase α-Fe_2O_3 (índice hkl 104) asumiéndose que a contenidos superiores al 6% en peso de Fe en el soporte se obtienen partículas del óxido superiores a 5.0 nm que es el límite de detección de la técnica.

En la Tabla 1 se presenta, la caracterización fisicoquímica de los catalizadores. Como puede observarse, el aumento del contenido hierro genera una disminución del área superficial de los nanotubos. Este efecto es atribuido al bloqueo que produce la agregación de la fase activa sobre la superficie interna del nanotubo [13]). El contenido de Fe en los nanomateriales, determinada por AA, fue muy similar a la cantidad teórica.

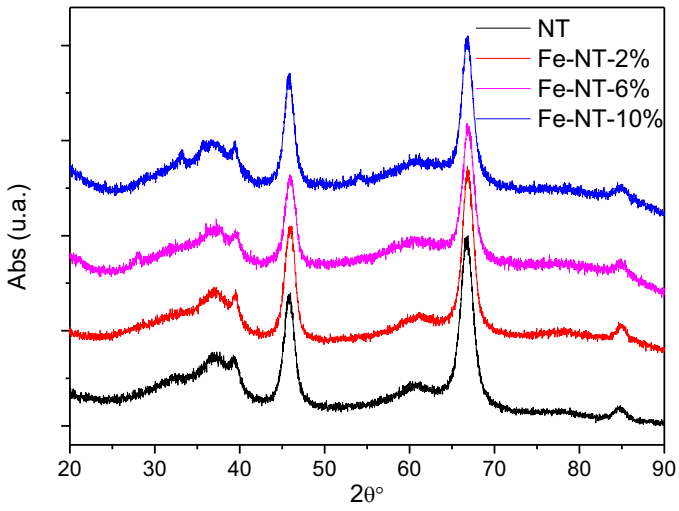


Figura 1. Patrones de difracción del NT y sus expresiones modificadas con Fe.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Catalizadores	**S_{BET} (m^2/g)**	**AA (Fe%)**
Fe-NT 2%	116	1.85
Fe-NT 6%	105	6.10
Fe-NT 10%	87	9.82

Las energías de band gap de los materiales catalíticos fueron determinadas usando la función de remisión de Kubelka–Munk. Los valores de band gap para los materiales fueron cercanos al reportado en bibliografía para el α-Fe_2O_3 (2,2 eV) [14]. Se presentan los espectros DRS UV-Vis en la Figura 2.

Este resultado es acorde con lo reportado por M. Noorjahan et al. [15] que encuentran que con el aumento del contenido de hierro soportado sobre zeolitas Y, los valores de Eg se acercan al del óxido puro. Cabe destacar que los autores reportan un valor máximo de incorporación del metal del 5% p/p, siendo el contenido de Fe en las muestras presentadas en este trabajo superior. Este comportamiento se debería al incremento en el número de los niveles de energía que provocan una reducción del band gap.

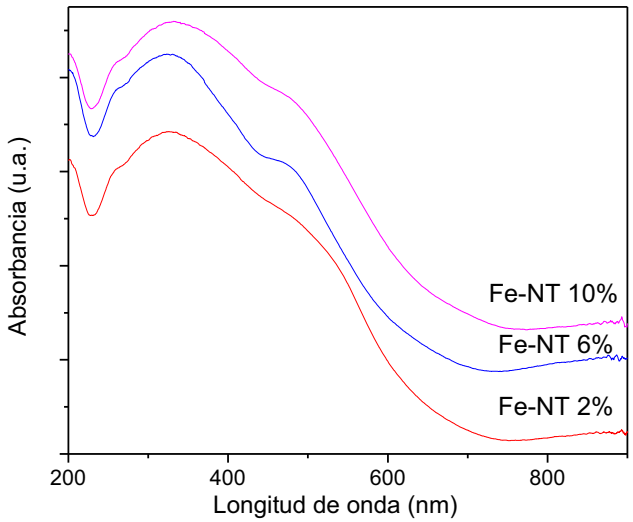


Figura 2. Espectro DRS UV-Vis de los nanomateriales impregnados con hierro.

Previamente a los ensayos fotocatalíticos, se realizaron 2 ensayos de control que contribuyeron a identificar el efecto de la actividad de los nanocatalizadores: fotólisis (en ausencia de catalizador, AM + UV) y adsorción (en ausencia de luz, AM + Fe-NT 6%). Las 2 experiencias realizadas a pH natural (≈ 5.25) produjeron una degradación del colorante inferior al 1%.

Por otra parte, se analizó el efecto del contenido de hierro sobre la superficie del nanotubo realizándose ensayos con Fe-NT 2, 6 y 10%. Los resultados obtenidos demostraron un aumento de la decoloración del AM con el aumento de contenido de hierro. De esta manera, se lograron porcentajes de decoloración cercanos al 30 % para el Fe-NT 10%. Por otra parte, se realizaron ensayos a pH controlado con el Fe-NT-10%, a pH=2.5, obteniéndose un porcentaje de decoloración inferior al 2% y a pH=10, con un porcentaje de decoloración de 40%. El pH de la solución es un factor clave para determinar la eficiencia del fotocatalizador debido a que afecta la capacidad de adsorción de las moléculas en la superficie de las nanopartículas. Mediante la determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) es posible predecir la carga en la superficie del catalizador durante el proceso de fotodegradación. En el caso del Fe-NT10% se determinó que el pH_{PZC} es de 4.22. La mejora lograda en la performance del Fe-NT10% a pH=10, puede atribuirse a la presencia de carga negativa en su superficie que favorece la adsorción del colorante catiónico (pKa= 3.8) a través de una fuerte atracción electrostática. Por otro lado, la ausencia de actividad a pH 2.5 estaría relacionada con la repulsión electrostática entre el NT cargado positivamente y el colorante catiónico. Debido a los bajos porcentajes de degradación alcanzados, se realizaron 2 experiencias con el agregado de H_2O_2, en concentraciones de 50 y 75 mM. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron del 50 y 94 %, respectivamente. Dichos valores están en concordancia con la bibliografía consultada para este tipo de

ensayo[16]. La mayor eficiencia del proceso Foto-Fenton se debe a la mayor formación de radicales hidroxilo responsables del proceso de oxidación.

Conclusiones

Fue posible sintetizar, caracterizar catalizadores de hierro soportados en nanotubos de γ-Al_2O_3 para la oxidación fotocatalítica del AM empleando una fuente de emisión en el rango del UV. La reacción mostró una dependencia en relación al contenido de fase activa, donde un contenido de un 10% en peso de Fe muestra la mayor actividad en la degradación del colorante estudiado, en ausencia de agente oxidante. El porcentaje de degradación alcanzado a pH controlado de 10 alcanzó un 40%. Los mayores porcentajes de degradación se obtuvieron de los ensayos con agregado de H_2O_2, lográndose una decoloración del con 50 y 94 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FONCYT por el proyecto PICT-2016-0712 y a la UTN por el proyecto PID UTN Cod MSUTNCO0005167.

Referencias

1. Malini, B. & Gnana, G. A. Journal of Environmental Chemical Engineering C , N and S-doped TiO_2 -characterization and photocatalytic performance for rose bengal dye degradation under day light. *J. Environ. Chem. Eng.* **6,** 5763–5770 (2018).
2. Jabeen, U., Shah, S. M. & Khan, S. U. Photo catalytic degradation of Alizarin red S using ZnS and cadmium doped ZnS nanoparticles under unfiltered sunlight. *Surfaces and Interfaces* **6,** 40–49 (2017).
3. Singh, R. *et al.* An efficient pH sensitive hydrogel, with biocompatibility and high reusability for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *React. Funct. Polym.* 104346 (2019). doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104346
4. Kim, J. R., Santiano, B., Kim, H. & Kan, E. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **2013,** 115–122 (2013).
5. Vig, A. S., Gupta, A. & Pandey, O. P. Efficient photodegradation of methylene blue (MB) under solar radiation by ZrC nanoparticles. *Adv. Powder Technol.* **29,** 2231–2242 (2018).
6. Wang, H. L., Liang, W. Z. & Jiang, W. F. Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO2/SiO2 aerogel composite photocatalysts. *Mater. Chem. Phys.* **130,** 1372–1379 (2011).
7. Li, Z., Sheng, J., Wang, Y. & Xu, Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. *J. Hazard. Mater.* **254–255,** 18–25 (2013).
8. Erjavec, B. *et al.* Glass fiber-supported TiO2 photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs. *Appl. Catal. B Environ.* **183,** 149–158 (2016).
9. Kuwahara, Y. *et al.* TiO 2 photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. *J. Catal.* **285,** 223–234 (2012).
10. Pan, Z. *et al.* Photocatalytic degradation of 17α-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO2-doped zeolite. *J. Hazard. Mater.* **279,** 17–25 (2014).
11. Lu, C. L. *et al.* Crystalline nanotubes of γ-AlOOH and γ-Al2O3: Hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology* **20,** (2009).
12. Tzompantzi, F. *et al.* Hydroxylated sol-gel Al2O3 as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catal. Today* **220–222,** 49–55 (2014).
13. Gomez, S. *et al.* Fe/ZSM-11 as a novel and efficient photocatalyst to degrade Dichlorvos on water solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **202,** 580–586 (2017).

14. Jaafar, N. F. *et al.* Photodecolorization of methyl orange over α-Fe 2O 3-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. *Chem. Eng. J.* **191,** 112–122 (2012).
15. Noorjahan, M., Durga Kumari, V., Subrahmanyam, M. & Panda, L. Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **57,** 291–298 (2005).
16. Sun, X., Kurokawa, T., Suzuki, M., Takagi, M. & Kawase, Y. Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **50,** 1057–1071 (2015).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Influencia de factores urbanos y ecológicos sobre la abundancia de *Escherichia coli* en una cuenca urbana del AMBA

M. Saraceno[a], N. E. Ortiz[b], B. M. Gómez[c] y M. Graziano[a]
[a] *Laboratorio de Limnología, IEGEBA, FCEyN, UBA.* saracenomartin@gmail.com
[b] *Programa de Hidráulica Computacional, INA.*
[c] *Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables, Centro de Tecnología del Uso del Agua, INA.*

Resumen

La presencia ubicua de *Escherichia coli* (EC) en ecosistemas acuáticos urbanos ligada a fuentes de contaminación fecal, así como su patogenicidad para la salud humana, se hallan ampliamente documentadas. En ese sentido, comprender su distribución espacial en cuencas urbanas y los factores que la modulan es de suma importancia. En estos sistemas existen múltiples factores que pueden determinar su abundancia, relacionados a su ingreso puntual o difuso, su transporte río abajo, y/o supervivencia ecológica. El objetivo de este trabajo es analizar los factores que modulan la distribución espacial de EC en una cuenca del Área Metropolitana de Buenos Aires en función de parámetros micro- y macro-ambientales, y espaciales. Para ello, se distribuyeron 14 sitios de muestreo en la cuenca que abarca a los arroyos San Francisco, Las Piedras y Santo Domingo, abarcando diferentes intensidades de uso urbano relacionado a la densidad poblacional, modificaciones del cauce y cobertura de servicios sanitarios. El muestreo se realizó en febrero de 2018. A escala micro-ambiental, se relevaron características del hábitat ripario, hidráulicas, biológicas y fisicoquímicas en muestras de agua sub-superficial. A la par, se confeccionaron métricas de urbanización a partir de información censal y del procesamiento GIS de un modelo digital del territorio junto a las redes de infraestructura pluvial y de caminos en un área de 500m de radio sobre los sitios. Por último, se elaboraron mapas de autovectores asimétricos para la incorporación del factor espacial al análisis, incluyendo aspectos relacionados a la conectividad de los sitios en la red fluvial. Se detectó un amplio rango de abundancias de EC en la cuenca (4-1,54.10^4UFC/ml). Un análisis de correlación entre variables reveló un alto grado de agrupamiento entre parámetros macro-ambientales (urbanos); por su parte, las variables micro-ambientales mostraron asociaciones más débiles entre sí, mientras que exhibieron una mayor correlación con la abundancia de EC (PRS, amonio, DOC y conductividad). El análisis de partición de la varianza evidenció una mayor importancia por parte de la contribución macro-ambiental respecto de la micro-ambiental, y en menor medida un efecto de la autocorrelación espacial. En este sentido, se concluye que la abundancia de EC en una cuenca predominante urbana se encuentra modulada tanto por factores relacionados con el ingreso de efluentes (urbanos) como ecológicos, sugiriendo una influencia de éstos en su persistencia en el ambiente, a la vez que

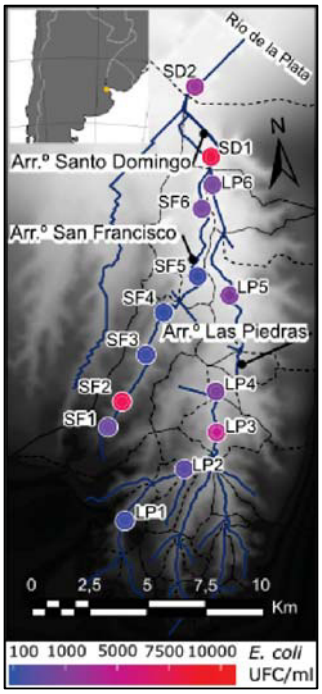


Figura 1 - Mapa de elevación de la cuenca hidrográfica de estudio. Línea continua: cauces principales. Sitios de muestreo en distinta intensidad de color según los valores de EC. Línea punteada: delimitación de las áreas de contribución de la cuenca.

subyace un efecto por parte de factores espaciales no explicado por los factores urbanos o ecológicos.

Palabras clave: *Escherichia coli*, urbanización, arroyos

Introducción

Las ciudades son sistemas socio-ecológico-tecnológicos[1] en los que las poblaciones humanas juegan un rol clave en la definición de las condiciones ambientales predominantes. Esto implica una compleja trama de componentes demográficos, de infraestructura y otros sistemas tecnológicos que se interrelacionan con el sistema natural[2]. Por su parte, los ambientes acuáticos urbanos proveen múltiples beneficios para la sociedad y las alteraciones de los procesos biogeoquímicos y comunidades bióticas asociadas responden a la intensidad y cualidad del avance urbano. Diversos autores han propuesto la metáfora del "síndrome del arroyo urbano"[3], el cual intenta explicar las respuestas abióticas y bióticas a los procesos de urbanización de cuencas, distinguiendo una serie de factores que operan sobre la estructura y función de estos ecosistemas.

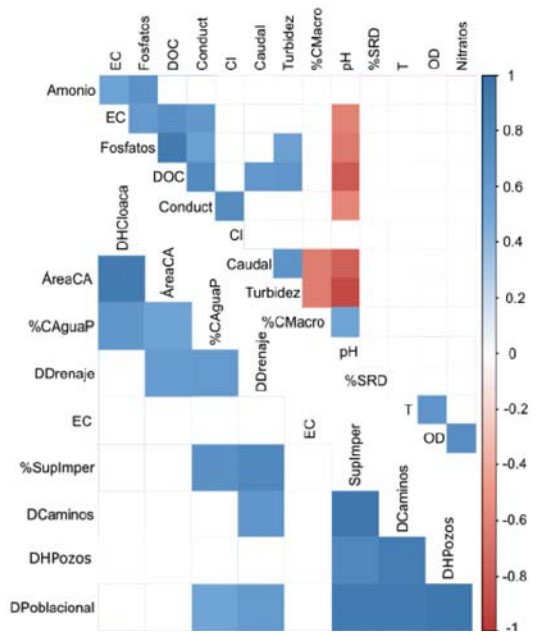


Figura 2 - Correlogramas de las variables micro- (sup.) y macro-ambientales (inf.) junto a EC. Se presentan únicamente las correlaciones significativas. El color indica si la correlación fue positiva (azul) o negativa (rojo) y su intensidad el rango de valores en el cual se encuentró la correlación según la escala. DOC, carbono orgánico disuelto; PRS, fósforo reactivo soluble; Conduct, conductividad; Cl, cloruros; %CMacro, %cobertura macrófitas; %SRD, %suelo ripario desnudo; T, temperatura; OD, oxígeno disuelto; ÁreaCA, área de cuenca de aporte; %CAguaP, %cobertura de agua potable; Ddrenaje, densidad de drenaje; %SupImper, %superficie impermeabilizada; DCaminos, densidad de caminos; DHPozos, densidad de hogares con pozo ciego; DHCloaca, densidad de hogares con cloaca; Dpoblacional, densidad poblacional.

En esta línea, gran cantidad de trabajos se orientaron a profundizar en el vínculo entre el crecimiento urbano y el ambiente natural. En particular, el desarrollo de infraestructuras como los desagües pluviales y las superficies impermeabilizadas, y aspectos sanitarios como la densidad de pozos sépticos, han sido relacionados a la presencia elevada de contaminantes[4,5], y la alteración de algunos procesos metabólicos fundamentales para la integridad ecológica de los mismos[6].

Estudios previos sobre las comunidades bacterianas de estos ambientes también evidenciaron su alteración por procesos de urbanización creciente. El ingreso de aguas negras y grises a los cuerpos de agua conlleva cargas bacterianas que modulan la composición y funcionalidad de la comunidad[7], incluyendo a especies alóctonas asociadas a la contaminación fecal como *Escherichia coli* (EC). A la vez, diversos trabajos han evidenciado la capacidad de EC de persistir en ecosistemas acuáticos con un impacto urbano apreciable[8]. Este fenómeno resultaría de un balance entre factores génicos que les conferirían a ciertas cepas aptitud para la proliferación ambiental, en vínculo a condiciones ambientales propicias como las potencialmente presentes en arroyos urbanos con un gran impacto[9].

En América Latina, los procesos de expansión urbana muestran una gran inequidad en términos geográficos, socioeconómicos y técnicos, a la vez que un acceso deficitario a infraestructuras sanitarias adecuadas[10]. La evolución del consorcio urbano del Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) es un ejemplo de estos procesos en la región[11]. En cuanto al estado hidrológico de sus cuencas, su deterioro se atribuye principalmente a las sucesivas modificaciones en el uso de la tierra y al avance de las superficies

impermeabilizadas[12]. Resultados análogos se relevan para la calidad de las aguas superficiales indicando elevados índices de contaminación orgánica y de otros contaminantes[13,14]. En esta línea, estudios previos sobre la cuenca de los arroyos San Francisco, Las Piedras y Santo Domingo (AMBA) -área de estudio en este trabajo- muestran una alta ubicuidad de EC[15,16], a la vez que la información oficial expresa un estado heterogéneo de cobertura de servicios sanitarios junto a una elevada demografía[17], lo que se traduce en poblaciones expuestas a elevado riesgo ambiental.

En este contexto, nuestro objetivo fue profundizar el análisis de los factores urbanos, ecológicos y espaciales que modulan la distribución espacial de EC en esta cuenca. Para ello, se contemplaron factores *macro-ambientales*, relativos a la caracterización de la cuenca; *micro-ambientales*, con información ambiental recolectada de los cuerpos de agua y zonas riparias; a la vez que estructuras de correlación espacial[18].

Materiales y Métodos

Área de estudio y muestreo: Se seleccionaron 14 sitios sobre los cauces de los arroyos San Francisco, Las Piedras y Santo Domingo (Figura 1), cuya cuenca hidrográfica constituye una superficie aproximada de 160 km², con una extensión cercana a los 23km, atravesando a los partidos de Avellaneda, Quilmes, Florencio Varela y Almirante Brown (AMBA). El criterio de elección de los sitios fue abarcar distintas intensidades de condicionantes urbanos como densidad poblacional y cobertura de servicios sanitarios mediante información censal[17], así como modificaciones del cauce (rectificaciones y encofrado de hormigón) detectados a partir de imágenes satelitales (Google Earth Pro). En cada sitio se consideró una transecta longitudinal al cauce de 50m sobre la que se tomaron muestras a 0m, 25m y 50m. Durante el muestreo llevado a cabo en febrero del año 2018, se relevaron parámetros fisicoquímicos del agua sub-superficial como pH, oxígeno disuelto -OD-, conductividad y temperatura (sensor Lutron WA-2017SD), así como hidráulicos (dimensiones físicas y velocidad del cauce) y del hábitat local (cobertura de macrófitas, conectividad lateral, cobertura vegetal del suelo, presencia de residuos). Se obtuvieron muestras para los análisis *ex situ* de nutrientes y otros analitos, recolectadas en botellas de 250ml. Para el análisis microbiológico, se recolectaron muestras en bolsas estériles Hixwer de 810ml. Parámetros fisicoquímicos: La turbidez se midió mediante el turbidímetro HACH 2100P. Las cuantificaciones de nutrientes solubles se realizaron sobre las muestras luego de filtradas mediante filtros de nitrato de celulosa de 0,47µm de poro (Sartorius). Las determinaciones colorimétricas de amonio (método del salicilato), fósforo reactivo soluble -PRS- (m. de molibvanadato) y nitratos (m. de reducción con cadmio) se cuantificaron empleando el espectrofotómetro Hach™ DR2800[19]. La determinación del COD y cloruros se realizó empleando las técnicas *Standard Methods* 5310B y 4500ClB, respectivamente[19]. Parámetros microbiológicos: La abundancia de EC se determinó por recuento en placas (medio Chromocult®) por triplicado incubando por 24 h a 37ºC. Condicionantes urbanos: Se establecieron áreas circulares de 500m de radio en torno a los sitios, sobre las que se relevó número total de hogares y de hogares con cloacas, con pozos ciegos (con y sin cámara séptica) y con agua potable; y cantidad de pobladores[17]. Las densidades de hogares con cloacas y con pozos ciegos, y la densidad poblacional se relativizaron a un área de una hectárea. La cantidad de hogares conectados a agua potable se trató como una proporción respecto del total de hogares. Por otra parte, el área de aporte de la cuenca y las densidades de drenaje pluvial y de caminos, se calcularon mediante procesamiento GIS (QGis) de mapas de elevación digital del terreno (Instituto Geográfico Nacional) junto a los trazados de las redes de servicios sanitarios y de caminos brindados por entidades de cada municipio. El área superficial impermeabilizada se obtuvo a través del algoritmo *Semi-automatic*

Classification Pluguin[20]. Análisis estadístico: Se realizó un análisis de correlaciones (Spearman) sobre las variables agrupadas en las escalas micro-ambiental y macro-ambiental. La significancia de los coeficientes de correlación obtenidos se evaluó con pruebas de asociación de a pares ($p<0,05$). Estos resultados se emplearon como criterio para la inclusión de variables en la partición de la varianza de EC junto a un análisis de componentes principales (PCA). Por otro lado, se elaboraron mapas de autovectores asimétricos (AEMs, del inglés *Assymetric Eigenvector Maps*) basados en la distribución geográfica de los sitios, la conectividad aguas abajo entre sitios pertenecientes a un mismo cauce, a la vez que se aplicaron vectores de peso basados en las distancias (distancia límite 5km)[18]. Se seleccionaron los AEMs significativos en base a la prueba de Monte-Carlo ($p<0,05$). Con las matrices resultantes se realizó un análisis multivariado de partición de la varianza[21]. Se evaluó la significancia de ejes y variables de cada matriz en la partición mediante análisis de redundancia parcial (RDA parciales) ($p<0,05$). Los análisis estadísticos se realizaron con el programa *RStudio* junto a los paquetes adespatial, ade4, adegraphics, spdep y vegan.

Resultados y discusión

Tabla 1 - Resumen de parámetros micro- (sombreados en gris claro) y macro-ambientales (sin sombrear) y microbiológico medidos. El símbolo * identifica a las variables incluidas en el análisis de la partición de la varianza. SD, desviación estándar.

Parámetro	*Rango*	*Media*	*SD*
Cobertura macrófitas (%)*	0-92	38	31
Suelo ripario desnudo (%)*	18-82	40	19
Caudal (m^3/s)*	0,03-3,79	0,92	1,21
pH	5,27-8,02	7,36	0,74
Conductividad (µS/m)	762-1.533	1.078	189
Temperatura (ºC)	17,4-23,1	19,6	1,7
Oxígeno disuelto (mg/L)*	2,5-10,0	4,1	2,0
Nitratos (mg $N\text{-}NO_3^-/L$)	0,2-2,0	0,9	0,6
Amonio (mg $N\text{-}NH_4^+/L$)*	5,0-19,0	11,5	4,5
Fósforo reactivo soluble (mg $P\text{-}PO_4^-/L$)	2,6-22,3	7,1	5,1
Turbidez (NTU)	6-109	34	33
Carbono orgánico disuelto (mg/L)*	6,2-77,9	18,0	18,0
Cloruros (mg/L)	38-107	70	22
Cobertura agua potable (%)*	0,1-1,0	0,6	0,4
Cobertura cloacas (Hogares/ha)*	0,0-16,2	3,5	5,4
Pozos ciegos (Hogares/ha)*	0,1-28,9	14,0	9,9
Cuenca aporte (km^2)	3,41-162,56	53,41	53,55
Superficie Impermeabilizada (%)	5-75	53	27
Densidad de pluviales (m/km^2)*	0-3837	1519	1.235
Densidad de caminos (m/km^2)	1248-22369	13.983	7.323
Densidad poblacional (Hab./ha)	0,3-135,0	68,7	45,4
E. coli (UFC/ml)*	3-10700	2735	3732

Los sitios contemplados reflejaron una importante variación en los parámetros tanto micro- como macro-ambientales, así como en la abundancia de EC (Tabla 1). En particular, los valores obtenidos de EC están dentro de los previamente documentados para esta cuenca[15,16], superando en todos los casos a los niveles recomendados por la USEPA[22] para aguas dulces recreacionales de 126 UFC/100ml, significando un riesgo a la salud para la población en contacto con estos arroyos. La distribución espacial de

EC detectada en el área de estudio (Figura 1) si bien tiene como tendencia mayores niveles hacia los sitios de la cuenca baja, presenta una estructura que no puede explicarse únicamente por la ubicación en la red fluvial. Este comportamiento se evidencia también para las variables macro-ambientales (urbanos) – con una alta heterogeneidad en las condiciones demográficas y de infraestructuras en la cuenca, y micro-ambientales, en particular los nutrientes como PRS, DOC y nitrógeno inorgánico disuelto (amonio + nitratos).

Un análisis de correlación de la matriz macro-ambiental (Figura 2) permitió identificar grupos de variables correlacionadas positivamente, reflejando aspectos relacionados en un proceso de urbanización. La densidad poblacional tuvo fuertes correlaciones (+) con el grupo de variables que caracterizan al uso urbano del territorio tales como la superficie impermeabilizada, y las densidades de caminos y de drenaje pluvial. Entre los servicios sanitarios, la densidad poblacional correlacionó (+) con la red de agua potable y con la densidad de hogares con pozos ciegos. La abundancia de EC, por su parte, no correlacionó en forma significativa con los parámetros macro-ambientales, mientras que sí lo hizo con los nutrientes PRS (+), DOC (+) y amonio (+), conformando junto a la conductividad un grupo de variables correlacionadas significativamente. Este comportamiento entre EC y nutrientes fue previamente reportado en cuerpos lóticos urbanizados[9], dado posiblemente por un origen común y/o por una mayor persistencia en el ambiente debido la alta disponibilidad energética y de materiales.

Con el fin de evaluar la contribución relativa de factores urbanos y ecológicos en la abundancia de EC se realizó un análisis de partición de la varianza con la inclusión de las variables seleccionadas según los criterios mencionados (Tabla 1), y de factores espaciales a través de los AEMs seleccionados. Los resultados de este análisis (Figura 3) evidencian contribuciones importantes por parte de cada uno de los factores, siendo las variables macro-ambientales aquellas que lo hicieron en mayor medida (33%). A su vez, el efecto conjunto entre dimensiones micro y macro-ambiental fue del 27%, lo que resulta en una co-variación esperable dadas las funciones de aporte que resumen los aspectos macro-ambientales sobre variables micro-ambientales como los nutrientes. Al evaluar la significancia de las contribuciones en esta partición se observó que, si bien los ejes globales no resultaron significativos, sí lo fueron variables como la cobertura de macrófitas (micro-ambiental), la densidad de hogares con cloacas (macro-ambiental), y uno de los 3 AEMs. Estos resultados sugieren la existencia de distintos mecanismos (ingreso efluentes, factores ecológicos asociados a supervivencia de EC y vecindad espacial) que explican su abundancia en la cuenca.

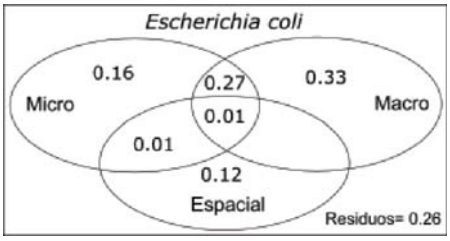


Figura 3 - Análisis de partición de la varianza. La contribución de cada factor es representada por los valores de R^2 ajustado.

Conclusión

En base a los análisis realizados se concluye que los factores relativos al ingreso de efluentes urbanos a los arroyos, que aportan materia orgánica y comunidades biológicas alóctonas, y en menor medida, factores ecológicos y espaciales intrínsecos al ambiente de estudio, estructuran la ocurrencia y distribución espacial de EC en esta cuenca. Futuros estudios tendrán por objetivo profundizar el establecimiento de relaciones causales entre factores urbanos y ecológicos con la abundancia de EC, y a la vez, considerar la influencia de características genéticas sobre la persistencia ambiental de EC en ambientes urbanos.

Agradecimientos

Este trabajo se financió a través de un subsidio a unidades ejecutoras del CONICET (IEGEBA-CONICET) y otras fuentes (PICT 2015-1479).

Referencias

1-Elmqvist, T. (2018). The Urban Planet: Knowledge Towards Sustainable Cities. Cambridge University Press.
2-Alberti, M. (2016). Cities that think like planets: complexity, resilience, and innovation in hybrid ecosystems. University of Washington Press.
3-Meyer, J. L., *et al.* (2005). Stream ecosystem function in urbanizing landscapes. Journal of the North American Benthological Society 24:602–612.
4-Hatt, B. E., *et al*. (2004). The influence of urban density & drainage infrastructure on the concentrations & loads of pollutants in small streams. Environmental management, 34,112-124.
5-Sowah, R. A., *et al*. (2017). Isolating the impact of septic systems on fecal pollution in streams of suburban watersheds in Georgia, United States. Water research, 108, 330-338.
6-Pennino, M.J., *et al*. (2014). Effects of urban stream burial on nitrogen uptake & ecosystem metabolism: implications for watershed nitrogen & carbon fluxes. Biogeochemistry,121,247-269.
7-McLellan, S.L.*,et al.* (2019).The unexpected habitat in sewer pipes for the propagation of microbial communities & their imprint on urban waters. C. opinion in biotechnology,57,34-41.
8-Jang, J., *et al.* (2017). Environmental Escherichia coli: ecology and public health implications—a review. Journal of applied microbiology, 123(3), 570-581.
9-Surbeck, C. Q., *et al.* (2010). Ecological control of fecal indicator bacteria in an urban stream. Environmental science & technology, 44(2), 631-637.
10-Hugo, G. (2017). New forms of urbanization: beyond the urban-rural dichotomy. Routledge.
11-Pou, S. A., *et al*. (2017). Large-scale societal factors and noncommunicable diseases: Urbanization, poverty and mortality spatial patterns in Argentina. Applied geography, 86, 32-40.
12-Arzuaga, I. M., *et al.* (2018). Evaluation of hydrologic and hydraulic response to anthropogenic alterations of Luján River's lower sub-basin, Las Tunas stream, in the Pampa Ondulada of Buenos Aires.
13-Ondarza, P. M., *et al.* (2019). Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization. Science of the Total Environment, 649, 1029-1037.
14-Vilches, C., *et al.* (2011). Non-point Contamination Homogenizes the Water Quality of Pampean Streams. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 87(2), 147-151.
15-Elordi, M. L., *et al*. (2016). Evaluación del impacto antrópico sobre la calidad del agua del arroyo Las Piedras, Quilmes, Buenos Aires, Argentina. Acta bioquímica clínica latinoamericana, 50(4), 669-677.
16-Efron ST., *et al*. (2014). Evaluación de la capacidad de auto-depuración de un arroyo urbano y el uso de macrófitas nativas como estrategia de restauración. Biología Acuática. 30, 275-285.
17-INDEC (2012). Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010: censo del Bicentenario. Instituto Nacional de Estadística y Censos. 1era edición. Buenos Aires.
18-Blanchet F.G., *et al.* (2008) Modelling directional spatial processes in ecological data. Ecological Modelling, 215, 325-336.
19-Apha (2005). Wef. Standard methods for the examination of water and wastewater,21, 258/9.
20-Congedo, L. (2013). Semi-automatic classification plugin for QGIS. Sapienza Univ, 1-25.
21-Legendre, P., *et al.* (2012). Variation partitioning involving orthogonal spatial eigenfunction submodels. Ecology, 93(5), 1234-1240.
22-USEPA. 1986. Bacteriological ambient water quality criteria for marine and fresh recreational waters. EPA 440/5-84-002. U.S. Environmental Protection Agency.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Aplicación de indicadores de calidad de agua en un tramo del Río Mojotoro, Salta.

J. Catalan[1], M.N.Pasculli[1,2] , R. López[,2] A.L. Moya[1,2]
[1] *Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta*
[2] *Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta-CIUNSa*

Resumen

La calidad del agua está determinada por un conjunto de variables físicas, químicas y biológicas que permiten definir en términos cuantitativos su condición en función de los usos específicos del recurso. También está fuertemente influenciada por condiciones y eventos que ocurren en el área de la cuenca, tales como el tipo de suelo dominante, los usos de la tierra y las prácticas agrícolas, entre otros[1]. Es el propósito de este trabajo, determinar las condiciones del Rio Mojotoro en el tramo comprendido entre la localidad de Betania (S 24° 42' 27''; W 65° 11' 39,4'') y el parque Industrial de General Güemes (S 24° 43' 40,8''; W 65° 00' 22''), en un recorrido total de 20 km. Este tramo se encuentra Influenciado por diversas actividades antrópicas y, a la vez, es fuente de agua para otras actividades productivas y humanas.

Se seleccionaron 4 puntos de muestreo según fuentes puntuales de contaminación, tomándose muestras en época de estiaje y estival de parámetros físico-químicos y biológicos. Se calculó el índice EPT (Efemeropthera, Plecopthera y Tricoptera) siguiendo la metodología propuesta por Carrera y Fierro[2] y los índices de contaminación de mineralización (ICOMI) y por materia orgánica (ICOMO), según ecuaciones y criterios propuestos por Ramírez, A. et all[3].

Los valores del ICOMI obtenidos en época de estiaje y estival mostraron el efecto dilución en este último periodo, por registrarse un mayor caudal. Los valores mayores de ICOMI y ICOMO se obtuvieron en el sector donde el rio recibe efluentes del parque industrial de la localidad de General Güemes. Asimismo se observó que el ICOMO no caracteriza fielmente las condiciones de aporte de residuos orgánicos en el agua debido a la excelente oxigenación de las aguas resultado de la dinámica fluvial de un rio típico de montaña. El índice EPT refleja una calidad muy buena en el tramo analizado salvo en sector de descarga de efluente de una central térmica donde toma un valor que se correlaciona con una calidad regular del agua.

Palabras claves: Rio Mojotoro, calidad de agua, indicadores.

Introducción

El rio Mojotoro tiene sus cabeceras en un cordón montañoso perteneciente a la Cordillera Oriental ubicado a más de 3.000 msnm. En la cuenca alta, con fuertes pendientes topográficas y una densa red de drenaje, existe un conjunto de afluentes que conforman los ríos Vaqueros y La Caldera. A partir de la confluencia de estos dos últimos, se origina el rio Mojotoro que atraviesa la sierra del mismo nombre con un rumbo oeste – este. En la cuenca baja, las pendientes disminuyen haciendo que el rio se desarrolle en un ambiente llano, especialmente a partir de los 800 msnm.

El rio Mojotoro es utilizado como un espacio recreativo y también recibe descargas de efluentes de empresas como Termo Andes S.A, y otras radicadas en el Parque Industrial de la ciudad de Güemes. Cabe destacar también que es objeto de extracción de áridos la que provoca modificación de las propiedades del cauce y posible

contaminación por derrame de aceites y otros insumos de los vehículos utilizados. Asimismo, la presencia de microbasuarales es un denominador común a lo largo de la rivera del río. En su cuenca se practica la agricultura y ganadería extensiva e intensiva.

Ante la presencia de posibles fuentes de contaminación, se desarrolló un trabajo de investigación a fin de determinar las condiciones del Rio Mojotoro en el tramo comprendido entre la localidad de Betania (S 24° 42' 27''; W 65° 11' 39,4'') y el parque Industrial de General Güemes (S 24° 43' 40,8''; W 65° 00' 22''), en un recorrido total de 20 km.

Para lograr el objetivo propuesto se utilizaron indicadores de contaminación y bioindicadores. Los índices de contaminación constituyen una herramienta poderosa de fácil determinación, que prestan gran utilidad en la caracterización de la calidad de las aguas continentales[3] y han demostrado enormes ventajas sobre los Índices de Calidad de Aguas debido a que estos últimos involucran en un solo parámetro, numerosas variables que conllevan a falta de sensibilidad a fenómenos estacionales de unas u otras variables y pérdida sustancial de información entre otras dificultades[4]. En el contexto del desarrollo sustentable con perspectivas hacia el aprovechamiento y conservación de ambientes acuáticos, los bioindicadores juegan un papel importante en el manejo adecuado de los recursos. Un bioindicador puede ser definido como un conjunto de especies que poseen requerimientos particulares con relación a un grupo de variables físicas o químicas, tal que los cambios de estas variables indiquen para las especies involucradas que el sistema se encuentra en los límites de las curvas del óptimo ecológico. Las comunidades de macroinvertebrados son los mejores bioindicadores de contaminación acuática, debido a que son muy abundantes, se encuentran en prácticamente todos los ecosistemas de agua dulce y su recolección es simple y de bajo costo[5].

Con toda la información recolectada y analizada considerando la influencia de las actividades de la cuenca, se podrá determinar la condición del Rio Mojotoro en el tramo estudiado para plantear correctas acciones de mitigación y recomendaciones.

Materiales y métodos

Para definir los puntos de muestreo, se tuvo en cuenta el vuelco de los efluentes de distintas industrias presentes en el área, como así también los extremos del rio Mojotoro en el tramo estudiado. De esta manera quedaron definidos cuatro puntos de muestreo, dos en los extremos de nuestra área de estudio que sirven de referencia, uno ubicado en la salida del efluente de la empresa TermoAndes y el último en la salida del efluente de la Central Térmica Güemes, ubicado en el Parque Industrial de Güemes.

Tabla 1: Coordenadas Geográficas de los puntos de muestreo

Coordenadas			
Punto	Latitud	Longitud	Descripción
1	S 24° 42' 27''	W 65° 11' 39,4''	Inicio Área de Estudio
2	S 24° 43' 45''	W 65° 00' 44,26''	Salida Central Térmica Güemes (Parque Industrial)
3	S 24° 43' 43''	W 65° 00' 22''	Fin Área de Estudio
4	S 24° 24' 07,8''	W 65° 02' 43''	Salida Termo Andes S.A.

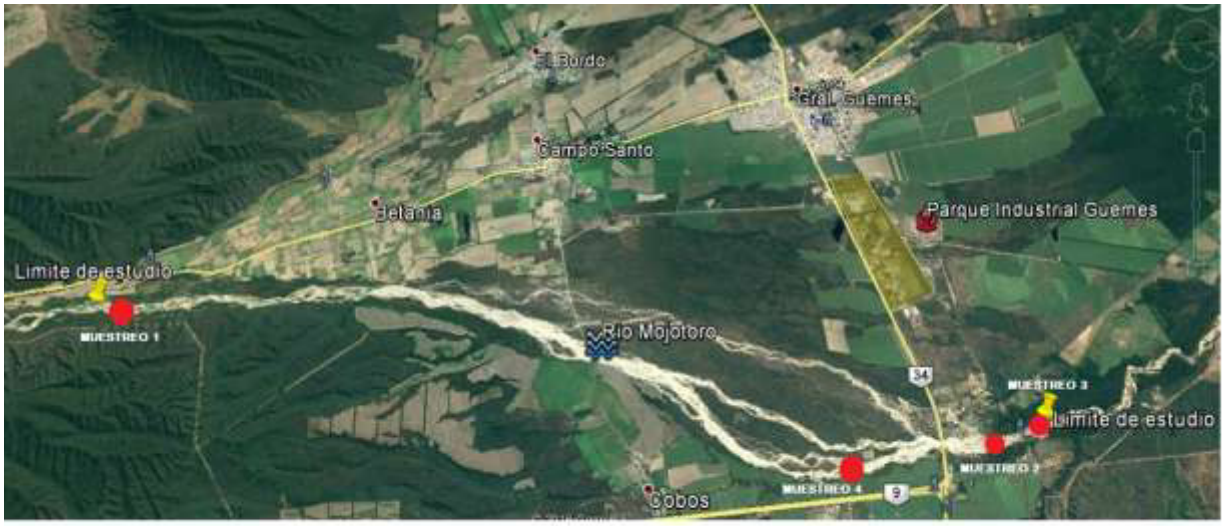


Figura 1: Ubicación en el área de estudio de los puntos de muestreo.

Teniendo en cuenta que el régimen hidrológico del área de estudio es del tipo monzónico, y las precipitaciones se concentran en los meses de verano, se determinó la realización de un muestreo en época de estiaje y otro en época estival. Se efectuaron determinaciones físico – químicas, biológicas y de macroinvertebrados. Algunos parámetros se tomaron in situ como oxígeno disuelto, ph y conductividad. Se calcularon los índices de contaminación de mineralización (ICOMI) y por materia orgánica (ICOMO), según ecuaciones y criterios propuestos por Ramírez, A. et all [3]. El ICOMI incorpora los parámetros de alcalinidad, dureza y conductividad y el ICOMO se formula con los parámetros de oxígeno, DBO_5 y coliformes totales.

Los macroinvertebrados se determinaron en época de estiaje. Para la recolección de las muestras de macroinvertebrados se utilizó la red Surber.

El cálculo del índice EPT (Efemeropthera, Plecopthera y Tricoptera) se realizó siguiendo la metodología propuesta por Carrera y Fierro[2]. La fórmula para obtener el índice EPT es:

EPT: (n° individuos EPT / n° individuos totales) x 100

Con los valores de EPT calculados para cada punto de muestreo del Río Mojotoro, se realizó la comparación con los valores de calidad de agua descriptos por Carrera y Fierro[2].

Tabla 2: Calidad del agua según valores de índice EPT

Calidad de Agua	
75 - 100 %	Muy buena
50 - 74 %	Buena
25 - 49 %	Regular
0 - 24 %	Mala

Resultados y discusión

Los valores de los índices variable y del índice final de contaminación mineral en época estival se reflejan en Tabla 3 y los calculados según datos tomados en época de estiaje, en Tabla 4.

Tabla 3: Índices variable e índice de contaminación mineral en época estival

Época estival				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
I Alcalinidad	0,08	0,57	0,17	0,11
I Dureza	0,11	1	0,39	0,25
I Conductividad	0,67	1	0,94	0,85
ICOMI	**0,28**	**0,85**	**0,5**	**0,4**

Tabla 4: Índices variable e índice de contaminación mineral en época de estiaje.

Época de estiaje				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
I Alcalinidad	0,84	0,68	1	0,59
I Dureza	0,37	1	1	1
I Conductividad	1	1	1	1
ICOMI	**0,73**	**0,89**	**1**	**0,86**

Los parámetros tomados en consideración para el análisis del índice de contaminación por materia orgánica (ICOMO), fueron recolectados en la época de estiaje únicamente. Esto se creyó conveniente debido a que el caudal del rio no es lo suficientemente importante como para que se produzca una reducción en la cantidad de coliformes recolectados. Los valores de los índices que conforman el ICOMO y de éste en diferentes puntos de monitoreo se muestran en Tabla Nº5.

Tabla 5: Índices variable e Índice de contaminación de materia orgánica

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
I DBO	0	0	0	0
I Coliformes Totales	0,78	1	1	0,78
I Oxigeno %	0	0,178	0,41	0,41
ICOMO	**0,26**	**0,39**	**0,47**	**0,39**

El mayor valor del índice se encuentra en el sector influenciado por descarga del canal que conduce los efluentes de industrias radicadas en el parque industrial de la ciudad de General Güemes.y adonde se depositan a cielo abierto los residuos urbanos de esa localidad, sin control alguno.

En Tabla Nº 6 se presentan los resultados obtenidos del estudio de macroinvertebrados. Cabe destacar que no se cuenta con ningún tipo de resultado del punto de muestreo 2, por la característica que presentó el lugar y la dificultad en la recolección de muestra de este tipo.

Tabla 6: Macroinvertebrados e Índice EPT

ORDEN MACROINVERTEBRADOS	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4
Efemerópteros	50		3	1
Plecópteros	11		4	2
Tricópteros	119		35	15
Dypteros	0		0	4
Malacostraca	0		8	0
Molusco	0		0	20
TOTAL	180		50	42
INDICE EPT	**100 %**		**84 %**	**43 %**

La calidad del agua según el índice EPT refleja condición muy buena del rio excepto en la zona de influencia de descarga de efluentes de la central térmica Termo Andes donde la calidad se reduce a regular. Asimismo se llegó a detectar importante presencia de moluscos en el sector de descarga de efluentes de central térmica.

Conclusiones

Los valores del ICOMI obtenidos en época de estiaje y estival mostraron el efecto de dilución en este último periodo, por registrarse un mayor caudal. Los valores mayores de ICOMI y ICOMO se obtuvieron en el sector donde el rio recibe efluentes del parque industrial de la localidad de General Güemes. Se deduce insuficiente tratamiento de efluentes en cada empresa que está afectando la calidad del curso receptor a lo que se suma una inadecuada gestión de residuos sólidos urbanos. Asimismo se observó que el ICOMO no caracteriza fielmente las condiciones de aporte de residuos orgánicos en el agua debido a la excelente oxigenación de las aguas resultado de la dinámica fluvial de un rio típico de montaña que se traduce en muy baja o nula $DBO_{5.}$ Se deberá analizar reemplazar o no utilizar la DBO_5 dada la dinámica fluvial del curso de agua.

El índice EPT refleja una calidad muy buena en el tramo analizado salvo en sector de descarga de efluente de una central térmica donde toma un valor que se correlaciona con una calidad regular del agua.

En términos globales, en referencia al área de estudio, considerando los parámetros anteriormente mencionados, podemos concluir que el rio se encuentra en condiciones aceptables de calidad, aunque se deben realizar controles periódicos de los efluentes de la central térmica. Más allá de que la empresa cumplan con los valores de vuelco exigidos por la normativa legal vigente los índices pueden servir para detectar alteraciones en la calidad del agua..

Se recomienda continuar e intensificar los monitoreos en busca de las causas de presencia y/o ausencia de los macroinvertebrados y evaluar los cambios en los parámetros físico – químicos a fin de detectar cambios en el recurso hídrico y tomar las medidas pertinentes con el fin de preservar su calidad para los usos de los que es objeto.

Referencias

1. Chapman, D. and Kimstach, V. (1996) Selection of Water Quality Variable. W of Biota, Sediments and Water Quality Assessments: A Guide to of the Use of Biota. In: Sediments and Water in Environment Monitoring, 2nd Edition, Chapmam Edition, E& FN Spon, London, 59-126

2. Carrera, C. y Fierro, K. (2001). Manual de monitoreo: los macroinvertebrados acuáticos como indicadores de la calidad del agua. EcoCiencia. Quito.

3. Ramírez et all.(1997). Cuatro índices de contaminación para caracterización de aguas continentales. formulaciones y aplicación C.T.F Cienc. Tecnol.Futuro vol.1 no.3 Bucaramanga. ISSN 0122-5383.

4.Capitulo. III. ICAs e ICOs de Importancia Mundial en http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portalIG/home_10/recursos/general/pag_contenido/libros/06082010/icatest_capitulo3.pdf. Visita en fecha 08/10/2019.

5. Maribet Gamboa et all (2008). Macroinvertebrados bentónicos como bioindicadores de salud ambiental. Boletin de Malariologia y Salud Ambiental. v.48 Nº.2 Maracay.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Diseño de red de monitoreo ambiental del recurso hídrico subterráneo en la cuenca del arroyo Chapaleofú

B. Dipardo[ab], R.S. Barranquero[bc], S.G. Etcheverría[d], C. Corengia[e], B. Nicora[b], G. del Valle[e], F. J. Zapelli[e], A. Ruiz de Galarreta[b]
[a]Becario doctoral de Comisión de investigaciones científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) brunodipardo@gmail.com.
[b]Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (CINEA), UNICEN-CICPBA.
[c]Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
[d] Facultad de Ciencias Económicas (FCE), UNICEN.
[e] Facultad de Ciencias Humanas (FCH), UNICEN.

Resumen

El presente trabajo se realizó en el partido de Tandil (Buenos Aires), en la cuenca del arroyo Chapaleofú con nacientes en el faldeo Norte del sistema serrano de Tandilia, ubicado en el centro sudeste de la provincia de Buenos Aires. Esta cuenca se desarrolla predominantemente en el espacio rural y cuenta con cuatro asentamientos que poseen las características típicas de concentraciones de población rural, como el desarrollo económico vinculado a actividades agropecuarias. El objetivo del trabajo fue diseñar una red de monitoreo de agua subterránea a partir de la definición de los sitios de muestreo y las variables de los medios físicoquímico y socioeconómico a relevar. Se registraron las perforaciones existentes mediante la recuperación de sitios utilizados en trabajos antecedentes y la búsqueda de nuevos sitios por medio de salidas de campo. El registro constó de 104 perforaciones de las cuáles se seleccionaron 48 aplicando una técnica de ArcMap 10.2 que generó un mallado sobre la cuenca. En cada celda del mallado se compararon las perforaciones presentes, para seleccionar una perforación por celda, con el fin de asegurar una distribución geográficamente homogénea de las mismas y teniendo en cuenta los límites hidrológicos. Las variables que se compararon para la selección fueron: accesibilidad, presencia de encamisado en la perforación, mantenimiento sanitario de la perforación, conductividad eléctrica acorde a datos antecedentes, distancia a la perforación seleccionada más cercana, distancia al baricentro de la celda, posibilidad de toma de muestra directa del acuífero y posibilidad de toma de muestra y profundidad del nivel freático en la misma perforación. La selección de los sitios incluyó perforaciones que se encuentran fuera de los límites de la cuenca con el fin de verificar dichos límites, especialmente aguas abajo de las divisorias serranas. En el sector de serranías se seleccionaron 29 (60%) perforaciones, en el de piedemonte 10 (21%) y en el de llanura 9 (19%). La definición de las variables de los medios físicoquímico y socioeconómico a relevar se realizó recopilando antecedentes en general y dentro de otras cuencas del partido en particular. Las variables del medio físicoquímico definidas fueron: conductividad eléctrica, pH, temperatura, cationes y aniones mayoritarios, y nitratos. Las variables definidas del medio socioeconómico a relevar fueron: uso de suelo en el lote, uso del agua de la perforación, caudal de explotación y estado de la misma. En ciertas zonas resultó dificultoso el registro de perforaciones debido a que no se obtuvo el permiso de los propietarios de los establecimientos o las perforaciones se encontraron selladas por lo que no se pudo medir el nivel freático. El conocimiento de las características de diseño y construcción por parte de los propietarios de las perforaciones es escaso.

Palabras clave: monitoreo, agua subterránea, uso del agua, ambiente.

B. Dipardo, R.S. Barranquero, S.G. Etcheverría, C. Corengia, B. Nicora, G. del Valle, F. J. Zapelli, A. Ruiz de Galarreta

Introducción

El partido de Tandil cuenta con una superficie de 4.836 km² dentro de la cual se identifican 8 cuencas hidrográficas (Tabla 1 y Figura 1) cuyos arroyos tienen sus nacientes en los ambientes serranos del sistema de Tandilia[1]. Estas cuencas presentan una extensión regional, es decir que sus límites están por fuera de los correspondientes al partido.

En cuanto al sistema acuífero vinculado a este estudio, podemos mencionar que se encuentra dentro de la región hidrogeológica serrana, que se corresponde con los dos sistemas serranos de la provincia, Tandilia y Ventania[2]. La secuencia hidrolitológica que aloja al sistema geohidrológico consta de tres unidades geológicas:

Tabla 1. Superficie de cuencas del partido de Tandil

Cuenca	Superficie (Km²)
Aº de Los Huesos	628
Aº Chapaleofú	1484
Aº Langueyú	687
Aº El Perdido	193
Aº Tandileofú	314
Aº Las Chilcas	461
Aº Napaleofú	723
Aº Quequén Chico	346

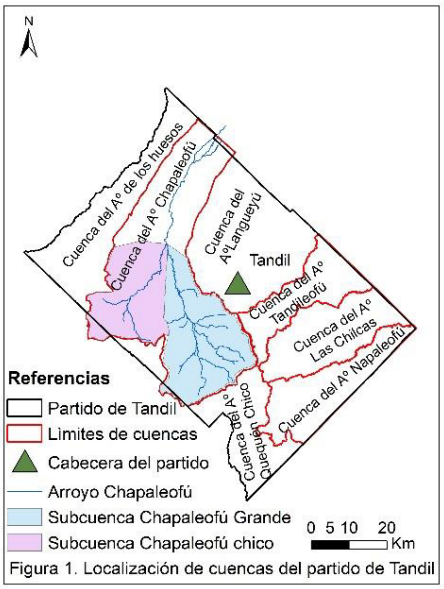


Figura 1. Localización de cuencas del partido de Tandil

- ✓ Pospampeano+Pampeano: cuya litología se corresponde con arenas eólicas, fluviales, limos y limos loessoides.
- ✓ Pampeano: su litología integra limos loessoides y limos arenosos.
- ✓ Basamento Hidrogeológico: formado por cuarcitas, lutitas, arcilitas, dolomitas, granitos, gneises y milonitas.

Los sedimentos Pampeanos mencionados conforman la cubierta sedimentaria Cenozoica sobrepuesta al basamento cristalino, la cual corresponde al medio poroso en el que se emplaza el sistema acuífero estudiado. El límite en profundidad del sistema está determinado por el basamento cristalino que funciona como hidroapoyo regional. El espesor de la capa acuífera varía desde un mínimo en los sectores de afloramiento del basamento, incrementándose en dirección noreste[1]. Los sectores geomorfológicos definidos para el partido de Tandil (serranías, piedemonte y llanura) encuentran su correspondencia en el área de estudio. El sector de serranías se caracteriza por la presencia de sierras, cerros aislados y valles, relacionados con la presencia de bloques elevados por fallas directas. En esta área se encuentran las más altas pendientes y los valles de los cursos de aguas se hallan bien definidos. La segunda unidad se ubica en forma continua a la primera, es reconocida como piedemonte, se caracteriza por tener un ángulo de pendiente más suave que la anterior. Se observa la presencia de bloques de gran tamaño y conos aluviales. El drenaje presenta un diseño distributario. La última unidad morfológica es la llanura, reconocida hacia el NE por la presencia de pendientes muy suaves. Es una zona de acumulación y transporte de materiales más finos, con fuerte predominio de sedimentos de origen eólicos. El drenaje es poco definido y pobremente integrado, con cauces estrechos y cursos temporarios que en ciertos casos desaparecen en suaves

depresiones[1]. Siguiendo los criterios utilizados en la delimitación de los sectores geomorfológicos de la cuenca del arroyo Langueyú[3] se ubicó al sector de serranías por encima de los 170 msnm, al sector de piedemonte entre los 170 y 140 msnm y al de llanura por debajo de los 140 msnm.

A pesar de contar con varios cursos superficiales, la mayoría de estos son temporarios y prácticamente no hay en el partido de Tandil cuerpos de agua lénticos. En términos de aprovechamiento, el agua subterránea cobra una gran relevancia ya que tanto el suministro para actividades rurales como urbanas provienen de esta fuente. Es por esta razón que es necesario establecer una rica base de datos acerca del recurso hídrico subterráneo en las diferentes cuencas del partido.

La elaboración de un diagnóstico de la situación ambiental del recurso hídrico realizado a través de la información recolectada por redes de monitoreo es la base para la elaboración de planes, programas y proyectos para realizar una gestión ambientalmente sustentable. En este marco el objetivo del presente trabajo fue diseñar una red ambiental de monitoreo del recurso hídrico subterráneo en la cuenca del arroyo Chapaleofú, mediante la selección de los sitios de muestreo y la definición de las variables de los medios físicoquímico y socioeconómico a relevar.

En el presente trabajo el área de estudio se restringió a la cuenca del arroyo Chapaleofú. Esta cuenca es la de mayor extensión del partido, se desarrolla predominantemente en el espacio rural y cuenta con los asentamientos de Azucena, María Ignacia (Estación Vela), Gardey y La Pastora que poseen las características típicas de concentraciones de población rural, como el desarrollo económico vinculado a actividades agropecuarias. La cuenca del arroyo Chapaleofú presenta dos subcuencas en sus cabeceras, la del arroyo Chapaleofú Chico y la del arroyo Chapaleofú Grande (Figura 1). Diversas investigaciones incluyen el recurso hídrico subterráneo de la cuenca del arroyo Chapaleofú en su estudio. Se ha evaluado a nivel de partido la línea de base para nitratos en agua subterránea[1], la concentración de agroquímicos en dicho recurso[4], y su calidad en relación a las prácticas agropecuarias determinando conductividad electrica, cloruros y nitratos[5]. Dentro de la subcuenca del arroyo Chapaleofú Chico se analizaron las características geohidrológicas de la misma y el impacto que generan las actividades agropecuarias principales del área, realizando análisis de nitratos, cloruros y conductividad eléctrica[6].

Considerando los antecedentes expuestos se advierte que no se han efectuado trabajos que analicen el recurso hídrico subterráneo en la totalidad de la cuenca y al nivel de detalle que se propone en el presente estudio.

Este trabajo se enmarca en una tesis doctoral que tiene como objetivo general “Diseñar, elaborar y evaluar una red ambiental de monitoreo del recurso hídrico en la cuenca del arroyo Chapaleofú”.

Materiales y métodos

En primer lugar se delimitó la cuenca en cuestión mediante la unificación de 11 cartas topográficas de escala 1:50.000. Los límites de la cuenca fueron definidos siguiendo el diseño de las curvas de nivel, excepto en el límite noreste que fue determinado mediante un cierre arbitrario en el límite del partido de Tandil con el de Rauch. El resultado de la delimitación de la cuenca fue digitalizado en el software ArcMap 10.2 mediante la previa digitalización de las cartas topográficas. Una vez definida el área de estudio se procedió a realizar un registro de las perforaciones existentes en la misma. Para esto se tuvieron en cuenta aquellos pozos utilizados en trabajos antecedentes y la búsqueda de nuevos sitios por medio de salidas de campo.

El registro constó de 104 perforaciones de las cuáles se seleccionaron 48. Esta selección se realizó llevando a cabo un muestreo por juicio o subjetivo. En este tipo de muestreo se emplea el conocimiento del experto y la opinión personal para identificar a los elementos de la población que deben incluirse en la muestra[7]. Se aplicó una técnica de ArcMap 10.2 que generó un mallado sobre la cuenca. En cada celda del mallado (que presenta una superficie de 36 km²) se compararon las perforaciones presentes, para seleccionar una perforación por celda, con el fin de asegurar una distribución geográficamente homogénea de las mismas, teniendo en cuenta los límites hidrológicos. La selección fue realizada mediante la sumatoria de valores de las variables analizadas que compusieron un índice, con valores entre 12 y 18, siendo aquellos más altos los óptimos y por ende los seleccionados. Las variables que se compararon y se consideraron en forma conjunta para la selección fueron: accesibilidad, presencia de encamisado en la perforación, mantenimiento sanitario de la misma, valores de conductividad eléctrica acordes a datos antecedentes, distancia a otras perforaciones seleccionadas, distancia al baricentro de la celda, posibilidad de toma de muestra directa del acuífero y posibilidad de toma de muestra de agua y medición de nivel en la misma perforación. Cada una de las variables presentó dos valores posibles (0 y 2), excepto accesibilidad que constó de tres valores probables (0, 2 y 4), con el fin de ponderar esta variable sobre el resto. Cada una de las perforaciones correspondientes a la misma celda sumó un valor total mediante la aplicación del índice. La perforación que mayor cantidad de puntos obtuvo en cada celda fue la que resultó elegida. La selección comenzó realizándose por la celda inferior derecha del mallado hacia la izquierda completando toda la fila. Se continuó por la fila superior a esta desde la izquierda hacia la derecha nuevamente, y de esta forma hasta completar todas las filas.

Tabla 2. Variables tenidas en cuenta en selección de las perforaciones.

Variable	*Condición*	*Valor*
Accesibilidad (camino, contacto)	*Buena*	*4*
	Regular	*2*
	Mala	*0*
Presencia de encamisado	*Si*	*2*
	No	*0*
Mantenimiento sanitario de la perforación	*Bueno*	*2*
	Malo	*0*
Conductividad eléctrica acorde a la zona	*Si*	*2*
	No	*0*
Distancia a perforación seleccionada más cercana	*Menor cercanía*	*2*
	Mayor cercanía	*0*
Distancia al baricentro de la celda	*Mayor cercanía*	*2*
	Menor cercanía	*0*
Muestra directa de acuífero	*Si*	*2*
	No	*0*
Toma de muestra y medición de nivel en el mismo pozo	*Si*	*2*
	No	*0*

En la Tabla 2 podemos ver la condición que se priorizó para cada variable. En la accesibilidad se prefirieron aquellas perforaciones cuyo acceso se encontró cercano a rutas y a caminos en buen estado, como así también aquellas en que los propietarios mostraron una mejor predisposición a colaborar en el trabajo. En la variable encamisado se valoró de mejor manera aquellas perforaciones que presentaron encamisado, ya que éste brinda protección a la perforación de posibles contaminantes. En cuanto al mantenimiento sanitario de la perforación se priorizaron aquellas que se encontraron en mejor estado, se valoró que posean cubierta superior y que no tengan residuos a su alrededor. En la variable conductividad eléctrica acorde a la zona se prefirieron aquellas perforaciones que presentaron valores de conductividad coherentes con los datos antecedentes para la zona, con el fin de evitar muestrear en sitios que presenten una contaminación puntual del recurso. Respecto a la distancia al pozo seleccionado más cercano, se priorizó la perforación que presentó menor cercanía a algún punto seleccionado con el fin de obtener una distribución geográfica lo más homogénea posible. Siguiendo esta meta en la variable distancia al baricentro de la celda se valoró de mejor manera aquella perforación que más cercana se encontró al centro de la

celda. En cuanto a la muestra directa del acuífero se priorizaron aquellas perforaciones donde el agua no pasa por un tanque previo al muestreo. En la variable toma de muestra y medición de nivel en el mismo pozo se valoraron los puntos en los cuales se pudieron realizar las dos acciones en la misma perforación.

La selección de los sitios incluyó perforaciones que se encuentran fuera de los límites de la cuenca con el fin de verificar los mismos, especialmente aguas abajo de las divisorias serranas. Los puntos que se encuentran fuera de la cuenca fueron comparados únicamente con otros de la misma condición utilizando las mismas variables explicadas previamente. Quedaron distribuidas tres perforaciones por fuera de cada una de las subcuencas, tres por fuera del margen noroeste, dos del margen sudeste y dos pertenecientes al partido de Rauch en la continuación de la cuenca hacia ese sector. La definición de las variables de los medios físicoquímico y socioeconómico a relevar se realizó recopilando antecedentes en general y dentro de otras cuencas del partido de Tandil en particular.

Resultados y discusión

De las 48 perforaciones seleccionadas 13 (27%) se encuentran dentro de la subcuenca del arroyo Chapaleofú Grande, 9 (19%) dentro de la subcuenca del Chapaleofú Chico, 13 (27%) dentro de la cuenca del arroyo Chapaleofú propiamente dicha, y las 13 (27%) restantes se ubican por fuera del límite definido a priori para la cuenca con el fin de verificarlo, especialmente en el sector de llanuras.

Los 48 puntos se dividen en los diferentes sectores geomorfológicos de la siguiente manera: 29 (60%) en el sector de serranías, 10 (21%) en la zona de piedemonte y 9 (19%) en el sector de llanura.

Los usos de suelo en los establecimientos donde resultaron seleccionadas las perforaciones se distribuyen de la siguiente manera: 41 (86%) corresponden a establecimientos agrícola-ganaderos, 2 (4%) corresponden a cría de caballos y siembra, 2 (4%) presentan un uso semiurbano y los 3 (6%) restantes tienen otros usos.

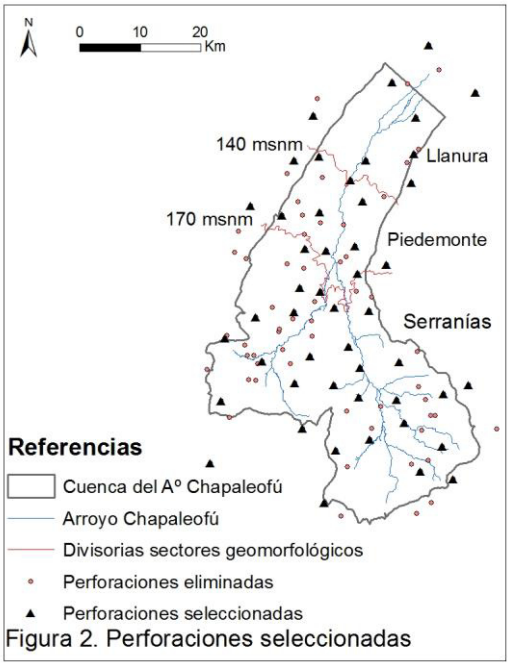


Figura 2. Perforaciones seleccionadas

En cuanto al uso que presentan las perforaciones, 25 (52%) tienen un uso doméstico y para consumo de animales, 11 (23%) únicamente para consumo de los animales, 10 (21%) solamente para uso doméstico y las 2 (4%) restantes presentan otros usos. Al no haber perforaciones con un uso intensivo del agua será posible que la red monitora sea representativa de las condiciones del recurso a nivel regional, y no de situaciones de impacto o perturbación puntual. Las variables definidas del medio fisicoquímico a ser relevadas fueron las siguientes: conductividad eléctrica, pH, temperatura, cationes y aniones mayoritarios y nitratos. Las variables definidas del medio socioeconómico a relevar fueron: uso de suelo en el lote donde se ubica la perforación, uso del agua de la perforación, caudal de explotación de la perforación y estado de la misma. La frecuencia de muestreo será estacional.

Conclusiones

La metodología expuesta en el presente trabajo fue de utilidad para realizar una reducción del total de perforaciones consideradas para el monitoreo en la cuenca, seleccionando aquellas que fueron valoradas de una forma más positiva, con el fin de reducir costos y tiempos de muestreo. La evaluación del diseño de la red monitora planteada en este trabajo es uno de los objetivos específicos de la tesis doctoral de la que este trabajo se desprende. La metodología aplicada en este estudio es transferible a estudios geohidrológicos de otras cuencas del faldeo norte del sistema serrano de Tandilia como así también a regiones con diferentes características geohidrológicas, teniendo la precaución de definir las variables de análisis y sus condiciones a priorizar de acuerdo al conocimiento del investigador de dichas características geohidrológicas.

En ciertas zonas resultó dificultoso el registro de perforaciones debido a que no se obtuvo el permiso de los propietarios de los establecimientos o los pozos se encontraron sellados por lo que no se pudo medir el nivel freático. El conocimiento de las características de diseño y construcción por parte de los propietarios de las perforaciones es escaso.

Referencias

1-Ruiz de Galarreta V. A. y Banda Noriega R. *Geohidrología y evaluación de nitratos del partido de Tandil, Buenos Aires, Argentina*. En: IV Congreso Argentino de Hidrogeología. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea. UNCR. Córdoba, octubre de 2005; pp.: 99-108.

2-González N. *Los ambientes hidrogeológicos de la provincia de Buenos Aires*. Cap. XXII, pp. 359-374; *En: Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino*. La Plata, 2005.

3-Ruiz de Galarreta V. A., Barranquero, R., Varni, M., Rodriguez, C.I. *Geología e hidrolitología de la cuenca del Arroyo Langueyú, Provincia de Buenos Aires (Argentina).* UNICEN. CINEA. IHLLA. 2011.

4-Banda Noriega, R., Ruiz de Galarreta, A. V., Barranquero, R. S., Saraceno, D., Irastorza, M.T, Cifuentes, M., Cisneros Basualdo, N.E., Díaz, A., Donalisio R., Galecio, M.F., Landa, R., Quiroga, M., Rodriguez, C.I., Sosa, B. y Tabera, Anahí. *Evaluación de agroquímicos en arroyos y agua subterránea del partido de Tandil considerando características hidrogeológicas y uso del suelo. UNICEN. CINEA. FCH, FCV. 2018*

5-Barranquero R. S., Saraceno D., Galecio M.F., Cisneros Basualdo N.E., Quiroga M.A., Landa R., Ruiz de Galarreta A., Banda Noriega, R. *Prácticas agropecuarias y efectos ambientales en el recurso hídrico subterráneo en el partido de Tandil*. CINEA. UNICEN. 2019.

6-Pessolano B., Ruiz de Galarreta A., Varni M., Barranquero R. S., Larsen A. *Análisis geohidrológico de la cuenca del arroyo chapaleofú chico (Tandil) y su relación con las prácticas agropecuarias.* CINEA. UNICEN. 2009.

7- David R. Anderson, Dennis J. Sweeney, Thomas A. Willians**.** *Estadística para administración y economía*.Capitulo 7. 10ª. Edición. *2008*

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Remediación comparativa de fluoruros en aguas utilizando diferentes polimorfos de TiO_2

Ulacco S. B. [a], Lorenzetti[b] A. S,,Meier[c] L., E.Vidal[b], Domini[b]C.yMorgade.[a,c] C. I. N.

[a]*UTN-FRBB MatCat (Materiales Catalíticos para la remediación ambiental) 11 de abril 461. sandraulacco@frbb.edu.ar*

[b]INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

c FISUR, Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.*GruMaSiCa. (Grupo Materiales y Sistemas Catalíticos.)*

Resumen

El flúor (F), a diferencia del Arsénico (As), puede ser considerado como un mineral esencial para la salud humana en concentraciones inferiores a 1.7 mg/L. Su exceso en cambio puede provocar problemas de salud como fluorosis dental y ósea, daño neurológico y desorden tiroidal entre otros. Siendo el agua la base de muchos preparados alimenticios, la ingesta de este elemento se vuelve mayor en zonas endémicas de alta concentración.

Considerando que es común encontrar en forma conjunta F y As en muchos sistemas acuosos, el estudio de un material como el TiO_2 que permita la remoción de ambos contaminantes resulta de interés. En particular, es sabido que el TiO_2 puede disminuir la concentración del arsénico presente en el agua por lo que el propósito del presente trabajo es aportar conocimiento a partir de TiO_2 estructuras anatasa y rutilo puras en la remediación de fluoruros.

Los resultados indican que la remoción de este anión mediante TiO_2 se produce por adsorción y no por fotocatálisis, y que sólo la estructura rutilo manifestó actividad significativa a la concentración estudiada.La cantidad de flúor remediada no mostró variaciones significativas con el tiempo de exposición.

Palabras claves: Remediación aguas, Flúor, TiO_2.

Introducción

En la República Argentina la presencia de Flúor (F)[1] y Arsénico (As)[2] en aguas subterráneas es una problemática para la salud pública, debido a las concentraciones elevadas en ciertas regiones y las afecciones con las que se los relaciona. A diferencia del As, el F puede ser considerado como un mineral esencial para la salud humana en concentraciones inferiores a 1.7 mg/L[3]. Sin embargo altas concentraciones se relacionan con enfermedades crónicas como fluorosis dental y ósea, daño neurológico y desorden tiroidal entre otros[4]. En nuestro país una parte de la población se encuentra en riesgo por consumir agua con concentraciones de fluoruros superiores a las permitidas por OMS. Por otra parte, además de encontrarse elevado por ejemplo en zonas como el sudoeste de la provincia de Buenos Aires, es frecuente encontrarloasociado al As[5].

En trabajos previos se estudió con un grado de éxito considerable la capacidad del óxido de titanio (TiO_2)pararemediar As de agua[6] en muestras tratadas con un sistema TiO_2 /UV (titania/radiación ultravioleta). Esta forma de estudio permite evaluar tanto la actividad fotocatalítica como la adsorción.

El TiO_2 es un blanqueador inocuo y económico ampliamente utilizado en la industria alimenticia y odontológica, autorizado por la Administración Nacional de Medicamentos,

Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT)[7]. Actualmente no están claros los procesos que median una posible remediación de estos elementos como tampoco las variables que lo afectan (pH, temperatura, iones de interferencia, etc.). El objetivo del presente estudio es aportar información acerca de la viabilidad del uso de TiO_2, en sus dos polimorfos estables: anatasa y rutilo, para remover F del agua en un sistema TiO_2/UV, permitiendo evaluar en forma diferencialsi en el proceso intervienen aspectos adsortivos y/o fotocatáliticos. Se prevé completar el estudio en el futuro evaluando los efectos de factores tales como la temperatura, el pH y la presencia de elementos interferentes como iones Ca^{2+} y Mg^{2+}frecuentemente asociados a la presencia de fluoruros.

Materiales y métodos

Para el estudio se utilizó dióxido de titanio de grado analítico, disponible comercialmente como Titanium (IV) oxide anatase (Aldrich) y dióxido de titanio de grado industrial disponible comercialmente como dióxido de titanio rutilo (pureza 100%). Para ambos polimorfos se trabajó con una concentración de 1 g/L de TiO_2. El tamaño promedio de las partículas de TiO_2 rutilo fue de ~230 nm y el correspondiente a las partículas de TiO_2 anatasa ~115nm. Para la microscopia se utilizó un equipo de de Transmisión Marca JEOL, modelo 100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y una magnificación de 50000x. La medición de tamaños de partícula se realizó utilizando el software Digital Micrograph, versión1.8.3.

Se preparó una solución de NaF cuya concentración final fue de 5 ppm. Para preparar dicha solución se utilizó fluoruro de sodio (NaF) en polvo de grado analítico, disponible como Natriumfluoratum (Merck´s), el cual se disolvió en agua destilada.

Se tomaron muestras de 250 mL por cuadruplicado de la solución madre NaF y se trataron con TiO_2 anatasa o TiO_2 rutilo en presencia/ausencia de radiación, usando una lámpara UV de 300W y ~ 290 nm de longitud de onda a 15 cm de distancia y en incidencia directa. En cada condición la temperatura fue mantenida en un rango aproximado de 10°C a 25°C. El pH de las muestras estudiadas fue 6.

Todas las condiciones estudiadas se procesaron 2 horas con agitación magnética de 2000 rpm. Finalmente parte de las muestras se centrifugaron a 1500 rpm a las dos horas de iniciar el tratamiento o luego de un periodo de reposo de 24 hs para estudiar la posible reversión del proceso de remediación en el tiempo. Simultáneamente se procesaron muestras blanco (sc. madre de NaF sin TiO_2) por cuadruplicado en las mismas condiciones que las muestras tratadas con dióxido de titanio.

Se aisló el sobrenadante para la posterior cuantificación del ion fluoruro. Para cada determinación se tomaron alícuotas de 5 mLy cada condición se estudió por triplicado, utilizando un electrodo selectivo de fluoruro (Van London Co.), Orion pH/ISE metro 710.

Resultados

En las **Tablas 1 y 2** se resumen las muestras estudiadas, la concentración final de fluoruros y el porcentaje de remoción. Los resultados mostrados corresponden a las medias y los desvíos obtenidos en experimentos con exposiciones de 2 o 24 horas respectivamente. En negrita se resaltan los valores más relevantes. La cantidad de flúor no mostró variaciones significativas con el tiempo de agitación y de exposición a radiación, pero se obtuvieron diferencias significativas en la remoción de F con ambos polimorfos, siendo significativamente mayor para el rutilo. A las 24 horas sin agitación se observa que la remoción disminuye si la titania no es extraída del sistema tratado. Se produce un porcentaje significativo de desorción.

Tabla 1. Valores promedios de las concentraciones del ión F^- después de 2 horas de agitación con y sin radiación.

Muestra	Concentración de fluoruros (ppm)	F^- removido (%)
Blanco	5.56 ± 0.11	------
Anatasa con UV	5.00 ± 0.23	10 *
Anatasa sin luz	4.67 ± 0.39	16 *
Rutilo con UV	**1.81 ± 0.34**	**67 ****
Rutilo sin UV	**1.58 ± 0.42**	**72 ****

Los datos mostrados representan la media ± desvío estándar de tres experimentos independientes donde cada condición se procesó por cuadruplicado (n=4), *p< 0.05, **p < 0,01 vs Blanco.

Tabla 2. Valores promedios de las concentraciones del ión F^- después 24 horas de reposo de las muestras tratadas de Tabla 1

24 hs de tratamiento con TiO_2	Concentración de fluoruros (ppm)	F removido (%)
Blanco	5.56 ± 0.11	------
Anatasa con luz	5.08 ± 0.42	9
Anatasa sin luz	5.06 ± 0.26	9
Rutilo con luz	**2.34 ± 0.26**	**58 ****
Rutilo sin luz	**2.06 ± 0.18**	**63 ****

Los datos mostrados representan la media ± desvío estándar de tres experimentos independientes donde cada condición fue procesada por cuadruplicado (n=4), **p < 0,01 vs Blanco. El análisis estadístico se realizó evaluando la diferencia entre múltiples componentes por un test de ANOVA a dos colas seguido de un test t-student para la comparación de medias entre condiciones, usando Microsoft Excel de Windows, considerando p menores a 0.05 estadísticamente significativos.

Conclusión

Los resultados indican que la remediación de fluoruros de agua tratada con TiO_2 es principalmente el resultado de un proceso de adsorción y no de fotocatálisis, demostrando que el polimorfo rutilo presenta un mayor poder de remoción a la concentración estudiada y que si el elemento removedor no es extraído del sistema post tratamiento se produce un porcentaje de desorción que perjudica la remediación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero y estructural puesto a disposición por: el Laboratorio de Química, Departamento de Química- Universidad Tecnológica

Nacional, Facultad regional Bahía Blanca (UTN FRBB), Laboratorio de Química Analítica (INQUISUR-UNS) y Grupo Materiales y Sistemas Catalíticos, Departamento de Física (FISUR)-Universidad Nacional del Sur.

Referencias

1-Gallará R.V., Piazza L.A., Piñas M.E., Barteik M.E., MoncunillI,Ponce R.H.*Fluorosis endémica en zonas rurales del norte y noreste de la provincia de Cordoba*, Argentina. Revista de Salud Pública 15: 40-48, 2011.

2- Litter M (2010) *La problemática del arsénico en la Argentina: el HACRE*. Rev. SAEGRE 17: e10.

3 - Tor A, Danaoglu N, ArslanG,Cengeloglu Y *Removaloffluoridefromwaterbyusing granular red mud: batch and columnstudies*. Journalofhazardousmaterials 164: 271-278,2009.

4- Tang Y, Guan X, Wang J, Gao N, McPhailMR,Chusuei CC *Fluorideadsorption onto granular ferrichydroxide: effectsofionicstrength, pH, surfaceloading, and majorco-existinganions.*Journalofhazardousmaterials 171: 774-779, 2009.

5- M.J. López-Mu˜no∗, A. Arencibia, Y. Segura, J.M. Rae. *RemovalofAs(III) fromaqueoussolutionsthroughsimultaneousphotocatalyticoxidation and adsorptionby TiO2 and zero-valentironz*EnvironmentalCatalysisToday 280 : 149–154, 2017.

6- Murphy K, AlperinM,Quiroz I *Distribución espacial de propiedades químicas del agua subterránea en la ciudad de Pergamino, provincia de Buenos Aires, Argentina*. Revista del Museo de La Plata 4, 2019.

7- Juan RS, *La química del color en los alimentos*. Química Viva 12: 234-246, 2013.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

CALIDAD DEL AGUA DE LOS POZOS DE SANTA CATARINA, CIUDAD DE MÉXICO

M.R. Valladares-Rodríguez, E. Flores-Valverde y M. Vigueras-Cabrera
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas
mariaritauam@gmail.com

Resumen

La Ciudad de México presenta fuertes problemas para el abastecimiento de agua potable, debido a su sobrepoblación; por lo que desde hace 40 años se buscaron nuevas fuentes de agua dulce, que alimentaran las redes de distribución del vital líquido. En 1980 se construyó una batería de 14 pozos en el sur de la ciudad, llamada Sistema Mixquic-Santa Catarina, que ha sido una de las regiones con mayor disponibilidad de agua en los acuíferos; es colindante del prehispánico Lago de Xochimilco, que desde el 200 aC. ha alimentado, con sus hortalizas y vegetales a los habitantes del Valle de México. En la actualidad parte de la población que se abastece de esta red de distribución, considera que el agua es de mala calidad, fundamentalmente en cuanto a la presencia de sedimentos de coloración café, por lo que se consideró importante realizar un estudio de su calidad. Se realizaron tres muestreos en uno de los pozos de Sta. Catarina, en Tláhuac, Ciudad de México, basándose en la norma mexicana para muestreo de agua NOM-014-SSA1-1993, encontrándose en los tres muestreos, que los parámetros de campo (pH, temperatura y conductividad) cumplen con los estándares normativos. Los análisis comprendieron los parámetros fisicoquímicos, biológicos y de metales pesados, establecidos en la norma NOM-127-SSA1-1994, que establece los lineamientos para la calidad del agua para consumo humano. Los análisis se realizaron por duplicado, incluyéndose un blanco. Los estudios bacteriológicos se observaron dentro de los límites máximos permisibles (LMP) que establece la normatividad; los parámetros fisicoquímicos se encontraron dentro de lo establecido por la norma. En cuanto al análisis de metales, éste se realizó por el método de absorción atómica con flama y vapor frío (para el análisis de Hg), cumplieron con los estándares de calidad, a excepción del manganeso y del hierro. Se confirmó así, la hipótesis de que el agua de pozos contenía concentraciones considerables de hierro y manganeso, encontrándose que en los tres muestreos, el hierro y el manganeso presentaron valores cercanos al límite máximo permisible: para hierro, la norma establece como límite máximo permisible (LMP) la cantidad de 0.3 mg/L y en los tres muestreos el análisis registró un promedio de 0.23 mg/L; en cuanto a los valores obtenidos de los análisis de manganeso, éstos fueron en promedio de 0.13 mg/L y el LMP correspondiente es de 0.15 mg/L. La Organización Mundial de la Salud (OMS) menciona que el manganeso en concentraciones mayores a 0.1 mg/L en agua puede producir un sabor indeseable, mancha la ropa lavada y los muebles sanitarios, en cuanto al hierro, éste en estado de oxidación (II) se oxida a hierro (III) al salir del pozo, por entrar en contacto con el aire y formar así el óxido férrico que presenta color marrón rojizo y no sólo mancha la ropa, los muebles de baño y utensilios de cocina, sino que en concentraciones superiores a 0.3 mg/L promueve la proliferación de bacterias ferruginosas. Por lo que este trabajo derivó en la propuesta del estudio de un tren de tratamiento para depurar este tipo de agua.

Palabras claves: hierro, manganeso, calidad del agua, pozo.

Introducción

La Ciudad de México, se construyó en el antiguo Tenochtitlan, que contaba en su mayor extensión por suelo arcilloso, ya que formaba parte de un extenso lago[1]. A la llegada de los españoles, éstos cambiaron la configuración del espacio natural, dando inicio al desalojo del agua del lago, para construir edificaciones. Esta práctica se incrementó en el periodo porfirista que vivió el país en la época prerrevolucionaria; de esta manera fue creciendo la ciudad, hasta llegar, en la actualidad, a contar con 9 millones de habitantes[2], que, al sumar la población de su periferia con el estado de México, suma 20 millones de habitantes. Debido a su sobrepoblación, la Ciudad de México presenta fuertes problemas para el abastecimiento de agua potable; por lo que desde hace cuatro décadas se buscaron nuevas fuentes de agua dulce, que alimentaran las redes de distribución del vital líquido[3], el sur de la ciudad se encargó de abastecer durante algunas décadas a la población, con los manantiales que alimentaban el Lago de Xochimilco. En 1980 se construyó una batería de 14 pozos en el sur de la ciudad, llamada Sistema Mixquic-Santa Catarina[4], que ha sido una de las regiones con mayor disponibilidad de agua en los acuíferos[5]; es colindante del prehispánico Lago de Xochimilco, que desde el 200 aC. ha alimentado, con sus hortalizas y vegetales a los habitantes del Valle de México[6]. En la actualidad parte de la población que se abastece de esta red de distribución, considera que el agua es de mala calidad, fundamentalmente en cuanto a la presencia de sedimentos de coloración café, por lo que se consideró importante realizar un estudio de su calidad[7], que proporcionara información con validez técnica sobre este tema.

Materiales y métodos

Se realizó una visita a la zona de estudio en Sta. Catarina-Mixquic, en donde se localizan los catorce pozos profundos, ubicados entre dos regiones geográficas: la alcaldía de Tláhuac, Ciudad de México y el municipio de Chalco, Estado de México; con la finalidad de seleccionar el sitio de muestreo. Eligiéndose el pozo 7 para realizar el estudio, por ubicarse a la mitad de la batería de los 14 pozos profundos, y contar con una toma del agua subterránea, que facilite la realización de los muestreos. Las coordenadas de localización del pozo 7 son 19°15’42’’N y 98°52’22’’W, la imagen 1 muestra la ubicación del pozo y el entorno de urbanización en el que se encuentran los alrededores.

Se realizaron tres muestreos a lo largo de un año, considerando las épocas de lluvias y de estiaje; los parámetros de campo medidos fueron pH, temperatura y conductividad, se empleó un equipo multiparámetro Conductronic PC-18. Las muestras se tomaron y preservaron con la guía de la norma mexicana NOM-014-SSA1-1993[8], que indica el procedimiento para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua.

Los análisis de laboratorio se realizan con protocolos basados en los métodos normalizados, establecidos por las normas mexicanas, que se indican en la NOM-127-SSA1-1994 (modificada en el año 2000)[9]. Los parámetros que se analizaron en el presente estudio son: pH, color, turbiedad, aluminio, arsénico, bario, cadmio, cianuros, cloro residual libre, cloruros, cobre, cromo total, dureza total, manganeso, yodo residual libre, fenoles, fierro, fluoruros, mercurio, nitrógeno de nitratos, nitrógeno de nitritos, nitrógeno amoniacal, plomo, sodio, sólidos disueltos totales, sulfatos, sustancias

activas al azul de metileno zinc, coliformes totales alcalinidad de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

El material volumétrico empleado es material certificado, los análisis de metales se realizaron por la técnica de espectrometría de absorción atómica, en el equipo modelo XploraAA, de GBC Scientific Equipment. Los reactivos empleados son grado analítico, se usaron filtros Whatman Glass Microfibre, con poro de 45 µ y material común de laboratorio. El Control de Calidad: se realizó mediante el uso de blancos, duplicados, y estándares certificados, conforme a la norma NMX-AA-115-SCFI-2001[10]. Las muestras se analizaron por duplicado, con un control, un blanco de muestra y un blanco de calibración, los estándares empleados son trazables a NIST.



Figura 1. Ubicación del pozo 7 de agua potable, en Santa Catarina, Ciudad de México. Cortesía de Google earth.

Resultados y discusión

Los resultados de las mediciones de los parámetros de campo se muestran en la tabla 1, en donde se observa que el pH tiende a ser ligeramente básico. La tabla 2 muestra los resultados del análisis para agua potable realizados a las muestras, en donde se observa que los parámetros que rebasan los límites máximos permisibles para agua potable son el cloro residual, el hierro y el manganeso.

Tabla 1. Parámetros de campo

Parámetro	Unidades	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3
pH	Unidades de pH	7.96	7.82	7.90
Temperatura	°C	18	17.5	17.6
Conductividad	µS/cm	159	145	148
Sólidos disueltos totales	mg/L	316	303	310

Tabla 2. Resultados del análisis de agua potable de los tres muestreos realizados en el pozo 7 de Santa Catarina.

Parámetro	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Límite Máximo Permitido (LMP)
pH (unidades de pH)	7.96	7.82	7.90	6.5 - 8.5
Color (unidades PtCo)	N.D	0.5	N.D	20
Turbiedad (UTN)	N.D.	N.D.	N.D.	5
Aluminio (mg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	0.2
Arsénico (mg/L)	0.002	0.003	0.0018	0.04
Bario (mg/L)	<0.04	<0.03	<0.04	0.7
Cadmio (mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001	0.005
Cianuros (como CN^- mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	0.07

Tabla 2. Resultados del análisis de agua potable de los tres muestreos realizados en el pozo 7 de Santa Catarina (continuación).

Parámetro	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Límite Máximo Permitido (LMP)
Cloro residual libre (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	0.2 – 1.5
Cloruros (como Cl^- en mg/L)	28	31	29	250
Cobre (mg/L)	<0.02	<0.02	<0.02	2
Cromo total (mg/L)	<0.004	<0.004	<0.004	0.05
Dureza total (como $CaCO_3$ mg/L)	86	69	81	500
Yodo residual libre (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	0.2-0.5
Fenoles o compuestos fenólicos (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	0.3
Fierro (mg/L)	0.23	0.184	0.24	0.3
Fluoruros (como F´ (mg/L))	0.012	0.02	0.015	1.5
Manganeso (mg/L)	0.1298	0.133	0.140	0.15
Mercurio (mg/L)	<0.0004	<0.0003	<0.0004	0.001
Nitrógeno de nitratos (mg/L)	0.6	0.68	0.55	10
Nitrógeno de nitritos(mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002	1
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	<0.004	<0.002	<0.004	0.5
Plomo (mg/L)	<0.005	<0.004	<0.005	0.01
Sodio (mg/L)	40	31	41	200
Sólidos disueltos totales (mg/L)	316	303	310	1000
Sulfatos (como $S0_4$ (mg/L)	20.6	21.4	21.2	400
Sustancias activas al azul de metileno (mg/L)	<0.004	<0.004	<0.004	0.5
Zinc (mg/L)	<0.01	0.01	0.02	5
Coliformes totales (NMP/100 mL)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

NSI= NO SE INDICA

Conclusiones

La mayoría de los parámetros analizados en los tres muestreos, se encuentran dentro de los estándares que establece la normatividad nacional, aunque el hierro y el manganeso presentaron valores cercanos al límite máximo permisible: para hierro, la norma establece como límite máximo permisible (LMP) la cantidad de 0.3 mg/L y en los muestreos, el análisis más alto fue de 0.24 mg/L (en época de estiaje); en cuanto a los valores obtenidos de los análisis de manganeso, éstos fueron en promedio de 0.13 mg/L y el LMP correspondiente es de 0.15 mg/L, en cuanto al valor registrado de cloro residual libre, que es no detectable (N.D.), se justifica porque la medición se practicó en el agua subterránea obtenida del pozo 7, antes de ser clorada para su distribución en la red de agua potable. La Organización Mundial de la Salud (OMS) menciona que el manganeso en concentraciones mayores a 0.1 mg/L en agua puede producir un sabor

indeseable, mancha la ropa lavada y los muebles sanitarios, en cuanto al hierro, éste en estado de oxidación (II) se oxida a hierro (III) al salir del pozo, por entrar en contacto con el aire y formar así el óxido férrico que presenta color marrón rojizo y no sólo mancha la ropa, los muebles de baño y utensilios de cocina, sino que en concentraciones superiores a 0.3 mg/L promueve la proliferación de bacterias ferruginosas. Por lo que este trabajo derivó en la propuesta del estudio de un tren de tratamiento para depurar este tipo de agua.

Referencias

1- Matos M.E., Solís O. F. *Aztecas*. Conaculta, México 2007.
2- INEGI, *Población*, Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México, 2015. Consultada el 15 de agosto de 2019 en
http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/df/poblacion/
3- Legorreta J. *El agua y la Ciudad de México. De Tenochtitlán a la megalópolis siglo XXI*. México, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México, 2006.
4- Legorreta J. *Ríos, lagos y manantiales de la Ciudad de México.* Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México 2009.
5- Ortega G. A., Ortíz Z. D. *Origen y evolución de un nuevo lago en la planicie de Chalco: implicaciones de peligro por subsidencia e inundación de áreas urbanas en Valle de Chalco (Estado de Méxioc) y Tláhuac (Distrito Federal)*. En Investigaciones geográficas, núm. 7. UNAM, México, 2007.
6- Soto C. N. *La ciudad que secó sus lagos y hoy enfrenta escasez de agua*. Rev. Ciencias UNAM. México, 2019.
7- Valdéz M. O. ¿Cómo se vive con agua de mala calidad? Milenio 30-05-2016. México, 2016.
8- NOM-O14-SSA1. Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados. Diario Ofiial de la Federación, México,1993.
9- SSA, *NOM-127-SSA1-1994 (modificada en el 2000), Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Diario Oficial de la Federación 20-10-2000. México.
10. SCFI. NMX-AA-115-SCFI-2015. Análisis de agua – Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Diario Oficial de la Federación 16-10-2015, México.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AGUA EN MANANTIALES DE LA REGIÓN ALTA DE VERACRUZ, MÉXICO, PARA USO Y CONSUMO HUMANO

E. Flores Valverde, M.R. Valladares Rodríguez

Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciencias Básicas e Ingeniería, Dpto. de Ciencias Básicas, Área de Química

Correo: efv@azc.uam.mx

Resumen

El objetivo de la presente investigación es conocer la calidad del agua de los manantiales que pertenecen a la Cuenca de los Pescados en la región alta de Veracruz, México, donde se ubica el municipio de Ayahualulco. Lo anterior para que la instancia gubernamental correspondiente, apoye en la construcción de una red de potabilización que abastezca a una comunidad del municipio, se realizó el muestreo puntual de las aguas de los manantiales. La Cuenca hidrológica tiene su origen en el deshielo del Volcán Cofre de Perote, el primer cuerpo de agua que recibe el agua del volcán es la laguna de Tilapa, el resto de las corrientes de deshielo contribuyen en gran medida al caudal de los manantiales de la cuenca INEGI, (2010). El muestreo se realizó conforme a lo indicado en el proyecto de norma PROY-NMX-003-SCFI-2018, que contempla como parámetros de campo, la medición del pH, la temperatura y la conductividad, los recipientes para la toma de muestras cumplen con las condiciones establecidas en el proyecto de norma mencionado. Los parámetros analizados, son los que establece la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994, referente a la calidad del agua potable, ya que como ésta se usará para consumo humano, se pretende conocer, para corregir, los parámetros que se encuentren fuera de los límites máximos permisibles regulados por la norma, los parámetros considerados son: pH, temperatura, color, turbiedad, aluminio, arsénico, bario, cadmio, cianuros (como CN^-), cloro residual libre, cloruros (como Cl^-), cobre, cromo total, dureza total (como $CaCO_3$), yodo residual libre, fenoles o compuestos fenólicos, fierro, fluoruros (como F^-), manganeso, mercurio, nitrógeno de nitritos, nitrógeno de nitratos, nitrógeno amoniacal, plomo, sodio, sólidos disueltos totales, sulfatos (como $SO4^{2-}$), sustancias activas al azul de metileno, zinc, coliformes totales, coliformes fecales y aunque la demanda química de oxígeno no está regulada, se realizó el análisis de este parámetro para aportar información de importancia sobre la calidad del agua. Los parámetros fuera de norma para algunas muestras fueron: pH, se registró el valor de 5.60, siendo el valor permitido 5.5-8.5; otro de los valores fuera de norma encontrado fue la turbiedad, que registró un valor de 25 UTN, siendo el límite permitido 5 UTN, en cuanto a los niveles de metales pesados, es posible señalar que no se encontraron valores que se aproximen a los límites máximos permisibles que establece la normatividad para el agua de uso y consumo humano. A nivel biológico la calidad del agua de algunos puntos de muestreo presentaron presencia de coliformes totales y solo en uno de los sitios coliformes fecales. En general los manantiales estudiados no presentaron presencia fuera de norma de metales pesados, ni valores considerables de otros metales

como lo son el hierro, manganeso y sodio, pues en todos los casos las concentraciones registradas se encuentran muy por debajo de los límites máximos permisibles.

Palabras claves: agua, consumo, manantial, monitoreo.

Referencias: INEGI. Red hidrográfica 2.0. INEGI (2010).

ANTECEDENTES

El municipio de Ayahualulco pertenece a la cuenca alta del Cofre de Perote, es irrigado por pequeños arroyos que son tributarios del río Chichiquila, que nace en la vertiente Este de la Sierra Madre Oriental, al norte del volcán Pico de Orizaba, el río mencionado se desliza por una barranca profunda hasta unirse con numerosos manantiales provenientes del deshielo del volcán Cofre de Perote, ahí cambia su nombre por el de río de los Pescados. Este río forma parte de la cuenca la Antigua, que pertenece a la cuenca H28 del río Papaloapan. La Antigua es considerada entre las cuencas más importantes del centro de Veracruz, pues comprende municipios de gran importancia económica para el estado de Veracruz de Ignacio de la Llave, como lo son Xalapa y Coatepec [1].

Ayahualulco se ubica a una altura de 2060 metros sobre el nivel del mar, el clima de la región es semiseco-templado, con temperatura promedio de 10°C, y una importante precipitación media anual de 463 mm, que le permiten tener una importante extensión de bosques de coníferas, donde cohabitan especies como la liebre, el armadillo, ardillas, tuzas, mapaches, tlacuache, coyotes y reptiles, entre otros [2].

El municipio de Ayahualulco es un municipio considerado de alta marginalidad, y gran parte de los pobladores carecen de servicios de agua potable y drenaje [3], por lo cual se consideró importante realizar estudios de la calidad del agua, que proporcionen información técnica que pueda ser de utilidad para la gestión de la instalación de redes de abastecimiento de agua potable, que pueda dotar del vital líquido a las comunidades del municipio.

El estudio de la cuenca alta del Cofre de Perote dio inicio a finales del año 2015 con el proyecto de investigación *Rescate del río Ixhuacán,* en el municipio de Ixhuacán de los Reyes estado de Veracruz, el cual colinda con Ayahualulco. En ese estudio fue posible observar que el sitio de muestreo ubicados sobre el río, en la frontera con Ayahualulco que está a mayor altura, resultó ser uno de los sitios con mayor carga orgánica, debido a las descargas de aguas residuales domiciliarias que descargan los pobladores de dicho municipio a lo largo del río. A partir de ahí se consideró necesario integrar al proyecto de saneamiento del río, el tramo correspondiente al municipio de Ayahualulco. Así, a partir del año 2016 se inició el estudio de la caracterización de los cuerpos de agua de los municipios de Ayahualulco e Ixhuacán de los Reyes, estado de Veracruz de Ignacio de la Llave en donde a través del desarrollo del trabajo de investigación de los cuerpos de agua, se consideró pertinente orientar la investigación hacia un proyecto que contemplara variables de la dimensión social, ambiental, de sustentabilidad, y educación ambiental en la cuenca alta; que sean de utilidad para promover la gestión de la toma de decisiones de las autoridades hacia el recurso hídrico de la región. Así se originó el proyecto: Gestión Integral del Agua en la Cuenca del Cofre de Perote [4,5] del cual el presente estudio forma parte.

METODOLOGÍA

Se localizaron los principales cuerpos de agua naturales de la cuenca, empezando por aquellos que se encuentran ubicados en la región más elevada del municipio, hasta descender a la región de menor elevación de éste, correspondiente a la cabecera municipal, y en colindancia con el municipio de Ixhuacán de los Reyes.

El muestreo de los manantiales se hizo conforme a la normatividad mexicana [6] y a procedimientos estandarizados del Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Aguas de la UAM Azcapotzalco [7] con el complemento de las normas ISO correspondientes [7], las pruebas de campo que se realizan son la determinación de temperatura [10] y el pH [11], se preservan las muestras y se almacenan a 4 °C para su transporte al laboratorio, con la finalidad de obtener resultados de laboratorio confiables, que permitan determinar las propiedades físicas, químicas, y bacteriológicas de los cuerpos de agua en estudio.

Los análisis de laboratorio se realizaron conforme a las normas técnicas mexicanas que señala la norma Oficial NOM-127-SSA1-1994 [9, 6], aplicando procedimientos estandarizados de muestreo y análisis de laboratorio.

Los resultados obtenidos del análisis se comparan con los límites máximos permisibles (LMP) que establece la normatividad en materia de agua potable para uso y consumo humano [9], siendo posible así , identificar con claridad los parámetros que rebasan la norma.

Se realizó el aforo de los cuerpos de agua en estudio [12 }] para elaborar una base de datos de la disponibiladad de agua en los manantiales y su calidad.

Con la finalidad de fortalecer las medidas encaminadas hacia la conservación y saneamiento del ecosistema hídrico, se realizan actividades de educación ambiental con los niños y adolecentes de la región [4]. Los sitios de muestreo seleccionados para el estudio comprenden 24 manantiales perennes, Laguna de Tilapa y el punto del río Ayahualulco a la altura de la cabecera municipal, como parte del estudio del ecosistema hídrico de la cuenca, indicados en la tabla 1.

Tabla 1. Cuerpos de agua estudiados en la región alta de la cuenca del Cofre de Perote.

Clave	Manantial	Clave	Manantial
1M	Agencia del triunfo	15M	El Maguey
25M	Rancho Viejo	16M	Tres aguas dos
3M	Zonpantle	17M	La Pila
43M	El Balconcillo	18M	Las Botellas
5M	Tlanalapan	19M	El Chorro
41M	Agua la Baya	20M	Las Botellas 2
7M	Las Galeras	21M	Las Botellas 3
31M	Ojo de Agua	22M	Las Botellas 4
9M	Loma del Capulín	23M	Rinconada
10M	Magueyitos	24M	Altamirada
11M	Cruztitlan	25R	Río a la altura de la Cab. Mpal.*

12M	Panteón 1	26L	Laguna de Tilapa I*
13M	Piedra ancha	27L	Laguna de Tilapa II*
14M	Tres aguas	28L	Laguna de Tilapa III*

*Sitios que no precisamente son manantiales.

Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS

Estudios del río

En el punto de muestreo del río, a la altura de la cabecera municipal de Ayahualulco, los parámetros que no cumplen con la norma registraron los siguientes valores: sodio 204 mg/L, siendo el LMP 200 mg/L. La calidad del agua a nivel biológico registra 51 NMP/100 mL de colifromes totales y 14 NMP/100 mL de coliformes fecales, siendo el LMP ausente para ambos parámetros biológicos, la explicación que se puede dar a estos resultados, es considerar que dicho sitio se ubica en la parte donde se reciben descargas de aguas residuales de las localidades del municipio.

Estudio de manatiales

En general los resultados muestran que las aguas analizadas presentan una buena calidad, observadas desde el punto de vista fisicoquímico y de contenido de metales, ya que los valores obtenidos del análisis de los parámetros que establece la norma oficial mexicana NOM-127 SSA1-1994, registraron concentraciones inferiores a los LMP. En relación a los resultados de parámetros microbiológicos es posible señalar que la mayoría de los sitios registraron ausencia de microorganismos totales y fecales, no obstante los sitios que presentaron microorganismos totales estos se encuentran en bajas concentraciones y son los que se mencionan a continuación: Agencia del Triunfo, Coliformes totales 6. Rancho Viejo, Coliformes totales 12. Panteón 1, Coliformes totales 8. La Pila. Coliformes totales 6. De estos manantiales ninguno registró coliformes fecales. Es importante señalar que como resultado de estos estudios fue posible que el municipio obtuviese la aprobación de la Comisión Nacional del Agua para instalar la red de agua potable que abastece a dos comunidades.

Laguna de Tilapa.

Para la presente investigación la Laguna de Tilapa se dividió en entres sitios que a continuación se mencionan junto con los resultados microbiológicos obtenidos: Laguna de Tilapa I, Coliformes totales 16, Coliformes fecales 4. Laguna de Tilapa II. Colifomes totales 10, Coliformes fecales ausente. Laguna de Tilapa III. Coliformes totales 12, Coliformes fecales ausente, en cuanto a los parámetros fisicoquímicos la turbiedad registró un valor de 25 UTN, siendo el LMP de 5. Es posible mencionar que las aguas de la Laguna al ser sometidas a cloración como lo señala la NOM-127-SSA1-1994 o sea agregar cloro hasta tener una concentración de 0.5 a1.5 mg/L, dichas aguas tienen la

posibilidad de quedar aptas para consumo humano, toda vez que los parámetros a abatir son relativamente bajos. En relación a la concentración de metales en todos los casos éstas se encontraron por debajo de los límites de detección.

Aforo

Los manantiales estudiados presentan caudales que van desde 0.13 L/s hasta 4 L/s. el aforo mencionado se determinó en el mes de junio y debe hacerse notar de que por esas fechas inicia la época de lluvias en la región [8].

CONCLUSIONES

La conservación y saneamiento de los cuerpos de agua naturales, implican el conocimiento no únicamente del nivel de salud de éstos en forma aislada , sino con la interacción que mantienen con su entorno, porque los cuerpos naturales de agua son parte del ecosistema y no deben manejarse en forma aislada[[5], por lo cual para conocer el ecosistema al que éstos pertenecen, es necesario estudiarlos como parte de la Cuenca Alta del Cofre de Perote y no únicamente como manantiales del municipio de Ayahualulco.

En lo que se refiere a los manantiales estudiados la mayoría de ellos presentan buena calidad desde el punto de vista, fisicoquímico, de metales y microbiológico, toda vez que el valor registrado se encuentra por debajo de los LMP, solamente cuatro manantiales registraron coliformes totales en baja concentración, situación que se puede deber a descuidos en el manejo del agua como puede ser presencia de residuos sólidos urbanos cerca del manantial, esta situación se puede corregir al someterse el agua a cloración como lo exige la normatividad y dándole un mejor manejo al agua . En cuanto a la Laguna de Tilapa es posible mencionar que estas aguas al ser sometidas a cloración como lo señala la NOM-127-SSA1-1994 o sea agregar cloro hasta tener una concentración de 0.5 a1.5 mg/L, dichas aguas tienen la posibilidad de quedar aptas para consumo humano, toda vez que los parámetros a abatir son relativamente bajos. En relación a la concentración de metales en todos los casos éstas se encontraron por abajo de los límites de detección. Por otra parte el abundante caudal de agua que posee este municipio debe manejarse en forma integral, ya que el manejo inadecuado de este recurso, da origen a la problemática que prevalece en la Cuenca Alta, en donde a pesar de ser una región que posee grandes volúmenes de agua, más del 90 por ciento de los poblados no cuenten con red de agua potable, y de las tres plantas de tratamiento de aguas residuales con las que cuenta el municipio, ninguna funciona, por no haberse terminado su construcción, además de no contar con servicio de alcantarillado en la mayoría de las comunidades.

REFERENCIAS

1. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, Gobierno del estado de Veracruz (INAFED.Gob.Ver.). *Enciclopedia de los municipios de México, Veracruz de Ignacio de la Llave, Ayahualulco* . México: INAFED-Gob.Ver.(2005).

2. INEGI *Cuadernos estadísticos, Estado de Veracruz de Ignacio de la Llave*, México INEGI (2008)

3. INEGI. Estadisticas del Censo de Población . México: INEGI (2005)

4. Flores Valverde E. y Valladares Rodríguez ,M.R. *Informe 2007-2009 del Proyecto Rescate del Río Ayahualilco.* México: Programa Interdisciplinario para el Desarrollo Sustentable en los Tuxclas e Ixhuacanm de los Reyes, Veracruz (PIDESTI-PIMUDES) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, (2009).

5. Valladares Rodríguez, M.R., Tesis de Maestría: *Plan Integral de Saneamiento del río Chico los Remedios.* México: Instituto Politécnico Nacional , Posgrado ESIA (2010).

6.- Valladares Rodríguez , M. R. y Flores Valverde, E. *Manual de Procedimientos Técnicos del Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Aguas* . México: Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (2014).

7.- ISO, ISO 5667-3 *Water Quality – Sampling –Part 3 : Guidance on the preservation and handling of wáter samples.*Third edition , 2003.

8.- Malcom J.R., et al , *Desing monitoring programs for wáter quality base don experience in Canada. Theory and framework*, Trends in Analityca Chemistry, Vol. 28, N° 2. (2009).

9. Secretaría de Salud. NOM-127-SSA1-1994, *Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano – Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.* México: Diario Oficial de la Federación (1994).

10. Secretará de Comercio y Fomento Industrial, Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2016. *Análisis de agua – determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba* . México: Diario Oficial de la Federación , 18 de diciembre(2016).

11. Secretará de Comercio y Fomento Industrial, Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2016. *Análisis de agua – determinación del pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba* . México: Diario Oficial de la Federación , 18 de diciembre(2016).

12. Neri de la Luz, I. Tesis de Licenciatura: *Estudio Químico Biológico de Aguas Superficiales para Consumo Humano*. México: Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (2019)

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación de la calidad microbiológica de agua del río Limay a través del grupo *Enterococcus* y *Pseudomonas spp.* Tramo de estudio: Senillosa – Plottier.

M. I. Schlenker[a], S.D. Pezzullo[a], L.L Sabathier[a] y M E. Kovich[a]

[a] *Facultad de Ciencias del Ambiente y la Salud, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina. marcela.schlenker@facias.uncoma.edu.ar*

Resumen

En la presente investigación se evaluó la calidad microbiológica del agua a través del grupo *Enterococcus* y *Pseudomonas spp* en un tramo del río Limay comprendido entre las localidades de Senillosa y Plottier. Estas localidades se encuentran aguas arriba de la ciudad de Neuquén, capital de la provincia homónima. El río Limay posee un importante caudal que permite el desarrollo de actividades tanto productivas como recreativas; al mismo tiempo es fuente de abastecimiento de agua potable y cuerpo receptor de efluentes cloacales. Los criterios adoptados por el ente regulador para establecer la calidad del agua son los expuestos en las Guías Canadienses, las cuales consideran como principal indicador a la familia *Enterobactereaceae*. Como objetivo se planteó evaluar la presencia de *Enterococcus* y la presencia y resistencia a antibióticos de *Pseudomonas spp*, en cinco sitios de muestreo.

La toma de muestras y los análisis microbiológicos se realizaron acorde a la metodología de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Para el estudio microbiológico de las muestras se realizaron las siguientes pruebas: recuento bacteriano siguiendo la técnica del número más probable, aislamiento e identificación mediante tinción de gram, prueba catalasa y uso de luz ultravioleta y resistencia a antibióticos para el grupo de los Carbapenems: Imipenem y Meropenem. Además se relevaron parámetros físico-químicos como temperatura, pH, conductividad y sólidos disueltos, los cuales fueron determinados *in situ*.

Los resultados arrojaron la presencia de *Enterococcus* y *Pseudomonas* en todos los sitios de muestreo. Respecto de la presencia del grupo *Enterococcus* de 53 aislamientos realizados, 20 resultaron positivos, los cuales fueron confirmados mediante tinción de gram y prueba catalasa. En cuanto a *Pseudomonas spp*, de 50 aislamientos realizados, 25 resultaron positivos para *Pseudomonas* del grupo fluorescens*,* condición que fue evidenciada mediante luz ultravioleta, tinción de gram y prueba catalasa. Posteriormente en aquellos aislamientos que resultaron positivos a *Pseudomonas* del grupo fluorescens se evaluó la susceptibilidad frente a los antibióticos del grupo Carbapenems, lo que reveló la presencia de cepas resistentes a los antibióticos ensayados.

Actualmente, el uso de normativa internacional para la determinación de la calidad microbiológica de las aguas resulta insuficiente, por ello, deberían incluirse grupos como *Enterococcus* y *Pseudomonas spp* en los relevamientos locales o regionales. Asimismo, debe destacarse la importancia de realizar monitoreos, debido a la presencia en el ambiente acuático de bacterias patógenas resistentes a antibióticos, ya que esto plantea un riesgo para la salud de la población y una potencial fuente de diseminación de plásmidos de resistencia hacia otras cepas bacterianas.

Palabras clave: **Palabras claves**: calidad microbiológica, *Enterococcus*, *Pseudomonas spp*, antibióticos.

Introducción

La cuenca del río Limay comprende el sector sur de la provincia de Neuquén y el sector norte de la provincia de Río Negro. El río Limay es uno de los principales afluentes del río Negro y drena una superficie aproximada de 56.000 km^2, se extiende a lo largo de 430 Km de sudoeste a noreste, tiene su naciente en el lago Nahuel Huapi, de origen glaciario. Constituye un ambiente lótico con flujo unidireccional y tiene un caudal promedio anual 560 m^3/seg.[1] Este caudal permite el desarrollo de actividades tanto productivas como recreativas; al mismo tiempo es fuente de abastecimiento de agua potable y cuerpo receptor de efluentes cloacales.

Las localidades de Senillosa y Plottier, donde se desarrolló este estudio, se encuentran ubicadas sobre la margen del río Limay, aguas arriba de la ciudad de Neuquén, capital de la provincia homónima. Estas localidades poseen en conjunto una población aproximada de 60.000 habitantes, que durante la época estival hace uso recreativo de estas aguas. La habilitación para uso recreativo se realiza al inicio de cada temporada por la Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los ríos Limay, Neuquén y Negro (AIC).

El concepto de calidad del agua resulta subjetivo cuando no se asocia al uso que se da o se pretende dar del recurso hídrico. Así, un curso de agua puede poseer parámetros óptimos de calidad en cuanto a su composición química, pero eso no hace que sea posible utilizar dicha agua para consumo humano, hasta no determinar si la calidad microbiológica de esta es apropiada para el mencionado uso.[2]

Se considera agua recreativa a aquella utilizada tanto para actividades de contacto directo, como natación, windsurf y ski acuático, donde hay inmersión de cuerpo entero, como para actividades de contacto indirecto, como navegación y pesca.[3]

Existen diversos límites máximos internacionales recomendados para evaluar la calidad del agua recreacional, como los propuestos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el Ministerio Nacional de Salud y Bienestar de Canadá.[4,5] Ambos entes recomiendan el uso de *Escherichia coli* como uno de los organismos indicadores más sensible de contaminación fecal para sistemas de agua dulce.[3,4] Por su parte, la Organización Panamericana de la Salud (OPS) recomienda la evaluación de coliformes termotolerantes, mientras que en el Reino Unido se evalúan coliformes totales, coliformes termotolerantes y *Enterococcus.*[6]

Microorganismos como *Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella, Vibrio parahemolyticus, Vibrio vulnificus, Aeromonas hydrophila* y *Candida albicans, entre otros,* en presencia de nutrientes suficientes pueden multiplicarse en aguas recreativas y pueden transmitirse al humano a través de la utilización de estas.[7] Los microorganismos coliformes son los indicadores de contaminación fecal usados con mayor frecuencia, producen gran cantidad de enfermedades en el ser humano cuando se comportan como patógenos oportunistas.[8]

Por su parte, las bacterias del grupo *Enterococcus*, son buenos indicadores con alta tolerancia a condiciones ambientales adversas, tales como temperatura, salinidad, deshidratación, pH y radiación. Estas bacterias pueden ocasionar gran cantidad de enfermedades provocando incluso la muerte, por ello se considera importante su seguimiento y vigilancia.[9]

En cuanto a las bacterias del género *Pseudomonas* son muy ubicuas y se encuentran tanto en agua, suelos y ambientes intrahospitalarios. Tienen la capacidad de formar biofilm y es una de las principales bacterias oportunistas causantes de infecciones nosocomiales. Dentro del género *Pseudomonas*, se encuentra el grupo fluorescente, que son las se abordaron en este estudio.[10]

Los antibióticos pueden clasificarse según diversos criterios, de los cuales el más usado es según su estructura molecular. Dentro de la familia de los betalactámicos, se

encuentran los carbapenemes que son los antibióticos de más amplio espectro, con mayor actividad y con resistencia a las betalactamasas (enzimas que hidrolizan las moléculas de los betalactámicos).[11] En el año 2006, un estudio realizado en los balnearios del río Limay en la ciudad de Neuquén evidenció contaminación microbióloga, encontrándose bacterias de los géneros *Klebsiella sp., Enterobacter sp., Escherichia sp., Serratia sp.* y *Pseudomonas sp.*, cepas que resultaron sensibles a Meropenem y una cepa de *Pseudomonas sp*. presentó sensibilidad intermedia a Imipenem.

La resistencia a los antibióticos es un fenómeno complejo de causas múltiples e interconectadas. Los antibióticos se utilizan tanto para el tratamiento de infecciones en humanos como en animales. Generalmente, estos compuestos se metabolizan parcialmente y el residuo de los mismos termina en cuerpos receptores de agua, como consecuencia de ello, se ha observado un incremento en la resistencia a los antibióticos por parte de bacterias presentes en el ambiente, lo que se ha tornado en un problema ecológico.[11]

En este contexto, se considera importante evaluar la presencia de miembros del grupo *Enterococcus* y la presencia y resistencia a antibióticos que presentan algunas especies de bacterias del género *Pseudomonas* a partir de los análisis de agua del río Limay en cinco sitios de muestreo ubicados en balnearios de las localidades de Senillosa y Plottier.

Materiales y métodos

El muestreo se realizó durante los meses de febrero y abril, en cinco sitios seleccionados por la afluencia de pobladores de las localidades en estudio durante la época estival. Los mismos son balnearios que se encuentran ubicados sobre la margen del río Limay, dos en la localidad de Senillosa (sitio 1 y sitio 2) y los tres restantes, en la localidad de Plottier (sitio 3, sitio 4 y sitio 5).

Durante la recolección de las muestras se determinaron parámetros físico-químicos *in situ*: temperatura, pH, conductividad y sólidos disueltos utilizando instrumental HANNA (HI9812-5).

Los análisis microbiológicos se realizaron acorde con la metodología de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales[7], establecidos para recuento y aislamiento de *Enterococcus* y *Pseudomonas* en muestra de agua a través de la técnica del Número Más Probable (NMP). Una vez realizados los aislamientos se procedió a confirmar la presencia de bacterias de los grupos en estudio mediante tinción de Gram, prueba Catalasa y uso de luz ultravioleta para medición de fluorescencia.

La técnica del NMP para miembros del grupo *Enterococcus* consiste en la siembra de tubos mediante diluciones seriadas que se realiza en dos fases, la fase presuntiva y la posterior fase confirmatoria, utilizándose para cada una de ellas caldo Azida Dextrosa y caldo Encéfalo Corazón Infusión con el agregado de ClNa 6,5 %, respectivamente. Para la realización de los aislamientos se utilizó agar Encéfalo Corazón Infusión.

La técnica del NMP para miembros del género *Pseudomonas* consiste en la siembra de tubos mediante diluciones seriadas que se realiza en dos fases, la fase presuntiva y la posterior fase confirmatoria, utilizándose para cada una de ellas caldo Asparagina y caldo Acetamida, respectivamente. Para la realización de los aislamientos se utilizó agar Acetamida. Para evaluar la susceptibilidad de las cepas del género *Pseudomonas* identificadas frente a Meropenem e Imipenem se siguieron los lineamientos propuestos por el Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI).[12]

Resultados y discusión

En relación a los parámetros físico-químicos relevados se obtuvieron los siguientes resultados: la temperatura fluctuó entre 18 y 24 °C, hecho que se condice con los valores de temperatura de finalización del verano e inicio del otoño. La temperatura del agua es directamente proporcional a la ambiental y la variación en las condiciones ambientales puede afectar la supervivencia de los mismos influye en la actividad de los microorganismos. Los valores de pH obtenidos fluctuaron entre 5 y 6,5, manteniendo valores cercanos a la neutralidad, condición necesaria para el desarrollo de las bacterias. Por su parte, la conductividad mostró variabilidad entre 0,6 y 0,8 µS/cm durante el mes de febrero, manteniéndose constante en 0,6 µS/cm durante el mes de abril. En relación a los sólidos disueltos no se observó variabilidad en los meses de muestreo, arrojando valores entre 0,2 y 0,4 ppm. Estos dos últimos parámetros se relacionan y los valores obtenidos pueden deberse a las descargas de aguas residuales en diferentes sitios del río. Es importante destacar, que tanto las bacterias del grupo de *Enterococcus* como *Pseudomonas*, son indicadores con alta tolerancia a condiciones ambientales adversas y a fluctuaciones en las mismas, tales como temperatura, salinidad, deshidratación, entre otros.[10]

En relación al recuento de microorganismos los resultados pueden observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados 1° y 2° muestreo *Enterococcus* y *Pseudomonas*

Sitios	1° Muestreo	2° Muestreo	1° Muestreo	2° Muestreo
	NMP *Enterococcus*/100 ml		NMP *Pseudomonas*/100 ml	
1	43	>1100	23	-
2	43	>1100	23	-
3	35	7	23	23
4	75	1100	23	23
5	210	460	43	-

Como puede observarse en la Tabla 1, respecto de miembros del grupo *Enterococcus* los valores encontrados en ambos muestreos evidencian presencia de este grupo bacteriano. En el segundo muestreo, en los sitios 1, 2 y 4, se puede observar que hubo un aumento en el recuento de dichas bacterias que puede ser atribuido a los bajos caudales registrados durante el mes de abril, según información relevada por la AIC. Otro factor importante que podría contribuir en el crecimiento bacteriano, fueron las condiciones óptimas de temperatura del mismo mes para el desarrollo microbiano.[10]

En cuanto al género *Pseudomonas* los resultados del recuento muestran la presencia de bacterias de este género en todos los sitios del primer muestreo, y solo en dos sitios del segundo muestreo. Estos resultados pueden relacionarse a las temperaturas ambientales registradas durante dicho muestreo, demostrando que los miembros del grupo *Enterococcus* poseen la capacidad de tolerar condiciones adversas del ambiente por lo que serían mejores indicadores de contaminación.

A partir de los aislamientos positivos a *Pseudomonas* del grupo fluorescens, condición que se evidenció mediante coloración de Gram, prueba Catalasa y presencia de fluorescencia por luz ultravioleta, se evaluó la susceptibilidad frente a antimicrobianos del grupo Carbapenems, utilizándose para esta investigación

monodiscos de Imipenem (10 µg) y Meropenem (10 µg). Los resultados según los límites de corte del CLSI se expresan en la Tabla 2.

Tabla 2: Límites de corte según CLSI para *Pseudomonas*

Límites de corte Imipenem (mm) (CLSI)	Número de aislamientos (N=25)
Sensible (≥19)	6
Intermedio (16 – 18)	6
Resistente (≤15)	13
Límites de corte Meropenem (mm) (CLSI)	
Sensible (≥19)	2
Intermedio (16 – 18)	17
Resistente (≤15)	6

En relación al antimicrobiano Imipenem el 52% de los aislamientos de *Pseudomonas* del grupo fluorescens resultaron resistentes, en tanto que un 24% presentó sensibilidad intermedia y el restante 24% resultó sensible a este. Por su parte, respecto al antimicrobiano Meropenem se registró el 24% de resistencia, un 8 % de sensibilidad mientras que la sensibilidad intermedia alcanzó el 68%. La prevalencia global de cepas del género *Pseudomonas* resistentes a Imipenem se situaría en torno al 21%, en relación a Meropenem en un 18 % y serían particularmente elevadas en América Latina, en torno al 35%. [14] Los resultados obtenidos en esta investigación respecto a los valores hallados para Imipenem y Meropenem difieren con los valores propuestos por la bibliografía de referencia.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación, evidencian la presencia de miembros del grupo *Enterococcus* y *Pseudomonas* en los sitios de muestreo analizados del río Limay. La diferencias de recuento encontrados entre la primera y segunda campaña de muestreo de *Enterococcus*, podría atribuirse a los bajos caudales registrados durante en el mes de abril. Otro factor que podría contribuir en el crecimiento bacteriano, fue la temperatura registrada en el mismo período. En función a *Pseudomonas*, cabe mencionar que miembros del grupo fluorescens de este género fueron hallados en todos los sitios de muestreo durante la primera campaña, mientras que, en la segunda campaña de muestreo, solo estuvieron presentes en dos de los sitios relevados. Aunque la presencia de bacterias del género *Pseudomonas* no se evidenció en todos los sitios en ambas campañas de muestreo, los valores obtenidos en los ensayos de susceptibilidad frente a Imipenem y Meropenem arrojaron valores importantes tanto de resistencia como de sensibilidad intermedia en ambos casos.

Siendo que el agua constituye la ruta principal por la cual se introducen genes de resistencia bacterianos en los ecosistemas naturales, en donde las bacterias no patógenas pueden servir como reservorio de genes de resistencia, es que se hace necesaria la vigilancia de la presencia y distribución de estas bacterias así como también de los genes de resistencia de las mismas.

Cabe mencionar que hasta el momento, casi todos los estudios de resistencia a antimicrobianos de este género bacteriano fueron realizados en ambientes hospitalarios, con lo cual es importante investigar sobre la resistencia adquirida en diversos ambientes donde el ser humano pueda tener contacto en cualquier momento

de su vida, ya sea a través de contacto directo o indirecto con el suelo, agua de río, mar, o el suministro de agua para consumo.

Por todo lo antes expuesto se pone en evidencia la necesidad de implementar programas de monitoreo y vigilancia a nivel local, para detectar la aparición de cepas resistentes y difundir la información obtenida a nivel regional y/o nacional. Por otro lado, el elevado recuento de miembros del grupo *Enterococcus* pone en evidencia la importancia de incorporar a estos microorganismos en los análisis microbiológicos que son realizados para la habilitación de las zonas recreativas en los diferentes balnearios de las localidades de Senillosa y Plottier, atendiendo a que al comportarse como patógenos oportunistas representan un riesgo para la salud de la población.

Referencias

1- Ministerio del Interior, Obras Publicas Y Vivienda. "*La Cuenca Del Rio Limay*" en http://www.mininterior.gov.ar/obras-publicas/. 2011
2- Rosen D. , Hooton T., Stamm W., Humphrey P. & Hultgren S. Detection of Intracellular Bacterial Comunities in Human Urinary Tract Infection. Plos Medicine. Volumen 4. Issue 12 e329.1949-1958. 2007.
3- Federal - Provincial Working Group on Recreational Water Quality of the Federal - Provincial Advisory Committee on Environmental and Occupational Health. Guidelines for Canadian Recreational Water Quality. Minister of National Health and Welfare. Canada. 101 pp. 1992.
4- United States Environmental Protection Agency (EPA). Improved Enumeration Methods for Recreational Water Quality Indicators: Enterococci and Escherichia coli. Office of Science and Technology, EPA/821/R-97/004. Washington D.C., United States of America. 53 pp. 2000.
5- Pereira de Brito L., Durante Ingunza P. & Filho M. L. Estudio de la Calidad de las Aguas de Baño en las Playas Urbanas de la Ciudad de Natal (Estado do Rio Grande do Norte, Brasil). Playa Ponta Negra (I). Congreso Nacional del Agua, Santa Fé, Argentina, 300 - 306. 1998.
6- Barrell R. A. E., Hunter P.R. & Nichols G. Microbiological standards for water and their relationship to health risk. Communicable Disease and Public Health 3 (1): 8 - 13. 2000.
7- American Public Health Association (APHA). Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales Editorial Díaz de Santos, Madrid, España, (1992) 174.
8- Murray P. R., Rosenthal K. S., Kobayashi G. S. & Pfaller M. A. Microbiología Médica. Cuarta Edición. Editorial Elsevier, Madrid, España. 810 pp. 2002.
9- Díaz Pérez M., Rodríguez Martinez C. & Zhurbenko R. Aspectos Fundamentales sobre el género Enterococcus como patógeno de elevada importancia en la actualidad. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología. 48(2) (2010)147-16.
10- Malaver N., Rodríguez M., Montero R. & Aguilar V. Uso de bioindicadores de contaminación para determinar la calidad del agua en el parque nacional laguna de Tacarigua. UCV. Venezuela. 2014.
11- Kümmerer K. Resistance in the environment. Journal of Antimicrobial Chemother, 54: 311 - 320. 2004.
12- Clinical and Laboratory Standards Institute, M100: Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing. 28th ed. Clinical Laboratory Standards Institute, Wayne, PA. 2018
13- Gales AC, Jones RN, Sader HS. Global assessment of the antimicrobial activity of polymyxin B against 54 731 clinical isolates of gram-negative bacilli: report from the SENTRY antimicrobial surveillance programme (2001-2004). Clin Microbiol Infect. (2006) 12:315-321.
14- Peña-Venegas C. P., Cardona G., Arguelles J. H. & Arcos A. L. Micorrizas arbusculares del sur de la Amazonia colombiana y su relación con algunos factores fisicoquímicos y biológicos del suelo. Acta Amazónica, 37(3), (2007). 327-336.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Caracterización de tormentas severas en la ciudad de Mar del Plata, Pcia de Buenos Aires

P.B. Martin[a,b,c,d], B.E. Prario[b], E.C. Vargas[c,d],E.E. Gentile[c,d], L. G. Patané[c], M. Gasparotto[c,d] y L.A. Serio[e]

[a] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.*
[b] *Servicio de Hidrografía Naval. Ministerio de Defensa.*
[c] *Universidad de Buenos Aires.Facultad de Filosofía y Letras. Departamento de Geografía.*
[d] *Universidad de Buenos Aires. Instituto de Geografía "Romualdo Ardissone"*
[e] *Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Cátedra de Climatología y Fenología Agrícolas.*

Resumen

Las tormentas severas generan numerosos impactos: inundaciones, interrupciones en el suministro eléctrico, procesos de erosión costera con deterioro del recurso playa, caída de granizo con impacto en actividades productivas y bienes, interrupción de actividades económicas y educativas, entre otros.

Estos fenómenos meteorológicos intensos son cada vez más frecuentes, debido a que desde hace varias décadas y de modo cada vez más evidente, el calentamiento global está modificando los patrones climáticos en diversas áreas del mundo, generando nuevos escenarios de peligrosidades climáticas. La ciudad de Mar del Plata se vio afectada por una tormenta severa en septiembre de 2016, en donde un centro de baja presión muy intenso se desarrolló sobre la costa bonaerense. El mismo generó vientos con fuertes ráfagasy olas de altura considerable (>1.8m), que generaron importantes cambios en los perfiles de playa (en una playa céntrica, Punta Iglesia, se formó una escarpa de 1.50 m de altura y una remoción de arena considerable), además provocó cortes del suministro eléctrico por varios días [1].

Este trabajo pretende, por un lado, analizar el comportamiento de los parámetros oceanográficos (altura, período y dirección de olas) y, por otro lado, cuantificar las tormentas que hayan provocado destrozos en la zona de estudio. Para ello se utilizaron las observaciones de altura, periodo y dirección de olas realizadas en la Estación de Observaciones Costeras de Mar del Plata (EOC-MdP) para el período 2012-2018. Se encontró que la máxima frecuencia corresponde a altura de olas (H) comprendidas entre 0.5 y 1 m. Los casos con H>1.8m representan el 6% del total, y para ellos se analizó la situación sinóptica de eventos asociados a sistemas de baja presión, generalmente situados en cercanías a la ciudad de Mar del Plata. Analizando estos casos de H extrema se pudo observar que las mayores frecuencias ocurren para 2 m ≤H<2.5m y periodo T=8s.

Estas tormentas extremas, además de generar gran erosión sobre la costa, en ocasiones se transforman en catástrofes urbanas poniendo en evidencia la construcción social del riesgo a lo largo de los años, debido a la existencia de población y bienes expuestos por su vulnerabilidad, que no cuentan con los recursos necesarios para hacerle frente al desastre.

Palabras claves: Mar del Plata, olas, viento

Introducción

Con creciente frecuencia, los titulares de los medios de comunicación reflejan noticias de las secuelas de eventos de tiempo severos, donde se ven involucrados un número importante de personas, bienes, equipamientos urbanos, infraestructuras y/o actividades productivas. Gran parte de los procesos atmosféricos habituales y sus fenómenos meteorológicos asociados pasan desapercibidos para la mayoría de las personas; no obstante, los impactos de los incidentes meteorológicos intensos son cada vez mayores y más recurrentes.

El calentamiento global está modificando los patrones climáticos en diversas áreas del mundo.En este contexto, las tormentas severas constituyen uno de los fenómenos meteorológicos con recurrencia cada vez mayor en las ciudades costeras del sudeste de la provincia de Buenos Aires, en particular en Mar del Plata. Los impactos de estos eventos climáticos tales como inundaciones, procesos de erosión costera, entre otros, tienen implicancias directas en la sociedad, poniendo en relieve la construcción social del riesgo.

Las tormentas severas que azotan la costa bonaerense generalmente están asociadas a sudestadas y a ciclones extratropicales. Algunos autores[2], estudiaron el desarrollo y la evolución de un sistema ciclónico en la región y su importancia en los procesos termodinámicos que lo llevaron a desarrollarse. Por otra parte, se analizó un evento ocurrido en septiembre de 2016, en donde un centro de baja presión muy intenso se desarrolló sobre la costa bonaerense que generó vientos con fuertes ráfagas sobre la ciudad de Mar del Plata [1]. Este evento provocó la interrupción del suministro eléctrico y la suspensión de todo tipo de actividades. Como consecuencia, se formó una escarpa en la Playa Punta Iglesia La Perla de 1.50 m de altura, y una remoción de arena considerable. Estas tormentas son cada vez más frecuentes en ciudades costeras del sudeste bonaerense, con algunos registros de velocidad de viento y precipitaciones de gran intensidad. Entre estas ciudades se encuentra Mar del Plata, el centro turístico más poblado de la costa bonaerense, cuyas playas constituyen un preciado recurso turístico,principalmente durante el verano[3].

Debido a ello, se considera relevante realizar una caracterización tanto de la peligrosidad hidrometeorológica, como así también de las vulnerabilidades sociales e institucionales. Para ello, es necesario relevar información y realizar los análisis pertinentes, a fin de contribuir a la reducción de la incertidumbre y brindar conocimiento y herramientas que permitan mejorar la gestión tanto del ordenamiento y la planificación territorial como la prevención, el alerta y la atención de la emergencia, contribuyendo a la reducción del riesgo de desastres. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es cuantificar las tormentas que hayan provocado impactos en la zona de estudio y analizar el comportamiento de los parámetros oceanográficos (altura, período y dirección de olas), con el fin de encontrar una metodología simple para caracterizar cualitativamente situaciones extremas.

Materiales y metodología

Con el fin de recabar información sobre los impactos significativos de las tormentas severas durante el período 2012-2018 en los distintos lugares del partido de Gral. Pueyrredón, se realizó, a modo exploratorio, la búsqueda de tal información en los distintos medios y fuentes periodísticas locales y nacionales (diarios, programas informativos, radios, etc.). Se consideraron, en primera instancia, los casos de las

tormentas en donde los impactos generaron: caídas de árboles, corte del suministro eléctrico, inundaciones, cese de actividades administrativas/escolares, etc.

Se seleccionó un total de 9 eventos, los cuales se ubicaron en un mapa mediante puntos georreferenciados en un Sistema de Información Geográfica, lo que permite reconocer la distribución espacial de los principales impactos que tuvieron las tormentas severas en el área analizada. Este mapa tiene como capa base el mapa de Argenmap, servicio gratuito de mapas web desarrollados por el Instituto Geográfico Nacional, para reconocer los principales rasgos geográficos del área. La capa geográfica de eventos, aparte de tener asociada las fechas, tiene asociada también información relacionada sobre su magnitud y nivel de severidad de los mismos, velocidad de vientos, altura de olas, que permitirá a futuro alimentar una base de datos que nos permitirá realizar otros niveles de análisis relacionales.

Por otro lado, se complementó el estudio analizando las distintas situaciones sinópticas correspondientes a los 9 eventos encontrados, a partir de datos de reanálisisde la NOAA (https://www.esrl.noaa.gov/psd/data/composites/nssl/day/). Además, se utilizó la base de datos suministrados por la Estación de Observaciones Costeras (EOC) ubicada en 38º 00’ 02.27” S y 57º 32’ 18.45” W perteneciente al Servicio de Hidrografía Naval (Ministerio de Defensa). En la misma, se realizan dos observaciones diarias, una por la mañana y otra por la tarde, obteniendo los parámetros principales de olas: altura (H), período(T) y dirección (D), todos ellos correspondientes a un sitio costero ubicado aproximadamente a 300 m mar adentro. El período considerado para este estudio es desde octubre de 2012 a diciembre de 2018. Para analizar dichos parámetros y la información meteorológica se realizó un tratamiento estadístico descriptivo, con el fin de contextualizar las características climáticas de la ciudad de Mar del Plata.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presenta un mapa del partido de Gral. Pueyrredón con las fechas y los sitios georreferenciados, en los que se registraron los mayores impactos de algunas tormentas severas que ocurrieron en la zona.

Para estudiar dichas tormentas, se realizó un seguimiento observando los mapas de los campos medios de presión atmosférica a nivel del mar proporcionados por NOAA, para monitorear la intensificación de los ciclones y su posición sobre la costa.

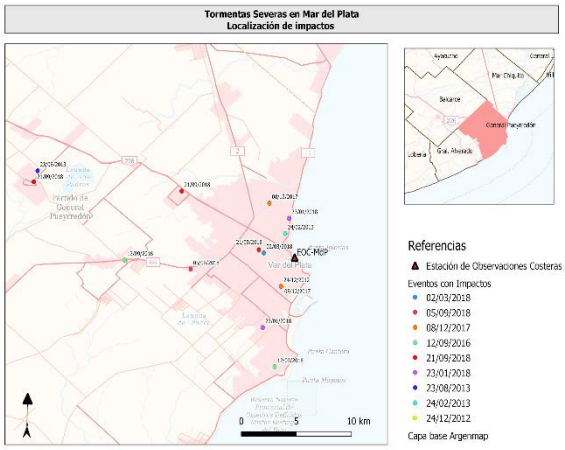


Figura 1. Mapa de la zona de estudio dentro del Partido de General Pueyrredón. Los puntos de colores representan los sitios y las fechas en los que se registraron tormentas severas en la ciudad.

A modo de ejemplo se presentan las situaciones sinópticas correspondientes a dos tormentas ocurridas el 24/02/2013 y el 12/09/2016(Figura 2). En las mismas se puede observar el desarrolló un centro de baja presión muy intenso sobre el área costera de la provincia de Buenos Aires que generó vientos con ráfagas muy fuertes sobre la ciudad de Mar del Plata.

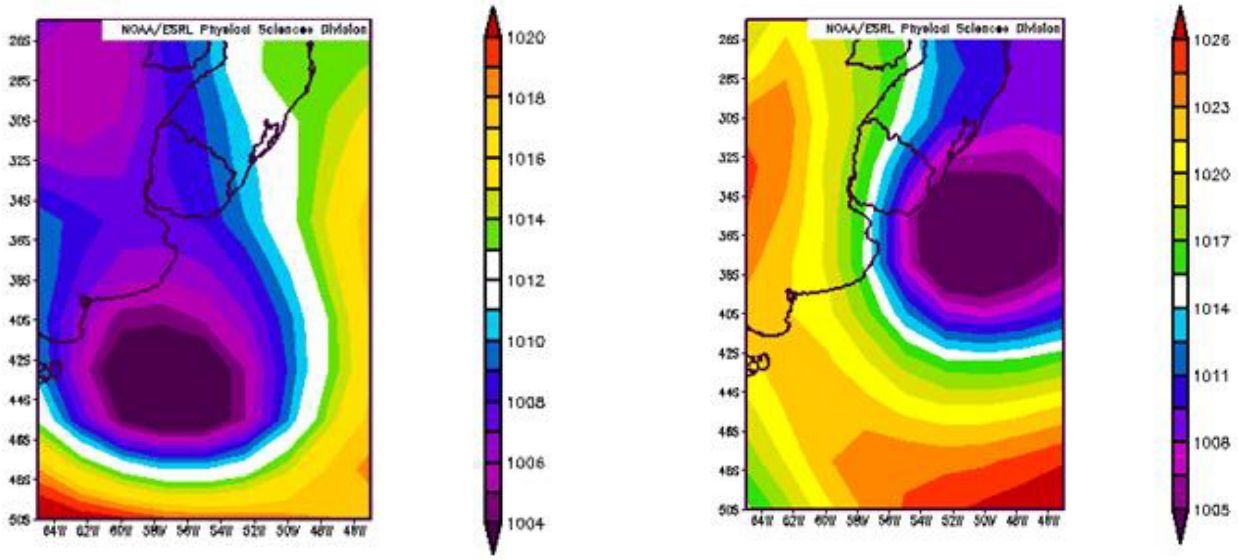


Figura 2.Campos medios de presión a nivel del mar asociados a las tormentas severas que afectaron a Mar del Plata los días 24/02/2013 (izquierda) y el 12/09/2016 (derecha).

Si bien las situaciones sinópticas anteriormente descritas están relacionadas con las consecuencias observadas en la ciudad, no se reflejan directamente en las alturas de olas observadas, para todos los casos. Sin embargo, es importante destacar que de los nueve eventos seleccionados, en cinco de ellos se registraron H>1m, con un valor extremo de H=3m para el día 12 de septiembre de 2016, con dirección Sudeste y ráfagas que alcanzaron los 85 km/h y, como consecuencia, se formó una escarpa en la playa de 1.50 m de altura (Figura 3), con una remoción de arena considerable[1].

Este un estudio descriptivo y preliminar de algunas situaciones de tormentas severas observadas. El objetivo radica en mostrar una metodología simple para caracterizar cualitativamente situaciones extremas. Esto permitirá, en un futuro, generar una base de datos disponible para estudiar la vulnerabilidad social de la ciudad de Mar del Plata y sus alrededores, para propiciar una acción conjunta entre las autoridades municipales y los científicos, para enfocarse en acciones de prevención, preparación, respuesta, mitigación y reconstrucción frente a emergencias asociadas a las tormentas severas.



Figura 3. Escarpa en la playa día 12/09/2016.

Conclusiones

Las tormentas severas generan numerosos impactos: inundaciones, interrupciones en el suministro eléctrico, procesos de erosión costera con deterioro del recurso playa, caída de granizo con impacto en actividades productivas y bienes, interrupción de actividades económicas y educativas, entre otros.En este trabajo se analizó el comportamiento de los parámetros oceanográficos (altura, período y dirección de olas)

obtenidos en la Estación de Observaciones Costeras de Mar del Plata (EOC-MdP) para el período 2012-2018y se cuantificó las tormentas que provocaron destrozos en la zona de estudio. Se encontró que la máxima frecuencia corresponde a altura de olas comprendidas entre 0.5 y 1 m. Los casos con H>1.8m representan el 6% del total, y para ellos se analizó la situación sinóptica de eventos asociados a sistemas de baja presión, generalmente situados en cercanías a la ciudad de Mar del Plata. Además, en un futuro se pretende generar una base de datos disponible para estudiar la vulnerabilidad social de la ciudad de Mar del Plata y sus alrededores, para hacer frente a emergencias asociadas a las tormentas severas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al proyecto FILOCyT FC19-044 y a la Estación de Observaciones Costeras (SHN/MINDEF) por el suministro de la información.

Referencias

1-Martin, P; Prario, B y Dragani, W. 2018. “Oleaje e impacto costero: estudios de caso en la ciudad de Mar del Plata, Pcia de Buenos Aires”. CONGREMET XIII “Eventos Extremos de tiempo y clima: integración de conocimientos para la gestión de riesgos”.

2- Possia,N., Cerne, S. and Campetella,C. 2003. “A diagnostic analysis of the Río de la Plata Superstorm, May 2000”. Meteorological Applied. Vol 10: 1–13.

3-García, M. 2011. “Escenario de riesgo climático por sudestadas y tormentas en Mar del Plata y Necochea-Quequén, provincia de Buenos Aires, Argentina”. Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium, Uberlandia, 2 (2), Págs. 286-304.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Distribución de la precipitación en la región Patagónica Argentina utilizando la función Gamma

V. Oruezabal[a], P.B. Martin[b,c,d] y M. E. Castañeda[a,b]

[a] *Universidad de Buenos Aires.Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.Departamento de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos.* v_oruezabal@hotmail.com

[b] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.*

[c] *Servicio de Hidrografía Naval. Ministerio de Defensa.*

[d] *Universidad de Buenos Aires. Facultad de Filosofía y Letras. Departamento de Geografía.*

Resumen

El clima de la región patagónica argentina se caracteriza por la extrema sequedad del aire, debido a la escasez de precipitaciones y a la excesiva evapotranspiración potencial como consecuencia de los intensos vientos. En particular, en los últimos 25 años la región norte patagónica se ha visto afectada por sequías que han sido una amenaza para el suministro de agua potable, el funcionamiento de las centrales hidroeléctricas y el abastecimiento del riego, en especial en la región del Alto Valle. Sin embargo, los estudios sobre la precipitación en esta región no abundan, debido a la escasez de registros oficiales continuos y a la baja densidad de estaciones meteorológicas en la región.

Debido a la natural variabilidad de las precipitaciones y a su distribución asimétrica respecto de los valores medios, es que su distribución de frecuencias requiere ser aproximada mediante funciones teóricas distintas a la normal o de Gauss. La función de distribución Gamma[1] es la más ampliamente difundida para representar frecuencias de precipitación. Un estudio previo de la variabilidad espacial y temporal de los parámetros de forma y de escala de la distribución Gamma en la región patagónica para el período 1961-2000 encontró que los parámetros de la distribución tienen una variación estacional y geográfica[2]. El objetivo de este trabajo es estudiar la climatología de la precipitación a escalatrimestral (invierno, primavera, verano y otoño) en la región y la distribución de las precipitaciones utilizando la distribución Gamma en esa escala. Para ello, se utilizaron datos mensuales de precipitación acumulada en el período 1980-2016 de 23 estaciones pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional (SMN) ubicadas en la región de estudio. Se obtuvieron y se analizaron los parámetros de escala y de forma correspondientes a cada distribución gamma. Se analizaron las distribuciones para los meses de enero, abril, julio y octubre. En lo que respecta al parámetro de escala para enero y octubre, en ambos casos presenta un gradiente latitudinal, disminuyendo hacia el sur. Sin embargo, se encuentran máximos en latitudes menores, referentes a estaciones de altura. Por otro lado, el parámetro de forma en enero, por ejemplo, aumenta hacia la costa y hacia el sur.

Palabras claves: Patagonia, precipitación, distribución Gamma

Introducción

El clima de la meseta en la Patagonia Argentina se caracteriza por la extrema sequedad del aire, debido a la escasez de precipitaciones y a la excesiva evaporación como consecuencia de los intensos vientos. Estas condiciones convierten al agua en un recurso escaso. Por otro lado, las precipitaciones de invierno en la alta montaña del Comahue son importantes para la disponibilidad de energía eléctrica. Sin embargo, los estudios sobre la precipitación en esta región no abundan, debido a la escasez de registros oficiales continuos y a la baja densidad de estaciones meteorológicas en la

región. Algunos autores describieron la climatología de la lluvia en la Patagonia Argentina y abordaron el problema de las tendencias[3].

Las caracterizaciones climáticas suelen utilizar el promedio aritmético de las cantidades de lluvias acumuladas mensuales, estacional o anualmente. Pocas de ellas toman directamente en cuenta una característica que es fundamental en la pluviometría de los climas áridos, cuál es la extrema variabilidad de las precipitaciones. El valor medio es un parámetro representativo sólo de las distribuciones de frecuencias de variables que poseen una distribución normal o Gaussiana; y es bien sabido que una de las características más salientes de las distribuciones de frecuencias de las precipitaciones es su asimetría. Esta se suele acentuar en las curvas de las lluvias registradas en las regiones áridas y semiáridas, en las que el promedio aritmético, aunque esté calculado durante un largo período, pierde todo significado estadístico. En estos casos se hace indispensable considerar la incidencia de la lluvia mediante el análisis con distribuciones de frecuencias teóricas diferentes a la de Gauss. La distribución Gamma de dos parámetros[1] es una de las funciones más ampliamente difundidas para representar frecuencias de precipitación. La distribución de las precipitaciones en la región patagónica Argentina fue estudiada en el período 1961-2000, mediante el ajuste de las distribuciones de frecuencias mensuales observadas a la función de distribución Gamma[2]. Por otro lado, se estudió la relación entre la precipitación diaria y la persistencia de la componente este del viento registrado a nivel de la estación, a lo largo de la costa atlántica Patagónica, asociada a las condiciones sinópticas y su relación con El Niño-Oscilación del Sur[4].

El objetivo de este trabajo es estudiar la climatología de la precipitación a escala trimestral (invierno, primavera, verano y otoño) en la región y la distribución de las precipitaciones utilizando la distribución Gamma en esa escala. Para ello, se utilizaron datos mensuales de precipitación acumulada en el período 1980-2016 de 23 estaciones pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional (SMN) ubicadas en la región de estudio.

Materiales y métodos

Se utilizaron 30 años de datos mensuales de precipitación del periodo 1980-2016, de 23 estaciones del Servicio Meteorológico Nacional ubicadas de la región de estudio. En la Tabla 1 se presenta el listado de las estaciones utilizadas con sus correspondientes coordenadas geográficas.

Tabla 1. Ubicación de las estaciones meteorológicas utilizadas.

Estación	LATITUD (ºS)	LONGITUD (ºO)	ALTURA (m)
TRES ARROYOS	38,20	60,15	115
NEUQUÉN	38,57	68,08	271
BAHÍA BLANCA	38,44	62,10	83
BARILOCHE	41,09	71,10	840
MAQUINCHAO	41,15	68,44	888
SAN ANTONIO	40,47	65,06	20
VIEDMA	40,51	63,01	7
CHAPELCO AERO	40,05	71,08	779
ESQUEL	42,56	71,09	797
TRELEW	43,12	65,16	43

COMODORO RIVADAVIA	45,47	67,30	46
GOBERNADOR GREGORES	48,47	70,10	358
EL CALAFATE	50,16	72,03	204
SAN JULIAN	49,19	67,47	62
RÍO GALLEGOS	51,37	69,17	19
RÍO GRANDE	53,48	67,45	22
VILLA LA ANGOSTURA	40,76	71,64	900
PERITO MORENO AERO	46,31	71,01	429
PASO DE INDIOS	43,49	68,53	460
EL BOLSÓN AERO	41,58	71,31	337
RAHUE ESTAFETA	39,22	70,56	845
TOLHUIN	54,42	67,15	105
USHUAIA AERO	54,48	68,19	57

Para la distribución de frecuencias se utilizó la distribución Gamma de dos parámetros [5], cuya función de distribución de probabilidad está dada por:

$$f(x) = \frac{x^{\alpha-1} e^{-x/\beta}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)}$$

donde $\Gamma(\alpha)$es la función gamma dada por:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1}\, e^{-x} dx$$

Además, tomando α y β como a las constantes a ser ajustadas, llamados respectivamente parámetros de forma y escala. Esta distribución resulta ventajosa con respecto a otras distribuciones, debido a que se adapta a asimetrías y sólo está definida para valores positivos de x. Estas características la hacen apta para representar la precipitación.

Para el ajuste de las distribuciones de frecuencia, de cada mes del año y de las 23 estaciones, se aplicó el método de máxima verosimilitud[6], de acuerdo al siguiente algoritmo:

$$\alpha = \frac{1 + \sqrt{1 + 4/3A}}{4A}$$

$$\beta = \frac{\overline{x}}{\alpha}$$

donde $A = ln(\bar{x}) - \frac{\sum_0^n ln(x)}{n}$,siendo x la precipitación acumulada. Dado que la distribución Gamma está definida para valores estrictamente mayores a cero, en el algoritmo de cálculos se incorporó la condición de reemplazar los valores nulos por 0,1 mm,ya que cualquier valor de precipitación menor es considerado nulo.

Resultados y discusión

En la Figura 1 están representadas las distribuciones de la precipitación mensual en algunas localidades de la región de estudio. Los valores de precipitación correspondientes a los niveles de probabilidad del 25, 50 y 75 % obtenidos a partir de la función Gamma ajustada, y los máximos y mínimos de precipitación en cada una de las localidades se presentan en dicha figura.

Las mayores variabilidades de las precipitaciones a lo largo del año se observan al noroeste (Bariloche) y al noreste (Bahía Blanca) de la región, aunque con diferentes regímenes. En las estaciones Bariloche, Chapelco Aero y El Bolsón Aero (no mostradas) predominan las precipitaciones invernales. Este régimen es típico de esas zonas ubicadas cerca de la cordillera, pero cambia de manera radical al desplazarse a más de 100 km hacia el este[1]. Los regímenes en Bahía Blanca y de Tres Arroyos, en cambio, presentan máximos durante el semestre cálido y en particular durante la primavera (octubre a diciembre) y hacia el final del verano. En el resto de la región patagónica, el régimen de precipitación cambia de norte a sur siendo escasas las precipitaciones durante todo el año[2]. Éste pasa de tener un ciclo semi-anual con máximos en otoño y primavera (Maquinchao), a un ciclo anual con máximo en invierno (Comodoro Rivadavia), cambiando nuevamente hacia el sur (Río Gallegos), donde los máximos se dan en verano.

En las Figuras 2 y 3 se presentan las distribuciones espaciales de los parámetros de escala y de forma de la función Gamma, respectivamente, para los meses de enero, abril, julio y octubre. El parámetro de escala (Figura 2) en toda la región de estudio presenta los menores valores durante el mes de enero y tiene una distribución bastante homogénea con máximo al norte decreciendo hacia el sur. En cambio, en abril la distribución presenta un máximo en el extremo sur de la Pcia. de Buenos Aires y los valores más bajos se encuentran al sur de la región. Por otro lado, durante los meses de octubre y julio los máximos valores se encuentran al sur de la Pcia. de Neuquén. La distribución del parámetro de forma (α) presenta en enero muy poca variabilidad en todo el centro y oeste de la región, y un fuerte gradiente aumentando hacia la costa y hacia el extremo sur (ver Figura 3). En julio el comportamiento es totalmente opuesto con bajos valores en la región costera y máximos en el oeste con las isolíneas orientada en sentido norte –sur. Durante los meses de transición es mucho más homogénea la distribución, siempre con máximos en el sur.

Conclusiones

Se estudió la climatología de la precipitación a escala trimestral (invierno, primavera, verano y otoño) en la región patagónica y la distribución de las precipitaciones utilizando la distribución Gamma en esa escala a partir de datos mensuales de precipitación acumulada en el período 1980-2016 estaciones pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional (SMN). Las distribuciones espaciales de los parámetros de escala y de forma presenta variaciones temporales remarcables, siendo que en el caso del α son opuestas entre verano e invierno.

Agradecimientos

Las autoras agradecen el apoyo del proyecto UBACYT 2017-2019, 20020160100009BA yal Servicio Meteorológico Nacional por el suministro de registro meteorológicos

Referencias

1-Thom, H., 1958. A note on the Gamma distribution. Monthly Weather Review 86: 117-122.
2-Martin, P. y Serio, L. 2007. Estudio de la distribución de la precipitación mensual y estacional en la región patagónica argentina. GEOACTA 32: pp 145 -150. ISSN: 0326-7237.
3-Castañeda, M.E. y González, M.H. 2008. Statistical analysis of the precipitation trends in the Patagonia region in Southern South America. Atmósfera 21(3), 303-317.
4-Agosta Scarel, E; Martin, P. y Serio, L. 2019. "Persistent easterly winds leading to precipitation in the Atlantic coast of Patagonia". International Journal of Climatology. https://doi.org/10.1002/joc.6127.
5- Thom, H., 1958. A note on the Gamma distribution. Monthly Weather Review 86: 117-122.
6-Thom, H., 1966. Some methods of climatological analysis. WMO Technical Note 81. World Meteorological Organization, Geneve, Switzerland. 53 pp.

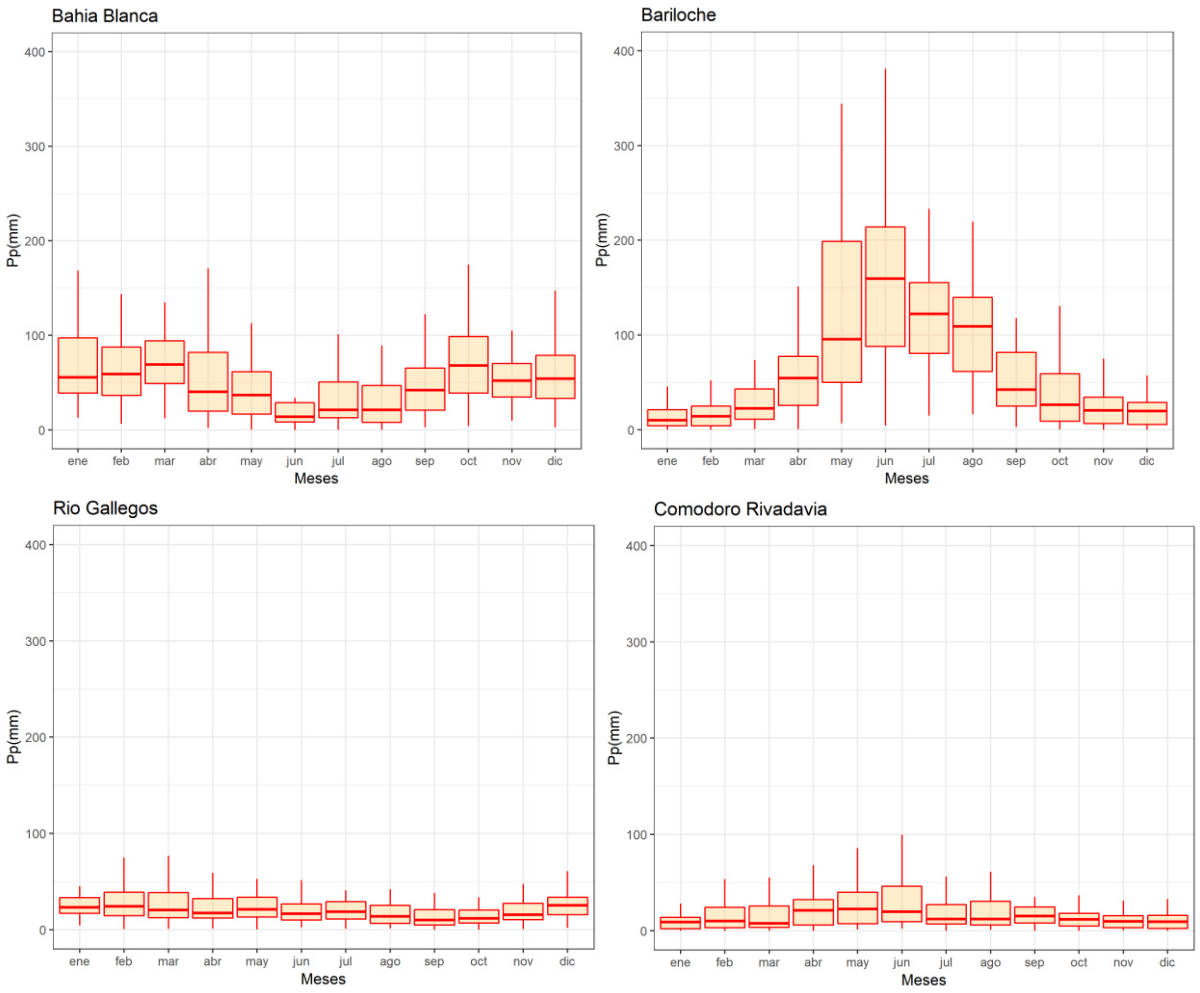


Figura 1. Distribuciones de la precipitación mensual en Bariloche, Bahía Blanca (ambas en panel superior), y Comodoro Rivadavia y Río Gallegos (panel inferior)

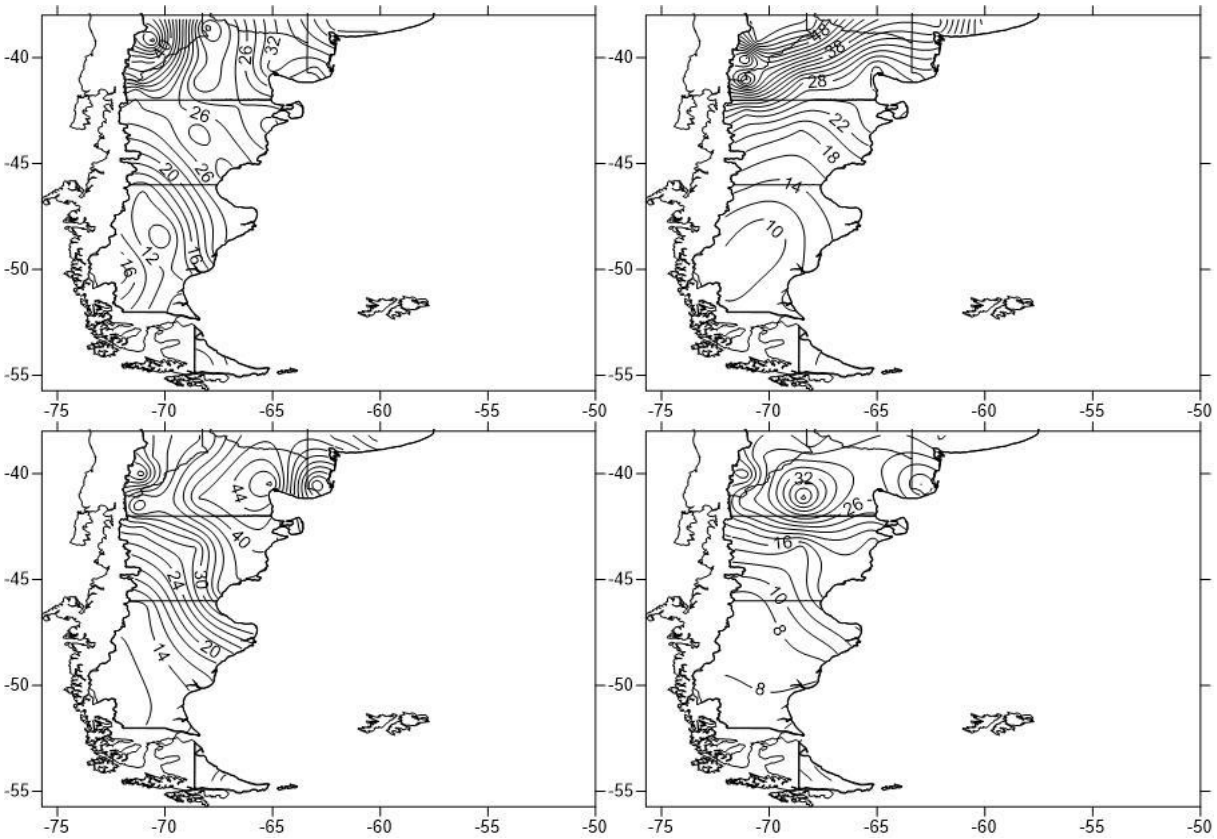


Figura 2. Distribución espacial del parámetro de escala (β) de la función Gamma ajustada a las precipitaciones en los meses de enero, abril (panel superior), julio y octubre (panel inferior).

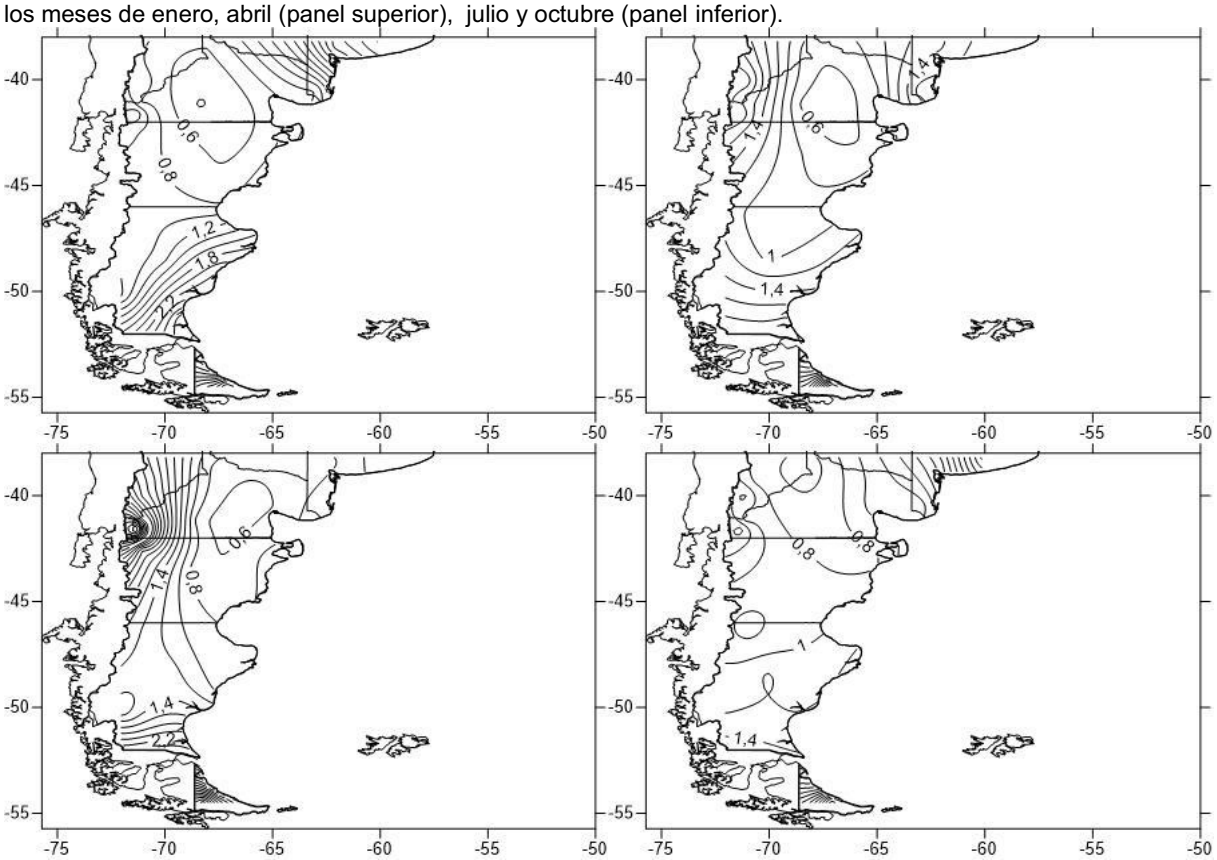


Figura 3.Distribución espacial del parámetro de forma (α) de la función Gamma ajustada a las precipitaciones en los meses de enero, abril (panel superior), julio y octubre (panel inferior).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Metales pesados en aguas y sedimentos de la Cuenca de la Zona Sur

G. F. Coppo[a], C.T.Speltini[a] y R.A.Laino[a]
[a] *Departamento de Ingeniería Química- Universidad tecnológica Nacional- Facultad Regional Avellaneda.*
gabriela.coppo@gmail.com.ar

Resumen

La Región Metropolitana de Buenos Aires (RMBA) se desarrolla en un área surcada por una serie de arroyos que debido al aumento de las demandas continuas originadas por el crecimiento poblacional ocasionaron un profundo deterioro en la calidad de sus aguas, siendo una de las principales causas la contaminación de metales pesados.

Las fuentes de metales pesados en los cuerpos de aguas superficiales pueden ser de naturaleza geogénica o antropogénica. Debido a su alta toxicidad, ya sea por exposición prolongada o por bioacumulación, son causantes de graves impactos al ecosistema y a la salud de la población.

Teniendo presente la visión de la Gestión Integrada de los Recursos Hídricos (GIRH), que se formula como un proceso que promueve la administración coordinada del agua y los recursos asociados, es substancial considerar la interrelación efectiva entre los componentes de las aguas superficiales y sus sedimentos.

El análisis de metales pesados en aguas y sedimentos es de vital importancia para los estudios de monitoreo ya que, entre otros factores, el transporte fluvial de dichos metales está dominado por los sedimentos.

En los ambientes acuáticos, los metales pesados son transferidos desde la columna de agua hacia los sedimentos y se acumulan superficialmente o en profundidad alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico de los ecosistemas, pudiendo ser las concentraciones de metales pesados en los sedimentos de varios órdenes de magnitud superior a las correspondientes a la columna de agua del sitio.

La presente investigación se concibe dentro de los lineamientos de la GIRH y tiene como objetivo evaluar la relación entre las concentraciones de metales pesados totales del agua y de los sedimentos de arroyos de la denominada Cuenca de la Zona Sur que forma parte del sistema de cuencas de la RMBA, a efectos de establecer una línea de base del área y detectar cambios a través del tiempo.

Las subunidades de estudio de la cuenca son los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, El Gato, Maldonado y El Pescado. Se realizaron dos campañas de muestreos bimestrales en el año 2018. En cada sitio se tomaron una muestra de agua y dos de sedimentos (0- 0,20 m y 0,20-0,40 m), a efectos de analizar las variaciones según profundidad. Se realizaron determinaciones analíticas de arsénico, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama según métodos estandarizados.

Los resultados mostraron que las concentraciones de metales pesados en los sedimentos son entre dos y cuatro órdenes de magnitud superiores a sus correspondientes de agua del mismo sitio. En la mayoría de los arroyos el parámetro zinc es el que presentó los resultados más altos entre el cociente sedimento/agua, siguiéndole los parámetros cromo y plomo. Sólo en el arroyo El Pescado la relación más alta correspondió al arsénico.

Palabras claves: curso de agua, sedimentos, metales pesados, Gestión Integrada del Recurso Hídrico.

Introducción

La Región Metropolitana de Buenos Aires (RMBA) está atravesada por una serie de arroyos que debido al incremento de las demandas continuas originadas por el crecimiento poblacional provocaron severas transformaciones del paisaje y un profundo deterioro en la calidad de sus aguas.

La denominada Cuenca de la Zona Sur, ubicada al sur de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y constituida por cuencas de arroyos con afluencia directa al estuario del Río de la Plata, integra una parte de este territorio.

Estos cursos de aguas presentan serias problemáticas ambientales, teniendo como factor en común el vertido clandestino de procedencia cloacal y/o industrial que compromete y ocasiona un deterioro de la calidad de sus aguas, siendo uno de los mayores perjuicios la contaminación por metales pesados.

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, muchos de ellos juegan un papel importante en los organismos vivos al ser parte fundamental de sus funciones bioquímicas y fisiológicas, sin embargo, dependiendo de la naturaleza química del metal y de las concentraciones existentes también pueden ser altamente tóxicos. En adición, al no poder ser degradados ni destruidos y, a causa de su efecto acumulativo pueden hallarse en todos los componentes ambientales convirtiéndose en vías de exposición para los seres humanos.

En los ambientes acuáticos, el material particulado los transporta desde la columna de agua hacia los sedimentos de fondo, pudiendo llegar a ser las concentraciones de metales pesados en los sedimentos entre tres a seis órdenes de magnitud superior a las correspondientes a la columna de agua del sitio[1].

Los metales pesados se acumulan en los sedimentos de los cursos de aguas superficialmente o en profundidad alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico de los ecosistemas. Una vez incorporados al sedimento, el cambio en las condiciones redox del medio causado por la diagénesis inicial de la materia orgánica afecta al tipo y a la intensidad de la interacción pudiendo ocasionar la liberación de metales al agua intersticial en la zona más superficial del sedimento[2].

Esto pone de manifiesto que el abordaje de la temática del agua exhorta a considerar una multiplicidad de variables ya que, en líneas generales, no existe un agente y/o causalidad que provoque modificaciones de forma aislada sino que pueden coexistir e interactuar, contribuyendo a la generación de efectos nocivos que pueden actuar sinérgicamente como en el caso de los metales pesados.

Al mismo tiempo, la Gestión Integrada del Recurso Hídrico (GIRH) se define como un proceso que promueve la gestión y el desarrollo coordinados del agua, del suelo y de otros recursos relacionados, y debido a que los sedimentos de fondo pueden actuar como reservorio de muchos metales traza, deben ser considerados seriamente en la planificación y diseño de cualquier estudio de calidad del agua.

En consonancia con lo anteriormente dicho, y con los principios que nacen en la Conferencia Internacional del Agua y el Medio Ambiente del año 1992 y aquellos Rectores de la Política Hídrica Argentina que formulan la visión de la GIRH, esta investigación se integra a las previamente realizadas [3-4], siendo el objetivo de este trabajo evaluar la relación entre las concentraciones de metales pesados totales del agua y de los sedimentos de los arroyos de la denominada Cuenca de la Zona Sur que forma parte del sistema de cuencas de la RMBA, a efectos de establecer una línea de base del área y detectar cambios a través del tiempo.

El presente se enmarca dentro del Proyecto de Investigación y Desarrollo UTN 4794 “Estudio integral de aguas superficiales del sur del conurbano bonaerense que desaguan en el estuario del Río de La Plata” y pretende sentar bases para que estudios posteriores permitan dilucidar los principios que rigen y que controlan las interacciones de los metales traza de los cursos de agua y los sedimentos.

Materiales y Métodos

Área de estudio

La región comprende la denominada Cuenca de la Zona Sur de la RMBA en la que se hallan las subunidades de estudio, posicionadas entre sí en forma subparalela, conformadas por los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Giménez, Baldovinos, Pereyra, Rodríguez, el Gato y al sur de la ciudad de La Plata, los arroyos Maldonado y el Pescado (Figura 1).

El área estudiada presenta gran valor ambiental, siendo los atributos más relevantes:

- ✓ En el sector comprendido entre los arroyos Sarandí y Santo Domingo se identifican diferentes escenarios en una zona de aproximadamente 400 ha: quintas fruti-hortícolas, relictos de selva en galería y la Eco Área Municipal, un área de reserva de 140 ha dedicada a la preservación de la biodiversidad local, el esparcimiento y educación ambiental de la comunidad.
- ✓ Esta zona de quintas, al igual que aquella en el partido de Berisso, se vincula con la producción del “vino de la costa” como producto distintivo.
- ✓ La cuenca del Arroyo Pereyra, atraviesa el Parque Pereyra Iraola, declarado en el año 2007 por el Programa Mab UNESCO, Reserva de la Biosfera.

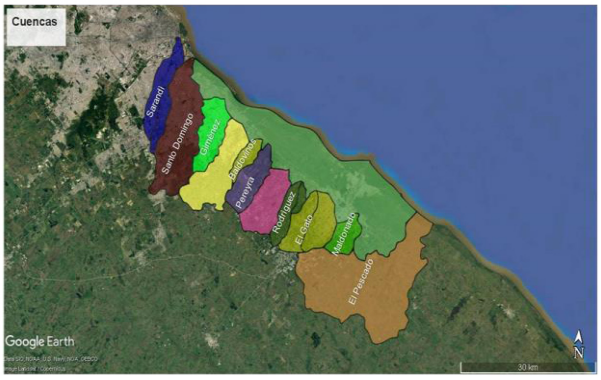


Figura 1: Subunidades de estudio de la Cuenca de la Zona Sur-.
Fuente: Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires modificada por autores.

- ✓ Se despliegan extensiones de humedales, como es el caso de los Montes Ribereños ubicados en el Delta del Río Santiago (Berisso–Ensenada), la Selva Marginal Punta Lara, ubicada entre Ensenada y Berazategui; la Laguna Los Patos (Punta Lara); los bañados (Berisso-Ensenada); el Parque Ecológico Municipal de La Plata; sectores del Arroyo el Pescado (La Plata–Berisso); el frente costero Punta Lara–Berisso.
- ✓ Las cuencas de los arroyos Pereyra, Rodríguez, El Gato, Maldonado y El Pescado, forman parte de la vertiente que desaguan también en la Planicie Costera con formación de bañados.

Como contrapartida, el área de la cuenca está sujeta a fuertes agentes de presión de origen antrópico, principalmente a obras de infraestructura, causantes de su fragilidad ambiental.

En sus tramos superiores y medios se encuentran entubados, la mayor parte de sus cauces han sido canalizados y funcionan como colectores pluviales, siendo receptores también de vertidos clandestinos de procedencia cloacal y/o industrial. En los tramos inferiores, en la zona de la planicie aluvial y estuárica del Río de la Plata, se los puede encontrar a cielo abierto en donde presentan también un alto grado de contaminación que se manifiesta tanto en la degradación de los paisajes como en la emanación de fuertes olores.

Sus caudales son alimentados también por el aporte de agua proveniente de los acuíferos freáticos y de los diversos efluentes de la zona industrial. Durante el estiaje sus aguas presentan la mayor concentración de contaminantes en suspensión y en solución.

En cuanto a factores de origen natural, están sujetos tanto al régimen pluvial de su cuenca como a los efectos del Río de la Plata que se traduce en el flujo y reflujo de las aguas de marea y a los eventos de crecientes por efecto de los vientos del SE o "sudestada".

Metodología

El trabajo abarcó todas las tareas comprendidas desde el diseño del muestreo, frecuencia, recolección y análisis físico-químico de muestras.

Se realizaron dos campañas de muestreos bimestrales (mayo y octubre) durante el año 2018, en condiciones de bajante del Río de la Plata

Las muestras se tomaron en los tramos a cielo abierto, en sitios estratégicos de interés por su valor ambiental, asignándoles el número 2 a aquellos en donde la Autopista Buenos Aires- La Plata intercepta a los arroyos y el número 1 a los lindantes a las desembocaduras de los arroyos en el estuario del Río de la Plata.

En cada sitio se tomaron una muestra de agua y dos de sedimentos entre 0-0,20 m y 0,20-0,40 m de profundidad con muestreador de tipo Beeker.



Figura 2: Ubicación de puntos de muestreo sobre imagen satelital Landsat 8 (Earth Observing System, 2019).

Las determinaciones analíticas de las muestras fueron efectuadas en los laboratorios de Inorgánica, Analítica, Orgánica (LIAO) y de Ensayos Especiales (LEE) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica Nacional de la Facultad Regional Avellaneda (UTN-FRA).

La secuencia de análisis físico-químico para la matriz sedimentos contempló las etapas previas de secado, contenido de humedad, tamizado y digestión ácida mientras que para la matriz agua digestión ácida para luego, en ambos casos, realizar la cuantificación de los analitos arsénico, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc totales mediante técnicas de espectrofotometría de absorción atómica según Métodos Estandarizados[5-6].

Resultados

Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados obtenidos al aplicar el cociente entre la concentración del metal en el sedimento a 20 cm de profundidad y la concentración del mismo en el agua para cada sitio, a efectos de poder valorar la relación entre las concentraciones de ambas matrices como así también efectuar comparaciones espacial y temporalmente.

Tabla 1. Relación Concentraciones Sedimentos- Agua -1°Campaña

Sitio	Arsénico	Cadmio	Cobre	Cromo	Níquel	Plomo	Zinc
S2	3,20E+02	ND	1,34E+04	7,81E+03	1,38E+03	6,77E+03	1,44E+04
SD2	1,57E+03	5,03E+02	4,77E+03	1,62E+04	1,41E+03	2,34E+03	8,18E+03
G2	1,13E+03	4,00E+02	1,36E+03	2,61E+03	6,00E+02	5,45E+02	3,11E+03
B2	7,87E+02	3,45E+02	1,09E+03	1,28E+03	4,10E+02	6,33E+03	8,83E+03
Pe2	1,09E+03	5,36E+02	9,94E+02	1,00E+03	5,33E+02	5,38E+03	1,49E+03
R1	9,12E+02	8,78E+02	1,17E+03	1,46E+03	7,01E+02	1,20E+03	1,10E+03
R2	4,63E+02	1,19E+03	9,64E+02	1,59E+03	6,75E+02	5,16E+02	3,73E+03
EG1	7,25E+02	9,60E+02	6,83E+02	1,99E+03	1,78E+03	1,57E+03	4,43E+03
EG2	1,08E+03	7,98E+02	2,08E+03	2,37E+03	1,39E+03	3,03E+02	6,21E+03
M2	1,10E+03	8,92E+02	1,68E+03	2,54E+03	7,25E+02	1,11E+02	1,11E+04
EP2	4,95E+03	1,09E+03	5,74E+02	2,90E+03	1,68E+03	2,01E+03	3,09E+03

Tabla 2. Relación Concentraciones Sedimentos- Agua -2°Campaña

Sitio	Arsénico	Cadmio	Cobre	Cromo	Níquel	Plomo	Zinc
S2	2,21E+02	2,03E+03	5,41E+03	8,10E+03	1,87E+03	1,03E+04	3,31E+04
SD2	1,34E+02	1,97E+03	2,00E+03	1,56E+04	7,00E+02	2,02E+03	8,48E+03
G2	1,32E+02	8,34E+02	3,75E+02	1,05E+03	1,13E+03	1,14E+03	2,30E+03
B2	1,01E+02	6,59E+02	3,46E+02	4,20E+02	4,20E+02	4,69E+02	1,63E+03
Pe2	8,54E+01	ND	2,59E+02	1,06E+03	4,69E+02	8,90E+02	3,39E+02
R1	1,70E+02	4,99E+02	2,20E+02	9,08E+02	3,74E+02	8,04E+02	1,38E+03
R2	5,95E+02	6,63E+02	3,98E+02	1,64E+03	8,95E+02	5,10E+02	1,34E+03
EG1	3,93E+02	6,66E+02	3,50E+02	9,49E+02	5,80E+02	3,93E+02	1,68E+03
M1	1,51E+02	4,78E+02	1,29E+02	1,39E+03	4,82E+02	9,18E+02	1,11E+03
M2	1,61E+02	4,99E+02	4,49E+02	2,05E+03	8,74E+02	4,36E+03	4,84E+03
EP2	2,09E+02	1,16E+03	6,24E+02	6,86E+02	9,73E+02	1,73E+03	1,46E+03

Referencias:
ND: No determinado

A fin de complementar el estudio se realizó el cociente empleando las concentraciones de metales cuantificadas en el sedimento hasta 40 cm de profundidad.

Conclusiones

Los resultados mostraron que las concentraciones de metales pesados en los sedimentos son entre dos y cuatro órdenes de magnitud superiores a sus correspondientes de agua del mismo sitio.

En la mayoría de los arroyos el parámetro zinc es el que presentó los resultados más altos entre el cociente sedimento/agua, siguiéndole los parámetros cromo y plomo.

En las dos campañas los arroyos Sarandí, Giménez, Baldovinos, El Gato y Maldonado tuvieron como valor máximo de relación sedimento/agua al parámetro zinc, mientras que sólo en una campaña en los dos sitios del arroyo Rodríguez el valor máximo también le correspondió al zinc.

Los arroyos Sarandí y Santo Domingo presentaron los valores más altos de relación concentraciones de sedimentos/agua.

De la valoración de las relaciones por metal se obtuvo que el valor máximo de arsénico le correspondió al arroyo El Pescado (4,95E+03), los valores máximos de cadmio (2,03E+03), cobre (1,34E+04), níquel (1,87E+03) plomo (1,03E+04), y zinc (3,31E+04) al arroyo Sarandí y el cromo (1,62E+04) al Santo Domingo.

De la evaluación complementaria de las relaciones sedimento/agua entre 0- 40 cm de profundidad surgió que, a excepción del arroyo Maldonado en el sitio 1, la relación sedimento/agua a 0-40 cm mantuvo el mismo orden que la relación a 0-20 cm.

Para el caso de cada metal, el valor máximo de arsénico le correspondió al arroyo El Pescado (7,58E+03), el valor máximo de cadmio al Pereyra (5,56E+03), cromo al Santo Domingo (3,91E+04) y los valores máximos de cobre (2,67E+04), plomo (2,28E+04), níquel (4,59E+03) y zinc (6,63E+04) al arroyo Sarandí.

En concordancia con estudios previos, los resultados revelan que los arroyos Sarandí y Santo Domingo presentan las condiciones más críticas[7].

Referencias

1- Horowitz, A. *A Primer on Trace Metal Sediment Chemistry*- United States Geological Survey Water-Supply Paper 2277. (1985).

2-Ponce, R.; Forja, J.; Gómez Parra, A. Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, Sw de España) Ciencias Marinas, vol. 26, núm. 3, Universidad Autónoma de Baja California Ensenada, México. (2000).

3-Speltini, C.; Machalec, J; Coppo, G.; Sánchez, C. Caracterización ambiental del arroyo Sarandí. V Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida; 6to Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, San Fernando del Valle de Catamarca, Catamarca. Resúmenes de Línea Científica, p.76, ISBN 978-950-746-187-3. (2010).

4- Coppo, G.; Speltini, C.; Martínez, N.; Miño, R.; Machalec, J. Estrategias para la Gestión Integrada del Recurso Hídrico: Aplicación y comparación de Índices de Calidad de Agua" Contribuciones del V Congreso PROIMCA y III Congreso PRODECA, ISBN 978-950-42-0163-2. (2015).

5-U.S. EPA. "*Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils,"* Revision 2. Washington, DC. (1996).

6-APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (21th Edition.). Washington, D.C: APHA. (2005).

7- http://documentos.bancomundial.org/curated/es/773331467999698955/pdf/E19510v060Capi1Box0338917B01PUBLIC1.pdf

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

El balance precipitación – evapotranspiración en Argentina y su variación en las últimas cinco décadas

L. Serio[a] y C. Puccetti[a]

[a] *Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, Departamento de Recursos Naturales y Ambiente, Cátedra de Climatología y Fenología Agrícolas.* serio@agro.uba.ar

Resumen

La sequía suele ser definida conceptualmente como una deficiencia de precipitación durante un período de tiempo prolongado. Definiciones más específicas pueden incluir al sector afectado, surgiendo otros conceptos como los de sequía agrícola, hidrológica o socioeconómica. Desde el punto de vista operativo, interesa conocer algunas características particulares de las sequías, como su momento de inicio y finalización, su intensidad o su extensión areal. Para ello, se requieren índices que permitan expresar la complejidad de esas características mediante un lenguaje numérico de fácil interpretación. Entre ellos, el índice estandarizado de precipitación-evapotranspiración (SPEI) fue propuesto como un índice especialmente adecuado para estudiar los efectos del calentamiento global en la severidad de la sequía.

Este trabajo es un primer paso hacia la implementación del SPEI en el monitoreo de las sequías en la Argentina. Por lo tanto, tiene como objetivo el análisis de la información de base para el desarrollo del índice.

Se utilizó la Base de Datos Climáticos de la 3ra Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Entre los datos disponibles se optó por los producidos por el modelo CRU_TS3.21 de la University of East Anglia, Reino Unido. Se trata de datos grillados en alta resolución (0,5º de latitud x 0,5º de longitud), en el dominio espacial comprendido entre los 20º y 60º de latitud sur y los 50º y 80º de longitud oeste, cubriendo todo el territorio continental argentino. Las variables utilizadas fueron temperaturas medias, máximas y mínimas y precipitaciones (PP) mensuales del período 1960-2010. Para cada punto de grilla se calculó mensualmente la evapotranspiración de referencia (ET_0) según método de Hargreaves (dependiente de la temperatura media y la amplitud térmica) y luego la diferencia PP-ET_0. Se calcularon luego las diferencias acumuladas estacionales y las anuales. Con estas series de datos se obtuvieron los valores medios y las tendencias de todo el período.

La Argentina presenta un saldo negativo en el balance PP-ET_0 anual en la mayor parte del territorio, con valores que llegan hasta -1300 mm en la región de Cuyo. El saldo es positivo sólo en la provincia de Misiones y en la zona cordillerana patagónica. Por su parte, el comportamiento estacional muestra deficiencias marcadas en casi todo el país para la primavera y el verano, mientras que para el invierno y el otoño se observan saldos positivos en la Patagonia, Litoral y Cuyo. Finalmente, las tendencias anuales muestran condiciones más húmedas en el centro y norte del país, exceptuando parte del NOA, siendo más marcadas hacia el NEA. En la Patagonia y en el NOA las tendencias son hacia mayor aridez.

Palabras clave: cambio climático, balance hídrico.

Introducción

La sequía es la adversidad de origen meteorológico que mayor impacto produce en la sociedad. Conceptualmente, se la suele definir como una deficiencia de precipitación durante un período de tiempo prolongado. Sin embargo, la correcta definición dependerá del sector de la sociedad o la economía afectado. Así es como existen otras definiciones más allá de la puramente meteorológica, surgiendo otros conceptos como los de sequía agrícola, hidrológica o socioeconómica[1]. Debido a su lenta evolución temporal, la sequía es un fenómeno cuyas consecuencias toman una significativa cantidad de tiempo en ser percibidas. En muchos casos resulta complejo determinar su inicio, y su ocurrencia no se detecta hasta que las actividades humanas ya han sido afectadas.

Desde el punto de vista operativo, interesa conocer algunas características particulares de las sequías, como su momento de inicio y finalización, su intensidad o su extensión areal. Una cuidadosa selección de índices, que permitan expresar la complejidad de esas características en forma sintética y objetiva, mediante un lenguaje numérico de fácil interpretación, representa un aspecto fundamental para la implementación de un sistema de monitoreo eficiente.

Durante casi cuatro décadas el índice más utilizado para el monitoreo de sequías fue el PDSI (Palmer Drought Severity Index), basado en el balance entre precipitación (PP) y evapotranspiración (ET) potencial. A partir de la década de 1990, éste comenzó a ser desplazado por el SPI (Standardized Precipitation Index), entre otras razones por su mayor versatilidad para ser aplicado en distintas escalas temporales. Sin embargo, ha sido criticado por considerar sólo el suministro de agua a través de la lluvia, sin tener en cuenta que la demanda evaporativa de la atmósfera tiene la capacidad de amortiguar o amplificar los efectos de la escasez o del exceso de lluvias.

Para resolver esta cuestión, se ha propuesto un nuevo índice, basado en la diferencia entre la PP y la ET potencial, al que denominaron SPEI[2] (Standardized Precipitation-Evapotranspiration Index). Según los autores, este índice “combina la sensibilidad del PDSI ante cambios en la demanda de la evaporación, causadas por las fluctuaciones y las tendencias en la temperatura, con la simplicidad del cálculo y la naturaleza multi-temporal del SPI”. Además, destacaron que fue diseñado para “detectar, monitorear y explorar las consecuencias del calentamiento global en las condiciones de sequía”. El procedimiento de cálculo del SPEI se basa en determinar mensualmente el déficit potencial (DP), o sea la diferencia entre la PP y la ET potencial o de referencia (ET_0). Luego, estos pueden ser acumulados en distintas escalas de tiempo y su distribución empírica se ajusta a una función de distribución teórica. Por tratarse de un índice estandarizado, al igual que el SPI, los valores del SPEI se asocian a probabilidades de ocurrencia equivalentes a las de una función de distribución normal estándar. Es por ello que la magnitud del índice resulta una medida probabilística de la severidad de cualquier evento (húmedo o seco), que puede a su vez ser utilizado para estimar riesgos.

La implementación de un sistema de monitoreo de la situación hídrica mediante el SPEI requiere el tratamiento estadístico previo de la información de base, o sea de los valores mensuales de los DP de una serie de por lo menos 30 años de datos. Este trabajo es un primer paso hacia la futura implementación del SPEI en el monitoreo de sequías y excesos hídricos que publica y actualiza periódicamente el Centro de Información Agroclimática[3], dependiente de la Cátedra de Climatología de la FAUBA.

Por lo tanto, el objetivo del trabajo es realizar un primer análisis de la información climática de base para la implementación futura del SPEI en todo el territorio argentino.

Materiales y métodos

Para la realización de este trabajo se utilizó la Base de Datos Climáticos de la 3ra Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático[4]. Entre los datos disponibles se optó por los producidos por el modelo CRU_TS3.21, desarrollado originalmente por la Climatic Research Unit (CRU) de la University of East Anglia, Reino Unido. Según se indica en la mencionada Comunicación Nacional[5], estos datos han pasado un doble proceso de consistencia: primero por el organismo encargado de obtenerlos y procesarlos, o sea el Servicio Meteorológico Nacional (SMN), y luego en la elaboración de las bases de datos por la CRU. El formato es de datos grillados en alta resolución (0,5º de latitud x 0,5º de longitud), en el dominio espacial comprendido entre los 20º y 60º de latitud sur y los 50º y 80º de longitud oeste, o sea que tiene cobertura en todo el territorio continental argentino. Las técnicas de interpolación y extrapolación empleadas por la CRU para la confección de la base de datos han sido oportunamente explicadas por Harris y otros[6]. Las variables utilizadas en este trabajo fueron precipitaciones (PP) acumuladas mensuales y temperaturas medias (T_m), máximas (T_x) y mínimas (T_n) mensuales del período 1960-2010.

Para cada punto de grilla se calculó mensualmente la ET_0 según el método de Hargreaves-Samani[7], dependiente de la temperatura media, la amplitud térmica (T_x - T_n) y la radiación astronómica (RA, también llamada radiación solar extraterrestre). La expresión general es la siguiente:

$$ET_0 = 0{,}0023\ RA\ (T_x - T_n)^{0,5}\ (T_m + 17{,}78) \qquad (1)$$

donde las temperaturas están expresadas en °C y la RA debe ser previamente convertida a unidades de $mm.d^{-1}$ teniendo en cuenta el calor latente de vaporización. RA es un parámetro astronómico, dependiente de la latitud del lugar y la época del año, y fue calculada según la metodología desarrollada por Fernández Long y otros[8]. Es necesario aclarar que los coeficientes en la ecuación 1 fueron obtenidos empíricamente por los autores citados en un sitio específico. La aplicación de éstos a todo el territorio argentino puede traer aparejados errores por la heterogeneidad espacial de los factores geográficos que afectan a la temperatura y su amplitud.

Se calcularon las series de valores mensuales de ET_0 en cada punto de grilla y para todo el período considerado. Luego, de la misma manera se obtuvieron las series temporales de la diferencia PP-ET_0, también en cada punto de grilla. A partir de estos datos se obtuvieron los valores medios mensuales, estacionales y anuales y luego se calcularon las tendencias mediante un análisis de regresión lineal.

Resultados y discusión

La Argentina presenta un saldo negativo en el balance PP-ET0 anual en la mayor parte del territorio (Figura 1), con valores menores a -1200 mm en la región de Cuyo, oeste de La Pampa y este de Neuquén. Los valores aumentan hacia el este en las franjas centro y norte del país, y de este a oeste en la Patagonia. El saldo resulta positivo sólo en la provincia de Misiones y en la zona cordillerana patagónica.

Por su parte, el comportamiento estacional (las diferencias PP-ET_0 acumuladas trimestralmente) muestra deficiencias marcadas en casi todo el país para la primavera y el verano, mientras que para el invierno y el otoño se observan saldos positivos en la Patagonia, Litoral y Cuyo. Por cuestiones de espacio, sólo se presentan los mapas correspondientes a los trimestres de verano (Figura 2) e invierno (Figura 3). En verano se obtuvieron los peores saldos negativos, por debajo de –500 mm, en el centro-norte de la Patagonia. Los valores más altos, entre -100 y 100 mm, se observan en el NOA, en la zona dominada por la selva lluviosa de las Yungas. En invierno, los mayores saldos positivos, de hasta 500 mm, se observan en la cordillera patagónica, mientras que en Misiones también hay saldo positivo de entre 100 y 200 mm. En cambio, en el centro-norte del país las diferencias caen por debajo de los -200 mm.

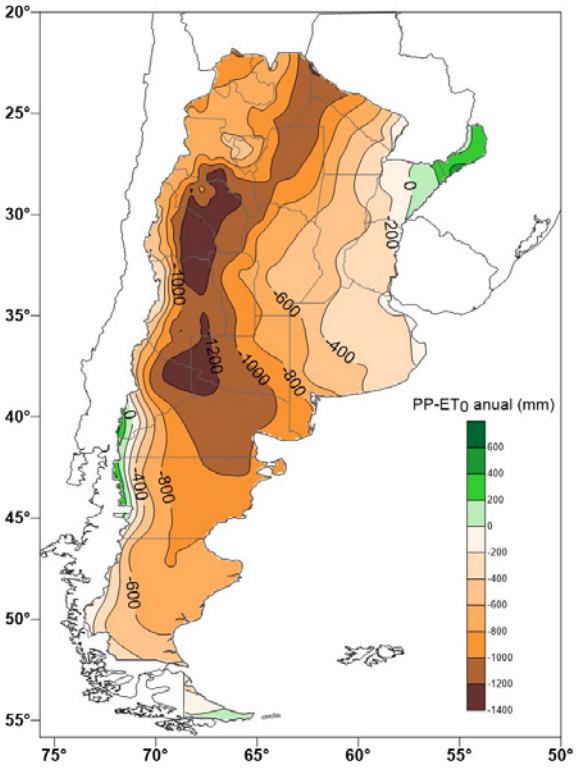


Figura 1. Valores medios anuales de la diferencia PP-ET_0 en la Argentina, período 1960-2010.

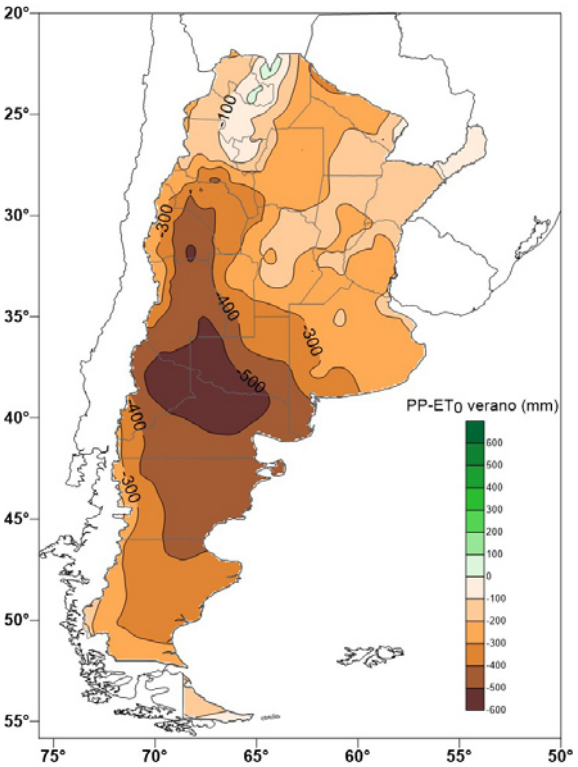


Figura 2. Valores medios trimestrales de verano de la diferencia PP-ET_0 en la Argentina, período 1960-2010.

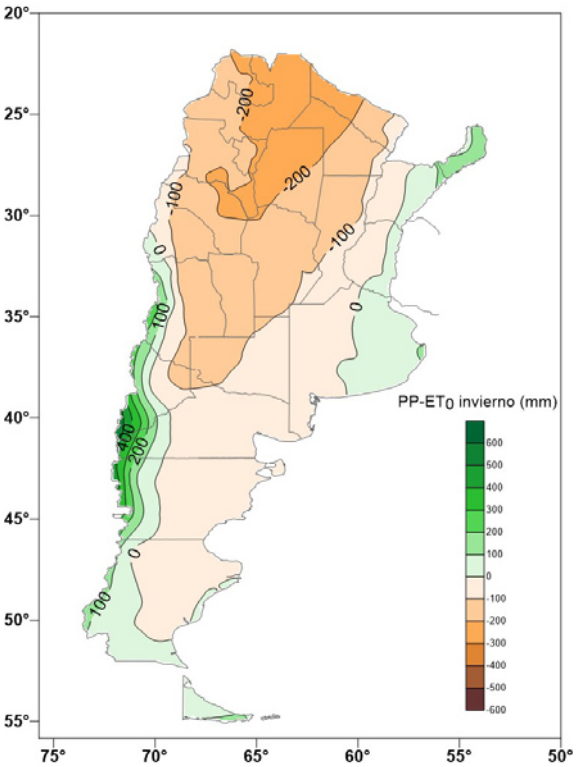


Figura 3. Valores medios trimestrales de invierno de la diferencia PP-ET_0 en la Argentina, período 1960-2010.

Las tendencias anuales de PP-ET_0 (Figura 4) muestran condiciones más húmedas en el centro y norte del país, exceptuando parte del NOA. En la provincia de Misiones y centro de Entre Ríos han tenido tendencias superiores a 5 mm/año, o sea un aumento promedio de 250 mm al cabo del período analizado de 50 años. Otra zona con un aumento importante coincide con las cuencas endorreicas del noroeste bonaerense. En estas zonas se han reportado aumentos significativos de la PP[5] y disminución de la ET_0[9]. Las mayores tendencias negativas indican condiciones más secas en la mayor parte de la Patagonia, principalmente en la zona cordillerana, donde previamente se había reportado una disminución de la precipitación que contribuyó al retroceso de los glaciares[5].

Las tendencias estacionales mostraron que lo señalado para el total anual está distribuido heterogéneamente a lo largo del año, en las distintas regiones del país. En las Figuras 5 y 6 se presentan los mapas de tendencias trimestrales del verano e invierno,

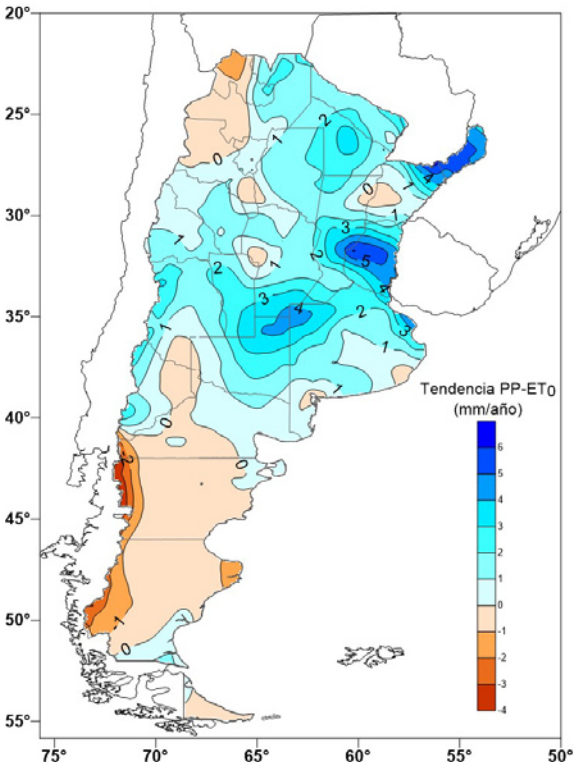


Figura 4. Tendencias de la diferencia PP-ET_0 anual en la Argentina, período 1960-2010.

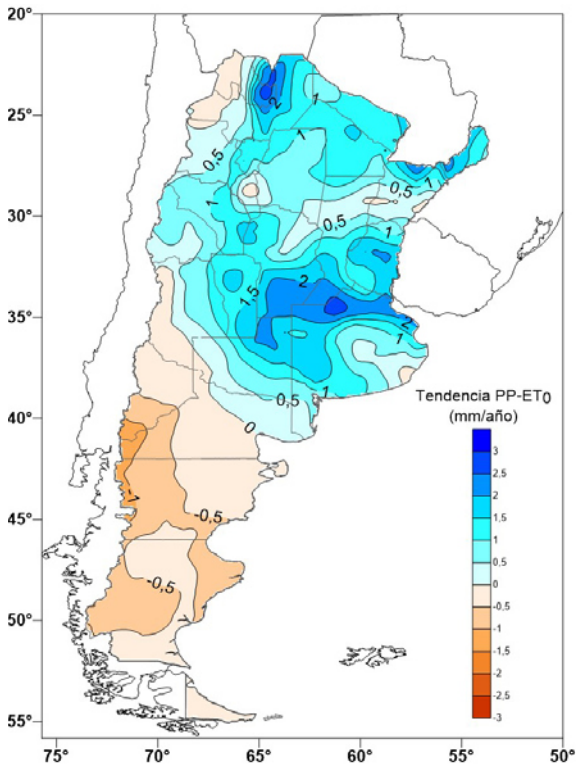


Figura 5. Tendencias de la diferencia PP-ET_0 de verano en la Argentina, período 1960-2010.

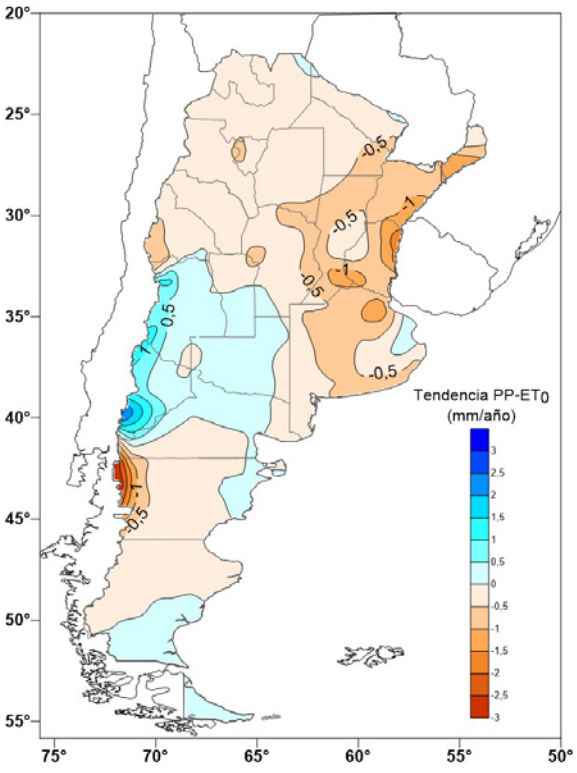


Figura 6. Tendencias de la diferencia PP-ET_0 de invierno en la Argentina, período 1960-2010.

respectivamente. En verano se observa una tendencia positiva en la zona de las Yungas, posiblemente asociado a mayores PP estivales. También el norte de Buenos Aires presenta otro máximo de tendencia positiva. En general, tanto ésta como las tendencias del Litoral se presentaron también en primavera y otoño (mapas no mostrados). En invierno, en cambio, esa zona tendió a ser más seca y sólo hubo tendencias positivas en la zona cordillerana de Mendoza y Neuquén.

Conclusiones

Se ha hecho un primer análisis de la información de base para la futura implementación del SPEI, a partir de datos de modelos climáticos. Se destaca el saldo negativo de la diferencia PP-ET0 en la mayor parte del país, pero con una cierta tendencia de aumento en las regiones Pampeana y Litoral. Debería analizarse en el futuro si existe alguna relación entre esto y un incremento en la frecuencia o la severidad de las inundaciones en esas regiones.

Agradecimientos

A la Universidad de Buenos Aires, por la financiación a través del proyecto UBACyT 20620170100012BA, y al CIMA/CONICET-UBA, por la provisión de los datos climáticos de la 3ra. Comunicación Nacional sobre Cambio Climático.

Referencias

1- Wilhite D., Glantz M. *Understanding the drought phenomenon: The role of definitions.* Water International 10 (1985) 111-120.
2- Vicente-Serrano S., Beguería S., Lopez-Moreno J. *A multi-scalar drought index sensitive to global warming: the standardized precipitation evapotranspiration index.* Journal of Climate 23 (2010) 1696–1718.
3- Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires. *Centro de Información Agroclimática*. https://www.agro.uba.ar/centros/ciag (2019).
4- Centro de Investigaciones del Mar y la Atmósfera. *Base de Datos Climáticos de la 3ra. Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático.* http://3cn.cima.fcen.uba.ar/ (2014).
5- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable. *Tercera Comunicación Nacional sobre Cambio Climático. "Cambio Climático en Argentina; Tendencias y Proyecciones"*. República Argentina (2014) 342 p.
6- Harris I., Jones P., Osborn T., Lister D. *Updated high-resolution grids of monthly climatic observations - the CRU TS3.10 Dataset*. International Journal of Climatology 34 (2014) 623-642.
7- Hargreaves G.H., Samani Z.A. *Reference crop evapotranspiration from temperature.* Transaction of ASAE 1 (1985) 96-99.
8- Fernández Long M.E., Hurtado R., Spescha L. *Planilla de cálculo de variables astronómicas (VARAST 1.0)*. Agronomía y Ambiente 35 (2015) 171-177.
9- Serio L., Antelo M., Zalazar S. *Evapotranspiración de Hargreaves en Argentina con datos grillados en alta resolución: valores medios y tendencias.* Revista Argentina de Agrometeorología (2019). En prensa.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Sistema de modelado numérico de dispersión atmosférica para el diagnóstico y pronóstico de la calidad del aire a escala local y regional

J.A. Diaz[a], G.J. Berri[a,b] y J.M. Queirel[a]
[a]*Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina*
[b]*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina*
diazjuanaugusto@gmail.com

Resumen

Se presenta un sistema de modelado numérico de dispersión atmosférica que puede ser utilizado tanto en estudios de diagnóstico como así también en el pronóstico a corto plazo de la calidad del aire a escala local y regional. El sistema emplea dos modelos numéricos de cálculo. El modelo de capa limite atmosférica en escala regional proporciona el pronóstico de los campos meteorológicos tridimensionales de viento y temperatura, en alta resolución espacial y temporal. Ese pronóstico proporciona la información necesaria para el modelo de dispersión atmosférica que calcula la distribución espacial de las concentraciones de las sustancias modeladas. La ejecución del modelo de pronóstico meteorológico se puede realizar tanto con observaciones meteorológicas locales como así también con pronósticos a escala regional de modelos operativos disponibles para la región, pudiendo en este último caso generar un pronóstico local por todo el periodo de tiempo en que esté disponible el pronóstico operativo regional. El modelo de dispersión atmosférica calcula la trayectoria lagrangiana de las sustancias emitidas y luego un módulo de cálculo gaussiano determina la dispersión local y las concentraciones resultantes. Se presenta como ejemplo el resultado de la simulación de la dispersión atmosférica de las emisiones al aire de tres fuentes puntuales continuas ubicadas en la región del Gran La Plata, provincia de Buenos Aires. En este ejemplo, el modelo meteorológico realiza los cálculos con resolución espacial de 1 km y resolución temporal de 15 minutos, mientras que el modelo de dispersión atmosférica calcula la concentración resultante con resolución espacial de 100 metros y resolución temporal de 1 minuto. El sistema de modelado resulta de utilidad tanto para diagnósticos de situación y delimitación de zonas potencialmente afectadas por emisiones industriales controladas, como así también en el caso de emisiones accidentales o incendios forestales.

Palabras claves: modelo numérico – contaminación atmosférica– diagnostico - pronostico

Introducción

La región del Gran La Plata en la provincia de Buenos Aires ha experimentado un importante crecimiento industrial en las últimas décadas. Junto a este crecimiento, han aumentado las fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera. La dinámica de la baja atmósfera provoca que algunos contaminantes emitidos al aire puedan permanecer un tiempo prolongado en la capa límite en la región, lo cual impacta en forma directa en la salud y forma de vida de la población. Es por ello importante realizar estudios de calidad del aire y dispersión de los contaminantes atmosférico con la finalidad de conocer su distribución espacial y temporal, a fin de conocer su impacto en la región.

El modelado numérico, es una herramienta válida para simular el movimiento atmosférico en capas bajas de la atmósfera y las técnicas de simulación numérica son

apropiadas para el empleo de los modelos en el estudio de diversas situaciones. Se dispone de un modelo numérico de capa límite en mesoescala MCL que fue desarrollado específicamente para el estudio de la circulación atmosférica en capas bajas sobre la región del Río de La Plata y su zona de influencia (Berri and Nuñez, 1993[1]; Berri et al., 2010[2], 2012[3], 2017[4]). El modelo se empleó en diferentes estudios en la región (Sraibman and Berri, 2009[5], Ratto et al., 2010[6], Blanco and Berri, 2013[7]). El modelo MCL se emplea actualmente en las tareas operativas del Programa de Vigilancia Ambiental del Río Uruguay en el Servicio Meteorológico Nacional (SMN), mediante un convenio subscripto con la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable. Como parte de las actividades del programa se realiza diariamente un pronóstico de calidad de aire a 72 horas para la región del río Uruguay empleando el modelo MCL forzado por los pronósticos operativos del modelo WRF/SMN (Salles et al., 2017[8]).

El presente trabajo describe un sistema numérico de modelado de la dispersión de contaminantes desarrollado especialmente para la región del Gran La Plata que combina un modelo de pronóstico meteorológico de la capa límite con un modelo de dispersión de sustancias inertes emitidas al aire desde fuentes puntuales continuas en la región.

Materiales y métodos

Los cálculos se realizan en dos etapas, empleando en la primera un modelo de pronóstico meteorológico de la capa límite y en la segunda un modelo de dispersión atmosférica. En la primera etapa se realiza un pronóstico de las condiciones meteorológicas en la capa límite de la región del Río de La Plata, por el periodo de tiempo que se desea estudiar. Para ello se emplea el modelo MCL para generar las matrices 3D de viento y temperatura, con condiciones iniciales y condiciones de borde definidas a partir de los pronósticos operativos a escala regional del modelo WRF/ SMN. El modelo MCL es tridimensional y está formulado en ecuaciones primitivas de los tres principios físicos de conservación que gobiernan el movimiento atmosférico: cantidad de movimiento, masa y energía. El modelo es hidrostático y seco y resuelve el sistema hidrodinámico de ecuaciones para las dos componentes horizontales del viento. Las ecuaciones del modelo se integran mediante un método semi-implícito de diferencias finitas que permite obtener soluciones estables sin necesidad de emplear intervalos de tiempo de integración excesivamente cortos. Los flujos turbulentos de calor y cantidad de movimiento se parametrizan mediante una clausura de primer orden mediante formulaciones empíricas que tienen en cuenta las condiciones de atmósfera estable e inestable (ver Berri and Nuñez, 1993[1] y Berri et al., 2010[2] para mayores detalles).

El modelo MCL funciona en un dominio espacial de 420 x 320 km centrado en el Rio de La Plata y consta de 89 puntos en la dirección oeste-este y 58 puntos en la dirección sur-norte, con una resolución espacial promedio de 5 km. El dominio vertical del modelo se extiende desde superficie hasta 2000 metros de altura con 16 niveles separados de acuerdo a un espaciamiento logarítmico-lineal, que permite una resolución variable de pocas decenas de metros cerca de la superficie y algunas centenas de metros en los niveles superiores. Las matrices 3D de viento y temperatura del modelo MCL tienen resolución especial horizontral de 5 km y resolución temporal de 15 minutos. Con el propósito de disponer de mayor detalle en los cálculos, se define un dominio interior de 55 x 40 km centrado en la región del Gran La Plata, en el cual se interpola el viento y la temperatura del dominio mayor de 5 km / 15 minutos al dominio interior de 1 km / 1 minuto.

Una vez realizada la interpolación, se ejecuta el Modelo de Dispersión Atmosférica (MDA) que realiza los cálculos de concentración de la sustancia inerte emitida desde una fuente puntual continua, con una resolución espacial horizontal de 100 metros y una resolución temporal que alcanza a fracciones de minutos. El modelo MDA está formulado de acuerdo a los principios del modelo de dispersión gaussiano y el modelo de trayectoria lagrangiana, ya que primero se determinan las líneas de humo usando trayectorias lagrangianas y luego se calculan las concentraciones con un modelo gaussiano.

En esta etapa de desarrollo se asume una tasa de emisión unitaria y el modelo genera una matriz de concentraciones normalizadas en superficie sobre toda la región. Por último, el módulo de pos-procesamiento identifica el punto de la máxima concentración, le asigna el valor de 100% y recalcula las concentraciones de los demás puntos de la región como una fracción porcentual de ese máximo. De este modo se pueden construir secuencias de mapas con las concentraciones normalizadas resultantes que permiten identificar las regiones potencialmente afectadas por las emisiones y su variación en el tiempo.

Es posible efectuar los cálculos de dispersión de plumas contaminantes de varias fuentes simultáneamente. El modelo MDA está compuesto de 4 módulos de cálculo que se ejecutan de forma secuencial. Un primer módulo realiza la lectura de los datos meteorológicos, el segundo módulo realiza el cálculo de la trayectoria lagrangiana, el tercer módulo de dispersión gaussiano calcula la concentración en el entorno del punto y por último el módulo de posprocesamiento prepara los archivos de salida.

Resultados y discusión

El modelo genera dos tipos de mapas diferentes, uno muestra las plumas contaminantes instantáneas mientras que el otro muestra las concentraciones acumuladas desde el inicio de la emisión.

En la figura 1, podemos observar una secuencia de las plumas de contaminante de 3 fuentes en simultáneo, para el día 18/03/2019 entre las 8.00 a 15.00 horas. Los cálculos se hicieron con una resolución temporal de 1 minuto. Los mapas, muestran la posición de la pluma a la hora puntual y reflejan las concentraciones instantáneas. Como se puede apreciar, las máximas concentraciones se mueven siempre cerca de su fuente de emisión, mientras que las mínimas se alejan con el correr de las horas. Además para este día en particular, se puede observar una rotación en sentido anti-horaria de las plumas, pasando por encima de la totalidad de la ciudad de La Plata. La principal ventaja de este producto, es mostrar de forma sencilla la ubicación de la pluma y la distribución de las concentraciones.

En la figura 2, se presenta el acumulado de concentraciones para el periodo de calculo. Como podemos ver, para las primeras horas los mapas son muy parecidos. A partir de las 3 horas de calculo se empieza a evidenciar una mayor diferencia, siendo los máximos de acumulados mayores que los de dispersión. Por otro lado, cuando la pluma comienza a rotar, vemos en el mapa de acumulado una mayor extension de las regiones con concentraciones entre 5 y 10%, lo que refleja los puntos por los que la pluma se fue trasladando. La ventaja de contar con este producto, reside en poder identificar las zonas de máxima acumulación, lo cual es útil para el diseño de una red de monitoreo de calidad de aire o establecer zonas de riesgo para la población.

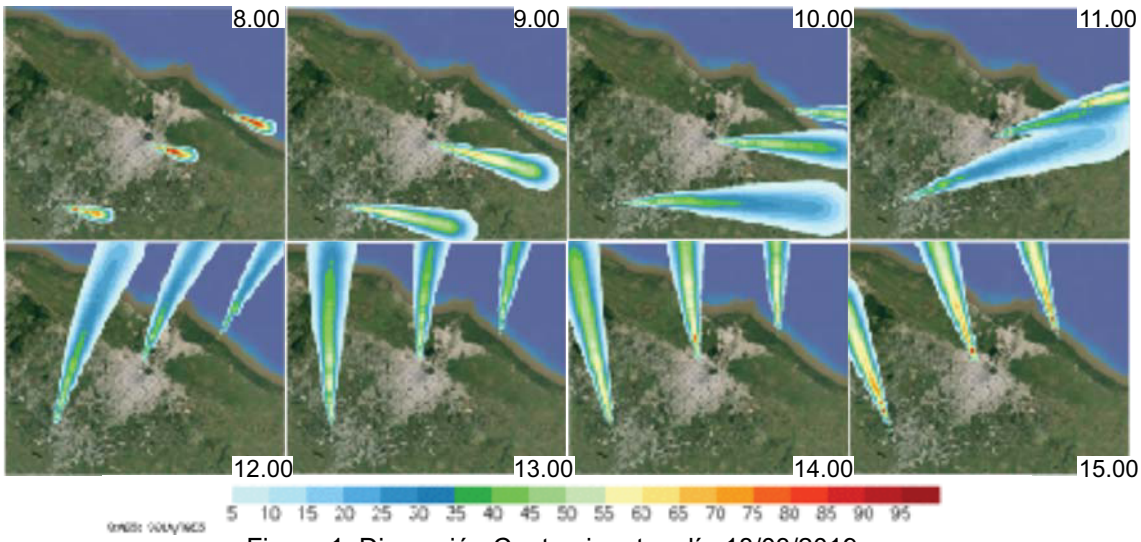


Figura 1. Dispersión Contaminantes día 18/03/2019

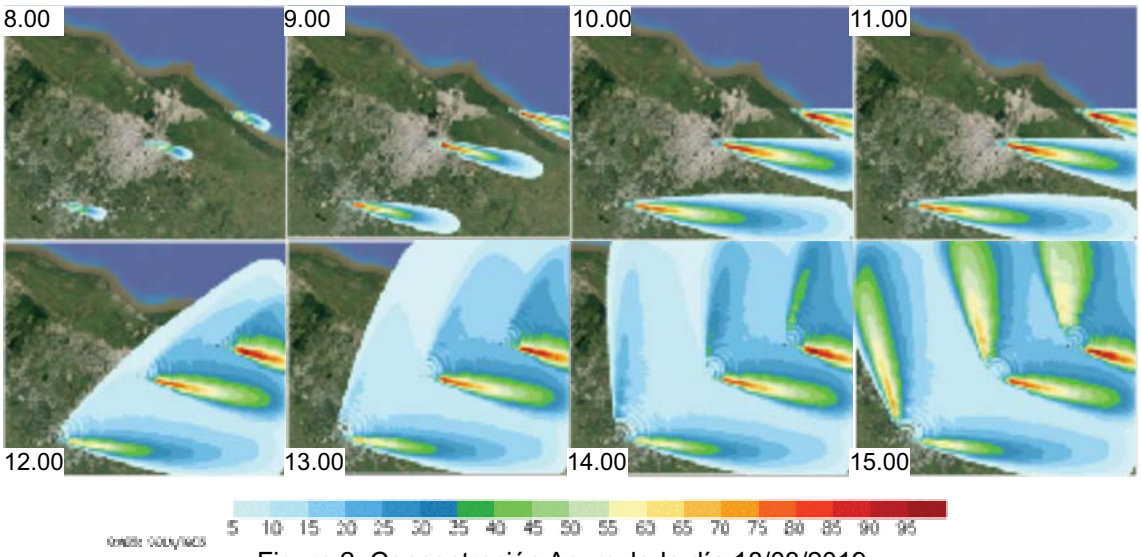


Figura 2. Concentración Acumulada día 18/03/2019

Conclusiones

En la actualidad se carece de un sistema de modelado numérico de dispersión atmosférica de alta resolución espacial que contemple las singularidades meteorológicas de la región del Río de La Plata y zonas vecinas.

Por lo tanto, el sistema que se describe en este trabajo es un primer paso en la creación de una metodología que resulte de utilidad tanto en estudios de diagnóstico como de previsión a corto plazo de la contaminación del aire para la región del Gran La Plata.

Agradecimientos

El presente estudio ha recibido apoyo parcial del proyecto PICT2017-1670. J.A. Diaz y J.M. Queirel agradecen a la Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas de la Universidad Nacional de La Plata el otorgamiento de una Beca de Experiencia Laboral.

Referencias

1. Berri G.J. and Nuñez M.N., *Transformed shoreline-following horizontal coordinates in a mesoscale model: a sea-land breeze case study*, Journal of Applied Meteorology, 5 (1993) 918-928.
2. Berri G.J., Sraibman L., Tanco R. and Bertossa G., *Low-level wind field climatology over the La Plata River region obtained with a mesoscale atmospheric boundary layer model forced with local weather observations.* Journal of Applied Meteorology and Climatology. 49 6 (2010) 1293-1305, doi: 10.1175/2010JAMC2370.1.
3. Berri G.J., J. Galli Nuin, L. Sraibman and G. Bertossa, *Verification of a synthesized method for the calculation of low-level climatological wind fields using a mesoscale boundary-layer model.* Boundary Layer Meteorology, 142 2 (2012) 329-337, ISSN 0006-8314. doi: 10.1007/s10546-011-9677-2
4. Berri, G.J. and G. Bertossa. *Initializing a mesoscale boundary layer model with radiosonde observations*. Boundary Layer Meteorology, 166 (2017) 137-151, doi: 10.1007/s10546-017-0295-5
5. Sraibman, L. and Berri, G.J., *Low level wind forecast over La Plata River region with a mesoscale boundary layer model forced by regional operational forecasts*, Boundary Layer Meteorology, 130 3 (2009) 407-422, doi: 10.1007/s10546-009-9350-1.
6. Ratto G., R. Maronna and G.J. Berri, *Analysis of wind roses using hierarchical cluster and multidimensional scaling analysis at La Plata, Argentina*, Boundary-Layer Meteorology, 137 (2010) 477-492, doi:10.1007/s10546-010-9539-3.
7. Blanco J. and G.J. Berri, *New indices for the spatial validation of plume forecasts with observations of smoke plumes from grassfires*, Atmospheric Environment, 67 (2013) 313-322, Elsevier, ISSN 1352-2310.
8. Salles, M.A., G.J. Berri y M.L. Cariaga, *Low level wind forecast over the Uruguay River region nearby Gualeguaychú, using a boundary layer model forced by WRF regional operational forecasts*. XXVIII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas, La Plata, (17-21.04.2017), http://hdl.handle.net/10915/60718, pag. 152-157.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Empleo de especies arbóreas para la rehabilitación de sitios disturbados por la actividad minera

C. Cordero[a], S. M. Stagnaro[a], C. Roca[b], Maturano C.[C] P. Chiacchiarini[c] y A. Giaveno[c]
[a] *Facultad de Ingeniería -UNComa.* cordero.cintia@gmail.com
[b] *Facultad de Ciencias agrarias FACA- UNComa*
[c] *Facultad de Ingeniería – PROBIEN- CONICET*

Resumen

El objetivo de este trabajo fue analizar la capacidad de fitoestabilización de las especies *Salix humboldtiana* y *Populus nigra*, sobre tecnosuelos provenientes de un pasivo ambiental minero (PAM) localizado en el yacimiento aurífero Andacollo en la Provincia de Neuquén. El PAM, comprende un sector aledaño a la planta de tratamiento de minerales con una superficie de afectación de 1,4 ha y está compuesto por residuos de mina y una capa de suelo de deposición eólica donde se han desarrollado especies herbáceas y arbustivas de escaso porte.

Para predecir la capacidad de supervivencia de las especies seleccionadas, se tomaron muestras de relaves a diferentes profundidades, se caracterizaron fisicoquímica y mineralógicamente y; se plantaron sobre éstos, estacas de *Salix humboldtiana* y *Populus nigra*, con la intención futura de emplear estas especies en la rehabilitación paisajística y ambiental de la zona de Andacollo.

Sobre las muestras se determinaron los parámetros agronómicos de interés (pH pasta, conductividad (CE), % materia orgánica (MO), carbono orgánico (CO), macro y micronutrientes, porosidad (% Po), densidad real (Dr), densidad aparente (Dap), textura y presencia de microfauna. Por otro lado, se llevó a cabo la cuantificación de metales, no metales y metaloides empleando equipo ICP-MS y se realizó la determinación del potencial neto de neutralización (PNN) siguiendo la metodología descripta en la norma de referencia NOM-147-SEMARNAT, para descartar la presencia de ambientes ácidos en la zona de estudio.

Los resultados preliminares obtenidos sobre el sustrato de crecimiento se correspondieron con medios no salinos, no sódicos, pH básicos, CE 2,4 dS/m con bajas concentraciones de macro y micronutrientes, bajos % de MO y CO, con texturas franco arcillosa-franco limoso en algunos perfiles, Dr 2,6 - 2,7 $g.cm^{-3}$, Dap 1,4 $g.cm^{-3}$, % Po 50 y presencia de nematodos. Se detectaron concentraciones de As, Pb, Cd y Zn que superaban el valor normado de referencia (Dto.831 Ley 24.051 de Argentina) y se evidenciaron valores del PNN mayores a 1,2 que se corresponde con su baja potencialidad de generar acidez.

Tanto *Salix humboldtiana* como *Populus nigra* fueron capaces de desarrollar raíz, tallos y hojas en la primera fase de adaptación, mostrando un 60% de ejemplares adaptados de *Populus nigra* y un 100% de *Salix humboldtiana*.

Palabras claves: tecnología, PAM, residuos, salicáceas

C. Cordero, S. Stagnaro, C. Roca, Marturano C. P. Chiacchiarini y A. Giaveno

Introducción

El cierre inadecuado de minas ha generado un amplio rango de impactos ambientales, paisajísticos y socioeconómicos sobre los suelos, tales como la pérdida de estructura, la formación de capas duras o cementadas producto de la oxidación del azufre contenido en los residuos de mina[1], la acumulación y dispersión eólica de partículas finas de relaves, la pérdida de cobertura vegetal, y la generación de drenajes ácidos de minas (DAM) acompañado por la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos (EPT)[2], entre otros.

Por esta razón, se ha puesto de manifiesto en numerosos trabajos la necesidad de encontrar una multifuncionalidad en la recuperación de los paisajes mineros degradados, con el fin de que el beneficio obtenido revierta en una mejora ecológica, ambiental y socioeconómica[3]. Para ello, se han desarrollado en los últimos años diferentes estrategias para rehabilitar suelos con elevadas concentraciones de EPT, siendo la fitoestabilización, la tecnología más prometedora. A través de esta última, se busca evitar la movilización de los EPT utilizando plantas que acumulan y precipitan metales y metaloides en sus raíces y/o los absorben en la superficie de las mismas, reduciendo así la dispersión de los contaminantes[4]. Esta técnica, resulta ser la más apta para combatir la erosión eólica e hídrica, disminuir el impacto visual, mejorar la deposición orgánica y el ciclo de nutrientes, dejando los metales inmovilizados en el sitio.

Se han reportado en diversos trabajos, el papel preponderante que poseen los árboles en la recuperación de suelos, debido a su forma de crecimiento, composición química y longevidad. En ellos, la retención de los EPT es en los tejidos perennes, por lo que el tiempo para entrar al ciclo de descomposición es mayor. En general poseen la capacidad de inmovilizar EPT en compartimentos metabolitamente inactivos, por periodos más largos, en comparación con plantas herbáceas. En este trabajo, se utilizaron ejemplares (estacas) de las especies *Salix humboldtiana* y *Populus nigra* (familia Salicaceae), por ser árboles rústicos, adaptados a las alturas comprendidas entre los 1.400-2.400 msnm y que han sido mencionados como estabilizadores naturales, protectores de las márgenes de los ríos y quebradas, así como colonizadores primarios en programas de recuperación de áreas deforestadas[5].

Materiales y métodos

El pasivo ambiental minero consta de dos depósitos principales, denominados TA (0,19 ha -1182 msnm) y TC (0,21 ha – 1163 msnm) ubicados dentro del yacimiento aurífero Andacollo, en la Provincia de Neuquén. El muestreo de relaves se realizó al azar empleando maquinaria vial para poder contar con muestras superficiales y en profundidad. Se recolectaron 4 muestras (TA1 - 1,8 m); (TA2 -2,4 m); (TC1 - 0-1 m) y (TC2 1,7-2,3 m), las cuales fueron colocadas en bolsas de plástico sin el agregado de aditivos para su conservación y trasladadas al laboratorio para el secado a temperatura ambiente (27°C) y la homogeneización mediante equipo rotatorio. Se realizó un análisis edafológico para determinar la densidad real (Dr), densidad aparente (Da), porcentaje de porosidad (P%), pH y Eh en pasta saturada, pH 1:2,5, textura, %MO, RAS, presencia de Nematodos y concentración de N:P:K:C. Por otro lado, parte de la muestra homogeneizada fue cuarteada y tamizada a un tamaño de partícula > a 74µ para llevar a cabo un análisis químico de metales y metaloides por ICP-MS y un ensayo predictivo del PNN, mediante la prueba modificada de balance ácido-base según la norma NOM-141 SEMARNAT, 2004).

Sobre las muestras recolectadas a diferentes profundidades, se realizó la plantación por quintuplicado de ejemplares de las especies *Salix humboldtiana* y *Populus nigra* en macetas adecuadas y sin el agregado de nutrientes. Las estacas fueron recolectas de sitios poco antropizados cercanos a zonas de influencia rivereña en la Provincia de Neuquén. El crecimiento se monitoreó durante 8 meses, tiempo en el cual la planta desarrolló raíces y hojas. Finalizado ese tiempo, se cosecharon las hojas, se separaron las raíces del tallo y se acondicionó el material vegetal para la cuantificación de los EPT contenidos en la biomasa, mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica a partir de la digestión ácida empleando una mezcla de HNO_3(c)/ H_2SO_4(c), para provocar la oxidación total de la materia orgánica[6]. Posteriormente se calculó el factor de bioconcentración (FB) y el factor de translocación (FT).

Adicionalmente y, con el objetivo de analizar la adaptación de las especies seleccionadas al sustrato de crecimiento, se realizó una segunda etapa de plantación con estacas extraídas del mismo sitio, contemplando en este caso la toma de muestras de vegetación rivereña para su análisis. Se plantaron estacas en macetas por triplicado sin el agregado de nutrientes y expuestos a las condiciones climáticas reinantes en la zona.

Resultados y discusión

Los relaves analizados, sustrato del crecimiento de *Salix humboldtiana* y *Populus nigra*, se corresponden con medios no salinos y no sódicos, con bajas concentraciones de macronutrientes, pobres en N, K y P, esenciales para el exitoso desarrollo de la planta. Pese a ello, se comprobó que con los bajos % de materia orgánica y carbono orgánico, Salix *humboldtiana* fue capaz de desarrollar raíz y hojas en las primeras fases de adaptación, mientras que la especie *Populus nigra* no evidenció crecimiento durante el lapso de tiempo contemplado. Por otro lado, se evidenció en los relaves provenientes del depósito TC, presencia de Nematodos *Cephalobidaes* y *Aphelenchus*, lo que indicaría la probable recuperación edáfica del suelo bajo estudio. En la tabla 1, se resumen los parámetros agronómicos de interés.

Tabla 1. Parámetros de interés agronómico analizados sobre los taludes A y C

Parámetros de interés agronómico - muestra	TC1	TC2	TA1	TA2
Textura	Limoso	Franco limoso	Franco arenoso	Franco arenoso
Dr (densidad real) ($g.cm^{-3}$)	2,13	3,7	2,9	2,8
Da (densidad aparente) ($g.cm^{-3}$)	1,31	1,5	1,41	1,46
Po (Porosidad) (%)	1,5	3,3	2,46	2,34
pH 1:2,5	8,07	8,07	7,83	8,04
pH pasta	7,78	7,95	7,86	7,94
Eh (mV)	211,3	210	260,2	230
Conductividad (dS/m)	2,4	2,48	2,5	2,5
Matera orgánica (%)	0,51	0,67	0,24	0,21
Carbono orgánico (%)	0,3	0,14	0,3	0,39
Fosforo extractable (ppm)	3,1	1,4	1,3	1,2
Bases de intercambio (cmol.Kg1) (K)	66,3	105,3	39	35,1
Cationes (mEq/L^{-1}) (Na + Ca + Mg)	37,9	38,57	40,1	37,03
Aniones (mEq/L^{-1}) ($HCO^{3-} + Cl^{-} + HSO4^{2-}$)	23,3	25,13	26,24	23,57
Nitrógeno total	0,025	0,033	0,012	0,01
RAS (Relación de absorción de sodio)	0,28	0,27	0,24	0,28
Presencia de Nematodos	(++)	(+)	(-)	(-)
Profundidad (m)	0-1	1,7-2,3	1,8	2,4

Los EPT analizados en los relaves fueron comparados con el Decreto N° 831/98 (Ley 24.051) para uso agrícola, encontrándose que el valor hallado de As superó en varios órdenes el límite establecido en los dos taludes, mientras que el Zn y Ag superó el límite máximo permisible solo en la muestra más superficial del Talud C. Por otro lado, se verificó que los niveles hallados de Pb y Cd superaron los valores de referencia en los dos taludes estudiados. En la Figura 1, se muestran las concentraciones de los elementos que superaron los valores de referencia mencionados.

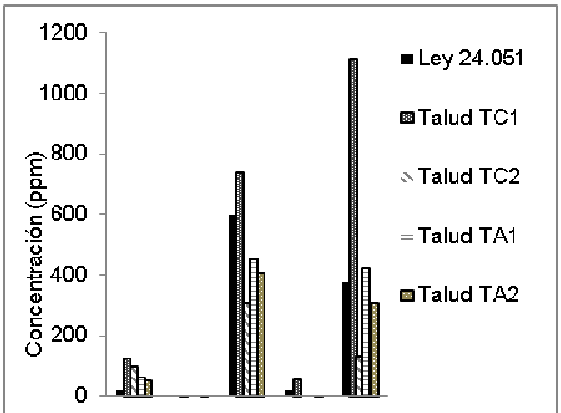


Figura 1. EPT analizados en los taludes estudiados

Todas las muestras analizadas arrojaron valores de PNN mayores a 1,2, con lo cual se puede inferir que dichos relaves no presentan un inminente potencial de generar acidez según la Norma de referencia NOM-147-SEMARNAT.

Sobre las muestras vegetales se analizaron las concentraciones de Fe, Mn, Ni, Cu y Zn y se calcularon los factores de bioconcentración (FB) y taslocación (FT) solo sobre las estructuras vegetales de *Salix Humboldtiana*, dado que fue la especie que pudo en el lapso de 8 meses desarrollar raíz, tallo y hojas en abundancia sobre las muestras de relaves recolectados del talud A.

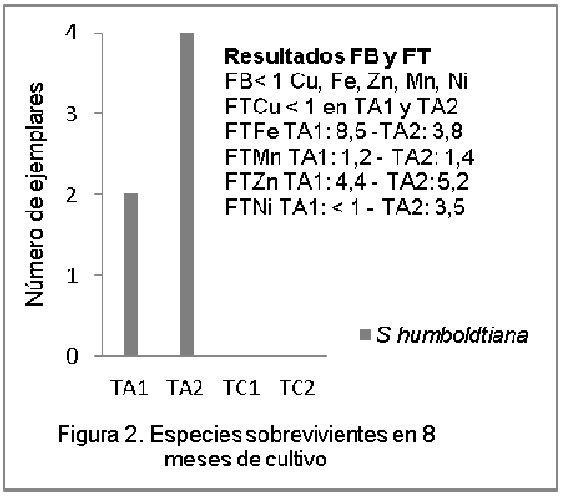


Figura 2. Especies sobrevivientes en 8 meses de cultivo

En la Figura 2 se observa el gráfico de crecimiento de *Salix Humboldtiana* y los resultados obtenidos de FB y FT. Todos los FB calculados alcanzaron valores menores a 1, indicando una baja capacidad de *Salix Humboldtiana* de captar EPT del medio y acumularlo en sus tejidos. Por otra parte, solo el FT del Cu, arrojó valores menores a 1, con lo cual pudo inferirse que la especie analizada no posee capacidad de traslocar este elemento desde sus raíces a sus partes aéreas. Por el contrario, los FT de Fe, Mn, Zn y Ni, alcanzaron valores mayores a 1, lo cual indicaría que la especie *Salix Humboldtiana*, presenta capacidad de movilizar estos EPT desde sus raíces hasta sus tallos y hojas.

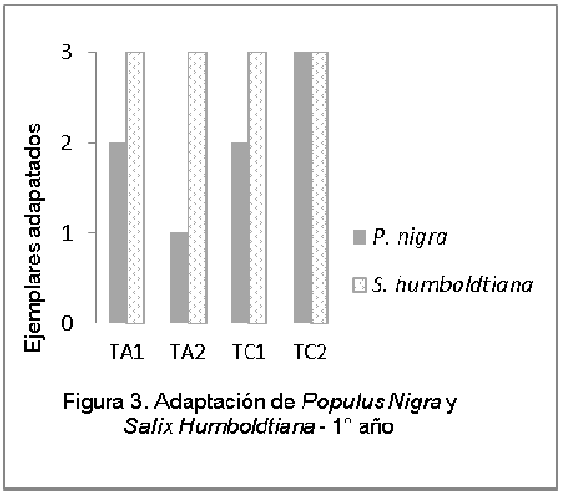


Figura 3. Adaptación de *Populus Nigra* y *Salix Humboldtiana* - 1° año

El ensayo de adaptación, fue positivo en su primer año, pudiéndose obtener un

desarrollo óptimo tanto de *Pupulus nigra* como de *Salix Humboldtiana*, presentando esta última mayor número de ejemplares adaptados. Las concentraciones halladas de EPT (Fe, Cu y Ni) en tallos y hojas cosechadas al final del primer periodo, resultaron ser bastante similares, incluso comparados con los blancos seleccionados de zonas poco antropizadas. En las Figuras 4 y 5, se pueden observar los niveles alcanzados de EPT comparados con su blanco.

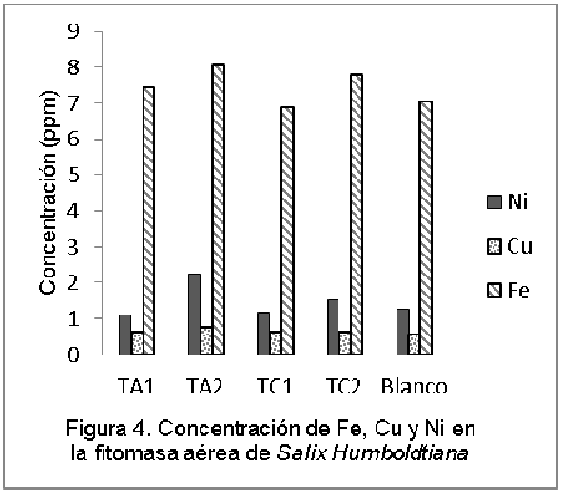


Figura 4. Concentración de Fe, Cu y Ni en la fitomasa aérea de *Salix Humboldtiana*

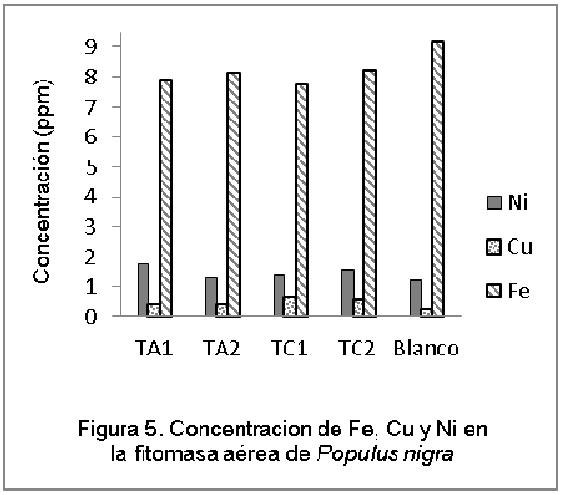


Figura 5. Concentracion de Fe, Cu y Ni en la fitomasa aérea de *Populus nigra*

Conclusiones

En general los relaves mineros provenientes del pasivo ambiental estudiado, presentan una textura franco-franco arenoso, con un pobre contenido en materia orgánica, con escaso contenido de macronutrientes y proporciones variables de micronutrientes. Por otro lado, se observó que el As, Cd, Zn Ag y el Pb superó en los depósitos el nivel máximo permitido según el uso de suelo agrícola, plasmado en la ley 24.051 de Argentina. Si bien estos elementos no fueron analizados en la fitomasa vegetal en su primer año de plantación, sí fueron evaluados inicialmente los contenidos de Fe, Zn, Mn, Cu y Ni, que suelen ser absorbidos directa o indirectamente por las plantas como micronutrientes.

Con respecto al ensayo predictivo del Potencial Neto de Neutralización, se obtuvieron sobre todas las muestras, valores mayores a 1, 2, lo cual permite concluir preliminarmente, que los relaves provenientes de los taludes estudiados, no presentan potencial de general drenajes ácidos, al menos de manera inmediata, generando un ambiente propicio para el establecimiento de la vegetación autóctona y/o implantada con propósitos reconstituyentes del ambiente. Asimismo, la baja probabilidad de generarse ambientes ácidos, permite a priori descartar posibilidades de migración de EPT hacia otros compartimientos ambientales.

Solo sobre la especie *Salix Humboldtiana*, pudieron analizarse los factores de bioconcentración y de traslocación, verificándose que en los primeros 8 meses de crecimiento, la planta no presentó capacidad de acumular los EPT analizados y que pudo traslocar desde su raíz a las partes aéreas (tallos y hojas) Ni, Fe, Mn y Zn, presumiblemente incorporándolos como micronutrientes.

Por otro lado, el ensayo de adaptación, mostró nuevamente que *Salix Humboldtiana*, presento el 100% de ejemplares que sobrevivieron a las condiciones impuestas por su sustrato de crecimiento, en comparación con *Populus nigra*, que produjo el 60% de individuos adaptados a los relaves mineros estudiados.

Puede concluirse, que tanto *Salix Humboldtiana* como *Populus nigra*, podrían ser empleados como especies primarias en la restauración del pasivo minero, no solo por su alta capacidad de adaptación a las elevadas concentraciones de EPT, sino por la resistencia al clima reinante en la zona.

Referencias

1-Rammlmair D., Grissemann C., Furche M., Noell U., Graupner T., Meima, J. *Evidence of reduced water infiltration bymicrohardpans — electrical resistivity measurements at peña de hierro, Rio Tinto, spain*. (2008) 349–56. 2008.

2-Courtin-Nomade A., Grosbois C., Marcus M., Fakra S., Beny J., Foster A. *The weathering of a sulfide orebody: speciation and fate of some potential contaminants can mineral*. 47 (2009) 493–508.

3-De Groot R., Alkemade R., Braat l., Hein l., Willemen l. *Challenges in integrating the concept of ecosystem services and values in landscape planning, management and decision making. ecological complexity* 7 (2010) 260–272.

4-Bolan N., Park J., Robinson B., Naidu R., Huh K. *Phytostabilization: a green approach to contaminant containment. advances in agronomy*. 112 (2011) 145-204.

5-Giraldo L., Rios E., Polanco F. *Efecto de dos enraizadores en tres especies forestales promisorias para la recuperación de suelos*. Revista de investigación agraria y forestal. 1 (2009) 41-47.

6-Xu S., Jaffé P. *Effects of plants on the removal of hexavalent chromium in wetland sediments*. j. environ. qual. 35 (2006) 334-341.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Ensayo toxicológico preliminar con bulbos de cebollas *Allium cepa* en aguas de la red de canales pluviales de la Ciudad de Santiago del Estero, Argentina

A.E. Tiberi[a], A.A. Corvalan[a] y H.R. Tévez[a]
[a] *Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional de Santiago del Estero. tiberiagustin@gmail.com*

Resumen

La ciudad de Santiago del Estero presenta una importante red de desagüe pluvial. Está distribuida en casi toda la ciudad y discurre por varios barrios de esta, con una dirección predominante Norte-Sur. Sin embargo, estos canales y acequias que conforman la red son objeto de mal uso: se vuelcan desechos cloacales domiciliarios de forma clandestina, las industrias nutren de sustancias químicas como metales pesados, jabones e hidrocarburos, descarga de residuos sólidos urbanos, etc. Considerando que el agua proveniente de estos canales desemboca en el cauce del Río Dulce sin un tratamiento correspondiente, nos permite señalar la importancia de conocer las características fisicoquímicas de estas aguas y determinar su potencial grado de toxicidad ambiental. Se realizó un muestreo piloto en mayo de 2019 en dos puntos de la red considerados importantes por su ubicación. De estas muestras (1 y 2) se midieron parámetros fisicoquímicos en el lugar y en laboratorio de acuerdo con los Métodos Normalizados para el análisis de aguas residuales. Para el análisis toxicológico se utilizó la prueba con bulbos de cebolla (Allium cepa) con una incubación de 72hs. La metodología del bioensayo se basó en la descripta por el manual de ensayos toxicológicos. Para el control positivo se utilizó $CuSO_4$ como compuesto de referencia para determinar la calidad biológica de las cebollas, mientras que para el control negativo se utilizó agua destilada. Las raíces de los bulbos de cebollas de la muestra 1 crecieron un 1,76% respecto a las del blanco, que podría atribuirse a la presencia de nutrientes en este punto de la red, mientras que aquellas de la muestra 2 manifestaron un porcentaje de inhibición del 8,04%. Los estudios preliminares de las variables fisicoquímicas, junto a los ensayos toxicológicos, indicarían un ambiente eutrófico y potencialmente tóxico para ser desechadas al cauce del Río Dulce sin un tratamiento previo.

Palabras clave: Allium cepa, fisicoquímico, bioensayo, calidad del agua

Introducción

La red de canales de desagüe pluvial de la ciudad de Santiago del Estero está distribuida en casi toda la ciudad y discurre por varios barrios de esta, con una dirección predominante Norte-Sur. La mayoría de los canales que conforman la red, presentan sitios contaminados a lo largo de su trayecto, como ser presencia de residuos sólidos, descargas de efluentes cloacales y domiciliarios, incorporación de sustancias químicas, lo cual aporta a la generación de lodos y a la proliferación de especies vegetales acuáticas y especies animales en general vectores de enfermedades. En estos canales predominan las formas clandestinas para deshacerse de residuos cloacales, residuos sólidos, animales muertos, entre otros. Esta realidad es resultado de un conjunto de variables y situaciones que viene sucediendo a lo largo del tiempo, lo que genera una alteración en el ambiente de la ciudad[1].

La urbanización y sus actividades, junto a la industrialización afectan severamente la calidad de estos desagües urbanos. Los efectos de la contaminación modifican no solo las propiedades fisicoquímicas, sino también los patrones espaciales y temporales de las comunidades vegetales y animales de los sistemas receptores[2].

La mayor parte de esta red no cuenta con un sistema de tratamiento. La presencia de asentamientos, lavaderos clandestinos de vehículos, descargas domiciliarias o comunitaria cloacales identificadas a orillas de los canales, influyen directamente en la alteración de la composición fisicoquímica y biológica del agua presente en los canales. La situación y el contexto social en el que se hallan los vecinos aledaños a la red de canales también influye en las condiciones ambientales en la que se encuentra la zona de estudio[1]. Los canales se encuentran internalizados en barrios precarizados que tienen poco acceso de servicios públicos urbanos (cloacas, recolección de residuos, etc) agravando la situación. (Fig. 1).

Considerando que el agua proveniente de estos canales desemboca en el cauce del Río Dulce sin un tratamiento correspondiente, el objetivo de este trabajo fue conocer las características fisicoquímicas de estas aguas y determinar su potencial grado de toxicidad ambiental a través de un ensayo de toxicidad piloto con bulbos de cebollas.
Muchas veces, al monitorear el dinamismo de sistemas como los canales pluviales de una ciudad, resulta difícil aproximarse a situaciones donde hay un rango de contaminantes cuyos efectos biológicos y ambientales pueden ser sinérgicos o antagónicos, o cuando los datos biológicos aparentemente contradicen los resultados químicos. Esto puede surgir, por ejemplo, cuando el análisis químico omite contaminantes clave o cuando la contaminación es intermitente. En este sentido, la amplia detección, repetibilidad y solidez de la prueba con bulbos de cebollas, sumado a sus procedimientos de operación simples y su bajo costo, hacen de este ensayo un método muy adecuado para usar como una herramienta analítica confiable y estándar para el rápido monitoreo de niveles de toxicidad y contaminación en el ambiente[8, 9, 10].

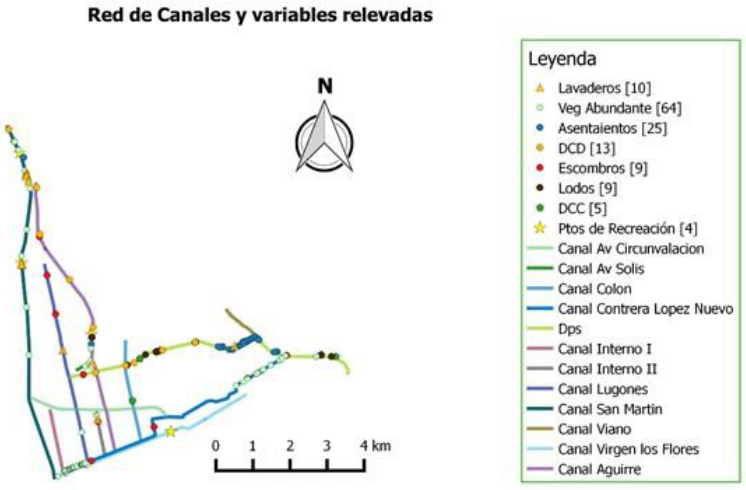


Figura 1. Red de Canales de desagüe pluvial de la Ciudad de Santiago del Estero y variables relevadas. Abril 2017.(Bertolami, 2017).

Materiales y métodos

Se realizó un muestreo en mayo de 2019 en dos puntos de la red (etiquetados como 1 y 2) considerados importantes por su ubicación. Para cada uno de estos, se tomaron muestras de agua en bidones limpios de 5 litros previamente enjuagados con agua destilada. Se midieron parámetros físicos y químicos en el sitio y en laboratorio, de acuerdo con los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Residuales[3].

Para el análisis toxicológico con bulbos de cebollas (*Allium cepa*) se siguió la metodología descripta por el Manual de Ensayos Toxicológicos[4]. Cuando un bulbo de cebolla se rehidrata se produce una estimulación del crecimiento de las células, lo cual permite la elongación de las raíces de la planta. Sin embargo, cuando la hidratación se lleva a cabo en presencia de sustancias tóxicas, la división celular de los meristemos radiculares puede inhibirse, ya sea retardando el proceso de mitosis o destruyendo las células. Este tipo de alteraciones generalmente impide el crecimiento normal de la raíz, y por tanto su elongación[5, 6, 7].

Los organismos se adquirieron a partir de un productor local y se conservaron en un ambiente seco a +10-20°C. Para el control de calidad biológica de las cebollas, se elaboró una carta de calidad. Se utilizó Cu (II) a partir de una solución de $CuSO_4$ como compuesto tóxico de referencia para el control positivo, y agua destilada para el control negativo.

El período de incubación fue 72hs a una temperatura de 20°C en una ubicación con luz indirecta fluorescente. El número de réplicas fue 12, más con una repetición (24 cebollas en total). Luego del período de incubación se midieron las raíces de las cebollas con una regla milimétrica y se calculó el porcentaje de inhibición de las raíces. Se aplicó una prueba de t para medias de dos muestras emparejadas con el fin de conocer si hay diferencias estadísticamente significativas entre ambas muestras.

Resultados y discusión

Los resultados físicos y químicos se presentan en la tabla 1. La temperatura del agua osciló entre 18 y 20°C, con el máximo registro en la muestra 2. El color del agua para ambas muestras fue diferente,; siendo la muestra 2 de olor fuerte y penetrante y de gran turbidez por la descomposición de materia orgánica. El pH tuvo un rango de valores alcalinos, entre 8,10-8,43, mientras que el oxígeno disuelto fue bajo, con su mínimo registro para la muestra 2 (0,3 mg/l) esto indicaría que algunos microorganismos utilizan el oxígeno para oxidar la materia orgánica con una tasa superior a la normal. Se observo una conductividad eléctrica similar para ambos sitios, de entre 1,92-2 mS.

Tabla 1. Datos fisicoquímicos.

Muestra	Ubicación	T (°C)	Color	pH	OD (mg/L)	CE (mS)
1	Canal-Belgrano	18 °C	Amarillo pardo	8,10	0,8	2
2	Canal Colón y Solís	20 °C	Amarillo verdoso	8,43	0,3	1,92

Hubo diferencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) entre ambas muestras. Las raíces de los bulbos de cebollas de la muestra 1 crecieron un 1,76% respecto a las del blanco, que podría atribuirse a la presencia de nutrientes en este punto de la red, mientras que aquellas de la muestra 2 manifestaron un porcentaje de inhibición del

8,04%. La muestra 1 tiene una estimulación del crecimiento, lo que llama la atención particularmente por su bajo contenido de carga orgánica, mientras que en la segunda muestra se manifiesta el efecto de contaminantes fitotóxicos siguiendo un proceso de hormesisUna vez en el río, habría un uso de oxígeno superior al generado por el metabolismo de las algas que podría crear episodios de anoxia en épocas de bajas precipitaciones que se dan en en invierno y parte de primavera en nuestra provincia.

Los resultados preliminares de las variables fisicoquímicas, junto a los ensayos toxicológicos, indicarían un ambiente eutrófico y potencialmente tóxico para ser desechadas al cauce del Río Dulce sin un tratamiento previo.

Referencias

1-Bertolami, S. M. *Revisión ambiental de la red de desagüe pluvial de la ciudad de Santiago del Estero y sudescarga al Río Dulce.* Universidad Nacional de Santiago del Estero. 2017.

2-Domínguez E. y Fernández H.R. *Calidad de los ríos de la cuenca del Salí (Tucumán, Argentina) medida por unínidice biótico*. Serie Conservación de la Naturaleza, Fund. Miguel Lillo. 40 pp., (1998).

3-APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods, For the Examination of Water and Wastewater.* 17 Edition. Ediciones Díaz de Santos, S. A., Juan Bravo, 3-A. 28006 Madrid (España), (1995).

4-Ramirez Rompero, P., & Cantú Mendoza, A. *Ensayos Toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo,* 2008.

5-Fiskesjö, G. *The Allium Test as Standard in Environmental Monitoring*. Hereditas 102: 99-112, 1985.

6-Fiskesjö, G. *The Allium Test in Wastewater Monitoring. Environmental Toxicology and Water Quality* 8: 291-298, 1993.

7-Fiskesjö, G. *Allium Test for Screening Chemicals; Evaluation of Cytological Parameters.* En: W. Wancheng, J. W. Gorsuch y J. S. Hughes (eds.). Plants for Environmental Studies. CRC Press, Florida, pp. 308-329, 1997.

8-Oberholster, P. J., Botha, A. M., Cloete, T. E. *Biological and chemical evaluation of sewage water pollution in the Rietvlei nature reserve wetland area, South Africa*. Environmental Pollution 156: 184-192, 2008.

9-Smaka-Kincl, V., Stegnar, P., Lovka, M., Toman, M. J. *The evaluation of waste, surface and ground water quality using the Allium test procedure.* Mutation Research - Genetic Toxicology 368 (3-4): 171-179. 1996.

10-Riffat A. F. y Masood A. *Allium cepa derived EROD as a potential biomarker for the presence of certain pesticides in water.* Chemosphere 62 (4): 527-537. 2006.

11-Whitton, B.A., *Aims of monitoring*. In: Whitton, B.A., Rott, E., Friedrich, G. (Eds.), *Use of Algae for Monitoring Rivers*. Institut fur Botanik, Universitut Insbruck, Austria, pp. 5-8. 1991.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Los espejos de agua artificiales y sus efectos sobre la evapotranspiración en una zona semiárida de la Argentina

D. Girolimetto[a], P. Perepelizin[a], E. Walker[b] y A. Generoso[a]
[a] *Facultad de Turismo y Urbanismo, Universidad Nacional de San Luis, Argentina.* girolimettod@gmail.com
[b] *Centro de Estudios Hidro-Ambientales. Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral.*

Resumen

Los embalses artificiales son considerados la principal herramienta en el control y manejo del recurso hídrico. Sin embargo, existe una gran preocupación por los efectos locales y regionales que dichos embalses podrían provocar sobre el balance hídrico. En este sentido, la pérdida de agua desde la superficie hacia la atmósfera por medio de la evapotranspiración (ET), constituye una parte fundamental del balance hídrico, especialmente en zonas áridas o semiáridas donde la disponibilidad de agua es limitada. Por ello, la cuantificación y análisis de la ET es crucial al momento de evaluar los cambios producidos en dicho balance frente a la construcción de nuevos cuerpos de agua. Sin embargo, la ET es un proceso difícil de cuantificar a nivel de campo, debido a la cantidad de variables involucradas en su estimación, que en general, no están disponibles o son escasas. No obstante, los sensores remotos brindan información sobre la superficie terrestre permitiendo el desarrollo de diversas metodologías que permiten obtener las variaciones espacio/temporales de la ET. Así, la metodología desarrollada por Jiang e Islam (2001[1]), permite estimar la ET real a partir de un gráfico contextual que relaciona el Índice de Vegetación Diferencial Normalizado (NDVI) y la Temperatura de la Superficie. La metodología es simple y de rápida aplicación, favoreciendo la celeridad en la obtención de la ET.

En este trabajo se propone realizar un estudio de la dinámica espacio/temporal de la ET antes y después de la construcción de los embalses Boca de Río (15 hm^3), Piscu Yaco (1 hm^3) y Saladillo (45 hm^3), ubicados en el centro este de la provincia de San Luis, Argentina. Para ello, se utilizaron imágenes de las misiones Landsat 5 y Landsat 8 en el período 2004 y 2018. Para el diseño muestral, se construyeron anillos que van desde los 100 a los 2000 metros del borde de los embalses y se obtuvieron los valores medios de ET para cada uno de ellos, enmascarando el espejo de agua. Finalmente, los valores de ET media fueron sometidos a la prueba estadística T para muestras apareadas con el fin de determinar si la construcción de los embalses constituye un factor de cambios sobre la variable estudiada, y en ese caso, evaluar el umbral espacial de dicho cambio.

Los resultados preliminares arrojan diferencias significativas ($p_{valor} < 0.05$) en los valores medios de ET para los anillos entre 200-500 metros antes y después de la creación del embalse. Además, existiría una correspondencia entre el umbral espacial del cambio y el tamaño de los espejos de agua.

El presente estudio aportará información de base para la conservación, planificación y manejo de los recursos hídricos en zonas semiáridas como lo es la provincia de San Luis.

Palabras claves: embalses artificiales, evapotranspiración, sensores remotos.

Introducción

Los embalses artificiales son construidos con diferentes fines, tales como la generación de energía eléctrica, provisión de agua potable y de riego, regulación de crecidas y hasta como atractivo turístico. A su vez, los embalses son considerados la principal herramienta en el control y manejo del recurso hídrico, cumpliendo un rol fundamental en zonas áridas o semiáridas donde actúa como un paliativo ante la falta de agua para consumo humano. Sin embargo, la literatura científica y los debates internacionales ponen en constante cuestionamiento la efectividad de los embalses en el manejo sostenible del agua y la pertinente construcción de nuevos proyectos de infraestructura hidráulica (Stanley y Doyle, 2003[2], Insuasty Rodriguez, 2016[3]).

A su vez, existe preocupación por los efectos ambientales de importancia local y regional que los embalses artificiales provocan al generarse nuevos ecosistemas y modificarse otros (Chani y Echevarría, 2000[4]). Específicamente, cuando se construye un cuerpo de agua artificial en un lugar donde antes no existía, las variables del ciclo hidrológico y el balance hídrico cambian, produciéndose modificaciones en la climatología local en primera instancia y regional con posterioridad (Vörösmartry y Sahagian, 2000[5]). Esta problemática adquiere mayor importancia en zonas áridas y semiáridas, donde la ET se ve incrementada cuando se suman embalses artificiales que propician la evaporación, convirtiéndose en la componente con mayor impacto en el ciclo hidrológico (Vásquez-Méndez et al., 2011[6]).

A pesar su importancia, la medición de la ET no es tarea sencilla debido a la cantidad de variables involucradas en su estimación, que en general, no están disponibles o son escasas (Vasquez-Mendez et al., 2011[6]). No obstante, la tecnología satelital, permite cuantificar el flujo de energía radiante que proviene de las diferentes superficies, proporcionando información que permite caracterizar las funciones y propiedades de los diferentes ecosistemas en general (Girolimetto y Venturini, 2014[7]). Así, los sensores remotos ofrecen información sobre las condiciones de la superficie de la tierra a escalas espaciales y temporales impensadas para redes de monitoreo locales, favoreciendo la celeridad en la obtención de las variables estudiadas (Buendía Rodríguez et al., 2002[8]). De esta manera, la comunidad científica ha desarrollado diversas metodologías que permiten estimar las variaciones espacio/temporales de la ET a partir de datos remotamente sensados (Jiang e Islam, 2001[1]; Norman et al., 2003[9]; Venturini et al., 2008[10]; Girolimetto y Venturini, 2014[7], Barraza et al., 2015[11], Knipper et al., 2017[12], Walker et al., 2019[13]).

Los estudios sobre embalses artificiales y sus efectos en los componentes del ciclo hidrológico son escasos, más aún si la variable estudiada es la ET. Por ello, la cuantificación y análisis de la ET asociada a la construcción de cuerpos de agua artificiales, continúa siendo un desafío en la actualidad.

Así, el objetivo del presente trabajo es el estudio de los efectos de los cuerpos de agua artificiales sobre la dinámica espacio/temporal de la ET en una zona semiárida de la Argentina, esperando aportar información de base para la conservación, planificación y manejo de los recursos hídricos en la región.

Materiales y métodos

En este trabajo se propuso realizar un estudio de la dinámica espacio/temporal de la ET antes y después de la construcción de embalses artificiales en regiones semiáridas, específicamente en una zona de la provincia de San Luis, Argentina. Dicha provincia

cuenta con una política hídrica basada en la construcción de reservas de agua artificiales que garantizan la provisión de agua a sus habitantes con un total de 14 diques y embalses distribuidos en toda la provincia desde 1927 (http://slagua.sanluis.gov.ar).

En esta primera etapa se analizaron los embalses Boca de Río (15 hm^3), Piscu Yaco (1 hm^3) y Saladillo (45 hm^3), ubicados en el centro este de la provincia de San Luis. Las fechas de llenado de los cuerpos de agua Boca de Río, Piscu Yaco y Saladillo, fue durante los años 2012, 2010 y 2011.

Con el fin de estimar la ET utilizando el modelo propuesto por Jiang e Islam (2001)[1], se seleccionaron imágenes satelitales de las misiones Landsat 5 y Landsat 8 distribuidas en el período 2004-2018, considerando al menos, tres fechas anteriores y tres posteriores a la fecha de llenado de cada uno de los embalses.

La metodología publicada por Jiang e Islam (2001)[1] se caracteriza por ser simple y de rápida aplicación, favoreciendo la celeridad en la obtención de la ET. La misma permite estimar la ET real a partir de un gráfico contextual que relaciona el Índice de Vegetación Diferencial Normalizado (NDVI), la temperatura de la superficie (Ts) y la ecuación de Priestley y Taylor (1972)[14], derivando la siguiente ecuación para aproximar la ET:

$$\mathrm{ET} = \phi \left[\frac{\Delta}{\Delta+\gamma}\right](\mathrm{R_n} - \mathrm{G}) \tag{1}$$

donde, ϕ es el parámetro de Jiang e Islam, Δ es la pendiente de la curva presión de vapor de saturación, γ es la constante psicrométrica, R_n es la radiación neta a nivel de la superficie y G es el flujo de calor del suelo.

Para obtener el valor de ϕ los autores utilizaron el espacio generado por la relación NDVI-Ts (Figura 1). Así, definieron dos bordes, el borde superior o borde cálido asociado a altos valores de Ts, bajos valores de ϕ y mínima ET; y el borde inferior o borde frío asociado a bajas temperaturas, máximos valores de ϕ y máxima ET. De esta forma, el valor de ϕ varía dentro del espacio NDVI-Ts de acuerdo con la siguiente ecuación:

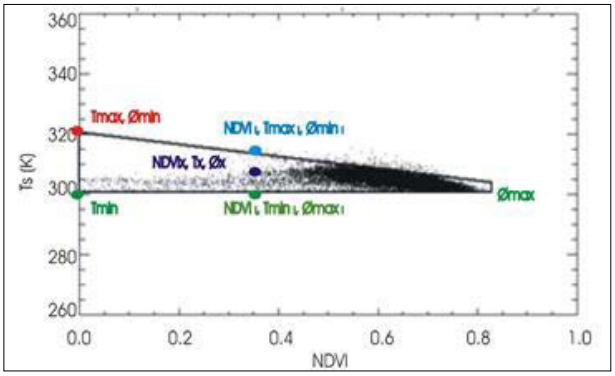


Figura 1: Ejemplo de espacio contextual NDVI-Ts. (Elaboración propia)

$$\phi_i = 1{,}26\,\frac{\mathrm{T_{max}} - \mathrm{T_i}}{\mathrm{T_{max}} - \mathrm{T_{min}}} \tag{2}$$

donde, T_{max} y T_{min} son las temperaturas máximas y mínimas respectivamente, para una clase dada de vegetación y T_i es la Ts de un píxel dado.

Esta metodología permite el uso de la Temperatura de banda (Tb) en reemplazo de la Ts cuando las condiciones atmosféricas de una región se consideran estables (Bayala, 2011[15]). La Tb puede ser determinada a través de la ecuación inversa a la ley de Planck (Bayala, 2011 [15]):

$$T_b = \frac{C_2}{\lambda \ln\left[\frac{\varepsilon_\lambda C_1}{\pi \lambda^5 R} + 1\right]} \tag{3}$$

A su vez, bajo igualdad de condiciones atmosféricas, la ecuación (1) se convierte en:

$$ET = \phi_i \text{Constante} \quad (4)$$

por lo que ϕ puede considerarse como un subrogante de ET (Girolimetto,2008[16])

De esta forma, bajo el supuesto de que en la zona en estudio las condiciones atmosféricas no varían, en este trabajo la metodología de Jiang e Islam se aplicó usando Tb y considerando que ϕ es un subrogante de ET.

Para el diseño muestral, se construyeron aleatoriamente anillos (buffers) que van desde los 100 a los 2000 metros del borde de los embalses y se obtuvieron los valores medios de ET para cada uno de ellos, enmascarando el espejo de agua (Figura 2). Esto se repitió para cada año analizado, anterior y posterior a la construcción de cada cuerpo de agua.

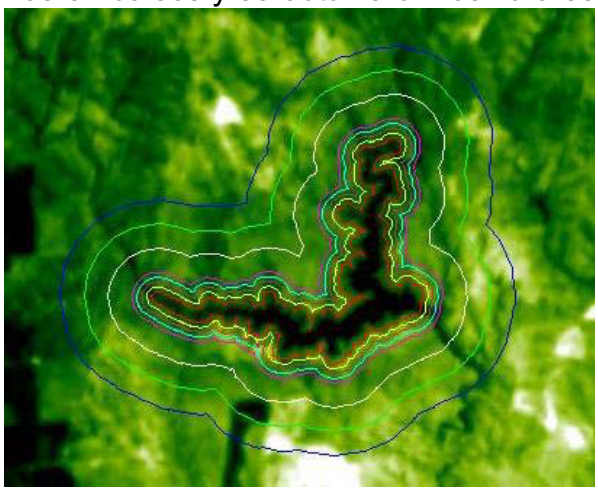


Figura 2: Embalse Saladillo y buffers.
(Elaboración propia)

Finalmente, con el fin de determinar si la construcción de los embalses constituye un factor de cambios sobre la variable estudiada, y en ese caso, evaluar el umbral espacial de dicho cambio, los valores de ET media fueron sometidos a la prueba estadística T para muestras apareadas o a la prueba no paramétrica de Wilcoxon para muestras apareadas cuando los datos no cumplieron con el supuesto de normalidad.

Resultados y discusión

Las imágenes provenientes del sensor Landsat, fueron calibradas y recortadas en una matriz de 400x300 píxeles de 30 m^2 aproximadamente. Luego, las imágenes de reflectancia de la banda R y del NIR obtenidas al tope de la atmósfera, fueron utilizadas para calcular el NDVI y la banda térmica para obtener la Tb mediante la ecuación (3). A continuación, se obtuvieron las imágenes de ϕ mediante la aplicación del método de Jiang e Islam (2001[1]). Posteriormente se confeccionaron los buffers a 100, 200, 300, 400, 500,1000, 1500 y 2000 m y se obtuvieron los valores medios de ϕ para cada uno de ellos y para cada imagen trabajada. Finalmente, se aplicaron los métodos estadísticos T y Wilcoxon y se realizó un análisis de los datos a nivel local y regional.

En el análisis local, el embalse Piscu Yaco, el más pequeño en superficie y volumen (17 ha, 1 hm^3; respectivamente) presentó diferencias significativas en el valor medio de ϕ en un perímetro de 200 m de la costa (p_{valor} = 0.0193). El dique Boca de Río, con una superficie y volumen de 120 ha y 15.24 hm^3, mostró un p_{valor} = 0.0484 en un perímetro de 300 m; mientras que el embalse Saladillo, el de mayores dimensiones en superficie y volumen (296 ha, 45 hm^3), pero de forma más irregular, no presentó diferencias significativas a ninguna distancia de las analizadas en

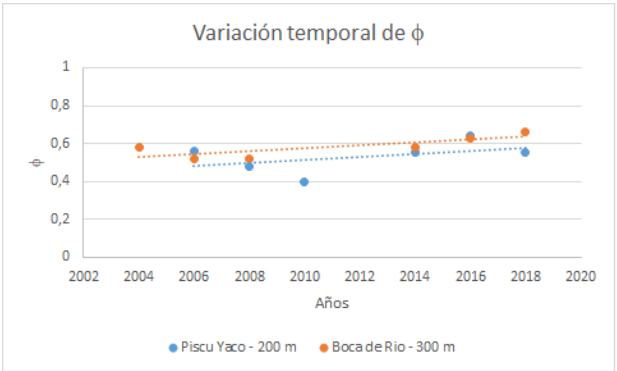


Figura 3: Variación Temporal de ϕ.
(Elaboración propia)

este trabajo. La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo, la variación temporal de ϕ en el embalse Piscu Yaco para una distancia de 200 m y en el embalse Boca de Rio a una distancia de 300 m. Claramente, en la Figura 3 se observa una tendencia creciente de los valores de ϕ luego de la construcción de los respectivos embalses.

Por lo dicho, el análisis local indicaría que la construcción de los embalses afectaría los valores de ϕ hasta un umbral no mayor de los 300 m, y, dicho umbral, estaría relacionado con las dimensiones del embalse, esto es, a menores dimensiones en tamaño y volumen, menor distancia de influencia del espejo de agua sobre los valores de ϕ. A su vez, pareciera que los embalses de perímetro muy irregulares no permiten identificar diferencias significativas a nivel local, estudio que debe ser profundizado para obtener resultados más certeros. En cuanto a la dinámica temporal, se observa una tendencia en el aumento del valor medio de ϕ luego de la construcción de los embalses, coincidentemente con los resultados estadísticos.

Al realizar el análisis regional, se encontró que existen diferencias significativas en los valores medios de ϕ hasta 200 m de distancia de su costa, con $p_{valor} < 0.0458$ tal lo muestra la Tabla 1. Estos resultados son compatibles con los encontrados por Levi et al., (2015)[17] quienes trabajaron en una zona dominada por embalses de uso hidroeléctrico en la cuenca transfronteriza del río Sava en Europa sudoriental, hallando que el aumento en la ET es encuentra vinculada con los desarrollos hidroeléctricos.

Tabla 1. Resultados T apareada regional

T apareada	Saladillo	Piscu Yaco	Boca de Rio
Saladillo	1		
Piscu Yaco	0.0001	1	
Boca de Rio	0.0221	0.0458	1

Conclusiones

Los estudios sobre embalses artificiales y sus efectos sobre la ET son escasos y muy difíciles de encontrar en la literatura, es por ello, que estudiar la dinámica de la ET ante la construcción de presas, resulta relevante y de interés en zonas semiáridas, ya que la ET representa la salida de agua más importante desde la superficie impactando directamente en el ciclo hidrológico.

En este trabajo se observó que las variaciones locales de la ET, estudiada a partir de los valores medios de ϕ como un subrogante de la misma, se comportan de manera diferente según la forma, superficie y volumen de los embalses artificiales. Sin embargo, en ningún caso de los estudiados aquí, el umbral de impacto ha superado los 300 m. Aquellos embalses que presentan bordes muy irregulares, más allá de su superficie y volumen, no demostraron efecto sobre los valores medios de ϕ luego de la construcción del mismo. La dinámica temporal muestra una clara tendencia al incremento de los valores medios de ϕ luego de la construcción de los embalses, en concordancia con los análisis estadísticos. A nivel regional, el umbral de cambio se establece hasta los 200 m

Si bien estos resultados son preliminares y es necesario continuar trabajando sobre el tema, incorporando mayor cantidad de embalses, resultan de interés aportando información de base que no es común encontrar en la literatura, más aún cuando la variable estudiada es la ET.

Referencias

1- Jiang L., Islam S. Estimation of surface evaporation map over southern Great Plains using remote sensing data. Water Resources Research 37(2) (2001) 329-340.
2- Stanley E.H., Doyle M.W. Trading off: The Ecological Effects of Dam Removal. Frontiers in Ecology and the Environment 1 (2003) 15-22.
3- Insuasty Rodriguez A. AGO.USB Medellín-Colombia V. 16 No 1 PP. 1- 357 Enero - Junio 2016 ISSN: 1657-8031.
4- Chani J., Echevarría A. Los embalses artificiales y la biodiversidad, un caso de estudio. Acta zoológica lilloana 45(2) (2000) 165-172.
5- Vörösmarty C.J., Sahagian D. Anthropogenic disturbance of terrestrial water cycle. BioScience 50(9) (2000) 953-765.
6- Vásquez-Méndez R., Ventura-Ramos E. Acosta-Gallegos J. Habilidad de estimación de los métodos de evapotranspiración para una zona semiárida del centro de México. Revista Mexicana de ciencias Agrícolas 2:3 (2011).
7- Girolimetto D., Venturini V. Evapotranspiration and Water Stress estimation from TIR and SWIR bands. Agriculture, Forestry and Fisheries 3(1) (2014) 36-45.
8-Buendía-Rodríguez E., Terrazas-Domínguez S., Vargas-Pérez E. Aplicación de imágenes de satélite en la cartografía de uso de suelo y vegetación en una región del Oriente del Valle de México. Revista Chapingo. Serie Ciencias Forestales y del Ambiente, 8(1) (2002) 13-19.
9- Norman J., Anderson M., Kustas W., French A., Mecikalski J., Torn, R. Remote sensing of surface energy fluxes at 101-m pixel resolutions. Water Resources Research 39(8) (2003) 1221−1232.
10- Venturini V., Islam S. Rodríguez L. Estimation of evaporative fraction and evapotranspiration from MODIS products using a complementary based model. Remote Sensing of Environment 112 (2008) 132-141.
11- Barraza V., Restrepo-Coupe N., Huete A., Grings F., Van Gorsel E. Passive microwave and optical index approaches for estimating surface conductance and evapotranspiration in forest ecosystems. Agric. For. Meteorol. 213 (2015) 126-137.
12- Knipper K., Hogue T., Scott R., Franz K. Evapotranspiration estimates derived using multi-platform remote sensing in a semiarid region. Remote Sens. 9 (2017) 184.
13- Walker E., García G.A., Venturini V., Carrasco A. “Regional evapotranspiration estimates using the relative soil moisture ratio derived from SMAP products.” Agricultural Water Management 216 (2019) 254–263.
14- Priestley CH. B., Taylor R.J. On the Assessment of Surface Heat Flux and Evaporation Using Large-Scale Parameters. Mon. Weather Rev. 100 (1972) 81-92.
15- Bayala M. Generación de mapas de temperatura radiativa de superficie utilizando datos de baja resolución espacial mediante técnicas de remuestreo. (Tesis de Magister en aplicaciones espaciales en alerta y respuesta temprana a emergencias). Instituto de Altos Estudios Espaciales Mario Gulich. (2011)
16- Girolimetto D. Influencia de la Resolución espacial de la temperatura de superficie tele detectada en el contexto NDVI-Ts. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Litoral. (2008).
17- Levi L., Jaramillo F., Andricevie R. Hydroclimatic changes and drivers in the Sava River Catchment and comparison with Swedish catchments. Ambio, 44:624–634. (2015).

Biodegradación *in vitro* de mezclas de hidrocarburos utilizando consorcios microbianos definidos

C. Suppo[a], M. Gallo[a], E. Mammarella[a], R. Manzo[a].
[a] *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)-UNL-CONICET.*
e-mail: candesuppo@gmail.com

Resumen

En la actualidad, existe un alto porcentaje de suelos productivos que han sido contaminados por acción antropogénica, por medio de derrames o pérdidas de hidrocarburos del petróleo. Esta problemática se encuentra en constante crecimiento, por lo que es de relevancia desarrollar procesos capaces de recuperar las áreas impactadas. Entre ellos, se destacan los sistemas de biorremediación, ya que estos emplean microorganismos que pueden degradar o transformar los hidrocarburos en compuestos menos tóxicos, a través de su asimilación como fuente de carbono y energía. En este trabajo, el objetivo principal fue obtener consorcios definidos de bacterias con elevada capacidad para degradar mezclas de diésel y biodiésel, principal combustible contaminante presente en diversos suelos muestreados.

Para ello se realizaron ensayos de compatibilidad por triplicado entre 13 cepas bacterianas previamente aisladas, identificadas y caracterizadas como degradadoras empleando la técnica de la doble capa de agar. La misma consistió en colocar 10 ml de Agar Nutritivo al 2% (m/v) en placas de Petri como capa inferior. Seguidamente, se sembraron por toque con ansa cuatro bacterias diferentes y se incubaron a 30ºC por 24 h. Transcurrida la incubación se adicionó la segunda capa (10 ml), la cual se preparó con Agar Nutritivo blando al 0,7% (m/v) fundido y atemperado al que se le adicionó $1x10^5$ UFC/ml de concentración final de la bacteria sensible; seguidamente, los cultivos se incubaron a 30ºC por 16 h. La presencia de halos de inhibición reveló que la bacteria sensible fue inhibida por las bacterias de referencia situadas en la capa inferior.

A partir de los resultados obtenidos, y junto al conocimiento de las cepas de mayor capacidad biodegradativa, se diseñaron los cultivos mixtos definidos de bacterias biodegradadoras. Los mismos fueron evaluados *in vitro* en cuanto a su capacidad degradativa y comparados tanto con controles abióticos como con las bacterias individuales. Los ensayos se realizaron en matraces de Erlenmeyer de 500 ml conteniendo 240 ml de medio salino de Bushnell-Haas (BH) con el agregado de micronutrientes y 10 ml de diésel comercial (mezcla diésel/biodiésel proporción 90/10). A esta preparación, se le adicionó 7,5 ml del correspondiente cultivo mixto elaborado en una proporción equitativa en volumen entre los diferentes microorganismos integrantes del consorcio. Paralelamente, se realizaron también ensayos con los cultivos axénicos. Inmediatamente, los cultivos se incubaron por 18 días a 30ºC con agitación orbital (250 rpm), controlándose periódicamente la degradación del combustible. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado. Luego, el hidrocarburo remanente se extrajo por extracción discontinua líquido-líquido múltiple empleando n-hexano como solvente extractor y el porcentaje de degradación fue calculado gravimétricamente.

Los resultados de los ensayos de compatibilidad mostraron una fuerte interacción entre las diferentes cepas lo que conllevó al armado de 14 consorcios formados por 3-5 cepas bacterianas degradadoras. La biodegradación *in vitro* reveló rangos de degradación de entre 10-60% para cultivos de una cepa y de 20-85% para cultivos mixtos, por lo que el uso de consorcios microbianos representó una mejora en las tasas de degradación.

Introducción

La biorremediación surge como respuesta a los impactos negativos sobre el medio ambiente debido al alto nivel de contaminación proveniente principalmente del desarrollo industrial, el cual ha superado con creces los mecanismos naturales de reciclaje y autodepuración de los ecosistemas receptores. Por medio de este proceso se busca tratar ambientes contaminados con el objetivo de disminuir el efecto a niveles no tóxicos. Estos sistemas de descontaminación se basan en la digestión de las sustancias orgánicas por los microorganismos, de la cual obtienen la fuente de carbono y energía necesaria para el crecimiento de sus células y para llevar a cabo todas las funciones metabólicas que necesitan[1].

Actualmente los derrames accidentales a gran escala de petróleo y productos petroquímicos (mezclas complejas de hidrocarburos) son considerados uno de los mayores problemas ambientales[2]. Cuando estos ocurren, la mayoría de los compuestos alifáticos se pierden por volatilización, mientras que algunos hidrocarburos como los policíclicos persisten en la superficie[3], estas sustancias representan a uno de los grupos potencialmente contaminantes más importantes debido a su abundancia, su distribución espacial en entornos urbanos y su persistencia en distintos sectores ambientales[4], lo que representa un problema para la salud y una amenaza ecológica ya que exhiben una alta toxicidad y mutagenicidad[5].

Debido a la elevada complejidad de la composición del crudo de petróleo y derivados, se requieren microorganismos con una amplia capacidad enzimática si se quiere conseguir una degradación significativa del crudo. La mayor parte de los estudios realizados se han llevado a cabo con cepas bacterianas individuales o con la combinación de diferentes cepas aisladas[6]. Esto significa una gran ventaja teniendo en cuenta que es una tecnología poco invasiva, ya que se trata de un proceso natural, y es económicamente viable.

Basándonos en lo expuesto anteriormente, se planteó como objetivo principal de este trabajo obtener consorcios microbianos conformados por bacterias capaces de degradar una mezcla de hidrocarburos, para analizar si estos exhiben una mayor eficiencia de degradación que las cepas individuales.

Materiales y métodos

Obtención de las bacterias degradadoras:

Las cepas bacterianas que se emplearon en los ensayos posteriores, ya habían sido aisladas, identificadas bioquímica y genéticamente y conservadas en crioviales a -80° C. Para su reactivación, se descongelaron a temperatura ambiente y luego se crecieron overnight en Caldo Nutritivo (Biokar) a 37°C.

Para controlar la pureza, se realizaron resiembras en placas con Agar Nutritivo hasta obtener colonias bacterianas bien aisladas y características de un cultivo axénico. Posteriormente, se observaron las características tanto macroscópicas a ojo desnudo y microscópicas empleando microscopio óptico.

Ensayos de compatibilidad:

Para este ensayo, se emplearon 13 cepas bacterianas puras caracterizadas como biodegradadoras. La técnica que se desarrolló consistió en colocar 10 ml de Agar Nutritivo al 2% (m/v) en placas de Petri como capa inferior. Seguidamente, se sembraron por toque con ansa cuatro bacterias diferentes y se incubaron a 30ºC por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionó la segunda capa (10 ml), la cual se preparó con Agar Nutritivo blando al 0,7% (m/v) fundido y atemperado al que se le agregó $1x10^5$ UFC/ml de concentración final de la bacteria sensible; seguidamente, los cultivos se

incubaron a 30ºC por 16 h. La presencia de halos de inhibición reveló que la bacteria sensible fue inhibida por las bacterias de referencia situadas en la capa inferior.
A partir de los resultados de esta experiencia, se diseñaron los cultivos mixtos definidos de bacterias.

Experimentos de biodegradación *in vitro*:
Para evaluar la capacidad degradativa tanto de los consorcios definidos, como de los aislados individuales, se efectuaron ensayos de biodegradación in vitro en Erlenmeyers de 500 ml con 240 ml de medio salino de Bushnell-Haas (BH) con el agregado de micronutrientes y 10 ml de diésel comercial (mezcla diésel/biodiésel proporción 90/10). A esta preparación, se le adicionó 10 ml de la bacteria individual y para el análisis de los consorcios se elaboró el inóculo en una proporción equitativa en volumen entre los diferentes microorganismos integrantes del consorcio. Las muestras se incubaron junto con controles abióticos a 28-30°C durante 18 días, con agitación orbital continua 250 rpm.
Luego, empleando el protocolo descripto por Ben Ayed et al. (2015)[7] con modificaciones, se procedió de la siguiente manera:

1. Centrifugación en esterilidad de los cultivos durante 15 min a 8000 rpm.
2. Almacenamiento en esterilidad de las células a -20°C para posterior análisis de proteínas, enzimas y masa celular.
3. Extracción del diésel: se colocó el sobrenadante libre de células en una ampolla de decantación y se efectuaron tres extracciones líquido-líquido múltiple discontinuas con 50 ml de n-hexano en cada una. La fase acuosa se descartó y se recolectó la fase orgánica y la interfase formada como producto de la emulsión entre el diésel y el biosurfactante producido. El secado de la fase orgánica (eliminación del agua residual) se realizó agregando cantidad suficiente de sulfato de sodio anhidro y trasvasándola luego a un Erlenmeyer limpio y previamente tarado. Las sales de secado también se almacenaron para estudiar la presencia de biosurfactantes presentes en la interfase formada durante la biodegradación *in vitro* del diésel/biodiésel. Todos los ensayos de biodegradación fueron realizados por duplicado para cada muestra, al igual que los controles abióticos.
4. Biodegradación por gravimetría: para determinar el porcentaje de degradación de diésel/biodiésel de cada muestra estudiada, se empleó el método de análisis gravimétrico. En primera instancia, previo a la recolección de la fase orgánica obtenida en las extracciones, se pesaron los Erlenmeyers vacíos a temperatura ambiente. Posteriormente, ya con la fase hexánica, se colocaron en estufa a 60ºC por 48 h, para eliminar por evaporación el hexano y recuperar sólo el combustible remanente. Transcurrido el secado, se pesaron nuevamente los Erlenmeyers a temperatura ambiente y se calculó el porcentaje de biodegradación de hidrocarburos (*DH*%) mediante la aplicación de la siguiente expresión:

$$DH\% = \frac{(MC - MM)}{MC} \times 100$$

Donde MM y MC representan la masa en gramos de diésel residual en la muestra ensayo y en el control abiótico, respectivamente.

Análisis Estadístico
Para el análisis estadístico se usó ANOVA, de manera tal de evaluar si la degradación del combustible se veía modificada al variar la cantidad de bacterias en los ensayos de biodegradación.

Cuando el efecto de los mismos fue significativo (P<0,05), se realizó una comparación de medias por el método LSD. Para ello, se utilizó el software Statgraphics (Statgraphics Inc., Rockville, MD, EE.UU.).

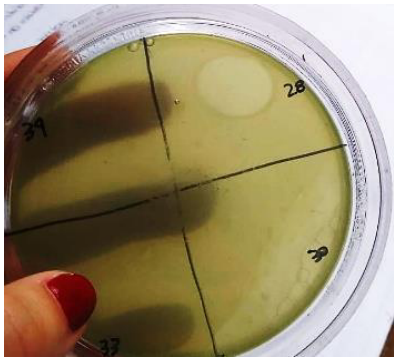
Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de los ensayos de compatibilidad realizados aplicando la metodología de la doble capa, pueden observarse en la Tabla 1.

Bacteria sensible	Bacterias de referencia												
	2	6^1	6^2	9	10	13	14^1	14^2	26	28	30	33	34
2	-	+	+	-	-	-	-	-	++	-	+++	++	-
6^1	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	++	+
6^2	++	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+++	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-
10	-	+	++++		-	-	-	-	+	-	+	-	++++
13	++++	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	++
14^1	++++	-	++++	+	-	-	-	-	+	-	+	++	++++
14^2	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-
26	++	++	++++	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+
28	-	+	+	-	-	-	-	-	++++	-	+	-	-
30	-	+	+	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-
34	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-

*Tabla 1: Ensayos de inhibición cruzada entre bacterias degradadoras de hidrocarburos. Las celdas que denotan signos positivos (+) hacen referencia a la presencia de inhibición entre las cepas estudiadas. (-): sin inhibición; (**+**): Inhibición mínima, halo de 1-3 mm; (**++**): Inhibición baja, halo de 4-6 mm; (**+++**): Inhibición moderada, halo de 7-9 mm; (**++++**) Inhibición alta, halo mayor a 9 mm.*

Es posible apreciar que varias cepas resultaron inhibidas por las bacterias de referencia, siendo las más susceptibles las cepas número 6^1, 6^2, 10, 13, 14^1 y 26. Así, estas bacterias, a pesar de que resultaron ser degradadoras *per se*, prácticamente no han sido incluidas en ningún cultivo mixto. Por otro lado, las cepas 2, 9, 28 y 34 resultaron no inhibidas por casi ninguna bacteria de referencia, y han sido incluidas en varios de los consorcios definidos. En la Figura a la derecha, es posible apreciar la inhibición generada sobre la bacteria sensible por la bacteria de referencia.



	Consorcio de 3 bacterias		Consorcio de 4 bacterias		Consorcio de 5 bacterias
C1	9,28,34	C11	9,28,30,33	C14	2,9,14^2,28,34
C2	9,30,34	C12	2,9,28,34		
C3	9,10,28	C13	2,9,10,28		
C4	2,9,28				
C5	2,9,34				

C6	2,9,10
C7	10,28,33
C8	30,33,34
C9	2,28,34
C10	2,10,28

Tabla 2: Consorcios definidos de bacterias degradadoras establecidos luego del análisis de compatibilidad y teniendo en cuenta sus habilidades degradativas y de producción de tensoactivos biológicos.

A continuación, considerando los resultados informados en la Tabla 1, junto con datos previos asociados a la capacidad degradativa, la producción de bioemulsificantes, la presencia porcentual en los posibles consorcios, el número de bacterias mínimo y máximo y las características microbiológicas de cada cepa estudiada, se definieron los mejores consorcios microbianos para realizar los ensayos de biodegradación *in vitro*, tal como se observa en la Tabla 2.

Se realizaron ensayos degradativos tanto con las cepas individuales como con los consorcios establecidos. La Tabla 3 muestra los resultados y análisis estadístico de la biodegradación *in vitro* (en porcentaje de degradación) de los hidrocarburos aplicando la metodología por gravimetría. Se está estudiando también la degradación por técnicas cromatográficas, pero por cuestiones de tiempo, no se han podido incluir tales resultados.

Bacteria/Consorcio	**Gravimetría**	
	% de degradación	Desviación estándar
Cepa 2: *Pseudomonas* sp.	25,40	13,25
Cepa 9: *Pseudomonas* sp.	62,35	7,85
Cepa 10: *Pseudomonas* sp.	47,21	10,10
Cepa 14[2]: *Acinetobacter* sp.	52,30	21,56
Cepa 28: *Pseudomonas* sp.	41,07	15,15
Cepa 30: *Pseudomonas* sp.	21,43	20,20
Cepa 33: *Bacillus* sp.	25,89	11,77
Cepa 34: *Bacillus* sp.	5,44	3,10
Consorcio 1 (C1)	38,21	9,85
Consorcio 2 (C2)	10,70	2,53
Consorcio 3 (C3)	71,40	10,30
Consorcio 4 (C4)	58,90	17,88
Consorcio 5 (C5)	8,65	6,80
Consorcio 6 (C6)	85,58	1,36
Consorcio 7 (C7)	17,31	10,88
Consorcio 8 (C8)	71,15	2,72
Consorcio 9 (C9)	60,58	9,52
Consorcio 10 (C10)	25,96	1,36
Consorcio 11 (C11)	17,31	13,60
Consorcio 12 (C12)	33,65	14,00
Consorcio 13 (C13)	36,54	10,88
Consorcio 14 (C14)	66,35	1,36

Tabla 3: Ensayos de biodegradación de hidrocarburos empleando tanto los aislados individuales como los consorcios bacterianos definidos.

Del análisis de la Tabla 3 es posible inferir que la combinación de diferentes aislados degradadores mejoró las biodegradaciones observadas por las bacterias individuales. El consorcio 3 y 6 resultaron ser los de mayor degradación (85,58%), estando ambos de ellos conformados en su totalidad por cepas del género *Pseudomonas*. El C8, que

también presentó buena degradación estuvo formado por 2 bacterias del género *Bacillus* y 1 aislado del género *Pseudomonas*. Además, se aprecia que el incremento en el número de cepas constituyentes de cada consorcio no incrementó necesariamente el poder degradativo desde un punto de vista estadístico. Este comportamiento puede explicarse parcialmente teniendo en cuenta que existen diversos factores metabólicos intrínsecos de cada bacteria perteneciente a cierto cultivo mixto (velocidad de crecimiento, disponibilidad de nutrientes, biodisponibilización de los xenobióticos, producción de metabolitos secundarios, entre otros) que pudieron influenciar y generar interacciones negativas entre las mismas y que exceden a la información que pueda extraerse de los ensayos de compatibilidad, ya que este último se centra fundamentalmente en la producción de compuestos inhibitorios entre bacterias en medios definidos, por lo que presenta ciertas limitaciones. Así, estos factores afectarían fundamentalmente la proporción y estabilidad de cada microorganismo integrante de un cultivo mixto determinado, generando una interacción destructiva entre los mismos y produciendo fundamentalmente una disminución en los porcentajes de degradación.

Conclusiones

Luego de las experiencias efectuadas se ha podido comprobar que el uso de combinaciones definidas de bacterias previamente caracterizadas como degradadoras incrementó la eficacia biodegradadora *in vitro* de mezclas de diésel fósil/biodiésel de soja en una proporción 90/10 luego de 18 días de incubación. No se observó una relación estadísticamente significativa entre el número de bacterias que constituyen un consorcio en particular y la biodegradación observada. Los estudios actuales están enfocados en analizar la estabilidad de tales consorcios definidos utilizando técnicas de recuento microscópicas, microbiológicas y espectroscópicas. Seguidamente, se propone utilizarlos en estudios de biorremediación de tales hidrocarburos en suelos a escalas de mesocosmos efectuadas en las condiciones ambientales de la región Santa Fe.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad Nacional del Litoral, del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC-UNL-CONICET) a través de la ejecución de los proyectos CAI+D-UNL código 50020150100017LI, PICT 2016-2018 tipo D NºPICT-201-0249 y PIP CONICET 2015-2017 Nº11220150100606CO.

Referencias

[1]Thapa B., Kumar A. K. C., Ghimire, A. A. Review On Bioremediation Of Petroleum Hydrocarbon Contaminants In Soil. KU J. Sci. Eng. and Tech. 8 (2012) 164-170

[2]Plohl K., Leskovsek H., Bricelj M. Biological degradation of motor oil in water. Acta Chim. Slov. 49 (2002) 279-289.

[3]Jiménez Islas D., Medina Moreno S.A., Gracida J.N. Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos: una revisión. Rev. Int. Contam. Ambient. 26 (2010).

[4]Viñas Canals M. Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica. Tesis Doctoral. Departament de Microbiologia, Universitat de Barcelona, (2005).

[5]Yerushalmi L., Rocheleau S., Cimpoia R., Sarrazin M., Sunahara G., Peisajovich A., Leclair G., Guiot S. R. Enhanced Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Contaminated. Bioremediation J. 7 (2003) 37-51.

[6]Colwell R. R., Walker J. D., Cooney J. J. Ecological aspects of microbial degradatión of petroleum in the marine environment. Crit. Rev. Microbiol. 5 (1977) 423-445.

[7]Ben Ayed H., Jemil N., Maalej H., Bayoudh A., Hmidet N., Nasri M. Enhancement of solubilization and biodegradation of diesel oil by biosurfactant from *Bacillus amyloliquefaciens* An6. Int. Biodeter. Biodegr. 99 (2015) 8-14.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Elaboración de la base de datos de incendios 1987-2018 para las Sierras de Córdoba mediante imágenes Landsat

M.V. Marinelli[abc], S. Bustos Revol[ad], **S. Viotto**[a], J.P. Clemente[ae], J. Benitez[af], N.A. Mari[ac], C.M. Scavuzzo[a] y J.P. Argañaraz[ab]

[a] *Instituto de Altos Estudios Espaciales "Mario Gulich", CONAE-UNC.*

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

[c] *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).*

[d] *VENG S.A.*

[e] *Climatología y Fenología Agrícolas. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba.*

[f] *Instituto Espacial Ecuatoriano.*

viotto.sofia@gmail.com

Resumen

La comprensión del rol ecológico del fuego en los ecosistemas y la gestión del riesgo de incendios requieren del conocimiento de sus patrones espacio-temporales de ocurrencia. Dada la escala de las áreas afectadas y la accesibilidad limitada que usualmente presentan, los sensores remotos constituyen un recurso valioso para cartografiar áreas quemadas. En particular, la misión Landsat ofrece una base de datos histórica y sistemática del planeta, con resolución espectral y temporal ideales y resolución espacial media. El objetivo del trabajo fue elaborar la cartografía de incendios entre los años 1987-2018 para las Sierras de Córdoba con imágenes Landsat TM/ETM+/OLI y analizar la frecuencia del fenómeno. Las áreas quemadas se delimitaron en base a imágenes adquiridas entre 01/Junio y 31/Diciembre de cada año, la temporada de incendios, empleando el algoritmo BAMS (Burned Area Mapping Software) implementado en la plataforma Google Earth Engine. Los resultados fueron validados con una base de datos de incendios elaborada mediante interpretación visual de imágenes Landsat (N = 31 incendios, área media = 3.903 ha). El grado de acuerdo entre ambas bases de datos osciló entre 85 y 99 %. Los resultados indican que entre 1987 y 2018 se quemaron 1.609.672 ha, equivalente al 58% del área de las Sierras de Córdoba. El área quemada anual fue muy variable, con un mínimo de 0,07% en 2014 y un máximo de 12,6% en 1988, en el que se registró el incendio más grande (aprox. 145.000 ha). Los resultados obtenidos a partir del mapa de frecuencia de incendios indicaron que en el período analizado, el 21% de las sierras se quemó una vez, el 9,5% se quemó dos veces y el 3,2% tres veces. En tanto, las áreas quemadas cuatro y cinco o más veces alcanzaron el 1,2% y 0,4%, respectivamente; quedando un 64,5% del área que no fue afectada por el fuego en el periodo estudiado. La base de datos de incendios generada constituye un aporte fundamental para estudiar la ecología del fuego en las Sierras de Córdoba y contribuirá a implementar medidas de manejo tendientes a minimizar el impacto negativo del fuego en el bosque nativo, la provisión de agua potable, el control de crecidas y riesgo para las personas e infraestructura habitacional y productiva.

Palabras clave: cartografía de áreas quemadas, Landsat, frecuencia de incendios, Córdoba.

Introducción

El fuego es uno de los principales agentes de disturbio en muchos ecosistemas del mundo[1] y representa uno de los mayores modeladores del paisaje, afectando la composición de especies, la estructura de la vegetación y los procesos ambientales[2]. Actualmente, el régimen de incendios en muchos ecosistemas está fuertemente influenciado por las actividades humanas, que derivan en un incremento del número de incendios y una disminución en el tiempo de retorno del fuego. Esta alteración en los regímenes contribuye a la disminución de la diversidad y distribución de los bosques[3], favorece la erosión del suelo, disminuye la infiltración y aumenta el arrastre de materiales, modificando la función de regulación hídrica que ofrecen los ecosistemas y la calidad del agua. Asimismo, el fuego pone en riesgo la seguridad humana y genera pérdidas económicas por la destrucción de infraestructura y bienes productivos.

La comprensión del rol ecológico del fuego en los ecosistemas y la gestión del riesgo de incendios, tendiente a minimizar los impactos negativos del fuego, requieren del conocimiento de los patrones espaciales y temporales de ocurrencia del fuego. Para tal fin resulta necesario contar con bases de datos de incendios espacialmente explícitas, que permitan identificar zonas propensas a quemarse, estudiar sus causas y utilizar ese conocimiento para el manejo del fuego a nivel de ecosistema. Además, la elaboración de cartografía de área quemada permiten evaluar la magnitud de un evento, estimar las emisiones de gases invernadero[4,5] y determinar las medidas necesarias para la rehabilitación del área afectada.

A pesar de la relevancia del fenómeno, aún existen lugares que no cuentan con bases de datos de incendios espacialmente explícitas o estas son acotadas en cuanto al área y periodo de tiempo que abarcan[6]. Dada la escala de ocurrencia de los incendios y la accesibilidad limitada de muchas áreas, los sensores remotos representan la tecnología más eficiente para elaborar bases de datos de áreas quemadas, ya que brindan la posibilidad de monitorear sistemáticamente la superficie terrestre, y por ende el estado de la vegetación, y los cambios que ocurren luego de un incendio. La misión espacial Landsat es una de las más utilizadas con este propósito[7,8], ya que cuenta con un registro sistemático de cada punto del planeta desde 1984 a la actualidad, con resolución espacial de 30 m, temporal de 16 días, y una resolución espectral que incluye las regiones del visible, infrarrojo cercano e infrarrojo medio del espectro electromagnético. Dichas regiones son de gran utilidad para detectar cambios en la reflectividad que se producen cuando las cubiertas vegetales resultan quemadas[7].

Las sierras de la Provincia de Córdoba son una de las áreas más afectadas por el fuego de Argentina. Según estudios recientes realizados en una porción de las sierras, entre 1999 y 2011 se quemó una superficie equivalente al 22,6% del área (548.000 de 2.426.000 ha), con sitios que registraron hasta 3 o 4 incendios en este periodo de tiempo tan corto[9]. Estos incendios contribuyen a la degradación y pérdida del bosque nativo, erosión del suelo y representan un riesgo creciente para la población que habita al pié de las sierras[10]. Si bien el trabajo de Argañaraz et al.[9] representa un avance importante en el conocimiento de los patrones espacio-temporales del fuego en Córdoba, resulta fundamental ampliar la ventana temporal y espacial de la base de datos de incendios, a fin de comprender mejor la interacción entre los patrones del paisaje, el clima y el fuego en toda el área serrana de la Provincia de Córdoba. Por ello, el objetivo de este trabajo fue elaborar la cartografía histórica de incendios para las

Sierras de Córdoba utilizando el catálogo de imágenes Landsat disponibles (TM, ETM+ y OLI) desde 1987 hasta 2018.

Área de Estudio

Las Sierras de Córdoba (29° 31'-33°10' S, 65°30'- 63°30' O) se ubica en el borde oriental de la provincia geológica de las Sierras Pampeanas. Fisiográficamente, las sierras forman cordones elongados en sentido N-S dados por bloques basamentales asimétricos basculados al este con elevaciones de 400 a 2790 m s.n.m[11], separados por valles en los cuales se proyectan ejidos urbanos.

El clima imperante es semi-húmedo a semiárido, con lluvias concentradas en verano, temperaturas templadas y ocasionales nevadas en invierno[12]. El mismo está controlado por el Monzón Sudamericano responsable de la estacionalidad anual[12,13]. Las precipitaciones se concentran entre septiembre y abril, según un gradiente longitudinal con 900 mm/año al este y menos de 600 mm/año al oeste[13]. La temperatura media anual es de 17° C a 500 m s.n.m. y 7.4 ° C a 2700 m s.n.m.[15,16]. La sequedad del invierno y las temperaturas ocasionales relativamente altas favorecen la ocurrencia de incendios desde el mes de junio y que se puede extender hasta el mes de diciembre en años de sequía[9].

El paisaje consiste en un mosaico de parches de bosque, arbustal, pastizal y afloramientos rocosos, en proporciones variables a lo largo del gradiente altitudinal e influenciado por el historial de fuego y pastoreo[17]. Por debajo de los 900 m predominan los bosques dominados por *Lithraea molleoides*, *Celtis Ehrenbergiana* y *Schinopsis marginata* y los matorrales cerrados[17,18]. A partir de los 900 m predominan los pastizales, aunque hasta los 1300 m la presencia de bosques y matorrales abiertos de flora chaqueña aún es significativa[17]. Por encima de los 1700 m la vegetación está más relacionada a la región subandina y el paisaje está caracterizado por pajonales y afloramientos rocosos, con presencia de parches de bosque de *Polylepis australis* (tabaquillo) y Maytenus boaria (maitén)[18,19].

Materiales y métodos

La cartografía de incendios se elaboró con 31 series temporales de imágenes Landsat de 30m de resolución espacial (Landsat 5 TM, Landsat 7 ETM+ y Landsat 8 OLI), adquiridas entre 1987 y 2018, con excepción del año 2012 en que Landsat 5 había dejado de ser operativo. Las series comprendían el periodo Junio - Diciembre de cada año (estación de incendios) y fueron procesadas con el clasificador supervisado BAMS (Burned Area Mapping Software[7]) en la plataforma Google Earth Engine. BAMS delimita cicatrices de incendios mediante la generación dos composiciones, pre y post-incendio de los índices NBR (Normalized Burn Ratio), NBR2 y NDVI (Normalized Difference Vegetation Index), y a partir de una colección de muestras de píxeles quemados (áreas de entrenamiento) en la composición post-fuego que debe proveer el usuario. De este modo se generaron 31 archivos vectoriales que luego fueron corregidos por interpretación visual a fin de mejorar límites, incluir incendios omitidos y borrar falsos positivos. Los incendios incluidos se tomaron de composiciones NBRT (Normalized Burn Ratio Thermal) de Landsat y/o de la base de datos de Argañaraz et al.[9]. La unidad mínima mapeable (MMU) se estableció en 5 ha, ya que polígonos menores son propensos a ser falsos positivos y no constituyen un aporte significativo al área quemada total. La base de datos final consta de los 31 archivos vectoriales (POSGAR 2007/Faja 4), en dónde por polígono se detallan i) la fecha de la imagen sobre la cual fue delimitado y ii) su superficie.

Ante la dificultad de validar incendios del pasado, la bibliografía recomienda elaborar una base de datos de referencia delimitando los incendios por interpretación visual sobre las mismas escenas utilizando una composición RGB SWIR-NIR-R, que resalta las áreas quemadas en color rojo[20,21]. Para ello se seleccionó un incendio por año, abarcando un rango de superficies entre 40 y 40.623 ha (media = 3.903 ha). Luego, para cada incendio se elaboró la matriz de confusión, calculando el área de superposición, la sobreestimada y la subestimada.

Resultados y discusión

La base de datos elaborada cuenta con un registro de 9.210 incendios ocurridos entre 1987 y 2018 (MMU = 5 ha), acumulando una superficie total quemada de 1.609.672 ha, equivalente al 58% del área de las Sierras de Córdoba. El número de incendios anuales osciló entre 45 y 961, con un promedio de 297 eventos por año (Figura 1). El área quemada anual fue muy variable, con un mínimo de 2.135 ha en 2014 (0,08% del área de estudio) y un máximo de 350.154 ha en 1988 (12,6% del área, Figura 1), año el que se registró el incendio de mayores dimensiones (145.453 ha). Más del 86% de los incendios afectaron superficies que no superaron las 100 ha, aunque sólo fueron responsables del 11% del área quemada total. En cambio, los grandes incendios (≥ 1000 ha) fueron responsables del 71% del área quemada, aunque sólo representaron el 2% de los eventos (Figura 2).

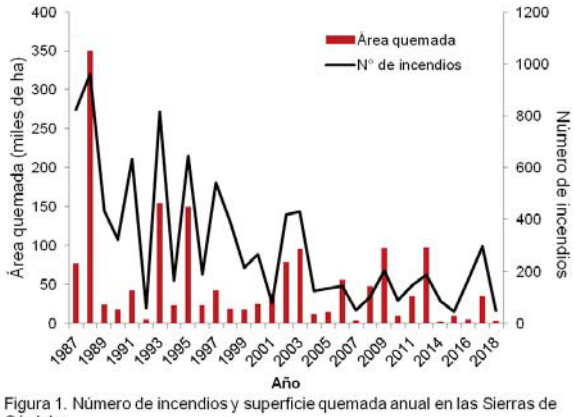


Figura 1. Número de incendios y superficie quemada anual en las Sierras de Córdoba.

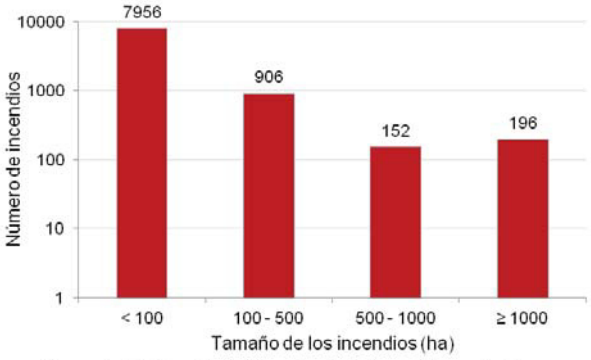


Figura 2. Distribución del tamaño de los incendios en la Sierras de Córdoba (1987-2018).

La precisión de la base de datos generada resultó satisfactoria (Tabla 1), con un error de comisión total de 4,5% (mínimo: 0,4 y máximo: 22,3%) y de omisión del 13% (mínimo: 0,8 y máximo: 18,6%). Estos valores de precisión son similares a los obtenidos por otros autores que utilizaron imágenes Landsat para cartografiar áreas quemadas en distintos ecosistemas del mundo y que reportaron valores entre 70 y 97%[7,8,9]. Si bien el Plan Provincial de Manejo del Fuego reporta datos anuales de área quemada, esta refiere a todo el territorio provincial, por lo que las superficies de nuestra base de datos de incendios no son comparables con las estadísticas oficiales. Por otro lado, no hay cartografía oficial de incendios disponible para comparar espacialmente ambas bases de datos.

Tabla 1. Matriz de confusión de la base de datos de incendios 1987-2018 de las Sierras de Córdoba. Q: quemado, NQ: no quemado.

	Referencia (n° píxeles)		Error (%)	
BAMS	Q	NQ	Comisión	Omisión
Q	1.344.563	63.747	4,5	13,0
NQ	200.411			

Los resultados obtenidos a partir del mapa de frecuencia de incendios indicaron que en el período analizado, el 21% de las sierras se quemó una vez (585.861 ha), el 9,5% se quemó dos veces (264.126 ha) y el 3,2% tres veces (89.966 ha). En tanto, las áreas quemadas cuatro y cinco o más veces alcanzaron el 1,2% (34.166 ha) y 0,4% (10.830 ha), respectivamente; quedando un 64,5% del área que no fue afectada por el fuego entre 1987 y 2018 (Figura 3).

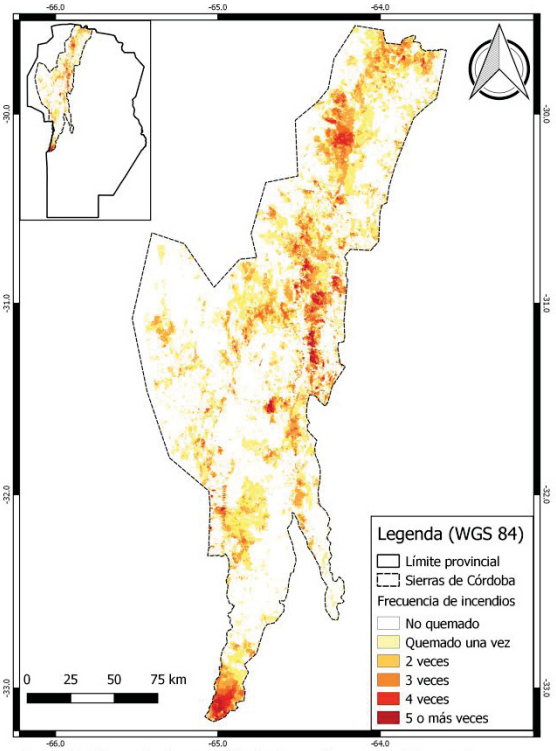


Figura 3: Mapa de frecuencia de incendios en las Sierras de Córdoba desde el año 1987 al 2018.

Conclusiones

El clasificador BAMS implementado en Google Earth Engine constituye una herramienta de gran utilidad para elaborar bases de datos históricas de incendios, a partir de imágenes de la misión Landsat, que tienen una resolución espacial media-alta (30m) y un catálogo que se remonta hasta el año 1987 para las Sierras de Córdoba. La base de datos de incendios de 31 años generada constituye un aporte fundamental para estudiar la ecología del fuego en las Sierras de Córdoba y así entender mejor la relación clima-vegetación-fuego, que resulta de especial interés en un contexto de cambio climático y pérdida y degradación del bosque nativo cordobés. Asimismo, la comprensión de estas relaciones contribuirá a implementar medidas de manejo tendientes a minimizar el impacto negativo del fuego en la biodiversidad, la provisión de agua potable, el control de crecidas y riesgo para las personas e infraestructura habitacional y productiva.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el marco de la Maestría de Aplicaciones en Información Espacial (Instituto Gulich, CONAE-UNC). Además fue financiado a través del proyecto GRFT 2018 del Ministerio de Ciencia y Tecnología de la provincia de Córdoba otorgado a JPA, y aportes del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

Referencias

1-Bond, W. J., Woodward, F. I. & Midgley, G. F. The global distribution of ecosystems in a world without fire. New Phytol. 165 (2005), 525–538.

2-McKenzie, D., Miller, C. & Falk, D. A. Toward a theory of landscape fire. in The Landscape Ecology of Fire. (2011).

3-Hansen, M. C. et al. High-resolution global maps of 21st-century forest cover change. Science 342 (2013), 850–853.
4-Lehsten, V. et al. Estimating carbon emissions from African wildfires. Biogeosciences 6 (2009), 349–360.
5-Oliveras, I., Anderson, L. O., Malhi, Y. Application of remote sensing to understanding fire regimes and biomass burning emissions of the tropical Andes: Fire regimes of the tropical Andes. Glob. Biogeochem. Cycles 28 (2014), 480–496.
6-Dubinin, M., Potapov, P., Lushchekina, A., Radeloff, V. C. Reconstructing long time series of burned areas in arid grasslands of southern Russia by satellite remote sensing. Remote Sens. Environ. 114 (2010), 1638–1648.
7-Bastarrika, A. et al. BAMS: A Tool for Supervised Burned Area Mapping Using Landsat Data. Remote Sens. 6 (2014), 12360–12380.
8-Stroppiana, D. et al. A method for extracting burned areas from Landsat TM/ETM+ images by soft aggregation of multiple Spectral Indices and a region growing algorithm. ISPRS J. Photogramm. Remote Sens. 69 (2012), 88–102.
9-Argañaraz, J. P., Gavier Pizarro, G., Zak, M., Bellis, L. M. Fire regime, climate, and vegetation in the Sierras de Córdoba, Argentina. Fire Ecol. 11 (2015), 55–73.
10-Argañaraz, J. P. et al. Assessing wildfire exposure in the Wildland-Urban Interface area of the mountains of central Argentina. J. Environ. Manage. 196 (2017), 499–510.
11-Carignano, C.; Kröhling, D.; Degiovanni, S. y Cioccale, M. GEOMORFOLOGÍA. Eds Martino, R., Guareschi, A.Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino, Córdoba (2014), 747-823.
12- Pasquini A.I., Lecomte, K.L., Piovano E. y Depetris P.J. Recent rainfall and runoff variability in central Argentina. Quaternary International 158 (2006), 127–139
13-Dasso, C.M.; Piovano, E.L.; Pasquini, A.I.; Córdoba, F.E.; Lecomte, K.L.; Guerra, L. y Campodónico, V.A. RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIALES. Eds. Martino, R., Guareschi, A. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino, Córdoba (2014), 1209-1233.
14-Capitanelli, J. Geomorfología. En Geografía Física de la Provincia de Córdoba (1979), 213-296. Editorial Boldt, Buenos Aires.
15-De Fina, A.L. Aptitud agroclimática de la República Argentina. Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria, Buenos Aires, AR (1992).
16-Marcora, P., Hensen, I., Renison, D., Seltmann, P., Wesche, K. The performance of Polylepis australis trees along their entire altitudinal range: implications of climate change for their conservation. Diversity and Distributions, 14 (2008), 630-636.
17-Giorgis, M. A., Cingolani, A. M., Gurvich, D. E., Tecco, P. A., Chiapella, J., Chiarini, F., Cabido, M. Changes in floristic composition and physiognomy are decoupled along elevation gradients in central Argentina. Applied Vegetation Science, 20 (2017) 558-571.
18-Cabido, M., Zeballos, S. R., Zak, M., Carranza, M. L., Giorgis, M. A., Cantero, J. J., & Acosta, A. T. Native woody vegetation in central Argentina: Classification of Chaco and Espinal forests. Applied vegetation science, 21 (2018) 298-311.
19-Cingolani, A. M., Renison, D., Zak, M. R., & Cabido, M. R. Mapping vegetation in a heterogeneous mountain rangeland using Landsat data: an alternative method to define and classify land-cover units. Remote sensing of environment, 92 (2004), 84-97.
20-Bastarrika, A y Chuvieco, E. Cartografía del área quemada mediante crecimiento de regiones: aplicación en entornos mediterráneos con imágenes TM y ETM+. Geofocus. Revista internacional de Ciencia y Tecnología del a información geográfica (2006), 182-204.
21-Koutsias N. An autologistic regression model for increasing the accuracy of burned surface mapping using Landsat Thematic Mapper data. International Journal of Remote Sensing 24 (2003) 2199-2204.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Restauración ecológica de las riberas del ao. Morales (Cuenca Matanza-Riachuelo, municipio de Marcos Paz)

L. de Cabo[a], P. Marconi [b], P.Perelman[a], A. Santos Capra[c], A. Escala[c], E. Coconier[d], B. Itten[e] y C. Nadra[c]
[a] *Museo Argentino de Ciencias Naturales-CONICET.* lauradecabo64@yahoo.com.ar
[b] *CEBBAD Univ. Maimónides-CONICET*
c Dirección de Evaluación de Impacto Ambiental y Social (DEIAS)-ACUMAR (Autoridad de Cuenca Matanza-Riachuelo).
[d] *Coordinación de Calidad Ambiental -ACUMAR*
[e] *Municipio de Marcos Paz*

Resumen

En el marco de Plan de Saneamiento Ambiental generado para la Cuenca Matanza-Riachuelo (MR), en noviembre 2018 se culminó con el cierre de los últimos macrobasurales. Por iniciativa de la DEIAS (ACUMAR) se convocó a especialistas del CONICET para consolidar el primer biocorredor en la cuenca MR. Se seleccionó un predio de 7 ha lindante al Ao. Morales, afluente del MR, que había sido ocupado durante más de 30 años por un basural a cielo abierto en el Partido de Marcos Paz. CEAMSE removió la basura, y se colocaron 15600 m^3 de tosca y 5200 m^3 de suelo. A lo largo de 5 visitas realizadas durante el invierno y primavera de 2018 se realizó el análisis de cobertura y especies vegetales presentes. La cobertura vegetal se estimó a partir de la aplicación del programa ImageJ a imágenes satelitales del predio. Se aplicó un modelo de estimación relativa de los servicios ecosistémicos (0 a 100). En diciembre 2018 se plantaron 346 individuos de 20 especies de plantas nativas y se instalaron biorrollos con vegetación palustre en la margen del arroyo. Las especies fueron distribuidas en el predio siguiendo sus requerimientos ambientales como tolerancia a sequía o anegamiento. En diciembre 2018, previo a la intervención, el predio presentaba una cobertura vegetal de 3% y servicios ecosistémicos nulos. En enero de 2019 la cobertura fue 39.9%, aumentando a 76% en abril de 2019. Se contabilizaron 48 especies de la cuales 40 eran nativas. Se registró supervivencia de todas las especies implantadas. Las especies con supervivencia superior al 80% fueron: *Sesbania punicea, Solanum granuloso-leprosum, Phytolaca dioica, Ficus luschnathiana y Celtis ehrenbergiana*. Las especies con supervivencia inferior al 40% fueron: *Erythrina crista-galli, Ludwigia bonariensis* y *Acacia caven*. La oferta Total de Servicios Ecosistémicos fue de 76.82. El predio recuperado proporciona a la comunidad servicios ecosistémicos de regulación (prevención de la erosión, retención de contaminantes evitando que pasen a las aguas superficiales y subterráneas, mejoramiento de la calidad del suelo). Además, muchas de las especies identificadas en el predio son polinizadas por aves e insectos. De esta manera, la estrategia aplicada permitió asegurar la sustentabilidad del proyecto, optimizar los recursos a lo largo del proceso de biorremediación, eliminar los residuos superficiales reduciendo los olores y recuperar servicios ecosistémicos en un plazo de 5 meses.

Palabras clave: plantas nativas, servicios ecosistémicos, exbasural.

Introducción

L. de Cabo, P. Marconi, P.Perelman, A. Santos Capra, A. Escala, E. Coconier, B. Itten y C. Nadra

Las interacciones que tienen lugar en las áreas ribereñas favorecen la aparición de microhábitats que promueven la heterogeneidad espacial y la biodiversidad. Además, los pulsos de inundación proveen de semillas a estas zonas, favoreciendo la colonización con especies de áreas ribereñas. Sin embargo, estos procesos naturales se ven notoriamente amenazados por la intervención del hombre. La presencia de basurales a cielo abierto es una de las principales causantes de la destrucción de estos ambientes.

La restauración ecológica es el proceso que propicia al restablecimiento de un ecosistema que ha sido degradado, dañado o destruido. Es una intervención intencional que busca reiniciar procesos que fueron interrumpidos y que sólo pueden llevar a cabo organismos vivos, a fin de lograr sistemas resilientes y auto-sostenibles. En este sentido, la restauración ecológica conecta un ecosistema degradado con su futuro, dado que reanuda su trayectoria ecológica histórica, no su ecosistema histórico (Clewell & Aronson, 2013). La restauración de ambientes acuáticos basada en la revegetación con especies nativas asegura el restablecimiento de la cobertura vegetal, lo cual se traduce en una disminución de la erosión costera y en una mejora de la calidad del agua al decrecer el ingreso de contaminantes por escorrentía, ya que la vegetación actúa como estabilizadora de contaminantes al acumularlos en sus tejidos de subterráneos fundamentalmente. Además, permite el restablecimiento de fauna, especialmente aves e insectos, los cuales utilizan la cubierta vegetal como áreas para reproducirse, anidar, alimentarse y refugiarse. Asimismo, la presencia de áreas riparias vegetadas favorece la sedimentación, ya que la velocidad de flujo disminuye especialmente en el entramado de raíces. Esta característica incrementa la probabilidad de instalación de bancos de semillas que resulta beneficioso para el ecosistema acuático.

El objetivo de este trabajo fue poner a prueba una intervención que promueva la restauración ecológica de la ribera del Arroyo Morales antiguamente ocupada por un basural a cielo abierto, con el propósito de desarrollar una propuesta de biocorredor para la cuenca del Matanza-Riachuelo (CMR).

Materiales y métodos

El presente trabajo se realizó en el predio “Batalla de Villamayor” un terreno de 7 ha en el Municipio de Marcos Paz donde funcionó por más de 30 años un basural a cielo abierto que fue cerrado a través de un acuerdo entre ACUMAR, el Municipio de Marcos Paz y la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE) en junio de 2018, retirando la mayor parte de la basura acumulada y cubriendo el terreno con15600 m^3 de tosca y 5200 m^3 de suelo.

Durante el año 2018 se realizaron 5 visitas al predio para evaluar el impacto del basural y se programaron las medidas para la restauración.

En diciembre 2018, se plantaron 346 árboles, arbustos y herbáceas pertenecientes a 20 especies nativas. Las especies seleccionadas pertenecen al bosque ribereño (Tabla 1). Las especies arbóreas eran ejemplares de un año. Las no arbóreas, en su mayoría eran plantas pequeñas, al igual que las gramíneas.

En la línea de costa del Arroyo Morales se intervino bajo la modalidad de biorrollos que son estructuras cilíndricas de arpillera con especies nativas enraizadas previamente que contribuyen a disminuir la erosión de los márgenes, y retienen

contaminantes presentes en las aguas y sedimentos. Se instalaron 36 biorrollos vegetados con: *Commelina erecta, Tripogandra diuretica, Hydrocotyle ranunculoides, Hydrocotyle bonariensis y Typha domingensis.*

Tabla 1. Especies de árboles, arbustos y herbáceas implantadas en el predio a restaurar.

especie	Número de individuos
Acacia caven (espinillo, aromo)	*10*
Celtis tala (Tala)	*30*
Caesalpinia gilliesii (Barba de chivo)	*10*
Myrsine laetevirens (canelón)	*5*
Celtis ehrenbergiana (tala)	*30*
Commelina erecta (flor de Santa Lucia)	*15*
Erythrina crista-galli L. (ceibo)	*27*
Ficus luschetiana (higuerón)	*2*
Lantana montevidensis (Lantana)	*2*
Lippia alba (Salvia morada)	*12*
Lycium cestroides	*10*
Ludwigia bonariensis (duraznillo de agua)	*50*
Schinus molle (falso pimentero)	*5*
Phytolaca dioica (Ombú)	*115*
Rodophiala bifida	*8*
Senna corimbosa (sen del campo)	10
Sesbania punicea (acacia mansa)	4
Sesbania virgata (acacia café)	*20*
Sida rhombifolia (escoba dura)	
Solanum granuloso-leprosum (Fumo bravo)	*5*
Tradescantia fluminensis (flor de Santa Lucia)	*10*
TOTAL	*346*

Se realizó el monitoreo de la cobertura y del estado de la vegetación implantada en 17 puntos distribuidos sobre 7 transectas en 3 ocasiones: 31/01/19; 22/03/19 y 3/05/19. En mayo de 2019 se realizó un censo de la vegetación para evaluar la supervivencia de los ejemplares plantados.

Se aplicó un modelo de estimación relativa de servicios ecosistémicos a partir de Producción Primaria Neta (PPN), la disponibilidad de cuerpos de agua loticos y lénticos, pendiente del terreno, la tasa de infiltración, la temperatura media y la altura sobre el nivel del mar (Viglizzo et al.,2011).

La evolución de la cobertura vegetal se estimó a partir de la aplicación del programa ImageJ utilizando imágenes satelitales en coincidencia con las fechas de muestreo: 31/01/2019; 22/03/2019 y 03/05/2019 y respecto a marzo de 2018 y marzo de 2017.

Resultados y discusión

De los 36 biorrollos instalados, en el muestreo de mayo 2019 se contabilizaron solamente 9 vegetados en 30% por *Cyperus sp.*, *Commelina erecta, Tripogandra*

diurética e *Hydrocotyle ranunculoides.* La disminución del número de biorrollos se debió a la importante crecida del río durante diciembre 2018 que arrastró las estructuras.

En los sucesivos muestreos, se identificaron 26 especies que crecieron espontáneamente en el predio, de las cuales 22 son nativas (Tabla 2). Entre ellos, se identificaron individuos adultos y renovales de *Gleditsia triacanthos* que es una especie leñosa perteneciente a la familia de las fabáceas, originaria de América del Norte, y se la considera invasora en Argentina y Uruguay. Su presencia en el predio constituye un riesgo para el éxito de la intervención, ya que reemplaza la vegetación nativa en pradera, pajonales y bosques de la región.

Tabla 2. Especies registradas en el predio no implantadas ni sembradas.

Especie	Nativa	introducida/invasora
Cirsium vulgare L. (Cardo Negro)		introducida
Cypella herbertii (Lirio del bajo)	X	
Dichondra microcalyx (oreja de ratón)	X	
Dichondra repens (oreja de ratón)	X	
Diclíptera tweediana Nees – canario rojo	X	
Gleditsia triacanthos (Acacia negra)		introducida invasora
Grindelia pulchella	X	
Heliotropium amplexicaule (borraja del campo)	X	
Hydrocotyle bonariensis(redondita de agua)	X	
Matricaria sp. (margarita)	X	
Maxilaria picta (orquidea)	X	
Medicago sativa (alfalfa)		introducida
Panicum bergii (paja voladora)	X	
Pennisetum latifolium	X	
Physalis viscosa (camambú-tomatillo)	X	
Pilularia sp.	X	
Pluchea sagittalis (Lamb) (Yerba lucera)	X	
Sida rhombifolia (escoba dura)	X	
Solanum nigrum (revienta caballos)	X	
Solidago chilensis (vara de oro)	X	
Trifolium repens (trébol)	X	
Verbena bonariensis (verbena)	X	
Verbena gracilescens (verbena)	X	
Xhantium sp. (abrojo)	X	
Zephyrantes candida (Azucenita de rio)	X	

Del análisis de las imágenes satelitales, se estimó la evolución de la cobertura vegetal. En 2017 fue del 4%, en marzo de 2018 disminuyó a 3% debido a la remoción de la basura y agregado de tosca y tierra. En enero de 2019 la cobertura se establece en 39.9%, aumentando a 76% en abril de 2019.

A partir del análisis de las variables de condición registradas en los 18 sitios de muestreo se estimó que la cobertura se duplicó en los 2 primeros meses de realizada la intervención (Figura 1). Durante el mes de diciembre se registraron lluvias que incrementaron el agua caída en 13 veces respecto al mismo mes de 2017 (datos estación meteorológica ACUMAR). Esto provocó inundaciones en el predio quedando 30% anegado durante al menos 12 días en la semana siguiente a la intervención. Esto podría haber favorecido el transporte de semillas desde aguas arriba y el desarrollo de la vegetación tolerante a la inundación. Durante los meses de enero y febrero de 2019, el régimen de precipitaciones reveló un aporte importante de agua 74 mm respecto a 22.6 mm para enero de 2018, 3 veces más y 39.8 mm respecto a 28 mm para febrero de 2018, 1.4 veces más, lo que favoreció el crecimiento tanto de la vegetación implantada como de la vegetación que se desarrolló espontáneamente en el predio. En la campaña realizada el 3 de mayo se produjo una leve disminución de la cobertura vegetal en coincidencia con la llegada del otoño. Además, solamente se registraron 28 mm de agua caída en 30 días previos, de los cuales 26 mm cayeron el 26 de abril.

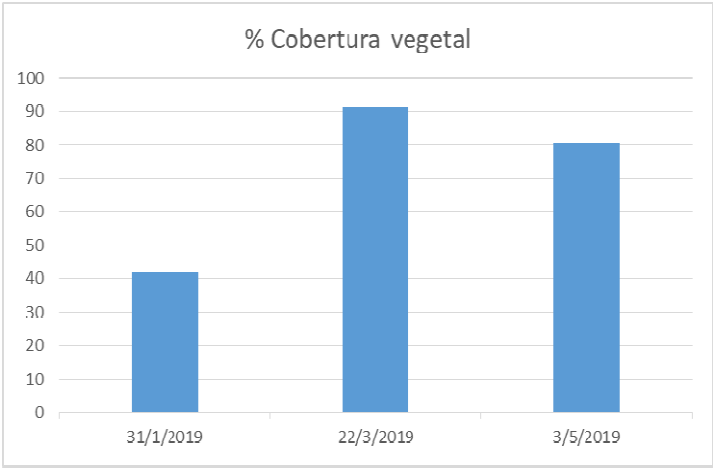


Figura 1. Evolución de la cobertura vegetal luego de la intervención

A partir del censo realizado en mayo 2019, se registró supervivencia de todas las especies implantadas. Las especies con supervivencia superior al 80% fueron*: Sesbania punicea, Solanum granuloso-leprosum, Phytolaca dioica, Ficus luschetiana y Celtis ehrenbergiana*. Las especies con supervivencia inferior al 40% fueron: *Erythrina crista-galli, Ludwigia bonariensis* y *Acacia caven.*

La disponibilidad de biomasa y los flujos que de ella derivan (expresables como PPN) son una fuente generadora de bienes y servicios ecosistémicos. Varios de ellos, como la protección del suelo, la regulación de los gases y del clima, la regulación de aguas, el ciclado (liberación y retención) de nutrientes, la provisión de hábitat y refugio, la producción de alimentos, materias primas y recursos genéticos, la provisión de recursos medicinales y ornamentales, y otros vinculados a la cultura (Costanza et al. 1997). Buena parte de estos bienes y servicios son también provistos por los recursos acuáticos de los ecosistemas terrestres. Estos tienen, además, la capacidad de regular la dinámica hídrica regional (inundaciones), mejorar la calidad del agua, proveer alimento (peces), regular la dinámica de nutrientes esenciales, proveer hábitat y

contribuir a la biodiversidad, y generar una vía de transporte (Daily 1997). La mayoría de estos servicios pueden ser explicados y representados a través de dos indicadores dinámicos que varían en el espacio y en el tiempo: 1) la PPN, y 2) la disponibilidad de cuerpo de agua lóticos y lénticos, con sus franjas ribereñas e interfluviales. Luego de la intervención realizada en el predio de "Batalla de Villamayor", la cubierta vegetal alcanzó 92% (Fig. 1) constituida mayoritariamente por especies nativas y el porcentaje del área intervenida ocupada por el arroyo Morales varió entre 14% y 9% según el caudal del arroyo. Se aplicó un modelo de estimación relativa de servicios ecosistémicos (Laterra et al., 2011) (con variación dentro de un rango de 0 a 100) resultando una Oferta Total de Servicios Ecosistémicos (S)=76.82.

El predio recuperado presenta una notable oferta de servicios ecosistémicos: abastecimiento, soporte, regulación y culturales. La intervención constituye el primer paso hacia el biocorredor de la CMR que contribuirá a la regulación de los flujos de agua, disminuyendo los riesgos de inundaciones, mejoras de calidad del agua, y de la calidad de aire en términos de captación de Gases de Efecto Invernadero e incremento de la biodiversidad. Además, contribuirá a la recuperación de los servicios ecosistémicos culturales: actividades de recreo, salud física y mental; turismo; apreciación estética y sentimiento de pertenencia de los habitantes de la CMR.

Conclusiones

La intervención resultó exitosa teniendo en cuenta el incremento en la cobertura vegetal. El éxito de la intervención se puede constatar a través del incremento en la diversidad de especies presentes en el predio y de la oferta total de servicios ecosistémicos. Sin embargo, la cobertura de los taludes no siguió el mismo patrón, debido al insuficiente número de biorrollos y a fallas en su instalación.

Las leñosas implantadas crecieron satisfactoriamente, *especialmente Sesbania punicea, Solanum granuloso-leprosum, Phytolaca dioica, Ficus luschetiana y Celtis ehrenbergiana*.

Agradecimientos

El trabajo se realizó bajo un STAN (Servicio Tecnológico de Alto Nivel) firmado entre ACUMAR y CONICET. Fue parcialmente subsidiado los proyectos PICT 2017-2638 (ANPCyT) y PIP 11220170100082 (CONICET).

Referencias

1- Clewell A. F., Aronson J., *Ecological restoration: principles, values, and structure of an emerging profesión.* Society for Ecological Restoration International. Series:Science and practice of ecological restoration. Published:Washington, DC: Island Press, 2013.

2- Costanza R., d'Arge R., de Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K, Naeem S., O'Neill R.V., Paruelo J., Raskin R.G., Sutton P., Van den Belt M., The value of the world's ecosystem services and natural capital. Nature 387 (1997) 253–260.

3- Daily G.C., *What are ecosystem services?* Nature´s services (1997)

4- Laterra P., Jobbágy E., Paruelo J.M. (eds) *Valoración de servicios ecosistémicos. Conceptos, herramientas y aplicaciones para el ordenamiento territorial*. Ediciones INTA (2011).

5- Viglizzo E. F., Frank F. C., Carren L. V., Jobbágy E. G., Pereyra H. N., Clatt J., Pincen D., Ricard M. F. Ecological and environmental footprint of 50 years of agricultural expansion in Argentina. Global Change Biology 17:959-9733 435–445 (2011).

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Aplicación de la técnica LIBS en miel, propóleos y polen para su utilización como indicadores ambientales

M. Adaro[a,c], P. Bayala[a,b,d] y C. D´Angelo[a,b,d]

[a] *Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA. m.eugeniaadaro@gmail.com*

[b] *Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN, CONICET-UNCPBA).*

[C] *Consejo Interuniversitario Nacional (CIN)*

[d] *Comisión de Investigaciones Científicas (CICPBA).*

Resumen

El objetivo del trabajo es el estudio y aplicación de la técnica de espectroscopia LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) para la caracterización de muestras de derivados de la producción apícola, tales como: miel, propóleos y polen. Permitiendo, la identificación de elementos atómicos mayoritarios y trazas en dichas muestras, para determinar la posible utilización de los mismos como indicadores medioambientales.

LIBS es una técnica de diagnóstico relativamente sencilla y útil para identificar, estudiar y cuantificar la composición de muestras. Se realiza mediante el análisis de las líneas de emisión atómica a partir de un plasma creado en el blanco.

En los espectros de emisión obtenidos se observaron las líneas de emisión atómica de los componentes mayoritarios, encontrándose: Hierro, Vanadio, Calcio y Magnesio, tanto en la miel como en el propóleos y polen. Obteniéndose mejores resultados en las muestras de propóleos y polen, ya que se observaron mas líneas espectrales que en la miel. También se midieron elementos trazas, detectándose Aluminio y Cobre en el propóleos y polen, mientras que en la miel no se logró detectarlos. Por otro lado, elCarbono y Estroncio fueron detectados en todos los derivados. De manera similar, en los registros se evidencio en la detección de compuestos trazas (como el caso de metales pesados), en el propóleos y polen, por lo que es de esperar que estos derivados puedan ser utilizados como indicador de contaminación ambiental

Palabras clave: LIBS; Indicador contaminación ambiental; derivados apícolas

Introducción

Tecnica LIBS

LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica de diagnóstico relativamente sencilla y útil para identificar, estudiar y cuantificar la composición de muestras, ya sean sólidas, líquidas, o gaseosas[1]. Esto se realiza mediante el análisis de las líneas de emisión atómica a partir de un plasma creado con parte de la muestra en estudio. Se emplea como fuente de excitación un láser pulsado de alta energía dentro o en la superficie del medio en estudio, provocando una chispa (plasma) apta para el diagnóstico que brinda información respecto de los componentes del medio en cuestión, a partir del estudio de las líneas espectrales de emisión de las especies que conforman el plasma: iones, átomos neutros y moléculas simples. En el plasma formado se alcanzan temperaturas muy elevadas, en esas condiciones el material se separa en sus componentes atómicos y con alto grado de ionización produciendo emisión muy intensa de luz. Una parte de esa luz emitida por el plasma es recogida y posteriormente dispersada por un monocromador. Luego, un detector conviertelas

distintas señales luminosas en eléctrica y por medio de una configuración electrónica se digitalizan y se graban los datos para su posterioranálisis[2].

Derivados apicolas: Miel, propoleos y polen

Propóleos

Las abejas elaboran el propóleos mezclando sustancias activamente secretadas o exudadas por heridas de ciertos vegetales, con ceras, sus secreciones salivares y otras sustancias en proporciones variables. Lo utilizan para barnizar el interior de la colmena (incluyendo los panales) con fines desinfectantes, para cerrar grietas, reducir vías de accesos y para consolidar los componentes estructurales. También lo emplean para recubrir los cadáveres de animales que se pueden haber introducido en la colmena (escarabajos, roedores, lagartijas, etc.) y son muertos por las abejas quedando embalsamados y evitando su descomposición.[3]

Polen

Es el elemento masculino de las plantas con flores y está contenido en las anteras de los estambres. Son granos microscópicos, en general amarillentos. Como son células independientes de las plantas, contienen todos los elementos de una célula viva y es además una fuente natural de materianitrogenada.

Las abejas recolectan polen de numerosas flores. Cuando la abeja pasa por las flores, se le van adhiriendo granos de polen a su cuerpo. Durante su vuelo algunos granos de polen caen en los ovarios de otras flores de la especie, originando su fecundación. Mientras viaja, la abeja toma los granos de polen que le han quedado adheridos a su cuerpo. Luego, cuando la obrera vuelve a su colmena, deposita las pelotitas en las celdas situadas por encima y al lado del nido de la cría. Una vez almacenado, ese polen sufre una fermentación láctica y pierde su capacidad de germinar en el estigma de las flores, pero desarrolla sus propiedades antibióticas[4].

Miel

La miel es el producto más dulce de la naturaleza, producida por las abejas Apis melífera, que se obtiene al procesar el néctar de las flores o las plantas. La composición química de la miel consiste en agua, glucosa, fructosa, sacarosa, dextrina, vitaminas del grupo B, C, provitamina A, P, K, ácido pantoténico, minerales de Ca, Na, P, Al, Fe, Si, Mg y algunos mineralestraza[5].

Además de las ya conocidas características nutricionales y médicas de la miel, se utiliza como indicador biológico para determinar la calidad ambiental en entornos contaminados por metales pesados, radioactividad y pesticidas. Los metales pesados se originan a partir de dos fuentes: fuentes naturales y fuentes antropogénicas, incluyendo minería e industrias metalíferas, agroquímicos y fertilizantes minerales, gases de escape de vehículos, residuos de aguas residuales y desechos industriales.

Argentina es el tercer productor mundial de miel, y el segundo exportador mundial. Un 90 % de la producción nacional de miel se exporta a granel, y la Unión Europea (nuestro principal destino de exportación) establece límites máximos de residuos para antibióticos, acaricidas, plaguicidas y para metales pesados. Resulta entonces muy importante disponer de técnicas analíticas adecuadas para determinar concentraciones de metales pesados en miel y otros productos apícolas (propóleos, polen, etc.).

Por otra parte, los productos apícolas son un importante bioindicador de la contaminación ambiental, ya que las abejas visitan cientos de miles de flores en un

radio de varios kilómetros para recolectar el néctar, los granos de polen y las resinas que emplean para elaborar la miel, el polen y el propóleo. En cuanto a otros elementos minerales, presentes en mayor proporción en la miel, su determinación es un importante aporte a la caracterización de la producción de miel o propóleo de una determinada región geográfica, con el fin de lograr su diferenciación y en el futuro poder avanzar en el desarrollo de denominaciones de origen o indicaciones geográficas.

Materiales ymétodos

Muestreo yrecolección

Las muestras de derivados apícolas fueron extraídas en diferentes lugares del país. En este trabajo en particular:

- El polen fue extraído en Beltrán, Santiago del Estero (febrero 2017), se recolecto con trampas de piquera, secado con aire a menos de60°C.
- El propóleo fue obtenido en el apiario del Campus Universitario, Tandil (febrero 2018), la técnica utilizada para la extracción fue porraspado.
- La miel fue recolectada en el Cerro de la Gloria, Castelli, Buenos Aires (febrero 2018), extraída porcentrifugado.

Preparación de muestras

Para aplicar la tecnica LIBS, es necesario armar pastillas de cada derivado apicola y otra solamente con Oxido de Calcio. Para obtenerlas se llevaron a cabo dos procedimientos diferentes, obteniendose dos pastillas (pellets) de cada material. Elprimer procedimiento consistio en moler el material y adicionar agua destilada (procesada en el IFAS, con conductividad eléctrica es de 10 µA/cm). Siendo apta para su uso ya que no incorpora nuevos elementos y por lo tanto no afecta las mediciones. Mientras, que en el segundo procedimiento se convirtieron los diferentes derivados en cenizas, para ello se colocó el material en una mufla a 450°C durante 4 hs. Luego se mezcló la ceniza correspondiente a cada material con Oxido de Calcio y agua destilada. Posteriormente, se compactaron con un molde de acero inoxidable a una presión de 138MPa.

A*rreglo experimental LIBS*

Las pastillas fueron analizadas en un equipo compacto con el fin de obtener una caracterización de los componentes mayoritarios de los diferentes derivados apícolas.

La incidencia de un láser Nd: YAG Q-switched pulsado (Laser Big Sky, Model Ultra, Laser Technologies, Inc., USA), que opera en la longitud de onda fundamental de 1064 nm, con una tasa de repetición de 2 pulsos/s y un ancho de pulso de 5 -7 ns. La energía de cada pulso es de 50 mJ.

Las muestras se ubicaron en un soporte rotativo a fin de realizar disparos con el láser en distintos lugares y evitar cráteres por ablación.

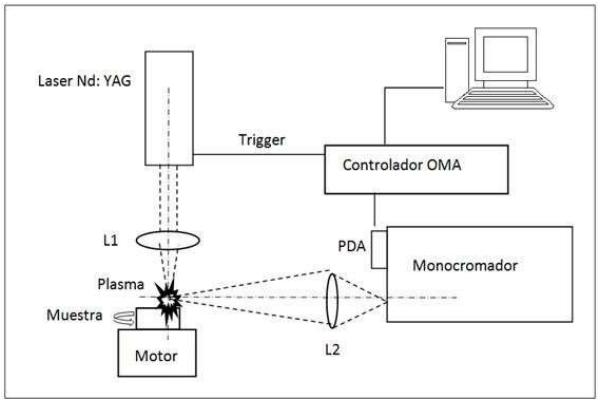


Figura 1: arreglo experimental LIBS

Los pulsos láser fueron enfocados sobre la superficie de la muestra en forma normal, con una lente de cuarzo (L1) de 200 mm de longitud focal.

La luz del plasma es colectada mediante una segunda lente de cuarzo (L2) de 100 mm de longitud focal, y se forma la imagen del plasma sobre la rendija de entrada (alrededor de 100 µm) de un monocromador (Model 504, Acton Research Corporation,

USA) con un camino óptico de 50 cm. La dispersión se produce mediante una red de difracción de 1200 líneas/mm, y permite cubrir un rango espectral de 200 a 1000 nm. La detección de la luz dispersada fue ejecutada por un arreglo de fotodiodos lineales no intensificado (Model RY-1024, PDA, Princeton Instruments, Inc., USA), y sin posibilidad de discriminación temporal.

El PDA es iniciado en cada disparo por una señal de trigger que entrega el mismo láser, luego la luz es integrada en todo el tiempo que dura el plasma. La adquisición de los datos del detector y la parametrización de ciertos datos de los registros (como, por ejemplo, el tiempo de exposición) se realiza por medio de una PC.

En este arreglo experimental, tanto el láser como la luz del plasma se transmiten a presión atmosférica. En definitiva, esta configuración es muy eficaz para análisis primario, utilizado con muy buenos resultados en detección de componentes, aunque no tanto para la cuantificación de elementos en este tipo demuestras.

Por otro lado, se realizaron mediciones con un equipo de alta resolución con un arreglo experimental similar al mencionado que permitió determinar la presencia de compuestos trazas

Resultados y discusión

Se identificaron los elementos mayoritarios de la miel, propóleos y polen; Magnesio (Mg), Vanadio (V), Calcio (Ca) y Hierro (Fe) con sus distintos estados de ionización. Para la identificación de los diversos elementos, se barrieron rangos de longitudes de onda que abarcaron los 2900Å, 3200 Å, 4000 Å y se registraron los resultados en todas las pastillas realizadas. A continuación, en la Figura 2 se muestra uno de los espectros obtenidos en la región de 2900Å, se seleccionó esta región ya que en él se encuentra una gran cantidad de líneasespectrales.

Se puede observar que las pastillas realizadas con cenizas poseen líneas más intensas que las muestras puras,esto se debe a que el material de cada derivado apícola se encuentra mas concentrado que en el estado original. También se observa que el polen y el propóleos tienen mayor cantidad de líneas e intensidades que la miel.

Como se mencionó previamente, la técnica LIBS permite encontrar los elementos mayoritarios de los derivados a partir de diferentes espectros obtenidos en diversas regiones. En el resto de las regiones del espectro se observó un comportamiento similar de los derivados siendo nuevamente las pastillas de cenizas las que poseen mayores intensidades.

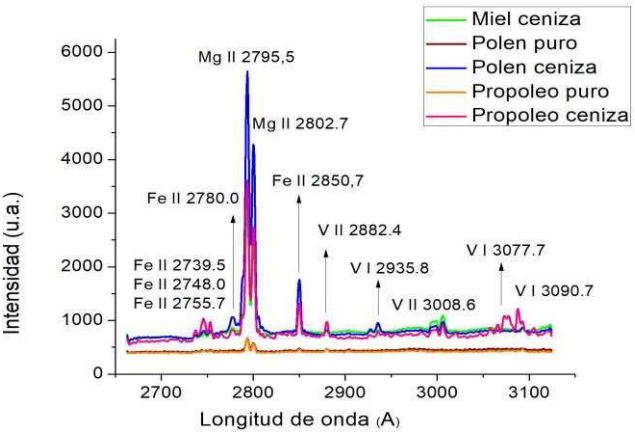


Figura 2: Espectro de emisión centrado en 2900Å

Por otro lado, se realizaron mediciones para determinar la presencia de elementos trazas los cuales presentan líneas débiles. Los elementos que se estudiaron fueron el cobre (Cu), aluminio (Al), estroncio (Sr) y carbono (C). A continuación, se exponen los espectros obtenidos para el Aluminio en las distintas pastillas.

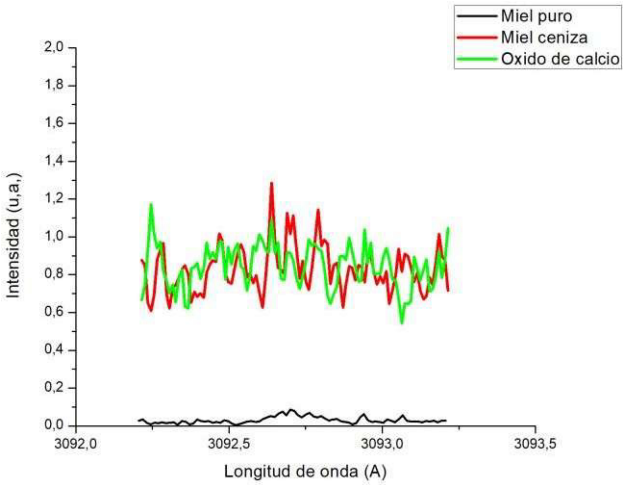


Figura 3: Espectro centrado en la línea de Aluminio: para las pastillas de miel.

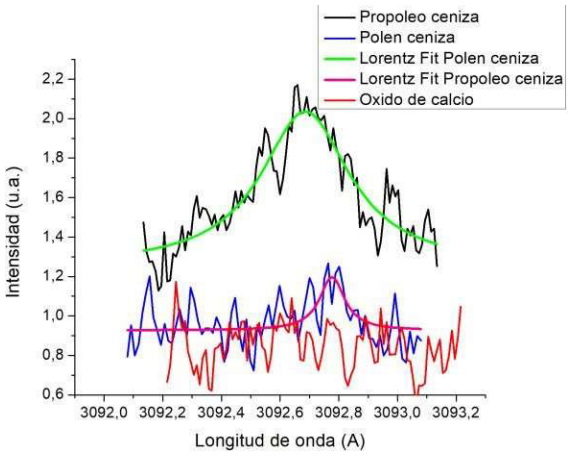


Figura 4: Espectro centrado en la línea de Aluminio: para las pastillas de polen y propóleos ceniza

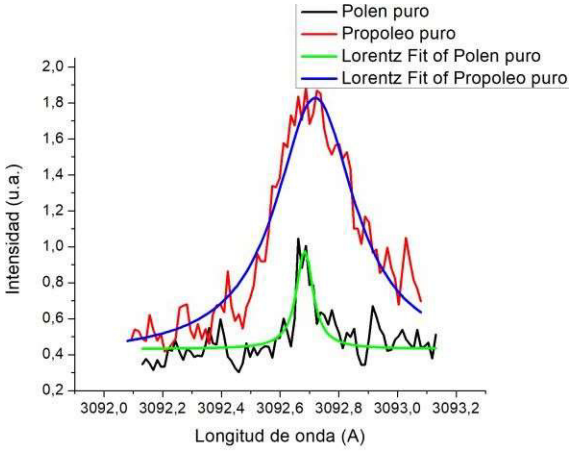


Figura 5: Espectro centrado en la línea de Aluminio: para las pastillas de polen y propóleos puros

En los espectros obtenidos para el Aluminio se puede observar que el elemento fuedetectado en las muestras de propóleos y polen tanto en las puras como enlas cenizas, Figura 4 y 5, pero no en las de miel Figura 3. Mientras que en la pastilla deCaO (Figura 3) no se lo detectó por lo que la presencia del Aluminio en las muestras decenizas se debe netamentea losderivadosapícolas. Al comparar las intensidades obtenidas en las pastillas puras y en las cenizas, se observa que en este último casoson ligeramente más altas, esto se debe a que la ceniza permite concentrarmayorcantidad de material. El mismo comportamiento se observó en los espectros del Cobre.Por otro lado, el Carbono y el Estroncio se detectaron en todas las muestras dederivados apícolas. Si bien el Estroncio se detectó en las muestras de miel este nonecesariamente pertenece al derivado apícola, sino que puede formar parte del CaO utilizado para armar las pastillas, ya que se detectó la presencia de este elemento en elmaterial. Al igual que en el Aluminio la intensidad de la línea de Estroncio en las

pastillas de ceniza es mayor que en el caso de las muestras realizadas con el derivado puro. Mientras que en el Carbono el comportamiento fue inverso, es decir las mayores intensidades se encontraron en las pastillas puras ya que parte del Carbono se volatilizo al quemar el material para obtener lascenizas.

Conclusiones

La técnica LIBS permitió determinar los compuestos mayoritarios y trazas en las muestras de derivados apícolas. Obteniéndose mejores resultados en las muestras de propóleos y polen, ya que se observaron mas líneas espectrales que en la miel, lo que permitió una mejor caracterización de los derivados.

En las mediciones de los compuestos trazas (metales pesados) se evidenció un comportamiento similar, es decir se obtuvieron mejores resultados en el propóleos y el polen y con las pastillas de ceniza. Por este motivo, se propone que el propóleos y el polen podrían ser utilizados como indicadores de contaminación ambiental.

Referencias

1-R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Palucci, F. C. and H. J. L. van der S., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy for semi-quantitative elemental analysis in soils and marine sediments Title*.(2000)

2- Lucila Martino; Director, Cristian D´ Angelo; Co-Director, D. D. P. *Trabajo final de Licenciatura en Tecnología Ambiental. "Análisis de elementos atómicos en la cuenca del arroyo Langueyú mediante la utilización de la técnica LIBS*". Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Facultad Ciencias Exactas.(2015)

3- Bedascarrasbure E., Maldonado L.,Fierro Morales W., A. A. *Caracterización y normalización de propóleos argentinos. Revisión y actualización de composición y propiedades*. INTA. Tucuman(2006)

4- Mendizabal, F. *Abejas* (J. Deverill, Ed.).2004

5- Magna, E. K., Dabi, M., Badu, E., & Owusu, P. *Determination of Heavy Metals and Potential Health Risk Assessment of Honey Harvested from the Tamale Metropolis of Ghana Using Atomic Determination of Heavy Metals and Potential Health Risk Assessment of Honey Harvested from the Tamale Metropolis of Ghan.* In Pollution (Vol. 121).2018

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Variabilidad del nivel freático y su relación con la precipitación en la llanura de la cuenca del arroyo del Azul

R. Marcovecchio[a], M. Varni[b]
[a] *Independiente*.romimarcov@gmail.com.ar
[b] Instituto de Hidrología de Llanuras. UNCPBA-CIC-CONICET

Resumen

Los ecosistemas controlados por el agua son complejos, y sus estructuras y dinámicas dependen de las relaciones interactuantes entre el clima, el suelo y la vegetación (Entraigas, et al., 2014). [1]

Debido a la importancia del agua en la dinámica del paisaje y como el equilibrio en el ecosistema condiciona la actividad económica y el desarrollo social en la región, este trabajo analiza la relación entre la variabilidad interanual y mensual de la precipitación con la variación del nivel freático en el período comprendido entre los años 2007-2018.

El Instituto de Hidrología de Llanuras posee una red de pozos de monitoreo instalados a lo largo y ancho de la cuenca del arroyo del Azul. Las mismas poseen limnígrafos digitales con sensor piezoresistivo para el registro del nivel freático. Utilizamos la perforación Rincón Viejo, ubicada en la parte baja de la cuenca donde predominan los movimientos verticales del nivel freático (infiltración_evapotranspiración).

Los valores de datos pluviométricos utilizados corresponden a la estación meteorológica local de Rincón Viejo. Se aplico el Índice de Precipitación Estandarizado (SPI) para observar el comportamiento del nivel freático bajo los diferentes regímenes de humedad.

El nivel freático muestra una variación dentro de las estaciones definidas por anomalías negativas de la precipitación que parece no responder a eventos extremadamente secos y una variación dentro de las anomalías positivas de la precipitación que se mantienen constantes ante eventos extremadamente húmedos. De esta observación se podría inferir que hay otros factores del ecosistema que regulan el nivel freático dentro de estas estacionalidades secas a húmedas.

Palabras claves: Nivel freático; SPI; pastizal natural, cuenca del Azul.

Introducción

El área de estudio se encuentra en la pampa húmeda argentina. Es una planicie que abarca aproximadamente 10 millones de hectáreas, ubicada en la zona centro-este de la provincia de buenos Aires. La misma, es una de las mayores extensiones del mundo que se encuentra ocupada por pastizales naturales, conformando un mosaico de comunidades vegetales con una gran diversidad de especies autóctonas y exóticas (Entraigas Ilda, et al.,2014). [1]

Desde el punto de vista hidrológico, la llanura es una superficie que presenta pendientes topográficas regionales extremadamente bajas, y su incidencia en el ciclo hidrológico es la disminución del escurrimiento superficial a favor de una mayor infiltración y/o evapotranspiración (Sala et al., 1983). [3]

En las últimas décadas ha habido cambios importantes en el uso de la tierra. El sistema ha sido fuertemente alterado debido al avance de la agricultura y los procesos de urbanización, lo que ha llevado al deterioro y reemplazo de los pastizales, así como a la presión productiva sobre la tierra y la dinámica del agua en el paisaje. Los recursos naturales más afectados por estos procesos directamente son los suelos y el agua, y así todos los procesos ecológicos que en ellos se llevan a cabo (Varni, 2013). [4]

En ambientes de llanura como el que aquí se analiza, el agua es el protagonista de la conexión entre los componentes del paisaje, en momentos de excesos hídricos, mientras que, en períodos secos, la matriz de pastizales naturales lleva adelante dicha función (Entraigas, et al.,2014). [1]

Los ecosistemas controlados por el agua son complejos, y sus estructuras y dinámicas dependen de las relaciones interactuantes entre el clima, el suelo y la vegetación (Sofía Zeme et al., 2014). [5]

Trabajos anteriores analizan la variabilidad espacial de la precipitación en la cuenca del arroyo del Azul, donde se observa una influencia estacional entre la precipitación en la cuenca alta y la intermedia-baja. Estas diferencias afectan a la recarga que se produce en el acuífero del Azul, siendo mayor la precipitación relativa en el invierno austral hacia la parte serrana (Varni y Custodio, 2013). [4]

Debido a la importancia del agua en la dinámica del paisaje y como el equilibrio en el ecosistema condiciona la actividad económica y el desarrollo social en la región, este trabajo analiza la relación entre la variabilidad interanual y mensual de la precipitación con la variación del nivel freático en el período comprendido entre los años 2007-2018.

Materiales y métodos

Niveles freáticos

El Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA) posee una red de pozos de monitoreo instalados a lo largo y ancho de la cuenca. Las mismas poseen aproximadamente 6 metros de profundidad, penetran entre 2 y 3 metros en el acuífero freático y cuentan con limnígrafos digitales con sensor piezoresistivo (marca Genica) para el registro del nivel freático, activos desde el 1/10/2006.

Utilizamos la perforación Rincón Viejo, ubicada en la parte baja de la cuenca (pendiente 0.2%) con coordenadas latitud -36,24097 y longitud -59,321017 donde predominan los movimientos verticales del nivel freático(infiltración-evapotranspiración).

Datos pluviométricos

Los valores utilizados corresponden a la estación meteorológica local de Rincón Viejo ubicada en las cercanías de la perforación y para garantizar la confiabilidad de los datos de lluvia se ha sometido los mismos a un análisis de correlación con las estaciones cercanas del Servicio Meteorológico Nacional (SMN).

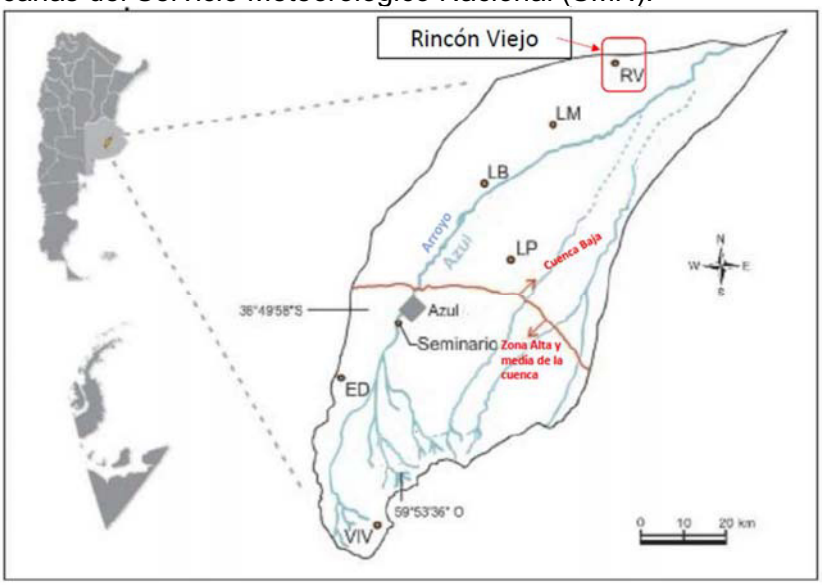


Figura 1. Mapa ubicación Rincón Viejo (datos nivel freático y pluviométricos).

Se aplico el Índice de Precipitación Estandarizado (SPI) a las precipitaciones obtenidas en Rincón Viejo entre los años 2007 al 2018; se eligió esta estación por contener una serie completa de datos pluviométricos. Se utilizo SPI PROGRAM para dicho proceso. https://drought.unl.edu/droughtmonitoring/SPI/SPIProgram.aspx.

El SPI de 3 meses ofrece una comparación de la precipitación a lo largo de un período específico de 3 meses con los totales de precipitación del mismo período de 3 meses de todos los años incluidos en el registro histórico (2007-2018).

El SPI de 3 meses refleja las condiciones de humedad a corto y medio plazo, y proporciona una estimación estacional de la precipitación. (Índice Normalizado de la Precipitación. (Guía del usuario).

Este índice fue diseñado con objeto de dar cuenta de las distintas maneras en que el déficit de precipitación afecta a los diferentes sistemas de recursos hídricos (humedad del suelo, aguas superficiales, aguas subterráneas, etc.). Concretamente, el SPI fue desarrollado por el investigador estadounidense Mc Kee en 1993 para poder cuantificar el déficit de precipitación para diferentes escalas temporales y, en base a ello, poder evaluar el impacto del déficit de precipitación sobre la disponibilidad de los distintos tipos de recursos hídricos (Piccolo, 2019). [2]

En el presente trabajo utilizamos el SPI para observar el comportamiento del nivel freático bajo los diferentes regímenes de humedad.

Resultados y Discusión

En la figura 2, se observa la variabilidad de la precipitación y el nivel freático en la serie de tiempo 2007-2018 en Rincón Viejo.

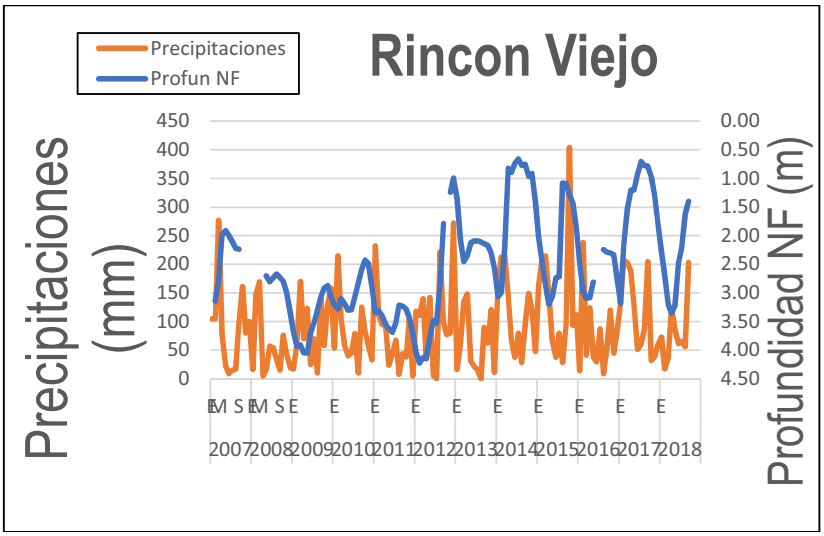


Figura 2. Variación del nivel freático y las precipitaciones 2007-2018 en Rincón Viejo.

Se puede decir que hay una relación entre estas variables, se observa que en el verano se retarda el ascenso del nivel freático respecto de la precipitación, a diferencia del invierno donde la humedad del suelo es mayor y el ascenso del nivel freático tiene una respuesta más directa a la precipitación.

El cálculo del SPI en tres meses muestra una gran variabilidad estacional e interanual (Figura 3).

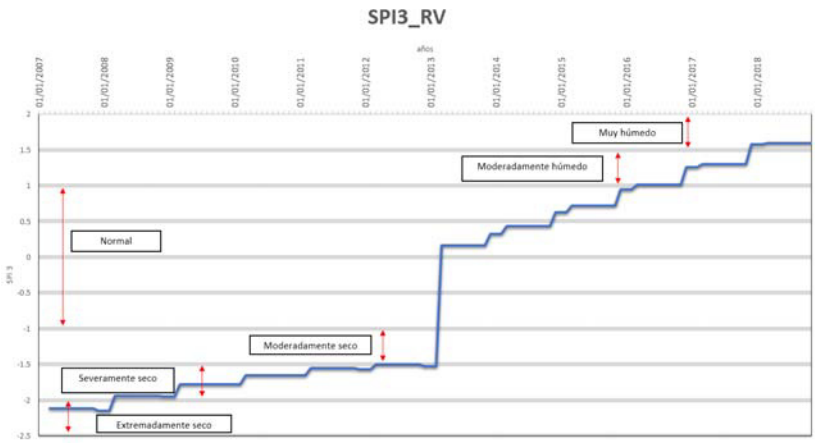


Figura 3. SPI en tres meses. Rincón Viejo.2007-2018.

Clasificación anual según el SPI en tres meses:

Tabla 1. SPI anual 2007-2018.

año	SPI	Clasificación	Prof. NF RV
2007	-2.12	extremadamente seco	2.30
2008	-1.98	severamente seco	2.85
2009	-1.81	severamente seco	3.51
2010	-1.67	severamente seco	2.97
2011	-1.57	severamente seco	3.44
2012	-1.51	severamente seco	3.11
2013	-0.11	normal	2.15
2014	0.43	normal	1.35
2015	0.72	normal	2.15
2016	1.02	mod húmedo	2.63
2017	1.32	mod húmedo	1.38
2018	1.59	muy húmedo	2.43

Se observo como varia el nivel freático bajo las distintas condiciones definidas por el SPI en tres meses.

Tabla 2. Variación del Nivel freático según SPI en Rincón Viejo 2007-2018.

Estas variaciones se resumen en la siguiente tabla:

SPI	Valores SPI	Prof. media NF_RV	Max NF	Min NF	años
mayor a 2	Extrema_ húmedo	s/r	s/r	s/r	s/r
1,5-1,99	muy húmedo	2.43	3.36	1.40	2018
1,0-1,49	Moderada_ húmedo	2.01	3.18	0.71	2017/2016
-0,99 a 0,99	normal	1.89	3.20	0.66	2013/14/15
-1 a -1,49	Moderada-seco	s/r	s/r	s/r	s/r
-1,5 a -1,99	Severa-seco	3.17	4.22	0.99	2012/11/10/09/08
menor a -2	Extremada-seco	2.30	3.14	1.91	2007

Se observa principalmente un contraste en el comportamiento del nivel freático en el tiempo entre los períodos con anomalías negativas y anomalías positivas de la precipitación (SPI en tres meses).

Con anomalías positivas de la precipitación para un SPI en tres meses el nivel freático presenta una media de 2 metros y varía entre los 3,20 y los 0,70 metros de profundidad.

Bajo condiciones de anomalías negativas de la precipitación el nivel freático presenta una media de su profundidad en 3,20 metros y varía entre los 4 m y 1 metro de profundidad.

En el siguiente gráfico se observa la variación anual del nivel freático y el Índice estandarizado de la precipitación (SPI); en donde se observa está marcada variación del nivel freático ante anomalías positivas y negativas de la precipitación en Rincón Viejo durante el período de tiempo comprendido entre 2007-2018.

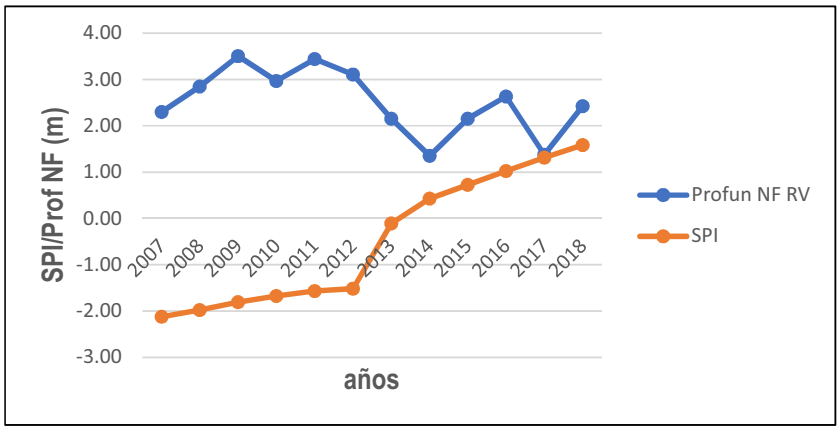


Figura4.Variación del Nivel Freático y SPI anual entre los períodos 2007-2018.

Conclusiones

El nivel freático muestra una variación dentro de las estaciones definidas por anomalías negativas de la precipitación que parece no responder a eventos extremadamente secos y una variación dentro de las anomalías positivas de la precipitación que se mantienen constantes ante eventos extremadamente húmedos.

De esta observación se podría inferir que hay otros factores del ecosistema que regulan el nivel freático dentro de estas estacionalidades secas a húmedas.

Esto se relaciona con la descripción de Entraigas et al, 2014 donde definen al agua como protagonista de la conexión entre los componentes del paisaje durante excesos hídricos, mientras que, en períodos secos, la matriz de pastizales lleva a cabo dicha función.

Referencias

1-María, Valeria &, Migueltorena & Entraigas, Ilda & Varni, Marcelo. (2014). La conectividad paisajística en el sector llano de la cuenca del arroyo del Azul. 10.13140/2.1.2813.2803.
2-Piccolo, M.C. (2019). Material registrado en clase.
3-Sala, J.M.; Gonzalez, N. y Kruse, Y.E. 1983. Generalización hidrológica de la provincia de Buenos Aires. En: M.C. Fuschini Mejía (Ed.) Hidrología de las Grandes Llanuras. Coloquio de Olavarría. UNESCO. Secretaría Nacional de Recursos Hídricos. Vol. 3: 976-1009.
4-Varni, Marcelo & Custodio, Emilio. (2013). Evaluación de la recarga al acuífero del Azul: 2. Balances de agua en el suelo y de deposición atmosférica de cloruro.
Varni, Marcelo & Custodio, Emilio. (2013). Evaluación de la recarga al acuífero del Azul: 1. Análisis de las características climáticas. 10.13140/2.1.4000.2560.
Varni, M.R. (2013). Aplicación de varias metodologías para estimar la recarga al acuífero pampeano, Argentina. Tecnología y ciencias del agua,4(3), 67-85.

5-Zeme, Sofía & Varni, Marcelo & Entraigas, Ilda & Vercelli, Natalia. (2014). Comportamiento del nivel freático a lo largo de una transecta en un área llana de pastizales naturales en la cuenca del arroyo del Azul. 10.13140/2.1.4517.2161.

Eje B. Producción y Ambiente

Coordinadora: Ing. Agr. Norma Mónica Casanovas (OPDS- UNAJ).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Tratamientos consecutivos de efluentes textiles: explorando la capacidad degradadora de diferentes microorganismos

M.B. Ceretta[a], A.M. Ferro Orozco[b], J.F. Gonzalez[a], E.A. Wolski[a].
[a]*Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Ambiente (INCITAA), Facultad de Ingeniería, UNMdP. mbceretta@mdp.edu.ar*
[b]*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) CONICET, Facultad de Ingeniería, UNMdP.*

Resumen

Los efluentes industriales, particularmente los derivados de la industria textil, son considerados de los más contaminantes en el mundo. Por este motivo, un tratamiento adecuado es muy importante. Existen múltiples estrategias, sin embargo entre ellas los tratamientos biológicos son los más amigables con el medio ambiente (se puede llegar a la mineralización de los contaminantes, son económicos y sencillos de realizar). En este trabajo, se estudió la capacidad de distintos microorganismos (hongos, bacterias y/o consorcios microbianos) para tratar un efluente textil. Se probaron tratamientos de manera independiente y/o consecutiva (denominados pre-tratamientos y tratamientos respectivamente) con diferentes microorganismos. Sólo los pre-tratamientos y los tratamientos con los consorcios LB y PG disminuyeron significativamente la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración del colorante presente en el efluente textil, Direct Black 22 (DB22), con respecto al control. Con el resto de los microorganismos no se observaron diferencias significativas para estos parámetros. Por otro lado, la fitotoxicidad mejoró con respecto al control sólo para el tratamiento con el consorcio LB. El porcentaje de germinación aumento un 13,33% respecto al efluente sin tratar, y además se observó una disminución en la concentración de aminas aromáticas (AA) en un 35,52%. La disminución en la DQO y la decoloración fueron muy buenas con ambos consorcios microbianos, efecto deseado en el tratamiento de efluentes industriales. Estos resultados son promisorios para el desarrollo de un tratamiento de efluentes textiles eficiente y de bajo costo, en línea con las tendencias promovidas a nivel mundial.

Palabras clave: biodegradación; biorremediación; azo-colorantes; efluente textil; tratamiento consecutivo.

Introducción

El agua es un bien común indispensable para el desarrollo de la vida y las actividades humanas. El uso desmedido, la contaminación y el agotamiento de las distintas fuentes de agua dulce, ha llevado a concentrar la atención en los temas relacionados al uso, cuidado, gestión y saneamiento del agua. Las actividades industriales son responsables de consumir cerca del 20% de toda el agua que se extrae en el mundo[1], gran parte de ese agua retorna al medio ambiente en forma de efluentes. El 80% del total no reciben tratamiento de ningún tipo[2], pudiendo ocasionar severos impactos.

Las aguas residuales derivadas de la industria textil, son consideradas de las más contaminantes no sólo por el gran volumen generado sino además por su composición. Por cada kg de prenda producida se consumen aproximadamente 200 L de agua que son vertidos al medioambiente con una elevada salinidad, pH alcalino, material sólido

en suspensión, metales pesados, surfactantes, mordientes y colorantes[3]. Los colorantes azoicos son los más utilizados. Estos últimos se evidencian en el agua incluso en concentraciones de 1 $mg.L^{-1}$ [4], y se han reportado valores superiores a 350 $mg.L^{-1}$. Los colorantes azoicos no solo interfieren en la penetración de la luz en los cuerpos de agua, alteran la productividad primaria y modifican la solubilidad de los gases, sino que también se ha comprobado el potencial mutagénico y cancerígeno de dichos compuestos [3,5].

Diversos métodos físicos, químicos y/o biológicos se han desarrollado para el tratamiento de efluentes textiles[6–8]. Entre ellos, los biológicos tienen la ventaja de ser fáciles de implementar, económicos y amigables con el medio ambiente, en el sentido de que no generan residuos secundarios (pudiendo lograr la mineralización de los contaminantes) y tienen un bajo requerimiento energético. Sin embargo, la mayoría de los trabajos referidos a esta temática utilizan efluentes simulados (entendiendo a esto como medios de cultivo con colorante adicionado), o efluentes reales diluidos[9–11].

Considerando la relevancia que tiene la industria textil en la ciudad de Mar del Plata, (donde el 32% de los efluentes industriales corresponden a la industria textil[12]) y que los efluentes textiles son vertidos al sistema cloacal sin tratamiento previo, los objetivos del presente trabajo son: i) evaluar la capacidad de distintos microorganismos de degradar efluentes textiles; ii) evaluar la eficiencia en la degradación acoplando tratamientos con distintos microorganismos; iii) determinar la variación en la toxicidad del efluente luego del tratamiento biológico.

Materiales y métodos

Material biológico

Para realizar los ensayos de degradación se utilizaron distintos microorganismos, los cuales se crecieron en diferentes medios de cultivo (Tabla 1). Todos se incubaron en oscuridad, agitación a 120 rpm, y a 25°C hasta alcanzar la fase de crecimiento exponencial.

Tabla 1. Microorganismos utilizados en los tratamientos biológicos.

Nombre	Procedencia	Medio de cultivo
Consorcio LB	Cámara de inspección de una planta de teñido	Luria Bertani (LB)
Consorcio PG		Papa Glucosa (PG)
Cepas puras (12 en total)		LB o PG
Penicillium crysogenum	Suelo del sudeste Bonaerense	Papa Glucosa

El tratamiento del efluente textil con barros activados se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por Ferro *et al*[13].

Cinéticas de degradación

Para evaluar la degradación del efluente textil primero se realizaron pre-tratamientos con todos los microorganismos mencionados anteriormente. Para ello se inocularon 110 ml de efluente con 10 ml del medio de cultivo inoculado y en fase de crecimiento exponencial. Sólo en aquellos pre-tratamientos que evidenciaron decoloración se realizó un tratamiento consecutivo. En este caso, al efluente pre-tratado se le adicionaron nuevamente 10 ml del medio de cultivo inoculado en fase exponencial con el/los microorganismos mencionados en la Tabla 1. Como control abiótico se utilizó efluente sin inocular. Todos los tratamientos se incubaron en oscuridad, a 25 °C, durante 96 hs.

Decoloración

La decoloración fue evaluada en función de la concentración de DB22 en el efluente textil. Para ello, se colectaron muestras de 2 ml a intervalos regulares de tiempo. Posteriormente, se clarificaron centrifugando durante 10 min a 14000 rpm, para evitar la interferencia de material en suspensión. Por último, se midió la absorbancia en espectrofotómetro a 480 nm (longitud de onda de máxima absorbancia para el colorante). Finalmente, se expresó como porcentaje de decoloración según la siguiente fórmula [14]:

$$\text{Decoloración [\%]} = [100 \times (A_0 - A_t/A_0)],$$

donde A_0 es la absorvancia del sobrenadante del control abiótico, y A_t es la absorbancia de la muestra tomada a tiempo *t*.

Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) permite determinar el contenido de materia orgánica presente en una muestra y generalmente es utilizada como una medida del contenido de contaminantes presentes en ella. La DQO fue evaluada según el método de reflujo abierto [15] y fue informada como porcentaje de disminución de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Disminución DQO [\%]} = [100 \times (h_0 - h_f/h_0)]$$

donde h_0 corresponde a la DQO calculada a tiempo inicial del pre-tratamiento, y h_f la DQO a tiempo final del pre-tratamiento o tratamiento según corresponda.

Aminas aromáticas

Para cuantificar el contenido de aminas aromáticas (AA) se tomaron alícuotas de 0,2 ml de sobrenadante. Luego se adicionaron, en el siguiente orden: 0,8 ml de agua destilada, 0,05 ml de HCl 1M, 3 ml de etanol y 0,5 ml de p-dimetilaminobenzaldehido 5% en etanol. Transcurridos 10 min, se midió la absorvancia en espectrofotómetro a 440 nm [16]. El contenido total de AA se expresó en $mg.L^{-1}$. La curva de calibración se realizó con ácido amino-2-benzoico.

Fitotoxicidad

Se realizaron ensayos de fitotoxicidad para evaluar si hubo mejoras luego del tratamiento biológico. Para ello se utilizaron en semillas de *Lactuca sativa*. Se evaluó el porcentaje de germinación de acuerdo a lo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [17].

Resultados y discusión

Los tratamientos biológicos fueron realizados con: dos consorcios bacterianos; doce cepas puras en cultivos axénicos (en actual proceso de identificación), el hongo *Penicillium chrysogenum*; y barros activados. Cada uno de ellos se utilizó para realizar el pre-tratamiento del efluente textil con una concentración inicial de 303,46±72,13 $mg.L^{-1}$ de DB22. Sólo los pre-tratamientos con los consorcios LB y PG lograron reducir significativamente la concentración de DB22 y además, disminuir la DQO (Tabla 2); y estos fueron seleccionados para aplicar un tratamiento posterior. El resto de los pre-tratamientos no mostraron diferencias significativas con respecto al control en la disminución de la concentración del colorante.

Tabla 2. Estudio del pre-tratamiento del efluente con distintos microorganismos.

Muestra	Decoloración (%)	Disminución DQO (%)
Consorcio LB	80,91 ± 0,94	13,96
Consorcio PG	60,91 ± 0,79	29,49
Barros activados	39,44 ± 7,86	30,83
Cepa A	49,32 ± 11,73	21,00
Cepa B	51,90 ± 5,52	28,67
Cepa C	52,41 ± 3,81	17,79
Cepa D	44,34 ± 1,60	19,53
Cepa E	51,56 ± 0,90	15,43
Cepa F	48,24 ± 4,31	40,60
Cepa G	47,12 ± 3,41	38,53
Cepa H	37,78 ± 4,32	24,14
Cepa I	38,14 ± 4,37	12,21
Cepa J	41,37 ± 1,38	-0,36
Cepa K	43,18 ± 2,34	27,52
Cepa L	45,44 ± 1,50	15,27

En base a los resultados obtenidos y a la bibliografía, una vez finalizados los pre-tratamientos con los consorcios LB y PG, se aplicaron dos clases de tratamiento consecutivo: a) re-inoculando el efluente pre-tratado con los consorcios LB y PG independientemente, e incubando en aerobosis (con agitación); y b) re-inoculando el efluente pre-tratado con los consorcios LB y PG independientemente, e incubando en anaerobosis (Fig.1). Como se mencionó en la Tabla 2, durante la etapa de pre-tratamiento, se pudo observar la disminución significativa en la concentración de DB22 hasta las 96 hs con los consorcios LB y PG (Fig.1). Luego del tratamiento consecutivo la concentración del colorante no varía, pero sí se observa una disminución en la DQO del 39 % y 82 % final para el consorcio LB y PG, respectivamente. Si bien el pre-tratamiento con el consorcio PG muestra una menor decoloración que el LB, cuando se aplica como tratamiento consecutivo disminuye significativamente el contenido de materia orgánica (DQO), tanto en aerobiosis como en anaerobiosis. Ambos tratamiento consecutivos (a y b) arrojaron resultados similares y no mostraron diferencias entre sí. Es por ello que para analizar la fitotoxicidad del efluente pre-tratado y tratado con ambos consorcios, se utilizó la condición b). Pensando en su aplicación a futuro, dicha condición representa un menor costo operativo por ser sin agitación.

Figura 1. Cinética de decoloración.

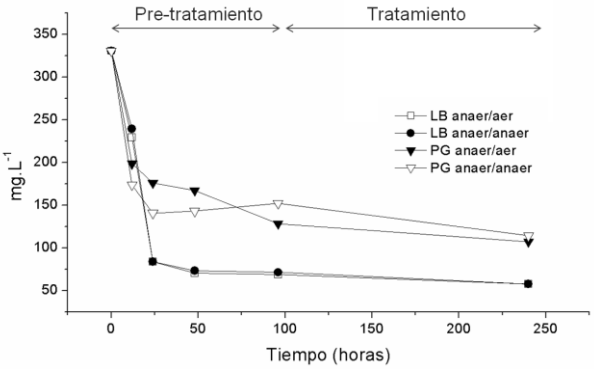
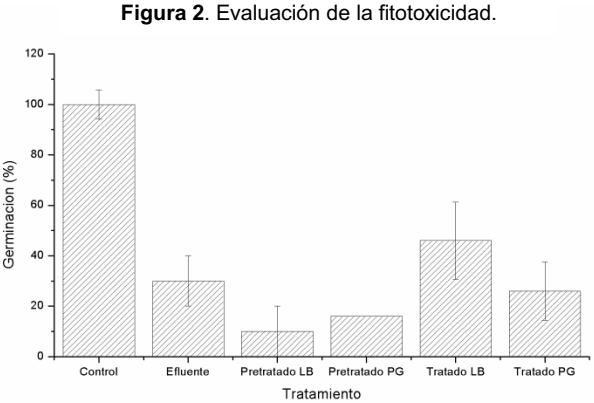


Figura 2. Evaluación de la fitotoxicidad.



Para ninguno de los pre-tratamientos se observó una mejoría en la fitotoxicidad respecto al efluente sin tratar (Fig. 2). Sólo el tratamiento con el consorcio LB mejoró el porcentaje de germinación en un 13,33% respecto al efluente sin tratar. Estos resultados se correlacionan con una disminución de un 35,52% en la concentración de AA, probables productos de la degradación de DB22 y previamente reportadas como mutagénicas y cancerígenas[18]. Se observaron valores de 3,40 $mg.L^{-1}$ para el efluente textil sin tratar y de 2,19 $mg.L^{-1}$ para el tratado con LB. Los demás tratamientos no mostraron diferencias significativas en la disminución de AA.

Conclusiones

El tratamiento biológico consecutivo con los consorcios microbianos evidenció una importante disminución en la DQO y en la concentración del DB22. Si bien, el tratamiento con LB mostró una mayor decoloración y también una leve disminución de la fitotoxicidad, en el tratamiento con PG se vió una mayor disminución del contenido de materia orgánica. Es por ello que deberán llevarse a cabo estudios de la optimización de los diferentes parámetros que afectan al tratamiento biológico, para así seleccionar el mejor sistema operativo. Los resultados aquí presentados son promisorios para el desarrollo de una alternativa de tratamiento eficiente y de bajo costo.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo quieren agradecer al Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Ambiente (INCITAA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por el apoyo económico para la realización del presente trabajo.

Referencias

1. WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. No dejar a nadie atrás*. *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura* (2019).
2. WWAP (Programa Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos). *Aguas Residuales: el Recurso desaprovechado. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017*. *Agua, saneamiento e higiene* (2017).
3. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. & Pandit, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manage.* **182**, 351–366 (2016).
4. Valli Nachiyar, C., Ananth, P. B., Sunkar, S., Karunya, A. & Jabasingh, S. A. Decolorization and biodegradation of textile azo dye Acid Black 24 by developed bacterial consortium CN-1A. *Indian J. Biotechnol.* **15**, 412–419 (2016).
5. O'Neill, C. *et al.* Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 1009–1018 (1999).
6. Singh, P. K. & Singh, R. L. Bio-removal of Azo Dyes: A Review. *Int. J. Appl. Sci. Biotechnol.* **5**, 108–126 (2017).
7. López, C., Moreira, M. T., Feijoo, G. & Lema, J. M. Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. *Afinidad* **64**, 561–573 (2007).
8. Shah, M. P. Bioremediation of Azo Dye. in *Microbial Wastewater Treatment* 103–126 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/b978-0-12-816809-7.00006-3
9. Hayat, H., Mahmood, Q., Pervez, A., Bhatti, Z. A. & Baig, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Sep. Purif. Technol.* **154**, 149–153 (2015).
10. Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S. & Govindwar, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **42**, 138–157 (2011).
11. Kurade, M. B., Waghmode, T. R., Patil, S. M., Jeon, B. H. & Govindwar, S. P. Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium. *Chem. Eng. J.* **307**, 1026–1036

(2017).
12. DIRECCIÓN DE GESTIÓN AMBIENTAL. *Informe anual 2006-2007 sobre calidad de medio ambiente de la dirección general de gestión ambiental de la Municipalidad de General Pueyrredón.* (2008).
13. Ferro Orozco, A. M., Contreras, E. M. & Zaritzky, N. E. Interdependence between the aerobic degradation of BPA and readily biodegradable substrates by activated sludge in semi-continuous reactors. *Biodegradation* **29**, 579–592 (2018).
14. Jasińska, A., Rózalska, S., Bernat, P., Paraszkiewicz, K. & Długoński, J. Malachite green decolorization by non-basidiomycete filamentous fungi of Penicillium pinophilum and Myrothecium roridum. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **73**, 33–40 (2012).
15. Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, A. D. E. 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD). in *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA/WEF/AWWA, 1992). doi:10.2105/SMWW.2882.103
16. Oren, A., Gurevich, P. & Henis, Y. Reduction of nitrosubstituted aromatic compounds by the halophilic anaerobic eubacteria Haloanaerobium praevalens and Sporohalobacter marismortui. *Appl. Environ. Microbiol.* **57**, 3367–3370 (1991).
17. Environmental Protection Agency (EPA). Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. in *Ecological Effects Test Guidelines* (1996).
18. Chen, Y. *et al.* Biodegradation and detoxification of Direct Black G textile dye by a newly isolated thermophilic microflora. *Bioresour. Technol.* **250**, 650–657 (2018).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Identificación y comparación de elementos en efluentes de la industria gráfica por medio de Laser InducedBreakdownSpectroscopy

M.P. Bayala[a,b], M.I. Delletesse[a,c] y C. D´Angelo[a,b].
[a]*Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA - CONICET - UNCPBA). mariabayala1@gmail.com*
[b]*Facultad de Cs. Exactas (FCE - UNCPBA).*
[c]*Facultad de Ingeniería de Olavarría (FIO - UNCPBA).*

Resumen

En la industria gráfica se producen diariamente entre 1000 y 2500 litros de efluentes líquidos diarios, teniendo en cuenta que la cantidad de agua utilizada para el lavado de los equipos depende de la tecnología y del grado de modernización. Los efluentes de estas industrias son básicamente aguas o solventes, según se apliquen sobre papel o plástico; con alto contenido de tintas comerciales y barnices de acabado.

Una de las alternativas para el tratamiento de aguas y barros es el reciclado de estos como aditivo en materiales para la construcción (refractarios ocementicios).

Por este motivo, se analizaron barros residuales de una industria gráfica por medio de la técnica LIBS (*Laser InducedBreakdownSpectroscopy*), donde se identificaron los elementos mayoritarios y se analizaron las diferencias entre los distintos espectros de cada muestra en una matriz decemento.

Se tomaron muestras de 5 l al azar de efluentes de la industria gráfica y se secaron a 100 ºC. Con las cenizas obtenidas se prepararon 6 muestras a diferentes concentraciones.

Los plasmas se generaron con un láser Nd: YAG Q-switchedpulsado, que opera en la longitud de onda fundamental de 1064 nm. Se estudiaron los espectros de emisión de los mismos por medio de un monocromador acoplado a un arreglo de fotodiodos que dieron los espectros resultantes finales.

Los elementos encontrados en el espectro de emisión con mayor intensidad fueron Co, Fe, Mg, Mo, Mn, Ca y Ti.

La implementación de las cenizas como aditivo en cemento, como era de esperar, trae aparejado un aumento en las intensidades de los elementos que comparten.

Por medio de la técnica LIBS se pudo identificar y analizar la diferencia en los diversos elementos que componen la ceniza, el cemento y las muestras compuestas con diferentes proporciones de ambos.

Palabras claves: LIBS, Efluentes industriales, Elementos Atómicos.

Introducción

Las aguas residuales de las industrias de impresión representan un problema ambiental importante, dado que son aguas con altos contenidos de tintas comerciales, barnices, adhesivos, colas, disolventes y aceites. Las tintas tienen formulaciones a base de resinas celulósicas o acrílicas y polímeros de alto peso

molecular. Los efluentes además contienen espesantes, dispersantes y emulsionantes que mantienen las tintas en suspensión, dificultando su separación por decantación[1].

En la actualidad, la industria gráfica produce diariamente entre 1000 y 2500 litros de efluentes diarios, teniendo en cuenta que la cantidad de agua utilizada para el lavado de los equipos depende de la tecnología y del grado de modernización[2].

Los efluentes generados durante este proceso de impresión se caracterizan por poseer elevados niveles de materia orgánica e inorgánica, turbidez y color. Las tintas utilizadas suelen tener baja biodegradabilidad debido a su alto peso molecular y su estructura compleja. Una de las alternativas para el tratamiento de aguas y barros es el reciclado de estos como aditivo de materiales para la construcción (refractarios o cementicios)[3].

A partir de ello, el objetivo de este trabajo fue analizar barros residuales de una industria gráfica de la Provincia de Buenos Aires, por medio de la técnica Laser InducedBreakdownSpectroscopy (LIBS), la cual es una técnica de diagnóstico sencilla, que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos atómicos que componen lasmuestras.

Esto se realiza mediante el análisis de las líneas de emisión atómica de un plasma producido sobre una muestra de interés. Se emplea como fuente de excitación un láser pulsado de alta energía enfocado dentro o en la superficie del medio en estudio, provocando una chispa (plasma) apta para el diagnóstico que brinda información respecto de los componentes del medio en cuestión, a partir del estudio de las líneas espectrales de emisión de las especies que conforman el plasma: iones, átomos neutros y moléculas simples[4].

El plasma alcanza temperaturas de aproximadamente 15000 ºK, y se obtienen densidades electrónicas del orden de 10^{17} electrones/cm^3; en esas condiciones el material se separa en sus componentes atómicos y con alto grado de ionización produciendo emisión muy intensa de luz. Una parte de la luz del plasma se recoge y un monocromador dispersa la luz emitida por las especies atómicas e iones excitados, un detector colocado a la salida del monocromador registra las señales de emisión, y por medio de una configuración electrónica se digitalizan y muestran los resultados para su posterior análisis[5].

En estudios previos[6], se utilizó la técnica LIBS para realizar un análisis semicuantitativo de elementos presentes en efluentes líquidos de una industria gráfica, provenientes del lavado de equipos de impresión.

Materiales y métodos

En este trabajo se analizaron barros residuales de una industria gráfica por medio de la técnica LIBS, donde se identificaron los elementos mayoritarios y se analizaron las diferencias entre los distintos espectros de emisión atómica de cadamuestra.

- Preparación de muestras:

Se tomaron muestras de 5 l al azar de efluentes en 3 días de una semana de la pileta de tratamiento de la industria gráfica. Luego, se realizó la separación del barro del efluente remanente por medio de varios procesos, como decantación, y coagulación/floculación. Por último, se secó a 100 ºC.

Por medio de estos procesos se logró obtener una ceniza, la cual fue pulverizada a45 micrones, y con ella se prepararon 6 muestras (Tabla 1), utilizando cemento Portland como matriz.

Tabla 1. Contenido de ceniza [%] y de cemento Portland [%] presentes en las muestras.

Muestras	*Contenido de ceniza*	*Contenido de cemento*
A1	5	95
A2	10	90
A3	15	85
A4	20	80
CP	0	100
Ceniza Pura	100	0

Se llegó hasta un 20% de adición de ceniza en cemento dado que es el máximo de Puzolana permitido para llegar a un Cemento portland puzolánico[7].

Para la identificación de elementos se prepararon pastillas de 6 g con 1 ml de agua destilada, donde se obtuvo una mezcla homogénea la cual se colocó en un molde cilíndrico de acero inoxidable, Fig. 1. Por último, se comprimieron en una prensa a una presión de 138 MPa, donde se obtuvieron 6 pastillas (una por muestra) de igual diámetro y espesor, tal como se muestra en la Fig. 2.



Fig. 1 - Esquema de preparación de muestras.



Fig. 2 - Muestra de Ceniza Pura, Cemento Portland y muestras a distintas concentraciones.

- Diseño experimental:

Una vez armadas las diferentes muestras se analizan los elementos atómicos principales generando un plasma en un equipo compacto sin discriminación temporal con un láser Nd: YAG Q-switched pulsado (Laser Big Sky, Model Ultra, Laser Technologies, Inc., USA), que opera en la longitud de onda fundamental de 1064 nm,a 2 pulsos/s y un ancho de pulso de 7 ns. La energía de cada pulso a máxima potencia es de 50 mJ, la imagen del plasmaseforma sobre la rendija de entrada de un monocromador.

Las muestras se colocan en un soporte rotativo para evitar cráteres por ablación, al mismo tiempo se insufla aire para evitar que el material desprendido vulva a la muestra.

La luz del plasma es colectada mediante una segunda lente de cuarzo (L2) de 100 mm de longitud focal, como se aprecia en la Fig. 3, y se forma la imagen del plasma sobre la rendija de entrada (alrededor de 100 µm) de unmonocromador (Model 504, ActonResearchCorporation, USA) con un camino óptico de 50 cm. La dispersión se produce mediante una red de difracción de 1200 líneas/mm, y permite cubrir un rango espectral de 200 a 1000 nm. La detección de la luz dispersada fue registrada y convertida a señal eléctrica por un arreglo de fotodiodos lineales no intensificados (Model RY-1024, PDA, Princeton Instruments, Inc., USA).

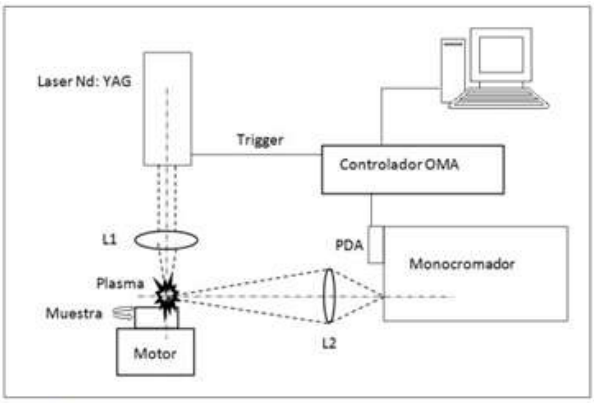


Fig. 3 - Configuración experimental utilizada sin resolución temporal.

El PDA es iniciado en cada disparo por una señal de trigger que entrega el mismo láser, luego la luz es integrada en todo el tiempo que dura el plasma. La adquisición de los datos del detector y la parametrización de ciertos datos de los registros (como por ejemplo, el tiempo de exposición) se realizan por medio de una PC.

Resultados y discusión

En la Fig. 4 se puede observar el espectro de emisión obtenido por medio del equipo sin resolución temporal, con el láser Nd: YAG Q-switched pulsado a 50 mJ/pulso, para lasmuestrascon composición de cemento y ceniza secada a 100 ºC (Muestras A), para la muestra de cemento portland y para la muestra 100% de cenizas secada a 100 ºC.

Por medio de este, se pudo identificar los elementos mayoritarios de las muestraslos cuales se describen en la Tabla 2.

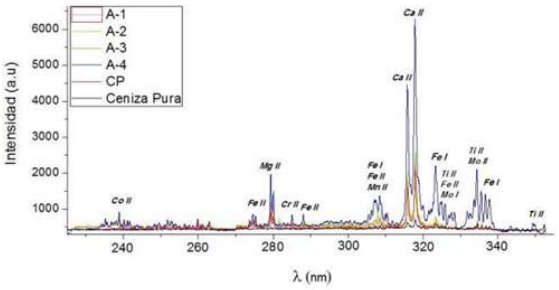


Fig. 4 **-** Espectro de emisión LIBS para las muestras secadas a 100 ºC.

Tabla 2. Elementos detectados y líneas espectrales [nm] identificadas en el espectro LIBS.

Elementos	***λ***	***Elementos***	***λ***	***Elementos***	***λ***	***Elementos***	***λ***
Co II	*239,0*	*Fe II*	*288,11*	*Ca II*	*317,93*	*Ti II*	*331,8*
Fe II	*273,76*	*Fe I*	*305,52*	*Fe I*	*323,21*	*Mo II*	*333,65*
Fe II	*274,74*	*Fe II*	*306,21*	*Ti II*	*324,85*	*Ti II*	*334,37*
Fe II	*275,35*	*Fe II*	*307,06*	*Fe II*	*325,9*	*Fe I*	*335,64*
Mg II	*279,55*	*Mn I*	*307,96*	*Mo I*	*325,91*	*Fe I*	*337,07*
Mg II	*279,79*	*Fe I*	*308,37*	*Ti II*	*327,52*	*Fe I*	*337,86*
Cr II	*284,98*	*Ca II*	*315,88*	*Fe I*	*328,42*	*Ti II*	*349,23*

Entre los elementos mayoritarios encontrados en el cemento se encuentran: Cobalto (Co), Hierro (Fe), Magnesio (Mg), Molibdeno (Mo), Calcio (Ca), Manganeso (Mn) y Titanio (Ti); mientras que los componentes principales de la ceniza son: Hierro (Fe), Molibdeno (Mo), Calcio (Ca), Manganeso (Mn) y Titanio (Ti).

En la Fig. 4, se aprecia que existen grandes diferencias entre las intensidades de las distintas muestras y esto en parte, es debido al arreglo experimental al momento de realizar la medición, con lo cual, con el fin de mejorarla se modificó la energía del láser Nd: YAG Q-switched pulsado a 25 mJ /pulso.

Al modificar el arreglo experimental se obtuvieron los espectros de emisión de la Fig. 5, donde se discriminan mejor las líneas espectrales, observándose una mayor resolución de las mismas.

En el caso de los picos más intensos, Ca II (315,88 nm y 317,93 nm) la mayor intensidad es la de la muestra de cemento portland, seguido por la muestra A4, dado que tiene un 80% de contenido de cemento y un 20% de cenizas y por último, la muestra deceniza.

También, al hacer un análisis detallado en el rango que cubre de 307 nm a 311 nm (Fig. 5), se pudo apreciar la diferencia entre las líneas de emisión de las 3muestras (CP, Ceniza Pura y A4); donde el cemento portland presenta líneas de emisión de Mg I (308,2 nm) y Al I (309,27 nm), y la muestra de ceniza pura exhibe una alta intensidad en la línea de emisión a los 308,79 nm, correspondiente al Ti II. Mientras que el espectro de la muestra A4 presenta una particularidad, comparte las líneas de emisión del cemento y de la ceniza, por lo tanto las líneas no son bien definidas y presentan una intensidad media entre los otros dos espectros, aumentando las intensidades de los elementos que comparten como por ejemplo el Mg, Al y Ti en esta zona delespectro.

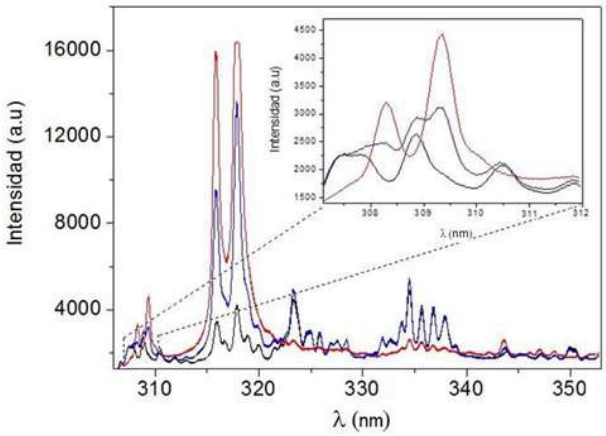


Fig. 5 - *Espectro de emisión LIBS de CP (Línea roja), Ceniza Pura (Línea negra) y la muestra A4 (20% de ceniza, 80% de CP) (Línea azul).*

Conclusiones

A partir de una muestra de efluentes de una industria gráfica, fue posible obtener un compuesto en forma de ceniza que concentra todos los elementos de interés medioambiental no volátiles.

Se prepararon las muestras utilizando como matriz el cemento portland, y añadiendo hasta un 20% de cenizas logrando así un Cemento portlandpuzolánico.

Por medio de la técnica LIBS se detectaron los elementos mayoritarios que componen al cementos, los cuales son: Cobalto (Co), Hierro (Fe), Magnesio (Mg), Molibdeno (Mo), Calcio (Ca), Manganeso (Mn) y Titanio (Ti); así como también los componentes principales de la ceniza son: Hierro (Fe), Molibdeno (Mo), Calcio (Ca), Manganeso (Mn) y Titanio (Ti).

Se modificó la potencia del láser, y se obtuvieron espectros con mayor discriminación en las líneas. Esto permitió diferenciar las intensidades de las distintas pastillas, así como también analizar en forma precisa los espectros del CP, Ceniza Pura y A4.

La implementación de las cenizas como aditivo en cemento, como era de esperar, trae aparejado un aumento en las intensidades de los elementos que comparten.

Por medio de la técnica LIBS se puedo identificar y analizar las diferencias en los diversos elementos que componen la ceniza, el cemento portland y las muestras con diferentes proporciones de estos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires(UNCPBA).

Referencias

1- Mansoori, A., Roshanzadeh, B., Khalaji, M. &Tavassoli, S. H. Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy. Opt. Lasers Eng. 49, 318–323(2011).

2- M. I, Delletesse, P. B. Ramos; P. Vitale; A. I. Cañizo, M. C. G. G. N. E. Caracterización de barros industriales proveniente de la industria gráfica, con potencial aplicación en materiales de construcción. 5to Encuentro Jóvenes Investig. en Cienc. y Tecnol. Mater. 349–352 (2015). doi:10.3989/arbor.2000.i653.1003

3- Becker, A. N. Tratamiento de Efluentes Líquidos Industriales.(2018).

4- Martino, L. J., D'Angelo, C. A., Rodríguez, C. I. &Díaz Pace, A. D. M. Rapid monitoring of heavy metals in fluvial sediments using laser–induced breakdown spectroscopy. Rev. Mex. Física 65, 440(2019).

5- Garcimuño, M. &Bertuccelli, G. Characterization of main constituents in potato (Solanum tuberosum) tissues using LIBS. Opt. Pura y Apl. 48, 215–224(2015).

6- Martino, Lucila; D´Angelo, Cristian; Delletesse, M. I. &Vitale, Paula; Eyler, G. N. Análisis de elementos de interés medioambiental en efluentes industriales mediante la técnica LIBS. J. Chem. Inf. Model. 53, 133–142(2019).

7- Delletesse, M. I; Trezza, M. A; Barreto, G. P. E. G. N. Incorporación de un residuo de la industria gráfica en sistemas cementicios : estudio de caso. Congr. Int. Metal. y Mater. 1–3(2018).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Eficiencia Energética en Contenedores Reciclados

C. Herlein[a], N.F. Ortega[a-b], C. Priano[a], A.R. Ratazzi[a] y J.M. Moro[a]
[a] *Instituto de Ingeniería, Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, CIC,*
[b] *Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires.*

Resumen

La industria de la construcción, a lo largo de la historia, ha tenido una evolución lenta, pero en los últimos años, la velocidad de cambio ha sido mucho mayor, incorporándose requerimientos ambientales. Por ello, es importante considerar la eficiencia energética y del uso de materiales reciclados. Por su bajo costo y movilidad, cada vez es más frecuente el reciclado de contenedores, para convertirlos en espacios habitables, en general, de carácter temporarios (depósitos, obradores u oficinas).

En este trabajo se presentan modelaciones realizadas con el Programa Energy Plus, para estudiar el consumo energético de estos contenedores, usados como oficinas de obra u otra actividad temporaria similar. En estos contenedores se realiza una ambientación interna y se incorporan revestimientos, como aislantes térmicos. Para mantener un grado adecuado de confort, se les brinda una fuente de calefacción y/o refrigeración, planteados en distintos ambientes y condiciones, presentando disímiles demandas energéticas. Argentina tiene una extensión muy importante, con distintas regiones bioclimáticas, por ello, no se pueden generalizar las soluciones más sustentables y se analizan distintas alternativas en lo que respecta a las aislaciones y orientaciones.

Palabras clave: Eficiencia Energética, Contenedores, Reciclado, Aislaciones térmicas

Introducción

El reciclado de contenedores, utilizados para el transporte, es una solución actual y bastante empleada para el armado de oficinas y obradores temporarios en obras de ingeniería. Sus características físicas y geométricas son muy interesantes, ya que presentan una adecuada escala humana, una estructura resistente y una estanqueidad acorde al uso de oficinas y obradores, además de permitir un fácil emplazamiento.

De acuerdo a su destino, a estos contenedores se los ubica en lugares con características climáticas muy diversas, inclusive en condiciones de temperaturas extremas generándose intercambios térmicos entre el ambiente interior y el exterior [1-2]. Estas circunstancias hacen necesario suministrarles equipos de calefacción y refrigeración, que provean de confort adecuado al ambiente. Esto hace que los gastos energéticos pasen a ser un punto importante en el estudio de estas construcciones temporarias.

Los contenedores cuentan con una estructura resistente de perfiles, chapa estampada y tubos metálicos, con una cubierta de chapa acanalada, que aumenta su rigidez, pero térmicamente, en la mayoría de los climas, no le dan una aislación térmica adecuada.



Figura 1: Contenedor destinado a oficina

En este trabajo se analizó un contenedor destinado a una oficina técnica de 6,04 m de longitud, 2,43 m de ancho y 2,38 m de altura (Figura 1). Se realizó una simulación computacional del mismo, para estudiar su consumo energético utilizando diferentes

características de la aislación, en paredes, piso y techo y de las aberturas, en diferentes lugares de Argentina con diversas condiciones climáticas.

Materiales y métodos utilizados

Para el análisis de la eficiencia energética de la construcción se efectuó un modelado matemático[3-4] por medio de dos softwares libres (EnergyPlus[5] y Therm[6]) y la utilización de otros dos softwares secundarios que cumplen la función de interfaz gráfica (SketchUp[7] y OpenStudio[8]).

A través del software Therm, se modelaron los puentes térmicos conformados por los perfiles metálicos que sostienen la aislación interior de la envolvente y generan la estructura de sustento, para la colocación de las distintas aberturas.

Tras el cálculo se obtuvieron los valores de conductancia térmica de cada perfil metálico en su conjunto (Tabla 1), para poder introducir dicho valor en la simulación en EnergyPlus y así simplificar modelo.

Los marcos de las ventanas no se modelaron como el resto de la construcción, sino como una sección aparte donde se tiene en cuenta el puente térmico del marco y se resta a la superficie vidriada la superficie del marco y de los divisores verticales de los cristales. En el modelo se consideró un marco de ventana de aluminio.

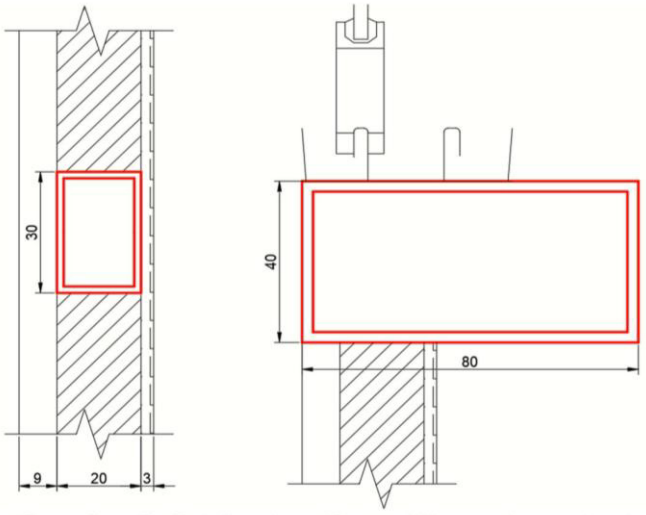


Figura 2a y 2b: Detalles de perfiles metálicos en la envolvente que generan puentes térmicos (en rojo)

Tabla 1. Transmitancia y conductividad térmica de los puentes térmicos de envolvente

Capa	U [W/m^2 K]	λ [W/m K]
Perfil Marco Aberturas	39,7	3,2
Perfil Sostén Aislación	171	3,4

Información climatológica y perfiles de uso de la construcción

Para poder analizar los diferentes climas en la zona en donde podrían ser ubicados los contenedores, se cargó un archivo climatológico en formato EPW (Energy Plus Weather) que contenga la información de un año meteorológico tipo, es decir, temperatura de bulbo seco y húmedo, humedad, velocidad y dirección del viento, radiación solar, nubosidad, etc., para cada hora del año. Se descargaron de la base de datos climáticos de NOAA[9], los datos en formato TMY (Typicall Meteorological Year), donde están disponibles datos de distintas ciudades de Argentina y de otros lugares del mundo.

Además, se definieron los perfiles ocupacionales del edificio para calcular cargas derivadas del uso y definir las temperaturas interiores del termostato. En el modelo se tomaron horarios de trabajo de 08:00hs a 18:00hs de lunes a viernes y de 08:00hs a 12:00hs los sábados. Además, se consideraron temperaturas mínimas de 21°C, para invierno y máximas de 24°C para verano.

Materiales

Se definieron las capas que luego compondrían los materiales de las envolventes como muros, pisos, techos, etc. Cada capa queda definida por su espesor y las características del material que la componen: conductividad térmica, densidad, calor específico y absortancias térmica, solar y visible (Tabla 2).

Tabla 2. Listado de materiales utilizados y sus distintas propiedades

Material	Espesor [mm]	Densidad [kg/m^3]	Conductividad [W/m K]	Calor Espec. [J/kg K]
MDF	9	600	0,34	1700
Fibra de vidrio (Aislación muro)	50	30	0,034	800
Espuma Poliuretano (Aislac. Piso)	15	35	0,04	800
Baldosa PVC	5	1450	0,16	1150
Chapa Muro y Techo	3	7850	50	410
Chapa Piso	3	15700	50	410
Perfil envolvente	20	1466	3,4	410
Perfil aberturas	80	679	3,2	410
Hormigón bases	200	2082	1,45	900
Vidrio claro	3	-	0,9	-
Aislación puerta	25	43	0,03	1210
Chapa puerta	0,8	7700	50	410

Para la modelación del material denominado “Chapa Piso”, se calculó una densidad equivalente mayor, para considerar el efecto de la masa de los perfiles estructurales que lo componen, en la inercia térmica del contenedor. Dichos perfiles no se modelaron por no representar un puente térmico, ya que se encuentran por debajo de todas las capas de aislación, sin interrumpir la continuidad de estas.

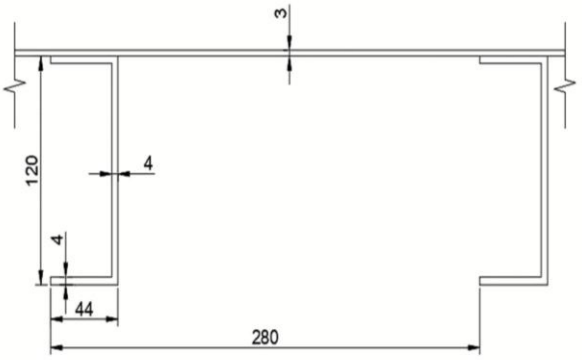


Figura 3: Detalle de estructura de soporte del piso (cm)

Cargas térmicas

En la modelación se definieron las cargas térmicas interiores derivadas de su uso. Las más usuales, contempladas en el modelo son las derivadas de la iluminación, uso de equipos eléctricos, debido a infiltraciones de aire y el calor emitido por los ocupantes del recinto. Para todos ellos se tomaron valores por defecto contemplados por el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI) para oficinas pequeñas [10] (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de las cargas por defecto utilizadas

Tipo carga	Valor unitario	Valor
Calor humano	0,05 personas/m2	0,74 personas
Iluminación	9,7 W/m2	143 W
Equipos	5,8 W/m2	86 W

Superficies del modelo

Para ingresar las superficies que componen el modelo de simulación, se definieron los materiales con los que están constituidas, condición de borde exterior y si está o no expuesta al viento y al sol. Es importante a resaltar que la superficie del piso no se encuentra apoyada sobre el suelo y está expuesto al viento, ya que el contenedor solo se apoya en sus 4 esquinas, sobre bloques de hormigón.

Modelos

Se hicieron modelos en los que se situó al contenedor en distintas ciudades del país, intentando abarcar zonas cálidas, templadas y frías, así como también con distinta incidencia solar. Para ello, se optó por estudiar el consumo energético en las ciudades de Posadas, San Juan, Bahía Blanca, Trelew, Bariloche y Río Gallegos y en cada una de ellas, el modelo se orientó de dos maneras: uno con las aberturas en la cara sur y el otro con las aberturas en la cara norte.

Se simularon las siguientes variaciones del modelo, para estudiar el impacto de estas en cada una de las ciudades y orientaciones:

- Modelo 1: modelo original del contenedor con las características reales.
- Modelo 2: se reemplazaron los vidrios claros de 3mm tradicionales, por vidrios opacos que reflejen una mayor parte de la luz solar (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de las cargas por defecto utilizadas

Vidrio	Transmitancia solar	Transmitancia visible	Conductividad [w/m^2 K]
Claro 3mm	0,84	0,9	0,9
Opaco 6mm	0,48	0,57	0,9

- Modelo 3: se duplicaron los espesores de las aislaciones y se utilizó doble vidrio hermético en las ventanas con vidrios claros de 6mm y una cámara de aire de 13mm
- Modelo 4: además de duplicar los espesores de las aislaciones, se rompieron los puentes térmicos mediante la aislación de estos con lana de vidrio en los casos posibles y se reemplazaron los marcos de aluminio por marcos de PVC.

Resultados y discusión

Una vez simulado el modelo original en todas las ciudades con sus respectivas orientaciones norte y sur se determinaron las pérdidas y ganancias en todos sus componentes, para proponer mejoras en el modelo y analizar su impacto.

Por otra parte, se comparó la influencia de cada modelo y orientación en los consumos energéticos de cada ciudad (Figuras 4).

De los resultados obtenidos se pudo observar que el impacto de las distintas soluciones propuestas, depende de las condiciones ambientales externas, es decir:

- Caso 1: situaciones en las que la principal causa de las cargas de acondiciona-miento es la radiación solar incidente (construcciones con el acristalamiento en la cara norte, en las ciudades de Bahía Blanca, San Juan y Trelew).
- Caso 2: situaciones en las que la principal causa de las cargas térmicas es la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior (resto de las construcciones estudiadas, no incluidas en el Caso 1).

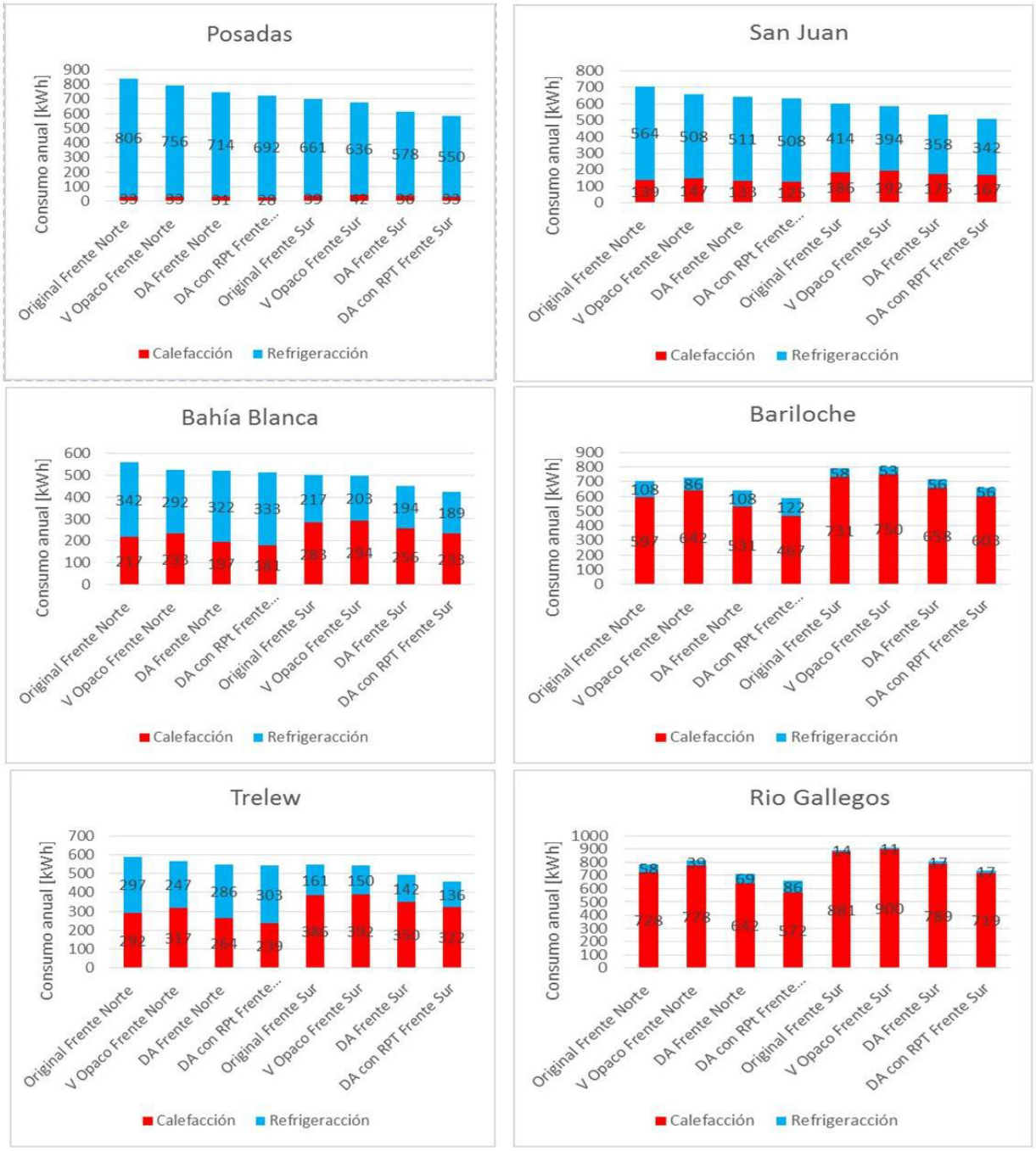


Figura 4: Consumo energético anual de los distintos modelos y sus orientaciones para las diferentes ciudades analizadas

Analizando el Caso 1, en el Modelo 2 se observaron mejoras en el consumo total energético de un 4%, 6% y 7% en Trelew, Bahía Blanca y San Juan, respectivamente. Por otro lado, el Modelo 3 solo mejoró el consumo energético en un 7%, 8% y 9% y el Modelo 4 en un 9%, 9% y 11% respectivamente.

Estudiando el Caso 2, las mejoras en el Modelo 2 tuvieron un impacto muy bajo (entre 1% y 3%) en la disminución del consumo energético, siendo incluso perjudicial en las ciudades más frías (hasta un 4% de mayor consumo). La única excepción es en la orientación norte en la ciudad de Posadas, que implicó mejorar un 6% en el consumo.

Las mejoras en el consumo de energía de los Modelos 3 y 4 se hacen en estos casos mucho más evidentes variando entre 9 y 13% y 16 y 20%, respectivamente.

El impacto de las mejoras del Modelo 3 es algo mayor en zonas cálidas que en zonas frías, esto podría deberse a la acción beneficiosa del aumento de la inercia

térmica en dichas zonas. En contraparte, la ruptura de los puentes térmicos en el Modelo 4 mejora la aislación de la envolvente, casi sin modificar la inercia térmica de la construcción, por lo que su impacto es algo mayor en zonas frías.

Por otro lado, se observó que en ciudades del centro y norte del país (Posadas, San Juan, Bahía Blanca y Trelew) la orientación de la construcción tiene un peso igual o mayor a la composición de la envolvente. En ciudades más australes (Bariloche y Río Gallegos) la influencia de la orientación es algo menor, pero aun así considerable. En zonas templadas (Bahía Blanca y Trelew) la predominancia de las cargas de refrigeración o calefacción dependen de la orientación de las construcciones.

La disminución del consumo por una mejora en la aislación es algo mayor en la orientación sur, que en la orientación norte.

Conclusiones

La utilización de modelados energéticos implica un beneficio importante en tiempos y costos, al momento de tomar decisiones respecto al acondicionamiento de las construcciones, en pos de mejorar su eficiencia energética.

La ubicación y orientación de las construcciones son factores que tienen gran incidencia en la demanda energética y, por lo tanto, en las decisiones a tomar respecto a las mejoras a realizar. En los casos en los que la principal causa de las cargas de acondicionamiento es la radiación solar incidente (acristalamiento hacia el Norte) adquiere gran importancia la utilización de vidrios opacos, que reflejan gran parte de la luz solar, mientras que en los casos donde la principal causa de las cargas es la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior, la aislación de muros, techos y ruptura de puentes térmicos son determinantes en la demanda energética.

Agradecimientos

Los autores agradecen los aportes realizados a la Secr. Gral. de Ciencia y Tecnología y al Dep. de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur y CIC Prov. Bs. Aires.

Referencias

1- Mihai M., Tanasiev V., Dinca C., Badea A., Vidu R.; *Passive house analysis in terms of energy performance*. Energy and Buildings, 144, (2017) 74-86.
2- Wang Y., Kuckelkorn J., Zhao F.Y., Spliethoff H., Lang W.; *A state of art of review on interactions between energy performance and indoor environment quality in Passive House buildings*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 72, (2017) 1303-1319.
3- Strachan P.A., Baker P.H.; *Outdoor testing, analysis and modeling of building components*, Building and Environment, 43, 2, (2008) 127-128.
4- IDEA, *ATECYR Guía Técnica de Procedimientos y aspectos de la simulación de instalaciones térmicas en edificios*. IDAE. Madrid, 2008.
5- DOE US Department of Energy, *Energy Plus 9.0.1.* [Software], Version Windows, https://energyplus.net/, 2018.
6- Lawrense Berkley National Laboratory, *Therm, Cálculo y simulación de puentes térmicos*, [Software], Versión Windows, https://windows.lbl.gov/software/, 2019
7- Google, *SketchUp Pro 2018*. [Software], https://www.sketchup.com/es/products/ sketchup-pro/new-in-2018, 2018.
8- Alliance for Sustainable Energy, *OpenStudio*, https://www.openstudio.net/, 2019
9- NOAA, *Repository of free climate data for building performance simulation*, USA, http://climate.onebuilding.org, 2019.
10- ANSI/ASHRAE, Advanced energy design guide: Small office buildings, 2004

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Caracterización del MP en la planta industrial Cooperativa ARG Minerales Industriales, Departamento Valle Fértil, San Juan

S. Gutierrez[a], A. Diaz[b] y F. Serdella[c]

[a] *Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. UNSJ.* smlgutierrez@unsj-cuim.edu.ar

[b] *Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería. UNSJ.*

[c] *Instituto de Química, Facultad de Ingeniería. UNSJ.*

Resumen

En la provincia de San Juan, el Departamento Valle Fértil, presenta un gran potencial de mica tipo moscovita asociada a otros minerales de importancia económica como es el cuarzo y el feldespato ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos. El sector de las pegmatitas de Valle Fértil está constituido por microemprendimientos, que realizan la explotación del cuarzo, feldespato y mica en forma manual, con baja mecanización, dependiendo de un mercado interno.

El material particulado (M.P.) es uno de los contaminantes atmosféricos más estudiados en el mundo, los cuales se originan a partir de una gran variedad de fuentes naturales o antropogénicas y poseen un amplio rango de propiedades morfológicas, físicas, químicas y termodinámicas.

La planta en estudio procesa minerales pegmatíticos del tipo cuarzo y feldespato para su posterior clasificación y venta. Uno de los problemas ambientales principales de esta planta es su ubicación y la falta de control en el M.P. emitido. El objetivo de este trabajo fue realizar la toma de muestra de M.P. en aire en forma espacial, tomando tres puntos de muestreo: Cantera, Planta y Zona de Urbanización. Se realizó una caracterización mineralógica, química y física del M.P. sedimentado en la planta, con el fin de estudiar el impacto ambiental producido en la población que se ubica muy cerca de la planta.

Para la caracterización mineralógica se realizó análisis de DRX con el fin de identificar las fases presentes en el material particulado. La caracterización física se realizó a través de determinaciones de densidad absoluta y análisis granulométrico por Sedigraph III, para clasificar el M.P. en ultrafino, fino y grueso.

Los resultados encontrados en el M.P. de planta, fueron que las fases presentes son cuarzo y feldespato en forma mayoritaria, de acuerdo a la DRX. El análisis químico presenta concentraciones de SiO_2 en un 42,78% y Al_2O_3 en un 34%, en forma mayoritaria con respecto a Mg, Na y K. El análisis granulométrico del M.P. de planta presenta un D90=57 µm, un D50=29 µm y un D10=9 µm. El análisis de M.P. realizado en aire, en forma espacial demuestra que la concentración en la Cantera Andacollo es de 425 µg/m^3, en la Planta ARG minerales es de 80 µg/m^3 y en la zona urbanizada es de 5 µg/m^3

Se concluye que el M.P. presente en planta presenta un 10% de material ultrafino, menor a 9 µm. El M.P en aire es de 80 µg/m^3, menor al referenciado por el Anexo IV del Decreto Nº1426/96 Niveles Guías de calidad de aire el cual es de 150 µg/m^3. El M.P. en la zona de urbanización es menor que el nivel guía, por lo que se concluye que la actividad de la Planta ARG minerales no afecta el ambiente de la zona de urbanización.

Palabras claves: pegmatitas, cuarzo, feldespato, emisiones

Introducción

El material particulado es uno de los contaminantes atmosféricos más estudiados en el mundo, este se define como el conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera[1] que se originan a partir de una gran variedad de fuentes naturales o antropogénicas y poseen un amplio rango de propiedades morfológicas, físicas, químicas y termodinámicas.

La presencia en la atmósfera de este contaminante ocasiona variedad de impactos a la vegetación, materiales y el hombre, entre ellos, la disminución visual en la atmósfera, causada por la absorción y dispersión de la luz[2]. Además, la presencia del material particulado está asociada con el incremento del riesgo de muerte por causas cardiopulmonares en muestras de adultos[3].

Es necesario, además de realizar mediciones de la concentración de este contaminante, evaluar su comportamiento en el espacio y el tiempo, asociándolo con los fenómenos meteorológicos, composición química y origen, los cuales permitan orientar estrategias de control y realizar seguimiento por parte de las autoridades ambientales interesadas.

El material particulado posee una amplia gama de propiedades morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas[4]. Este es emitido a la atmósfera producto de diferentes actividades, tanto naturales como antropogénicas[5].

La planta en estudio, procesa minerales de cuarzo y feldespato para su posterior clasificación y venta. Uno de los problemas ambientales principales de esta planta es su ubicación y la falta de control en el material particulado emitido.

El yacimiento pegmatítico Andacollo se encuentra ubicada en la sierra de Valle Fértil, sector Quebrada del Jaboncillo, DM Nº14, en el Departamento Valle Fértil, Provincia de San Juan[6]. Este yacimiento es uno de los principales proveedores de minerales cuarzo y feldespato a la Cooperativa ARG Minerales Industriales.

La planta Cooperativa ARG Minerales Industriales, se encuentra localizada en calle Alem s/n, en el vértice noroccidental de la Villa de San Agustín, cabecera del Departamento Valle Fértil.



Figura 1. Mapa de ubicación del yacimiento Andacollo y la Planta Cooperativa

El objetivo de este trabajo fue realizar la toma de muestra y caracterización mineralógica, química y física del M.P. de la planta procesadora de materiales pegmatíticos, con el fin de estudiar el impacto ambiental producido en la población que se ubica muy cerca de la planta.

Materiales y métodos

Se realizó una caracterización mineralógica del M.P. presente en la planta a través de un equipo de Difracción de Rayos X marca Shimadzu modelo 6100, radiación de Cu Kα;(a=1,540600 Å) y Monocromador CM-3121, operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión y con un ángulo de barrido (2Θ) comprendido entre 5° y 70°. La caracterización química consistió en realizar

determinaciones composicionales de SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3. También se identificó la presencia de metales considerados impurezas, tales como Fe, Mn, Cr, Ti y otros metales presentes como K, Na, Mg y Ca, ya que éstos proporcionan cierta tonalidad indeseable al producto final de la Planta ARG Minerales. Esta caracterización se llevó a cabo con un equipo de Absorción Atómica con Plasma Inducido (ICP) Marca Perkin Elmer.

La caracterización física se realizó a través de determinaciones de densidad absoluta utilizando un Picnómetro de Helio marca Micromeritics, Modelo AccuPyc 1330, para cuantificar los $\mu g/m^3$ presentes de MP presente en la plata.

La determinación del tamaño de partícula del material particulado en la planta se cuantificó con un equipo Sedigraph III, marca Micromeritics.

Se tomaron tres puntos de muestreo como se identifica en la Figura 2. La determinación de material particulado en aire se realizó con un equipo tipo TCR TECORA-BRAVO Plus



Figura 2. Punto A- Cantera Andacollo, Punto B- Planta ARG Minerales, Punto C- Zona Urbanizada

Resultados y discusión

La Tabla 1 presenta los resultados del análisis químico, el cual demuestra que no fueron detectadas concentraciones de metales pesados. Se identifica concentraciones importantes de alumino silicatos 42,78% de SiO_2 y 34% de Al_2O_3, por tratarse de una planta de molienda de feldespato y cuarzo. Se identificaron 79.390 µg/g de potasio y 9655 µg/g de sodio, esto infiere la presencia de orotclasa y albita respectivamente, variedades de feldespato. La DRX corrobora importante presencia de cuarzo, feldespato del tipos Albita y mica del tipo Moscovita.

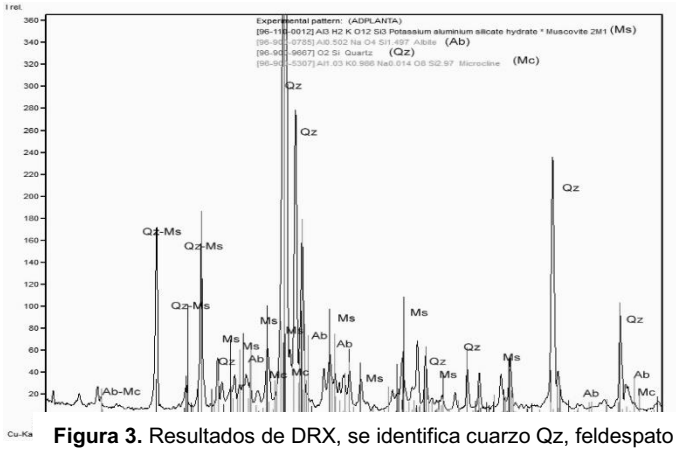


Figura 3. Resultados de DRX, se identifica cuarzo Qz, feldespato del tipo Albita Ab y mica tipo moscovita

Tabla 1. Concentraciones químicas presentes en el material particulado de planta

SiO_2 %	Ins. %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	Mg µg/g	Na µg/g	K µg/g	Cu µg/g	Cr µg/g	Pb µg/g	Mn µg/g	Ca µg/g	Ti µg/g
42,78	2,38	5,67	34,11	6027	9655	79390	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

En cuanto al análisis granulométrico de las muestra de planta (Figura 4) presenta un D90=57 µm, un D50=29 µm y un D10=9 µm. Esto demuestra que el PM-10 se encuentra en un tamaño de 9 µm el cual representa un peligro potencial ya que se encuentra en forma de material en suspensión.

En cuanto a los resultados del análisis de M.P. realizado en los tres puntos de muestreo (Figura 2) se identifica que la concentración en la Cantera Andacollo es de 425 µg/m^3, en la Planta ARG minerales es de 80 µg/m^3 y en la zona urbanizada es de 5 µg/m^3.

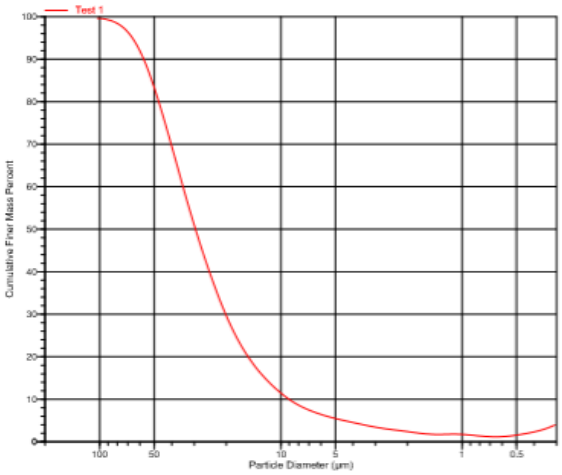


Figura 4. Distribución granulométrica de material particulado en la planta PM-10=9µm

El M.P en aire en la Cantera Andacollo supera lo referenciado por el Anexo IV del Decreto Nº1426/96 Niveles Guías[7] de calidad de aire el cual es de 150 µg/m^3. El M.P. en la zona de urbanización es menor que el nivel guía, por lo que se concluye que la actividad de la Planta ARG minerales no afecta el ambiente de la zona de urbanización. No obstante, es preciso reconocer la evolución de nuestro país en la instalación de redes de monitoreo y en la elaboración de informes que permitan evaluar las concentraciones anuales de material particulado en los centros urbanos[8].

Conclusiones

La zona en estudio presenta una alta concentración de M.P. de 425 µg/m^3, en la zona de explotación de la cantera, este valor se encuentra por encima del valor permitido (150 µg/m^3). Este resultado demuestra que deberá realizarse una planificación con respecto a la planificación y control de la voladura del mineral.

Con respecto a los puntos de muestreo planta y zona de urbanización los valores de M.P. se encuentran por debajo del valor establecido por la ley.

Si bien este estudio es preliminar, permitirá controlar la actividad minera de la zona de estudio, la cual es fundamental para el desarrollo económico del lugar.

La calidad del aire es un factor determinante en la estimación de la calidad de vida de las personas. A partir de su medición es posible generar información que permita evaluar los efectos de las emisiones sobre el aire, y así crear estrategias para el control de la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Agradecimientos

Los autores agradecen al I Centro de Investigación para la Prevención de la Contaminación Ambiental Minero – Industrial (CIPCAMI), al Instituto de Investigaciones Mineras de la UNSJ y a la Secretaría de Ciencia y Tècnica de la UNSJ (CICITCA).

Referencias

1-Mészaros, Mészáros, E. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado. (1999)

2-Chen, J., Ying, Q., y Kleeman, M. *Source apportionment of visual impairment during the California regional PM10/PM2.5 air quality study.* Atmospheric Environment, Vol.43. Issue 396-136-6144. (2009)

3-Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., y Thurston, G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and longterm exposure to fine particulate air pollution. JAMA, 287(9), 1132-1141. (2002).

4- Environment Protection Agency - EPA, U. S. Air Quality Criteria for Particulate Matter Volume 1. 841p. Disponible en: http://www.epa.gov/ncea/ pdfs/partmatt/VOL_I_AQCD_PM_3rd_ Review_Draft.pdf.(2011)

5-Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D., Querol, X., y Alastuey, A. *Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain*). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution, 125*, 453-465. (2003).

6-Galliski, M.A., E. Linares. *New K-Ar muscovite ages from granitic pegmatites of the Pampean Pegmatite Province*. 2° South American Symposium on isotope Geology (1999): 63-67.

7-Anexo IV del Decreto Nº1426/96 Niveles Guías (1996).

8-Pérez. F. y D. Allende. *Modelo de calidad del aire para la ciudad de Buenos Aires.* World Congress & Exhibition Engineering 2010-Argentina. Octubre, 2010, 10p.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Estudio de residuo industrial para la captura y eliminación de CO_2

P. B. Ramos[a], M. F. Ponce[b], F. Jerez[b], L. Dos Santos[c],W. Talavera[c], M. A. Bavio[b] y G. N. Eyler[a]

[a] *IINMAT (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría.* Argentina.
[b] *INTELYMEC (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría. Argentina.*
[c] *CNEA. Gerencia Nacional de Gestión de Residuos Radioactivo y Gerencia de Química, Av. Gral Paz 1499, (B1650KNA) San Martin. Buenos Aires. Argentina.*
e-mail: pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar

Resumen

En el presente trabajo se evalúa la eficiencia de captura de CO_2 en residuos provenientes de diferentes procesos de la industria del vidrio. Se realizó una caracterización superficial y textural mediante SEM, BET (tamaño de poro, área superficial, diámetro de poro). Su composición química fue determinada mediante análisis EDS, obteniendo que el residuo A (RA) es mayoritariamente óxido de silicio y el residuo B (RB) es mayoritariamente óxido de aluminio. Los ensayos de adsorción de CO_2 fueron realizados utilizando diferentes cantidades de residuos colocados en un lecho fijo (0.15 g – 0.32 g). La concentración de dióxido de carbono fue cuantificada mediante FT-IR, a través de una relación entre la concentración de CO_2 y el área de la banda característica (2414 cm^{-1}- 2198 cm^{-1}). Los residuos mostraron una gran capacidad para adsorber CO_2 (10 % CO_2 y 90 % de N_2), obteniendo como resultado para RA 0.43 mmol CO_2/g adsorbente y para RB 0.27 mmol CO_2/g adsorbente. La eficiencia de adsorción fue de 80 % para RA y de 62% para RB. La exposición de los residuos a concentración de CO_2 como 24 % y 50 % arrojó como resultado un aumento en la capacidad de adsorción.

Se evaluó la eficiencia a través de 5 usos consecutivos, realizando la desorción del CO_2 entre cada ciclo de reuso, obteniendo una buena estabilidad y alta eficiencia en cada ciclo de uso.

Palabras claves: Residuo industrial, contaminación, adsorción, captura de CO_2.

Introducción

El crecimiento de la población y el desarrollo industrial-tecnológico ha ocasionado problemas medioambientales tales como la contaminación del agua/aire, utilización desmedida de recursos no renovables, etc. Por esta razón, en los últimos años ha sido el principal interés de la comunidad científica, remediar y dar soluciones a problemáticas medioambientales relacionadas con la contaminación atmosférica[1, 2].

El incremento en las emisiones globales de gases ha sido atribuido a un creciente aumento de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) en los sectores industriales (fuentes fijas) y el transporte (fuentes móviles).

Específicamente en las ciudades en las que se encuentran industrias del tipo cementero, caleras y metalúrgicas, producto de la combustión de los mismos se generan: en la industria del cemento 0,5071 t CO_2 y 0,3 kg de SO_2 por cada tonelada

de clinker producido; en la industria de la cal 0,785 t de CO_2 por cada tonelada de cal producida; y en la industria del acero por cada tonelada producida se generan 0,099 t de CO_2[3].

Debido a la magnitud de las emisiones a nivel mundial y específicamente a nivel local, existen dos puntos muy importantes a tener en cuenta con respecto a los materiales de captura y las potenciales tecnologías de eliminación de los gases[4].

En la actualidad, se han desarrollado una amplia gama de nuevos materiales prometedores para la captura de gases contaminantes. Los esfuerzos en investigación se han dirigido, en particular, hacia la disminución de los costos energéticos involucrados en la etapa de regeneración y de degradación química. Se han considerado una variedad de adsorbentes físicos sólidos para la captura de gases tales como estructuras microporosas y mesoporosas a base de carbono (carbón activado y tamices moleculares de carbono), zeolitas, y materiales modificados químicamente (MOFs), óxidos metálicos, entre otros[5, 6].

Uno de los retos actuales es que las síntesis y las modificaciones superficiales de los materiales sólidos permitan reducir la contaminación ambiental mediante el desarrollo de nuevos materiales que tengan un impacto positivo en el medio ambiente, bajo costo, su producción a gran escala sea fácil y barata, y con un gasto energético mínimo. Otro aspecto importante es la reutilización/valorización de residuos[7], primordial para la protección de generaciones presentes y futuras.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la capacidad de adsorción de CO_2 de materiales residuales provenientes de la industria del vidrio. Este objetivo engloba dos aspectos importantes, en primer lugar la valorización de un residuo para aplicaciones ambientales; y en segundo lugar la captura de un gas de efecto invernadero como lo es el CO_2. Mediante la aplicación del residuo en ciclos consecutivos de adsorción, se evalúa su estabilidad frente al reuso en la captura de CO_2.

Materiales y desarrollo experimental

Materiales y caracterización

Para la adsorción y remoción del CO_2 se utilizaron dos residuos provenientes de distintos procesos productivos de una industria del vidrio ubicada en el Parque Industrial de Olavarría, Argentina. RA deriva del proceso de pulido y RB es un desecho proveniente del proceso de esmerilado del vidrio.

Los *residuos A* y *B* fueron caracterizados mediante SEM/EDX (microscopio FESEM-FEI Inspect F50) para determinar las características morfológicas y su composición. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron realizadas utilizando el equipo (Micromeritics ASAP 2420 NSP). El área superficial fue determinada mediante la ecuación BET (Brunauer–Emmett–Teller), la distribución de tamaños y volumen de poros utilizando el método BJH (Barett–Joyner–Halenda). A través de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se llevaron a cabo las mediciones del CO_2 absorbido utilizando el equipo (Nicolet Magna 500).

Los residuos inicialmente fueron colocados en estufa a 80 °C por 30 min para eliminar su humedad y luego morterizados para unificar el tamaño de partícula.

Desarrollo experimental

Para la construcción de las isotermas de adsorción se utilizó el FT-IR con celda para gases. El CO_2 adsorbido se logró cuantificar realizando una curva de

calibración con concentraciones conocidas de CO_2 (banda de mayor intensidad, 2414 cm^{-1}- 2198 cm^{-1}).

Las experiencias de adsorción se llevaron a cabo en un lecho fijo a presión atmosférica, con concentraciones iniciales de CO_2/N_2 de 10% v/v (196,5 mg/L CO_2) a temperatura ambiental (*ca.*15°C). Antes de cada ensayo; para eliminar el contenido de agua y otras especies adsorbidas en la superficie de los residuos, se los calentó a 100 °C en atmósfera de N_2 bajo un flujo de 4 L/min durante 60 min y luego se los dejó enfriar hasta temperatura ambiental manteniendo la atmósfera de N_2.

Se colocaron 0.25 g de los residuos en el lecho y se los expuso a diferentes tiempos de contacto con CO_2 10% v/v. Una vez transcurrido el tiempo de contacto (desde 1 min hasta 60 min), la muestra gaseosa a la salida se colocó en una celda para gases, a la cual se le realizó vacío (600 mbar) y se determinó el CO_2 no adsorbido mediante FT-IR.

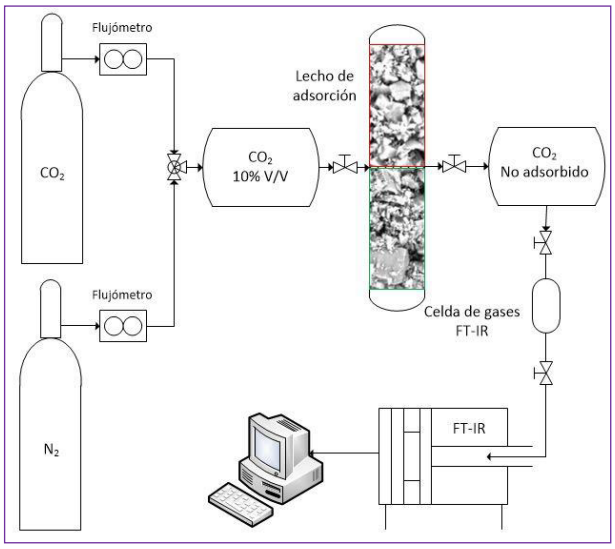


Figura 1. Diagrama de la disposición de los residuos y equipo de medida para los ensayos de adsorción de CO_2.

Se evaluó la estabilidad de los residuos mediante ciclos de reuso. Luego de los 60 min de contacto (saturado con CO_2) se lo calentó a 100 °C por 1 hora en atmósfera de N_2, eliminando el CO_2 adsorbido; se lo dejó enfriar a temperatura ambiental y se lo colocó nuevamente en contacto con CO_2, este proceso se repitió 5 veces consecutivas.

Resultados y discusión

Caracterización de los residuos industriales

En la Figura 2 se presentan las micrografías de las superficies de los residuos A y B, con una magnificación de 1500 x, obtenidas mediante microscopia SEM.

Se puede observar en la micrografía mostrada en la Figura a) la existencia de partículas en forma de filamentos de pequeñas dimensiones (longitud: 4,3 μm) y partículas de mayor tamaño en forma de placas cilíndricas (diámetro de partículas: 16,3 – 6,5 μm). En la Figura 2 b) se observa una menor uniformidad en los tamaños de las partículas, teniendo mayor cantidad de partículas de gran tamaño (diámetro de partícula: 17,2 μm) y sobre su superficie las más pequeñas (diámetro de partícula: 2,7 μm).

Ambos residuos presentan superficies no porosas, observadas a magnificaciones 1500x. Sin embargo se observan partículas tipo placas, lo que podría dar lugar a la existencia de porosidad dentro de éstas.

A partir del análisis químico semicuantitativo, RA contiene un 39,89 % en peso de Silicio y un 37,6% de Oxígeno, además contiene Na, Mg, Al, Ce (<10%). Todos estos elementos forman parte de los materiales que se utilizan en el proceso de pulido y propiamente del vidrio.

RB contiene un 48,45% de Al y 36,95% de O, además Si. Este residuo proviene del proceso de esmerilado, el cual se realiza utilizando óxido de aluminio principalmente. Las propiedades texturales de los *residuos A* y *B* se muestran en la tabla 1, donde se observa que la superficie específica de RA es mayor a la obtenida para RB (1,682 m^2/g y 0,728 m^2/g respectivamente). A su vez el tamaño medio de poros para RA es de 23,40 nm, siendo éste mayor al compararlo con el tamaño de los poros para RB.

Se puede observar que ambos residuos tienen una superficie específica pequeña, esto se debe a que son materiales residuales y no fueron sintetizados para tal fin. Sin embargo, el diámetro de poros para ambos residuos es característico de materiales mesoporosos (2 nm< D_p < 50 nm). Se puede ver que los materiales cuentan con diámetros de poros comparables con materiales sintetizados para este fin, por lo que es esperable que tengan una capacidad de adsorción alta en relación al gasto energético y costo de reactivos que se tiene si el material es sintetizado.

El volumen de poros es $3,8x10^{-5}$ cm^3/g para RA y de $1x10^{-6}$ cm^3/g para RB.

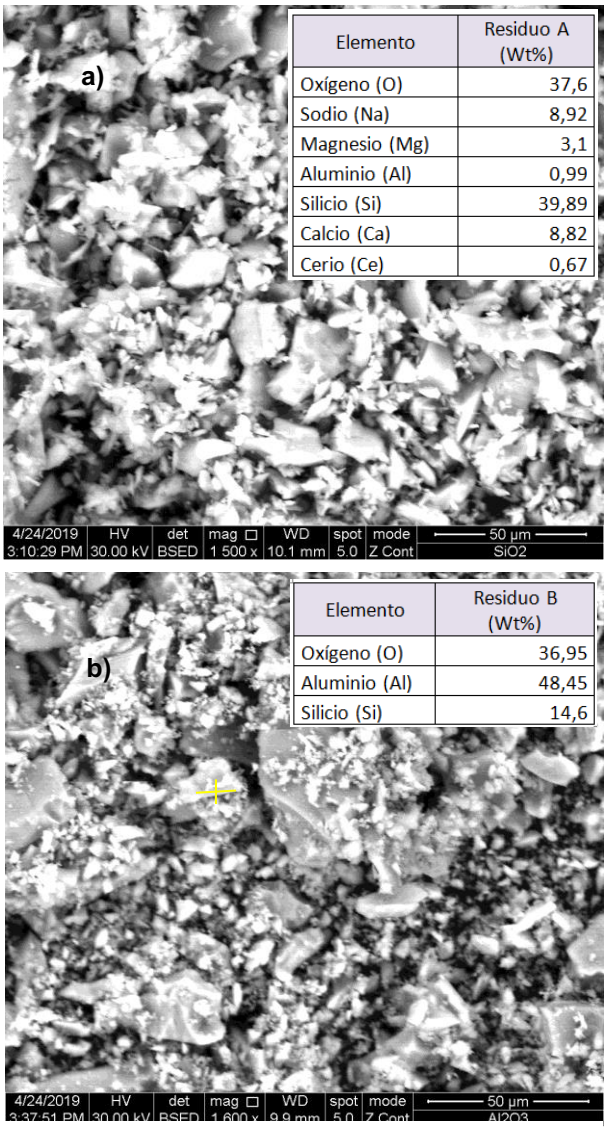


Figura 2. Micrografía SEM y análisis elemental semicuantitativo del a) RA y b) RB.

Tabla 1. Propiedades texturales de los residuos A y B.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	Dp (nm)	Vpx10^{-6} (cm^3/g)
Residuo A	1,682	27,34 – 19,40	38
Residuo B	0,728	28,15 – 21,93	1

Ensayos de adsorción de CO_2

La medición del CO_2 no absorbido por las muestras sólidas, se determinó mediante FT-IR en una celda para gases.

Los espectros FT-IR de CO_2 se muestran en la Figura 3. La reducción en las áreas bajo la curva de la banda característica es debida a la capacidad de adsorción que tienen los residuos para un tiempo de exposición de 60 min.

Se puede observar que hay una disminución en el área de la banda característica del CO_2, para RA se obtiene una menor concentración de CO_2 a la salida del sistema por lo que se produce una mayor adsorción en comparación con RB.

A partir de la medición de las concentraciones de CO_2 en el tiempo, se realizaron las isotermas de adsorción para cada residuo. En la Figura 4 se presentan las isotermas de adsorción de CO_2 (10 %v/v) a temperatura ambiental (*ca* 15°C, 1 atm) para ambos residuos. Éstos alcanzan capacidades de adsorción de 0,43 mmol CO_2/g adsorbente y 0,27 mmolCO_2/g adsorbente respectivamente para RA y RB.

Teniendo en cuenta que estos materiales son residuos las capacidades de adsorción obtenidas son muy prometedoras y factibles de aplicación para la eliminación de CO_2. A su vez se puede observar que para un tiempo de 15 min de exposición con CO_2, se produce la saturación de los materiales. Teniendo en cuenta las concentraciones de CO_2 iniciales y finales se calcularon las eficiencias de los procesos de adsorción. Se obtuvo como resultado un 80 % de reducción de CO_2 cuando se utiliza RA y un 62 % de reducción cuando se utiliza RB.

A su vez se realizó el estudio del efecto de las concentraciones de CO_2 sobre las muestras sólidas. En la Tabla 2 se muestran las capacidades de adsorción para los diferentes residuos expuestos a diferentes concentraciones de CO_2.

A medida que aumenta la concentración de CO_2 del flujo inicial, se puede observar un aumento en la capacidad de adsorción.

Evaluación de los ciclos de reuso

La regeneración de estos adsorbentes es muy importante a la hora de evaluar su aplicación en escala industrial. En la Figura 5 se muestra la capacidad de adsorción RA y RB para un caudal de 10% de CO_2 y 90 % de N_2. La misma se evaluó para un tiempo de 60 min y temperatura ambiental para ambas muestras. Entre cada uno de los reusos se realizó la eliminación de CO_2 adsorbido.

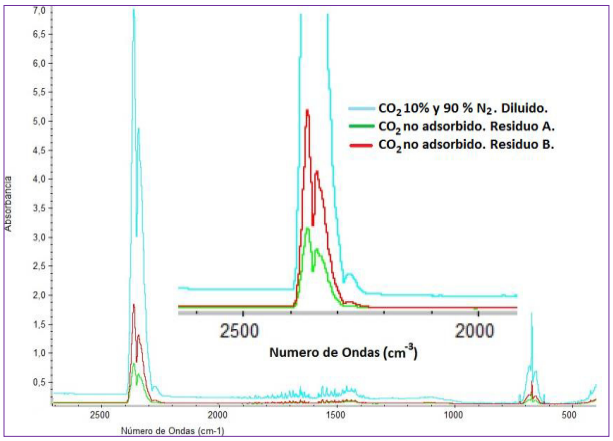


Figura 3. Medición de CO_2 antes y después de los ensayos de adsorción.

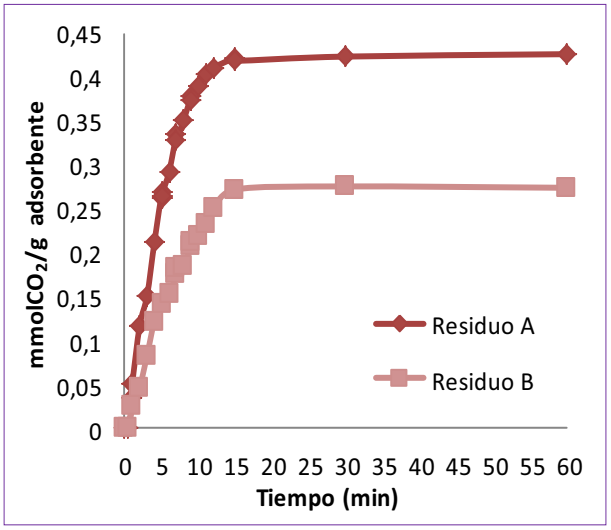


Figura 4. Isoterma de adsorción de CO_2 en los residuos A y B.

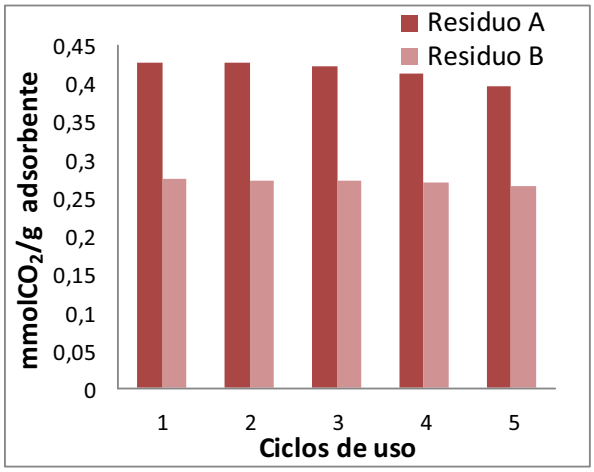


Figura 5. Ciclos de reuso para adsorción de CO_2 en los residuos A y B.

Tabla 2. Capacidades de adsorción para RA y RB expuestos a diferentes concentraciones de CO_2.

Concentración (%v/v)	Residuo A (mmol/g adsorbente)	Residuo B (mmol/g adsorbente)
10 % CO_2	0,43	0,27
24 % CO_2	0,63	0,49
50 % CO_2	0,72	0,68

Se puede observar en la Figura 5 que las capacidades de regeneración decrecen luego de 5 ciclos un 7 %, para RA y un 3 % para RB, mostrando una alta capacidad de reuso en sistemas consecutivos de captura de CO_2.

Conclusiones

A partir de la caracterización superficial y el análisis químico semicuantitativo, se pudo observar que RA, proveniente del proceso de pulido, contiene en su mayoría SiO_2 y RB, el cual se usa para el proceso de esmerilado, contiene mayoritariamente Al_2O_3. Mediante el análisis textural se determinó que ambos tienen áreas superficiales pequeñas aunque poseen poros mesoporosos (20 nm).

La capacidad de adsorción de RA resultó ser mayor que la de RB, 0,43 mmol CO_2/g adsorbente y 0,27 mmol CO_2/g adsorbente respectivamente. La eficiencia de adsorción fue de 80 % para RA y de 62% para RB. La exposición de los residuos a concentración de CO_2 como 24 % y 50 % arrojó como resultado un aumento en la capacidad de adsorción de los residuos.

Se evaluó la eficiencia a través de 5 usos consecutivos, realizando la desorción del CO_2 entre cada ciclo de reuso, obteniendo una disminución en eficiencia de 7 % para RA y un 3% para RB.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Ing. Celeste Di Guilmi y la Ing. Maria Beatriz Silverii por su ayuda en la cuantificación de CO_2. Y al grupo GNGRR-CAC por la caracterizacion de la muestras sólidas. Este trabajo cuenta con el financiamiento de CONICET a través del Proyecto de Unidad Ejecutora (CCT-Tandil- CIFICEN).

Referencias

[1]Kuramochia T., Ramírez A.,Turkenburg W., Faaij A. Effect of CO_2 capture on the emissions of air pollutants from industrial processes. International Journal of Greenhouse Gas Control 10 (2012) 310–328.

[2]Silvestre-Albero J., Silvestre-Albero A., Casco M., Rodríguez-Reinoso F. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO_2. An. Quím. 110 (2014) 30–34.

[3]Análisis del ciclo de vida de productos derivados del cemento. Tesis doctoral. Arnaldo Cardim de Carvalho Filho. Julio 2001. Barcelona. España.

[4]Chen C., Zhang S., Ho Row K., Ahn W. Amine–silica composites for CO_2 capture: A short review. Journal of Energy Chemistry. 26:5, (2017) 868-880

[5]Sanz E. S., Amaya A., Sanz R., Calleja G. New developments on carbon dioxide capture using amine-impregnated silicas. Adsorption 22 (2016) 609-619.

[6]Ko Y. G., Shin S. S., Choi U. S. Primary, secondary, and tertiary amines for CO_2 capture: Designing for mesoporous CO2 adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science 361 (2011) 594–602

[7]Guardia L., Suarez L., Querejeta N., Pevida C., Centeno T. A. Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications. Journal of Cleaner Production 193 (2018) 614-624.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Diseño y desarrollo de un prototipo autónomo para obtención de agua segura en zonas rurales del partido de Olavarría

P. B. Ramos[a], V. Colasurdo[c], M. F. Ponce[b], P. Vitale[a], M. Meira[d], F. Deber[d], M. A. Bavio[b] y M. A. Santiago[e].

[a] *IINMAT (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría.* Argentina.

[b] *INTELYMEC (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría. Argentina.*

[C] *ECOSISTEMAS (UNCPBA – CICPBA), Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina.*

[d] *INTELYMEC (FIO- UNCPBA), Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría.* Argentina.

[e] IFAS (UNCPBA) y CIFICEN (*UNCPBA-CICPBA-CONICET), Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina.*

e-mail: pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar

Resumen

Las aguas subterráneas de zonas rurales del noroeste del partido de Olavarría, destinadas a consumo humano sin tratamiento, contienen ciertos contaminantes: principalmente componentes orgánicos, minerales disueltos en concentraciones elevadas (como arsénico) y bacterias, que podrían ocasionar problemas de salud a los usuarios. En el presente trabajo se presenta el diseño, construcción y evaluación de un prototipo para el tratamiento de este tipo de aguas.

El proceso de tratamiento se basa en tecnologías avanzadas de oxidación, específicamente en reacciones catalizadas por especies de hierro y por acción de luz UV. El dispositivo se acopla al sistema de abastecimiento de agua convencional. Es de bajo costo, de fácil mantenimiento, genera un mínimo impacto en el medio ambiente y tiene autonomía energética.

Mediante la puesta en marcha del prototipo se lograron reducir parámetros característicos de las aguas, en especial el contenido de arsénico de 0,096 mgL^{-1} a 0,034 mgL^{-1}, cumpliendo así con la normativa provincial vigente de 0,05 mgL^{-1}.

Palabras clave: diseño, arsénico, agua segura, hierro.

Introducción

Más de mil millones de habitantes de la tierra no tienen acceso al agua potable. El problema de la obtención de fuentes seguras de agua puede esperarse que se agrave como resultado del incremento de la polución, la actividad agrícola e industrial[1].

La mayoría de los contaminantes presentes en aguas subterráneas destinadas a consumo humano en zonas rurales (bebida y alimentación) consisten en compuestos orgánicos, minerales disueltos en concentraciones elevadas y bacterias. La presencia de cualquiera de estas especies puede traer complicaciones de salud a corto, mediano y largo plazo en los usuarios del recurso. La contaminación por disolución de minerales como Arsénico y Flúor es característica de la zona centro y norte del país; estos pueden generar complicaciones crónicas de salud [1,2]. La contaminación en Argentina con As tiene más de 100 años y todavía no se ha solucionado [3]. Diversas tecnologías han sido empleadas en la eliminación de As, entre ellas se pueden destacar procesos de coagulación/precipitación, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa y nanofiltración. Otras estrategias utilizadas son producto de la fotocatálisis, el uso de la luz solar en combinación con hierro cerovalente y citrato y el uso de radiación UV con catalizadores como TiO_2. El uso de UV puede usarse en el saneamiento del agua tanto para reducir As como para compuestos orgánicos nocivos y desinfección bacteriana[4-7].

La mayoría de los tratamientos convencionales son costosos y aplicables sólo en poblaciones urbanas[8]. Se han estudiado métodos más económicos y accesibles a los usuarios que no tienen agua segura; en particular procesos catalíticos asociados a la química del hierro. Se desarrollaron algunos dispositivos con materiales domésticos como botellas PET, lana de acero y limón para el tratamiento de pequeñas cantidades de agua por acción de radiación solar[8,9]; si bien estas soluciones resultan muy económicas, requieren de gran trabajo de los usuarios por lo que terminan siendo poco utilizadas.

En el Centro Oeste de la provincia de Buenos Aires, partidos de Olavarría, Bolívar, Pehuajó, Puan, Carlos Casares y aquellos que limitan con La Pampa presentan contaminación por As.

La localidad de Espigas (partido de Olavarría) posee una planta de ósmosis inversa para subsanar valores de As (0,07- 0.1 mg/L), dado que la normativa provincial propone como límite máximo tolerable 0,05 mg/L (Ley 11820) y la OMS de 0,01 mg/L. Sin embargo, el área rural, con aproximadamente una decena de familias, sigue utilizando aguas subterráneas sin tratamiento. Por otro lado la localidad de Recalde (partido de Olavarría) tiene previsto desde 2012 la instalación de una red de agua potable. Por diversos motivos, esta obra no se encuentra realizada, por lo que sus habitantes siguen consumiendo agua de pozos subterráneos de pobre calidad.

El objetivo de este trabajo es el diseño, construcción y evaluación de un dispositivo-prototipo para el tratamiento de aguas de consumo humano de origen subterráneo con presencia de contaminantes orgánicos, bacterias y minerales, entre ellos arsénico.

Materiales y métodos

Caracterización fisicoquímica de aguas

Se realizó la caracterización fisicoquímica del agua de las zonas de Recalde y Espigas, mediante métodos normalizados[10]. Se extrajeron muestras de agua de pozo de Recalde, agua de pozo de un campo ubicado en Espigas (Espigas1) y agua de pozo previa a la entrada de la planta potabilizadora de Espigas (Espigas2). Se analizaron los siguientes parámetros: pH, Sólidos totales, conductividad eléctrica, cloruros, sulfatos, flúor, carbonatos y bicarbonatos, dureza, calcio y magnesio, sodio y potasio, nitrito, nitrato, amonio, hierro (como Fe^{2+}), hierro total y arsénico.

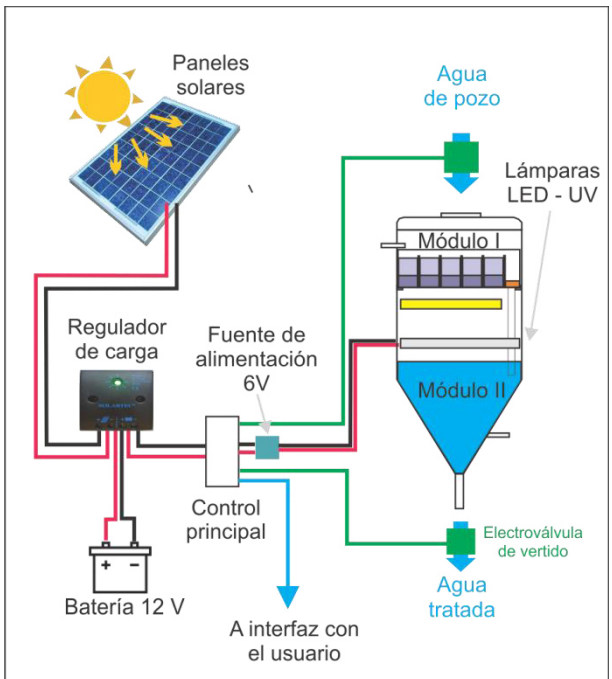


Figura 1: Esquema eléctrico de la instalación

Diseño del proceso de remoción y reactor

Se realizaron ensayos de actinometría, utilizando H_2O_2 0,1 M como actinómetro químico, para medir la cantidad de fotones provenientes del arreglo de lámparas UV.

Se diseñó la geometría adecuada del prototipo para tratar 40 L diarios de agua de consumo (volumen promedio para abastecer una familia tipo), que garantice la mayor eliminación de contaminantes y que a su vez resulte sencilla su operación y mantenimiento. Se determinaron alturas, diámetros, longitudes y áreas compatibles con el diseño.

Diseño del sistema eléctrico y lógica de control

El sistema eléctrico propuesto para captura y almacenamiento de energía (Figura 1) está conformado por un panel solar, un regulador de carga y una batería de 12V. El sistema se completa con un microprocesador donde se implementa la lógica de control, las fuentes de alimentación de los LEDs UV y las electroválvulas de control de llenado y vertido de agua, además de la interfaz de información del estado del sistema para el usuario. Para poder llevar a cabo la lógica de control de manera automatizada (y que el sistema sea autónomo) se disponen dos sensores de nivel. Se diseñó la lógica de control que se lleva a cabo para el proceso de tratamiento de agua.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de aguas

En la Tabla 1 se detallan los parámetros fisicoquímicos iniciales de las aguas rurales. Las aguas de Espigas1 y Recalde cumplen con los límites de arsénico establecidos en la provincia (< 0,05mg/L) pero no con los límites establecidos por la OMS (< 0,01mg/L), mientras que Espigas2 no cumple con ninguno de los dos límites. Por esta razón las pruebas se realizaron sobre las aguas con condiciones más desfavorables, esto es Espigas 2.

Tabla 1. Parámetros iniciales de aguas rurales de Espigas y Recalde.

Muestras de Agua	Recalde	Espigas1	Espigas2
pH	8.22	8.06	8.63
CE (μS/cm)	1488	4390	1970
STD (mg/L)	1060	3080	1390
NO_3^- (mg/L)	3.2	23	7.5
NO_2^- (mg/L)	0.005	0.04	0.007
NH_4^+ (mg/L)	ND	ND	ND
DT (mg/L)	188.4	242.5	168.3
Ca^{+2} (mg/L)	44.1	44.1	48.1
Mg^{+2} (mg/L)	19	32.1	11.7
Na^+ (mg/L)	262	943.4	396.0
K^+ (mg/L)	1.4	2.8	1.4
SO_4^{-2} (mg/L)	10.8	32.9	9.5
CO_3^{-2} (mg/L)	31.5	49.5	40.5
HCO_3^- (mg/L)	549.3	924.6	732.4
Cl^- (mg/L)	134.9	534.8	144.9
As (mg/L)	0.042	0.039	0.096
Fe^{+2} (mg/L)	0	0	0
Fe Total Soluble	0	0	0.018

Diseño del proceso de remoción y reactor

Se diseñó un prototipo/tanque de fondo cónico de PVC de 60L de capacidad, con diferente disposición de materiales y procesos. El dispositivo 1 (Figura 2) consiste en submódulos estancos cuyo flujo permite el llenado y rebalse. La lana de acero comercial (LAC) se encuentra en el interior del submódulo. Este proceso favorece la aireación del agua a tratar antes de entrar en contacto con la LAC, lo que puede significar una ventaja en el abatimiento de arsénico, pero la forma del lecho no puede garantizar que todo el fluido tenga el mismo tiempo de contacto con el metal. Por su parte el dispositivo 2, obliga a todo el fluido a atravesar la longitud de lecho, ya que consiste en mangueras rellenas de LAC, pero esta configuración no permite la aireación del agua.

Se realizaron ensayos a escala piloto, con modificación en el tamaño de LAC (gruesa y fina), cantidad de LAC y caudal para determinar el proceso de tratamiento óptimo para la obtención de agua segura de mejor calidad de consumo en un tiempo conveniente. Se mantuvo fijo la altura del lecho y el volumen de agua tratada.

Tabla 2. Condiciones de los ensayos óptimos y resultados en la remoción de arsénico utilizando el dispositivo 1 y dispositivo 2. (LAC1: Lana de acero comercial fina, LAC2: Lana de acero comercial gruesa). As, Fe en mg/L, caudal en mL/min, CE en µS/cm, altura en cm y masa en g.

	Caudal	As	Fe^{+2}	Fe total soluble	pH	CE	Altura LAC1 / Masa LAC1	Altura LAC2 / Masa LAC1	Remoción As (%)
Dispositivo 1	247.06	0.034	0.20	0.322	9.0	1928	0	6.4	69.91
							0	33.5	
Dispositivo 2	237.7	0.035	0.28	8.47	8.5	1804	0	25	53,95
							0	44.5	

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los ensayos realizados para ambos dispositivos, que arrojaron la mejor combinación para la remoción de arsénico, la concentración de Fe^{2+} necesario para el tratamiento en el módulo II (foto-Fenton con los UV-LEDs) y la menor concentración de hierro total final que podría generar depósitos en los tanques de reserva.

Se seleccionó el dispositivo 1 con un % de remoción de arsénico de 69.91%. Para la construcción del dispositivo, la cantidad de módulos a utilizar dependerá del contenido de arsénico del agua a tratar.

Se realizaron ensayos de actinometría, utilizando H_2O_2 0,1 M como actinómetro químico, para medir la cantidad de fotones que ingresan al módulo II. Estos confirmaron que el número de LEDs utilizados no son suficientes para abatir la totalidad de la materia orgánica y bacterias, sólo es efectivo superficialmente, por lo que es necesario al menos duplicar la intensidad de irradiación.

Diseño del sistema eléctrico y lógica de control.

De acuerdo a la curva de operación de los LEDs provista por el fabricante, la tensión escogida para el correcto funcionamiento de los mismos es de 6 V. Para ello se emplea una fuente de alimentación específica que garantiza dicha tensión constante, por medio de un regulador de tensión. Con esta regulación se evitan variaciones durante el proceso de carga y descarga de la batería de 12V.

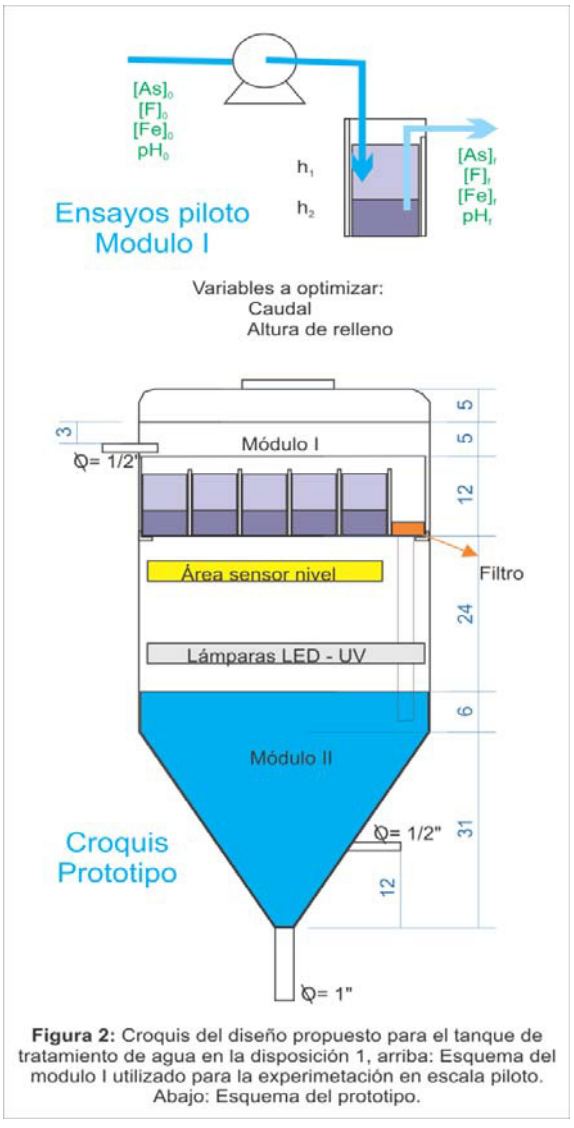


Figura 2: Croquis del diseño propuesto para el tanque de tratamiento de agua en la disposición 1, arriba: Esquema del modulo I utilizado para la experimetación en escala piloto. Abajo: Esquema del prototipo.

Con este esquema (Figura 4), la conexión de los LEDs se realiza de modo paralelo como recomienda el fabricante.

El consumo medido del sistema de LEDs y su fuente de alimentación es de 13,2 W. Estimando que el proceso de tratamiento de agua demanda 2 h, y dos cargas completas del almacenador (4 procesos por día), se requieren 105.6 Wh por día. Si se pretende una autonomía del sistema de 4 días, la energía necesaria es de 422,4 Wh. Cada electroválvula de 12V, por proceso, consume aproximadamente 1 Wh (5 min de operación con 1A), resultando en 4 días 32 Wh. El consumo del microcontrolador es de 13,8 Wh por día, por lo que en 4 días debe disponer de 55,29 Wh.

La energía acumulada necesaria para abastecer el sistema durante 4 días es de 509,7 Wh. La batería de 12 V debe ser de 42,5 Ah. A partir de este cálculo se opta por una batería comercial de Gel (plomo-ácido) de 12V y 40 Ah, otorgando una autonomía al sistema de 3,77 días. Si bien este valor es menor al calculado, al momento de realizar las estimaciones no se consideró ningún aporte de energía por parte de los paneles hacia la batería (condición de nubosidad total durante 4 días, de baja probabilidad en la zona de uso).

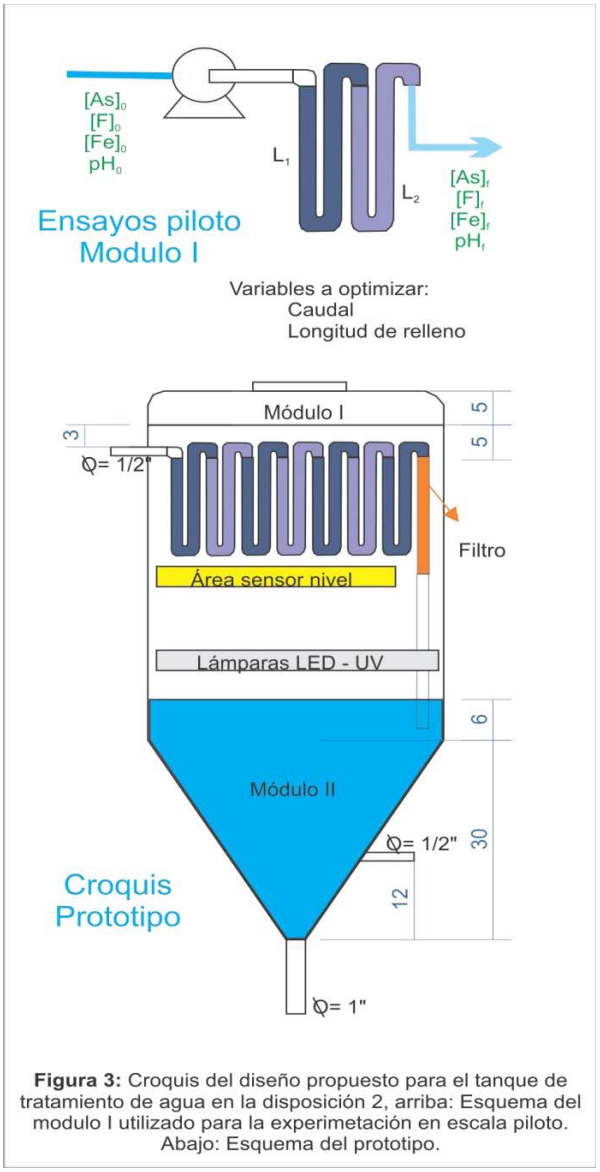


Figura 3: Croquis del diseño propuesto para el tanque de tratamiento de agua en la disposición 2, arriba: Esquema del modulo I utilizado para la experimetación en escala piloto. Abajo: Esquema del prototipo.



Figura 4: a) Diseño de la disposición geométrica de los LEDs UV. b) Construcción del panel de UV LEDs.

En el diagrama de flujo (Figura 5) se muestra la lógica de control que se lleva a cabo para el proceso de tratamiento de agua. Para que el mismo sea autónomo, requiere de las señales de dos sensores de nivel (S1 y S2), ubicados en el módulo 2 indicando 18 L de agua y en el tanque almacenador indicando 20 L de agua respectivamente. El proceso de tratamiento inicia cuando ambos sensores indican vacío (estado igual a cero) hasta que S2 indique lleno. La primera secuencia de llenado del recipiente almacenador es el siguiente: 18 L (acumulado = 18 L); 18L (acumulado = 36 L). Cuando se consuman 16 L, S2 indicará vacío. Por lo tanto, se tratan 18 L y se alcanzará un acumulado de 38 L en caso de no haber consumo durante el tiempo de proceso. A partir de este momento, el acumulador oscilará entre 20 L y 38 L de reserva.

Conclusiones

El diseño de este prototipo ha permitido la remoción de un alto porcentaje del arsénico contenido en el agua subterránea de la localidad de Espigas, cumpliendo, a escala piloto, con los límites establecidos por la normativa provincial vigente. Se pudo diseñar el sistema de control de nivel, y el sistema autónomo de abastecimiento de energía.

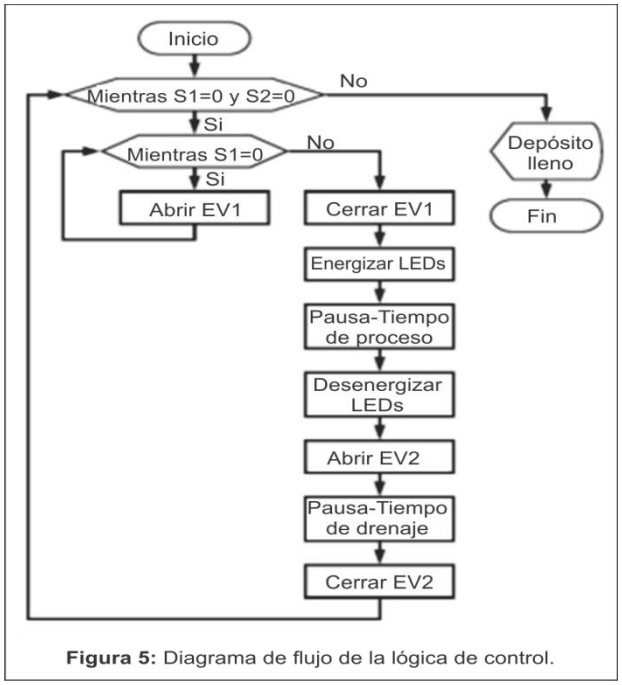


Figura 5: Diagrama de flujo de la lógica de control.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SECAT-UNICEN por el financiamiento del trabajo a través de un Proyecto Interdisciplinario Orientado PIO-03E03.

Referencias

1-M. A. Blesa (Ed.) *Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo*, CYTED (2001).
2-Kowalsky, K. P. *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Fundamentals and applications 1° edition*. (2014).
3-Villamil Lepori E. C. (2015). Acta Bioquím. Clín. Latinoam., 49 (1) .
4-Wang W., Huang G., Yu J. C., Wong P. K. (2015). Journal of Environmental Sciences, 34,232 – 247.
5-Robertson P. K. J., Robertson, J. M. C., Bahnemann, D. W. (2012). Journal of Hazardous Materials, 211-212: 161–171
6-Narváez Valderrama J. F.; Palacio Baena J.; Molina Pérez F. J. (2012). Gestión y Ambiente, vol. 15 (3): 27-37
7-Hyhunyoo L., Wonyong C. (2002). Environ. Sci. Technol., 36:3872-3878
8-Chavez Quijada M. L., Miglio Toledo M. (2011). Revista de la Sociedad Química del Perú, 77 (4), 307-314.
9-Litter M. I., Alarcón-Herrera M. T., Arenas M. J., Armienta M. A., Avilés M., Cáceres R. E., Cipriani H. N., Cornejo L.; Dias L. E., Fernández Cirelli A., Farfán E. M., Garrido S., Lorenzo L., Morgada M. E. Olmos-Márquez M. A., Pérez-Carrera A. (2012). Science of the Total Environment. 429: 107-122.
10-Franson M. A., *Métodos Normalizados*, 17° edición, (1989)

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Adsorción de norfloxacina en nanocompuestos montmorillonita-carbón hidrotérmico: ciclos de adsorción-desorción y evaluación de adsorción en columnas

M.E. Zelaya Soulé[a], F. M. Flores[a], F. Barraqué[a], M.A. Fernández[a] y R.M. Torres Sánchez[a]
[a] *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC). emizelayasoule*@live.com.ar

Resumen

El antibiótico norfloxacina (NOR) es un contaminante emergente que ha sido detectado en aguas de consumo, generando preocupación por el ambiente y consecuentemente la búsqueda de formas de removerlo eficientemente. En este trabajo se plantea la adsorción de NOR en nanocompuestos formados por montmorillonita (M) y carbón hidrotérmico.

Se utilizaron como materiales adsorbentes M y dos nanocompuestos con carbón hidrotérmico a partir de dextrosa (D): MD-210 y MDac3-210-500. Ambos nanocompuestos tienen concentración de dextrosa inicial de 10 g/L y tratamiento a 210 °C. La muestra MDac3-210-500 además fue tratada con activación ácida in situ y posterior tratamiento térmico a 500 °C, lo cual le confirieron a esta muestra mayor superficie específica que a las muestras M y MD-210. Para evaluar la capacidad de adsorción y reutilización de los adsorbentes se realizaron cinco ciclos de adsorción-desorción. De las tres muestras evaluadas, M presentó la mayor capacidad de adsorción en el ciclo 1. En los siguientes ciclos la capacidad de adsorción disminuyó considerablemente tanto para M como para MD-210. Mientras que la muestra MDac3-210-500 conservó un 12 % de adsorción luego de 5 ciclos. Ninguna muestra mostro desorción de NOR significativa. La muestra MDac3-210-500 se utilizó en ensayos en columna con la misma concentración inicial de NOR y con 1, 2,5 y 5 % de MDac3-210-500 en arena (columnas 1, 2 y 3, con disminución de los ciclos a 3, 2 y 1, respectivamente). Los estudios indicaron un orden creciente de la adsorción con el contenido de adsorbente (54, 66, 99,06 y 213,22 mg adsorbidos para los contenidos del 1, 2,5 y 5%, respectivamente) y un flujo máximo creciente con la disminución de adsorbente (0,3 mL/min, 0,39 mL/min y 0,91 mL/min para 5, 2,5 y 1%, respectivamente). Estos resultados preliminares muestran la factibilidad de la adsorción de NOR en columna, lo cual permitirá su aplicación tecnológica, una vez sea optimizado.

Palabras clave: ciclos adsorción-desorción, columnas, norfloxacina, compuestos montmorillonita-carbón

Introducción

La norfloxacina (NOR) es un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas usado ampliamente, en animales y humanos, contra bacterias Gram positivas y negativas. Su ingreso a aguas de consumo es a través de aguas de desecho domiciliarias y hospitalarias , favoreciendo la resistencia bacteriana y generando desbalances ecológicos[1]. Distintos antibióticos se han encontrado en aguas superficiales en concentraciones desde ng a µg/litro y en sedimentos de ng a µg/g [2].

La adsorción es una de las técnicas propuestas para la remoción y/o concentración en ambientes contaminados con antibióticos, debido a su simpleza y bajo costo. Diversos materiales adsorbentes han sido utilizados con distinto éxito [3–6], entre los cuales los minerales arcillosos se destacan por su bajo costo y capacidad de adsorción.

La montmorillonita (M) es una arcilla expandible con gran superficie específica y capacidad de intercambio catiónico, que además cumple con el requisito de ser de bajo costo. Su estructura permite su funcionalización, de manera similar al carbón activado[7], lo cual ha ampliado de manera importante su utilización como adsorbente de un amplio rango de contaminantes[8–10],. Estos productos son particularmente interesantes debido a que pueden combinar propiedades de dos materiales iniciales.

Es por ello que en este trabajo se planteó la obtención de carbón hidrotérmico, de síntesis ecológica y barata, sobre la superficie de M, y los productos se utilizaron para adsorber NOR [7].

Debido al importante costo de los filtros purificadores de agua comerciales y su amplia utilización a nivel domiciliario, la obtención de un material eficaz y barato permitiría un más amplio acceso de la población. Para ello es importante evaluar la capacidad del material para ser utilizado de manera sucesiva en contacto con el agua a tratar, su estabilidad térmica, así como el estudio de la desorción del contaminante en el medio[7]. Para alcanzar estos objetivos, se realizaron en este trabajo ciclos de adsorción- desorción de NOR en agua a pH 7, y las pruebas en columna se realizaron con el material que mostró mejores resultados en los ciclos previos.

Materiales y métodos

Se utilizó montmorillonita (M) argentina extraída de Río Negro por Castiglioni Pes y Cia, cuya fórmula es $[(Si_{3,89}\ Al_{0,11})(Al_{1,43}Fe^{3+}_{0,28}Mg_{0,30})\ O_{10}(OH)_2\ Na^{+}_{0,41}]$[11], su área superficial total es de 621 m^2/g y su capacidad de intercambio catiónico 0,825 mmol/g[8]. La dextrosa fue provista por Anedra y la norfloxacina, cuyos pKa son 6,2 y 8,5, por Parafarm. Todos los reactivos fueron de grado analítico y se usaron sin previa purificación. La arena de mar (tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) fue provista por Cicarelli.

Para sintetizar los materiales se sonicó por 3 horas una suspensión de M en concentración 10 mg/ml. Se le agregó una cantidad de dextrosa (D) de forma de que también quede en concentración 10 mg/ml y se sonicó 10 min más. La suspensión se sometió a tratamiento hidrotermal por 24 h a 210 °C. El producto, se filtró, se lavó con etanol: agua (1:3) y se secó el material a 60 °C y se molió a polvo e identificó como MD-210. Por otro lado, se sintetizó una muestra en las mismas condiciones excepto por el agregado de dos activaciones durante el proceso: una ácida con 0,52% V/V de H_3PO_4 previa al tratamiento hidrotérmico, y una térmica posterior, para la cual se sometió el polvo obtenido a 500 °C por 1 h en atmósfera de N_2. Esta muestra se denominó MDac3-210-500[7].

Para evaluar la capacidad de reutilización de los materiales en la adsorción de NOR se realizaron cinco ciclos de adsorción- desorción en batch. Primero se procedió con la adsorción durante 24 hs (0,64 mM de NOR, 25 °C, pH 7, agitación vertical), luego se centrifugó, se removió la mitad del volumen y se lo reemplazó con agua desionizada para efectuar el ensayo de desorción (mismas condiciones que en adsorción). Antes del segundo ciclo, se separó el sólido por centrifugación y se lo secó a 60 °C. Todos los sobrenadantes fueron medidos por HPLC [7] para determinar la concentración de NOR.

Los ensayos en columna se realizaron utilizando MDac3-210-500 como material adsorbente. Se utilizaron jeringas descartables de 6 mL como columnas y el relleno consistió en 10 g, con 1, 2,5 o 5 % de MDac3-210-500 y el resto arena. La columna se acondicionó haciendo pasar agua desionizada desde abajo hacia arriba con un flujo lento, de manera de eliminar el aire y evitar a formación de caminos preferenciales.

Luego se comenzó la elución de NOR 0,64 mM, utilizando un flujo máximo que no provocara el rebalse de la columna (entre 0,2 y 0,91 mL/min). Se tomaron alícuotas para evaluar por HPLC la concentración de NOR. El proceso se dio por finalizado cuando se obtuvo la saturación o cuando pasaron 150 mL en un ciclo.

Resultados y discusión

CICLOS EN BATCH

Para evaluar la reusabilidad de los materiales y posibilitar una aplicación tecnológica, se realizaron ciclos de adsorción-desorción, cuyos resultados se muestran en la Figura 1. En general puede observarse que en todos los casos la cantidad adsorbida de NOR disminuyó con los ciclos y que la desorción fue siempre muy baja (<7%).

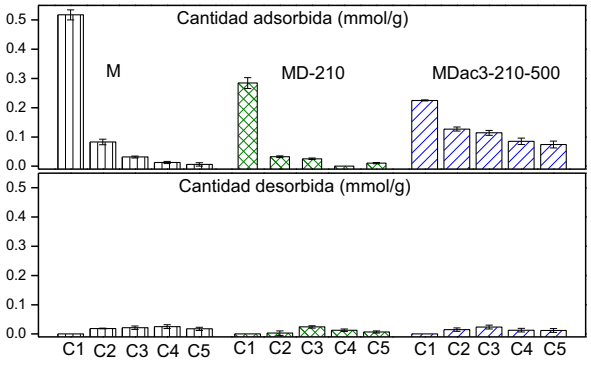


Figura 1: Cantidad adsorbida y desorbida en cada ciclo

Si bien la muestra M fue la que mayor cantidad de NOR adsorbió inicialmente (80%), en el ciclo 2 (12%) mostró la mayor pérdida de capacidad de remoción, y en el ciclo 5 solo generó 1% de remoción. La muestra MD-210 tuvo un comportamiento similar al de M, con un 44 % de remoción en el ciclo 1 y 0% en el ciclo 5, mientras que la muestra MDac3-210-500 fue la que menos removió en el ciclo 1 (35%), en el ciclo 5 conservó 12% de adsorción de NOR.

Si se analizan los mmoles reales adsorbidos (adsorbidos- desorbidos) en cada ciclo se obtiene que a partir del ciclo 2, la muestra MDac3-210-500 fue la que más adsorbió (8,9 10^{-4} mmol/g, frente a 0,5 10^{-4} y 2,78 10^{-4} mmol/g para M y MD-210, respectivamente). Para el ciclo 3 las muestras M y MD-210 desorbieron prácticamente toda la masa adsorbida y en el 4 ya la cantidad desorbida superó a la adsorbida, mientras que la muestra MDac3-210-500 en el ciclo 5 aun adsorbió 5,0 10^{-4} mmol/g y desorbió 0,95 10^{-4} mmol/g. Comparativamente, las muestras MDac3-210-500 y M alcanzan un total de 5,5 10^{-4} mmol/g de NOR adsorbidos, con la diferencia que la muestra M lo concreta en el primer ciclo y la muestra MDac3-210-500 alcanzó dicha adsorción entre los 5 ciclos.

COLUMNAS

La Tabla 1 resume la cantidad de NOR acumulada en cada ciclo y la capacidad de adsorción total para cada columna.

Tabla 1: cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo y capacidad de adsorción total para cada columna

Columna	Contenido de MDac3-210-500 (%)	Cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo (mmol)			Capacidad de adsorción (mmol/g)
		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	
1	1	0,1344	0,1626	0,1712	1,7117
2	2,5	0,2831	0,3102	-	1,2408
3	5	0,6677	-	-	1,3354

Los resultados de la columna 1 (Tabla 1) (1% MDac3-210-500) se muestran en la Figura 2. Puede observarse que hubo 100 % de adsorción luego de eluir 18 mL en el ciclo 1, luego de lo cual la adsorción disminuyó rápidamente, alcanzando valores menores al 10% con la elución de 75 mL. El ciclo 2, se inició después del lavado de la columna con etanol, donde se alcanzó un valor de 10 % de adsorción luego de eluir 30 mL. Durante el ciclo 3 sólo se filtraron 5 mL antes de llegar a un 10 % de adsorción. Comparando con los resultados en batch, en los cuales este material adsorbía un 35 % en el ciclo 1 (Fig. 1), se observa que en las columnas se comienza con un mayor porcentaje de adsorción (100%). El flujo máximo utilizado fue de 0,91 mL/min, el cual se mantuvo constante durante el experimento: para eluir 267 mL transcurrieron 4,9 hs.

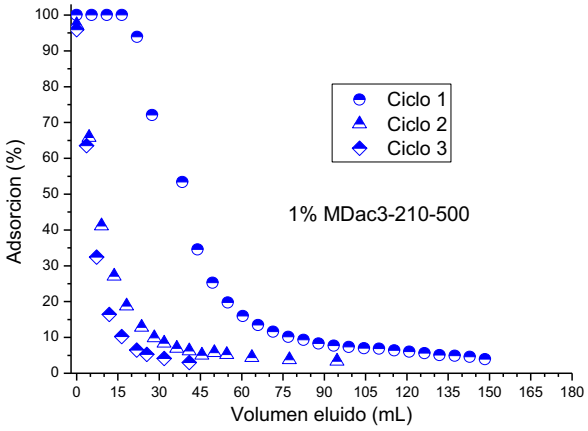


Figura 2: resultados de columna 1, con 1 % MDac3-210-500

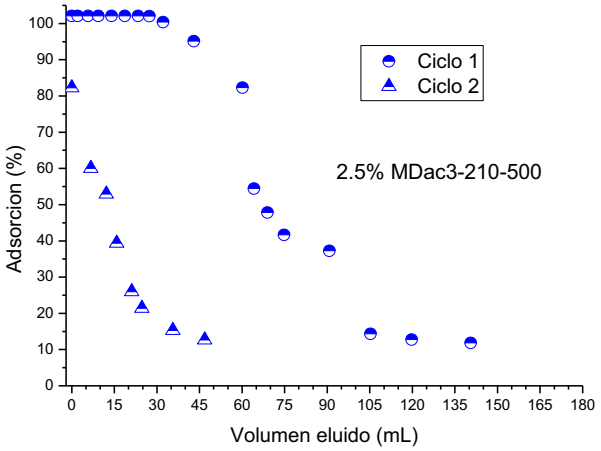


Figura 3: resultados de columna 2, con 2,5% MDac3-210-500

La Figura 3 muestra los resultados de la columna 2 (Tabla 1), formada por 2,5% de adsorbente y arena. Durante la elución de 43 mL se alcanzó 100 % de adsorción y luego de eluir 140 mL se logró un 10%. Durante el ciclo 2 la adsorción decreció rápidamente, comenzando con un 80% y luego de los 45 mL eluidos se llegó al 10%. El flujo promedio utilizado fue de 0,39 mL/min, necesitándose 8,3 hs para eluir 187 mL.

Los resultados de la columna 3 (Tabla 1), con 5% de MDac3-210-500 se muestran en la Figura 4. Durante los primeros 64 mL se tuvo un 100 % de adsorción, y al llegar a los 150 mL eluidos la adsorción aún fue de 30%, por lo que se consideró que la columna aún no estaba saturada. Sin embargo, no se realizó otro ciclo con esta columna debido a la gran desventaja experimental encontrada ya que el flujo fue muy lento= de 0,3 mL/min y constante, por lo que para eluir 150 mL se necesitarían 8,3 h.

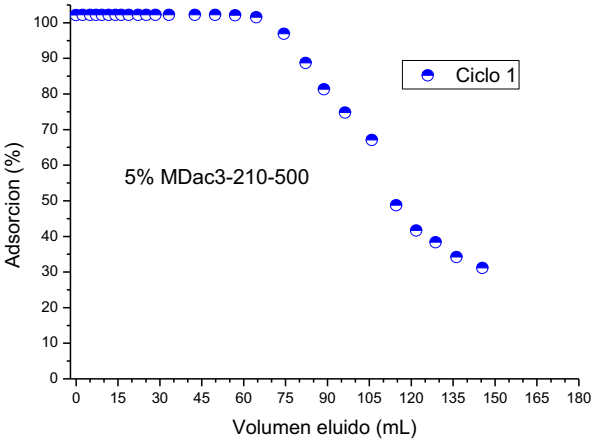


Figura 4: resultados de columna 3, con 5% MDac3-210-500

Para ver los resultados con más claridad y poder analizar las ventajas y desventajas de cada columna, se calcularon para cada columna la cantidad (mmoles) adsorbida acumulada en cada ciclo y la capacidad de adsorción total (mmol/g, Tabla 1). La columna 2, con un 150% más de adsorbente que la columna 1, sólo adsorbe un 80% más de NOR. Esto indica que si se

usaran dos columnas 1 en lugar de una columna 2 se llegaría a remover más contaminante y en forma más rápida (el flujo es mayor).

Por otro lado, la columna 3 posee un 400% más de MDac3-210-500 y alcanza un 290% más de adsorción que la columna 1. Comparando la columna 3 con la 2, para armar la columna 3 se usó 100% más de adsorbente y se alcanzó un 115% más de adsorción. Es interesante notar que si se usaran dos columnas 2 (de forma de usar la misma masa de MDac3-210-500 que en la columna 3) se llegaría a una adsorción similar a la lograda por una columna 3 (0,62 mmoles contra 0,67 mmoles), y si se usaran cinco columnas 1 se llegaría a una adsorción mayor que con una columna 3 (0,86 mmoles). Esto presentaría la ventaja de emplear menos tiempo para adsorber la misma cantidad de adsorbato con la misma cantidad de adsorbente, aunque se requerirían más elementos (columnas, bombas, etc.) o una diferente disposición, por ejemplo, columnas en serie. Si se repara en la capacidad de adsorción de la Tabla 3, queda en evidencia que la columna 1 adsorbe más NOR por g de adsorbente que las demás columnas, seguida por la columna 3 y luego por la columna 2. Esto concuerda con la idea de que en la práctica podría ser conveniente utilizar varias columnas 1.

Si bien son necesarios más estudios para mejorar la adsorción en columnas y el armado de filtros, los resultados aquí obtenidos indican una alta factibilidad.

Conclusiones

De los ciclos de adsorción- desorción en batch se evidenció que si bien la muestra MDac3-210-500 fue la que menor adsorción presentó inicialmente, alcanzo una mayor adsorción a lo largo de 5 ciclos. La elección de entre esta muestra o la M en una situación real dependerá de la concentración de NOR en el líquido a tratar, de la urgencia de su remedición y si la adsorción debe ser en batch. En el caso de un sistema purificador de agua domiciliaria, en la cual NOR puede estar presente pero en muy baja concentración, sería más eficiente la utilización de la muestra MDac3-210-500 como adsorbente. Lo cual condujo a elegir este material para los ensayos en columna, que permiten simulan a escala de laboratorio un purificador doméstico.

Todos los ensayos en columna retuvieron NOR del eluyente. Los resultados obtenidos indican que el armado de varias columnas con menor cantidad de adsorbente es preferente a utilizar una columna con más cantidad adsorbente. En principio, todos los materiales y formas de adsorción estudiadas en este trabajo serían útiles para eliminar las concentraciones reales de NOR en efluentes (por ejemplo $0{,}02.10^{-3}$ mM en China y $1{,}3.10^{-6}$ mM en Estados Unidos[7]). Para alcanzar una aplicación efectiva en los efluentes reales, se plantean en el futuro realizar estudios con mezclas de otros contaminantes, formulados comerciales de NOR y agua de consumo o efluentes.

Agradecimientos

Les autores agradecen el financiamiento de la ANPCyT, BID-PICT 03451/2018. M.E.Z.S, F.B y F.M.F agradecen a CONICET por sus becas doctorales y posdoctoral. M.F y R.M.T.S agradecen a CONICET.

Referencias

1- Zhang J., Lu M., Wan J., Sun Y., Lan H., Deng X. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu2+on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw. *Biochem Eng J*. 130 (2018)104-112.
2- Luo Y., Chen J., Wu C., Zhang J. Tang J.,Shang J.,Liao Q. Effect of particle size on adsorption of norfloxacin and tetracycline onto suspended particulate matter in lake. *Environ Pollut*. 244 (2019)549-559.
3- Yu F., Li Y., Han S., Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*. 153 (2016) 365-385.
4- Parolo M.E., Savini M.C., Vallés J.M., Baschini M.T., Avena M.J. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Appl Clay Sci*. 40(1-4) (2008) 179-186.
5- Álvarez-Torrellas S., Ribeiro R.S., Gomes H.T., Ovejero G., García J. Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. *Chem Eng J*. 296 (2016) 277-288.
6- Rivagli E., Pastorello A., Sturini M., Maraschi F., Speltini A., Zampori L., Setti M., Malavasi L., Profumo A. Clay minerals for adsorption of veterinary FQs: Behavior and modeling. *J Environ Chem Eng*. 2(1) (2014) 738-744.
7- Zelaya Soulé M.E., Barraqué F., Flores F.M., Torres Sánchez R.M., Fernández M.A. Carbon/montmorillonite hybrids with different activation methods: adsorption of norfloxacin. *Adsorption*. 25(7) (2019) 1361-1373.
8- Gamba M., Flores F.M., Madejová J., Torres Sánchez R.M.. Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Ind Eng Chem Res*. 54(5) (2015) 1529-1538.
9- Flores F.M., Undabeytia T., Morillo E., Torres Sánchez R.M. Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water : adsorption / desorption and flocculation studies. *Environ Sci Pollut Res*. 2017;24:14463-14476. doi:10.1007/s11356-017-9016-3
10- Barraqué F., Montes M.L., Fernández M.A., Mercader R.C., Candal R.J., Torres Sánchez R.M. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic- organo-montmorillonite : Surface sites involved on cobalt sorption. *J Magn Magn Mater*. 466 (2018) 376-384.
11- Magnoli A.P., Tallone L., Rosa C.A.R., Dalcero A.M., Chiacchiera S.M., Torres Sánchez R.M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Appl Clay Sci*. 40(1-4) (2008) 63-71.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Obtención de arcillas pilareadas de hierro a partir de un residuo de la industria minera para la remoción de ciprofloxacina

A. Maggio[a,b], M. Baschini[a,b], V. Jaques[b] y E. Roca Jalil[a,b]
[a] *Probien, Conicet, Universidad Nacional del Comahue.* andrea.maggio@probien.gob.ar
[b] *Dep. de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue*

Resumen

Los fármacos, entre ellos los antibióticos, que se clasifican como contaminantes emergentes, llegan a los cursos de agua mediante fuentes controladas y no controladas, como consecuencia del uso masivo en medicina humana y veterinaria, y también, debido a que los tratamientos de depuración convencionales resultan ineficientes para su remoción[1]. Por lo tanto, resulta imprescindible investigar y desarrollar nuevos materiales y procesos que permitan su separación de medios acuosos.

En la región del alto Valle de la Patagonia argentina existen extensos yacimientos de bentonitas. Durante el procesamiento industrial en los hornos de secado de estos minerales, se genera un residuo que tiene alta pureza en cuanto a su contenido en esmectita sódica (91%), denominado *residuo de horno fino (RHF)*. En busca de otorgarle un valor agregado a este residuo se sintetizaron *arcillas pilareadas de Fe (Fe-PILC)*, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción de *ciprofloxacina*, un antibiótico perteneciente al grupo de las fluorquinolonas. Las Fe-PILC fueron obtenidas a partir del residuo RHF y del agente pilareante el complejo metálico acetato trinuclear hierro[1,2]. A modo comparativo, el proceso de secado del precursor se realizó mediante dos métodos: estufa a 60°C y liofilización, que luego de un tratamiento térmico, llevó a la obtención de los materiales Fe-PILC(E) y Fe-PILC(L), respectivamente.

Palabras clave: arcillas pilareadas, residuo, ciprofloxacina, adsorción.

Introducción

Las bentonitas, conformadas principalmente por minerales arcillosos, son de gran abundancia en la region del Alto Valle y se comercializan para su uso en multiples industrias: alimenticia, cerámica, petrolera, entre otras. Debido a la estructura laminar y a la capacidad de intercambio catiónico que presentan estos materiales es posible modificarlos mediante el intercambio de los cationes propios por especies orgánicas o inorgánicas que ingresan a la estructura. Uno de los métodos aplicados es la pilarización, un “proceso mediante el cual un material laminar es transformado en un material micro y mesoporoso estable térmicamente, manteniendo la estructura laminar”, establecido según la IUPAC. Estos materiales se denominan arcillas pilareadas (PILC, por sus siglas en inglés Pillared interLayered Clays).

Los sólidos obtenidos presentan alto valor añadido y pueden ser utilizados como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos, entre otras aplicaciones, principalmente para la protección del medio ambiente[3]. En cuanto a su uso como adsorbentes, se encuentran diversos estudios de la capacidad de adsorción en medio acuoso, de fármacos como ciprofloxacina, tetraciclina y diclofenac, entre otros[1,4,5].

El uso intensivo de fármacos, tanto a nivel hospitalario, personal e incluso asociado a la cría de animales en cautiverio, ha generado en los últimos años una gran cantidad de residuos de fármacos en el ambiente, en especial en las aguas residuales que

ingresan a los cursos de aguas a través de los vertidos cloacales[6–8]. Resultan un severo problema para la salud ya que en casos específicos como los antibióticos, se suma la problemática de una creciente resistencia bacteriana a los mismos, lo cual no solo produce perjuicio en relación con el tema ambiental, sino también, en plazos reducidos en el tiempo, a la necesidad de tener que recurrir a nuevos y más potentes medicamentos[9].

El objetivo de este trabajo es modificar un residuo de la industria minera (RHF), conformado principalmente por minerales arcillosos, para obtener arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC) y de esta manera darle un valor agregado a este residuo. Se emplean diversas tecnicas de caracterización para estos materiales y se estudia la capacidad de adsorción de ciprofloxacina (CPX) para su remoción desde medios acuosos.

Materiales y métodos

Se seleccionó como material de partida un residuo de horno fino (RHF) producto del secado de los minerales extraidos de los yacimientos ubicados en la zona del Lago Pellegrini, provincia de Rio Negro. El análisis mineralógico indica que la composición de RHF presenta un alto contenido de minerales arcillosos, especificamente esmectitas sódicas (91%), con algunas impurezas como cuarzo, feldespatos y yeso

Las Fe-PILC fueron sintetizadas utilizando RHF en suspensión acuosa (al 1% m/v) y el complejo metálico acetato trinuclear hierro (ATNFe) como agente pilareante[1,2]. El sólido obtenido se seca mediante dos métodos de secado: 1) estufa a 60°C; 2) liofilizado durante 24 hs. Luego estos materiales, llamados precursores o arcillas intercaladas, se los sometió a un tratamiento térmico en una mufla a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La caracterización mineralógica de estos materiales se realizó mediante difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro RIGAKU Geigerflex con radiación de Cobre Kα, λ (1,54) y filtro de Níquel, empleando una intensidad de corriente de 20 mA, una tensión de 40 kV y goniómetro horizontal. Las condiciones de análisis utilizadas fueron: barrido en 2θ desde 3º hasta 60º con pasos de 0,02 y a una velocidad de 2º por minuto. Los espectros en el IR por transformada de Fourier (FTIR) fueron obtenidos mediante el espectrofotómetro Infralum FT-08 para un rango de número de onda de 350-2000 cm^{-1}. Para la preparación de las muestras, se realizaron pastillas de KBr (1% m/m). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K se realizaron en un equipo manométrico comercial ASAP 2010 de Micromeritics, con las muestras previamente desgasadas a 200 °C durante 12 h. Los cálculos de la superficie específica aparente fueron realizados mediante aplicación del método BET (S_{BET}). El volumen total de poros (V_T) y el volumen de microporos ($V_{\mu p}$) fueron obtenidos mediante aplicación de la regla de Gurvich a una presión relativa de 0,97 y del método de αs-plot, respectivamente. Mientras que el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue calculado como la diferencia entre V_T y $V_{\mu p}$.

Las isotermas de adsorción-desorción de agua vapor, se obtienen mediante el método gravimétrico[10], registrando la masa de cada muestra al ser sometidas a humedades relativas de 0 a 100% a 20°C, y luego en forma descendente.

Las cinéticas de adsorción de CPX se realizaron en batch poniendo en contacto de 20 mg de muestra en 8 ml de una solución de 110 ppm ajustada a pH 10, 20°C y tiempos de 0,5 a 24 horas. Las isotermas de adsorción a 20°C se realizaron de igual forma, estableciendo un tiempo de contacto de 24 horas y soluciones de CPX de 50 a 500 ppm. Se cuantificó la CPX mediante espectrofotometría UV a 271 nm[1].

Resultados y discusión

El espectro de DRX de la Figura 1 para los tres materiales en estudio, muestra para RHF la presencia de señales correspondientes a esmectita sódica con un espaciado basal d_{001} de 12,5 Å, como también de algunas impurezas tales como yeso, feldespato y cuarzo que constituyen solo un 9% de la composición mineralógica. Para las dos Fe-PILC se observan picos de difracción correspondientes al material natural, lo cual corrobora que las PILC mantienen la estructura del material de partida. Se puede observar que Fe-PILC(L) mantiene un mayor ordenamiento que Fe-PILC(E), y para este último material, además se puede ver un pico a 2θ=9,48 que podría asociarse a un d_{001} de 21,7 Å (●).

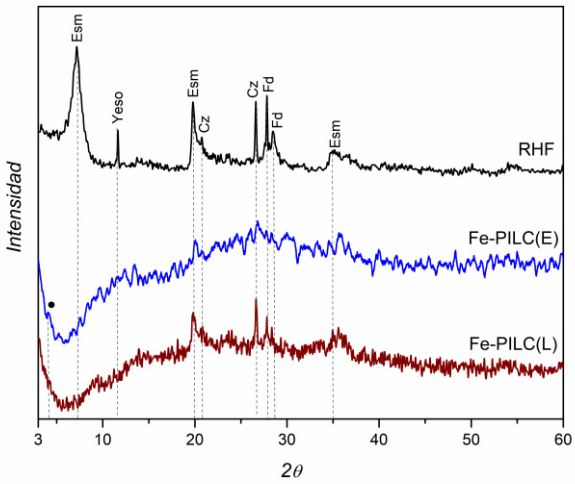


Figura 1. Difracción de Rayos X

El espectro FTIR de la Figura 2 muestra las bandas características de las arcillas naturales[11] para RHF. A 1636 cm^{-1} se produce la deformación de los OH del agua interpartícula o interlaminar; a 1041 cm^{-1}: estiramiento de los enlaces de los oxígenos basales dentro del plano (Si-O-Si) y a 470 cm^{-1} la deformación de este mismo enlace; a 918 cm^{-1}, 883 cm^{-1} y 841 cm^{-1} las deformaciones de los enlaces de la capas octaédricas AlAlOH, AlFeOH y AlMgOH respectivamente; a 798 cm^{-1} estiramiento de Si-O y a 525 cm^{-1} la deformación de Al-O-Si presentes en la capa tetraédricas. Para las Fe-PILC se observa una disminución de la señal a 1636 cm^{-1}, asociado a una disminución del agua absorbida o presente en la interlámina. Esto da un indicio, de que las muestras mantienen una estructura similar al material natural, tal como se observó en los resultados de DRX. Las vibraciones de los enlaces Fe-O y Fe-O-H deberían aparecer a 470 y 1000 cm^{-1} respectivamente[12]. Si bien estas señales también son características de una arcilla natural, por lo cual no se podrían diferenciar, se observa que se intensifican para las Fe-PILC, lo que daría un indicio de que se encuentran presentes los enlaces mencionados.

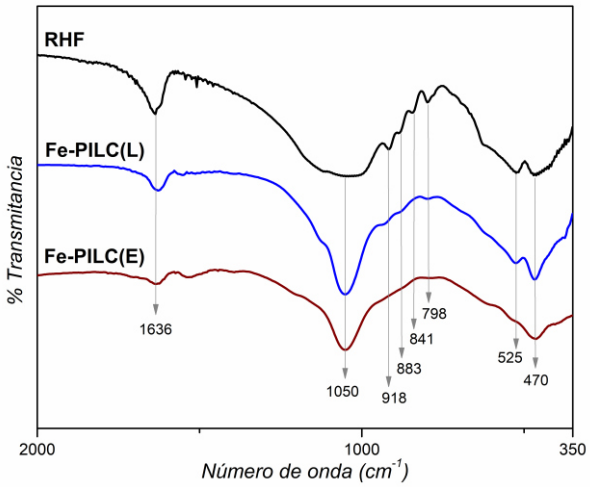


Figura 2. Espectros FTIR

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2, a partir de las cuales fueron calculadas las propiedades texturales de la Tabla 1. Se observa el aumento de la adsorción de N_2 de las Fe-PILC con respecto a RHF. A bajos valores de P/P_0 hay un aumento abrupto del volumen de N_2 adsorbido, lo cual está asociado a la presencia de microporos, siendo mucho mayor para las Fe-PILC que para RHF. Esto es concordante con los valores obtenidos para el área superficial específica, S_{BET}. El aumento gradual del V_{ads} para las Fe-PILC en la región de multicapas sugiere la presencia de mesoporos de diferentes tamaños en la estructura porosa de estos

materiales, evidenciando con esto un cambio en la superficie del material natural. Según la IUPAC[13], la isoterma de RHF puede clasificarse como tipo IIb, asociada a materiales de estructura laminar, mientras que la isoterma obtenida para Fe-PILC(E) es una combinación del tipo Ib y IIb. Las isotermas del tipo I corresponden a estructuras microporosas. La presencia de un ciclo de histéresis del tipo H4 para Fe-PILC(E) y del tipo H3 para RHF se asocia a la existencia de mesoporos, generados por agregados de partículas laminares[13]. La isoterma obtenida para Fe-PILC(L) se encuentra dentro del grupo del tipo Ib y IIa, asociada a la adsorción en multicapas y una estructura abierta con macroporos y mesoporos de mayor tamaño. Este tipo de isotermas por lo general está asociada a una heterogeneidad energética en las interacciones adsorbato-adsorbente.

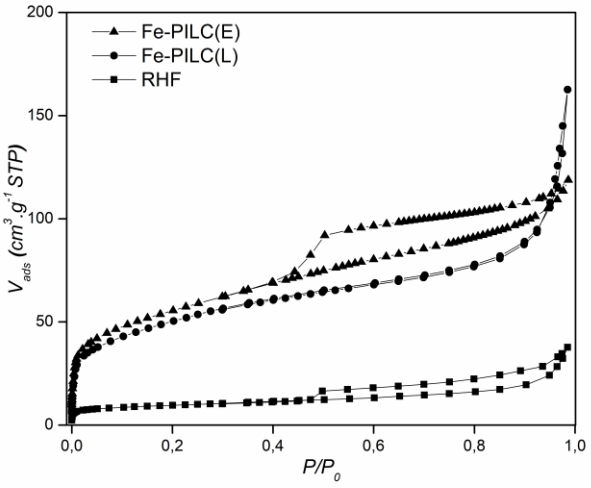


Figura 3. Isotermas de adsorción- desorción de N_2

Tabla 1. Propiedades texturales para arcillas natural y pilareadas

Muestra	**S_{BET}** ($m^2.g^{-1}$)	**V_T** ($cm^3.g^{-1}$)	**$V_{\mu p}$** ($cm^3.g^{-1}$)	**V_{mp}** ($cm^3.g^{-1}$)
RHF	47	0,064	0,003	0,061
Fe-PILC(E)	243	0,173	0,052	0,121
Fe-PILC(L)	182	0,190	0,020	0,170

Las isotermas de adsorción-desorción de agua (Figura 4), muestran que RHF alcanza casi el doble de adsorción de agua (230 $mg.g^{-1}$) que las Fe-PILC. Esto evidencia que los materiales pilareados son considerablemente más hidrofóbicos que el material natural, lo cual puede explicarse si se tienen en cuenta que las Fe-PILC presentan estructuras porosas definidas que impiden el hinchamiento característico de las esmectitas disminuyendo, de esta manera, la proporción de agua que puede adsorber el material luego de la pilarización. Si se comparan los dos materiales sintetizados, la rama de desorción la Fe-PILC(E) disminuye más lentamente y se realiza una caída más abrupta entre 20 y 40 %HR, lo cual podría estar asociado a la presencia de mesoporos de menor tamaño que dificulta la salida de agua y se realiza a presiones relativas menores si lo comparamos con el material liofilizado. Por otro lado, para un 0 %HR, luego de la desorción, ambas

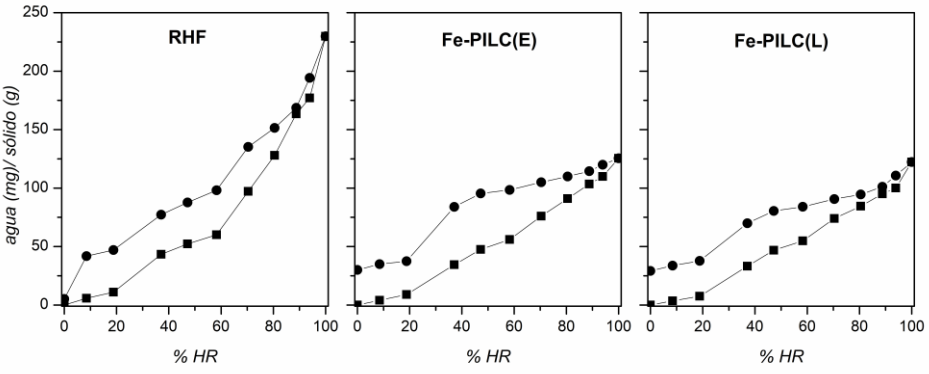


Figura 4. Isotermas de adsorción- desorción de agua a 20°C

quedan con aproximadamente 30 mg.g^{-1} de H_2O retenida en su estructura, lo cual se puede relacionar a la presencia de microporos en los materiales sintetizados, que por su pequeño tamaño impiden la salida de las moléculas de la estructura.

Los estudios cinéticos de adsorción de CPX (Figura 5) a pH básico muestran que el equilibrio de adsorción se alcanza más rápidamente para Fe-PILC(L), con un tiempo de contacto de 0,5 hs alcanza la máxima cantidad adsorbida de 41 mg.g^{-1}, mientras Fe-PILC(E) alcanza un máximo de adsorción cercano (39 mg.g^{-1}) luego de 6 horas de contacto. En el caso de RHF, alcanza el equilibrio luego de 4 horas, siendo de 34 mg.g^{-1}. Esta diferencia entre los materiales sintetizados es consistente con lo visto anteriormente sobre la porosidad de las muestras dado que, la rápida saturación de Fe-PILC(L) se puede asociar a la presencia de poros de mayor tamaño y, por lo tanto, sitios superficiales más fácilmente accesibles para las moléculas de CPX.

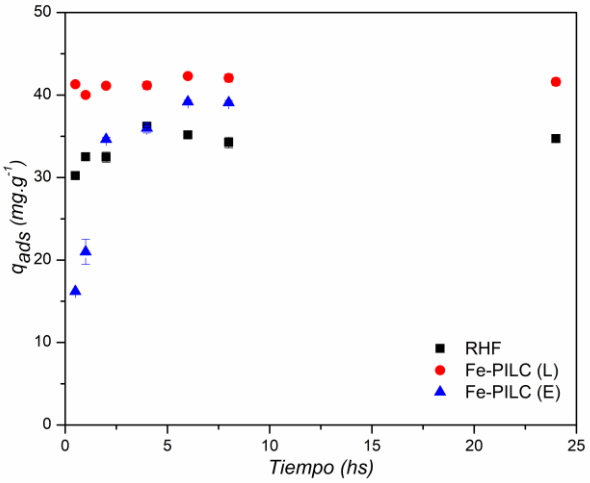


Figura 5. Cinéticas de adsorción de CPX a 20°C

Las isotermas de adsorción de CPX de los tres materiales en estudio con el mejor ajuste obtenido para cada caso se muestra en la Figura 6, con los parámetros correspondientes en la Tabla 2. Para las isotermas de RHF y Fe-PILC(E) el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Langmuir, el cual propone que la adsorción se produce en un mismo tipo de sitios de la superficie disponible para la molécula, sugiriendo que no hay interacciones adsorbato-adsorbato y alcanzando un máximo de adsorción de 115 y 92 mg.g^{-1} respectivamente. Estas isotermas pueden clasificarse como “tipo H”[14] debido a que existe una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente. Mientras que en el caso de Fe-PILC(L), los resultados ajustaron mejor al modelo de Freundlich, lo cual se puede asociar a una adsorción en multisitios y a la presencia de una superficie heterogénea, logrando una adsorción de CPX de 65 mg.g^{-1}. Esta isoterma es del “tipo L”[14], en la que existe afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción.

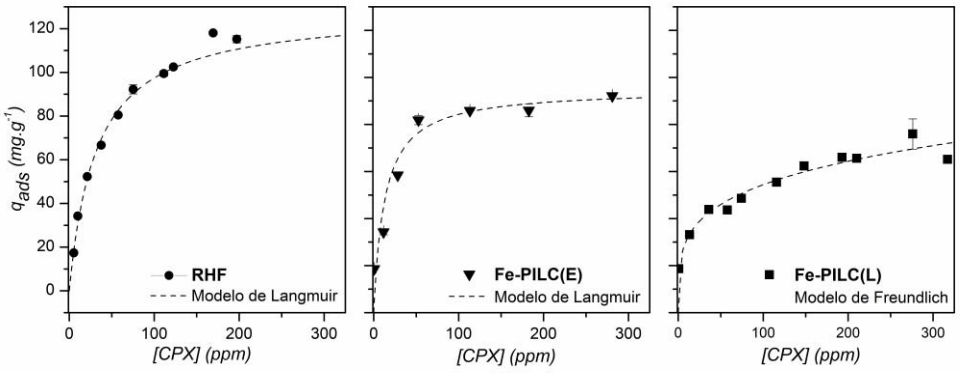


Figura 6. Isotermas de adsorción- desorción de CPX a 20°C

Tabla 2. Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de CPX

Muestra	Modelo	Parámetros		R^2
RHF	Langmuir	k ($L.mg^{-1}$) qm ($mg.g^{-1}$)	0,03 128,45	0,9967
Fe-PILC(E)	Langmuir	k ($L.mg^{-1}$) qm ($mg.g^{-1}$)	0,08 94,98	0,9950
Fe-PILC(L)	Freundlich	k ($mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n$) N	16,27 3,77	0,9755

Conclusiones

Los resultados permiten comprobar que se obtuvieron materiales pilareados a partir del residuo minero y se observó que las Fe-PILC tienen propiedades texturales diferentes al material natural, así como una menor afinidad por el agua. Esto último es la ventaja más destacada que este tipo de modificaciones aporta al material natural, ya que la separación del medio acuoso se realiza más fácilmente, lo que para una arcilla natural representa un inconveniente. Los estudios cinéticos son favorables para el material liofilizado, alcanzando el equilibrio de adsorción en un tiempo corto, y la máxima cantidad adsorbida para la concentración de estudio. Es importante destacar la diferencia que se produce para dos materiales pilareados en las mismas proporciones de Fe^{3+}/arcilla, a los cuales se les modificó el proceso de secado, lo cual hace suponer que se puede obtener un material con una estructura porosa y superficie más heterogéneas si se utiliza el secado por liofilización.

Agradecimientos

Agradecemos la colaboración a los grupos LabSop (UNSL) y CIMAR (UNCo).

Referencias

1. Roca Jalil, M. E. Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas. (2015).
2. Yamanaka, S., Doi, T., Sako, S. & Hattori, M. *Mater. Res. Bull.* **19**, 161–168 (1984).
3. Gil, A. Avances en Ciencias e Ingeniería 3, (2012).
4. Roca Jalil, M. E., Baschini, M. & Sapag, K. Materials (Basel). 10, (2017).
5. Mabrouki, H. & Akretche, D. E. Desalin. Water Treat. 37–41 (2015).
6. Ebele, Anekwe Jennifer Abdallah, M. A.-E. & Harrad, S. Emerg. Contam. 1–16 (2016).
7. Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P. & Ronco, A. Bull Env. Contam Toxicol 90, 397–400 (2013).
8. Tejada, C., Quiñonez, E. & Peña, M. *Univ. Mil. Nueva Granada* **10**, 80–101 (2014).
9. Cassini, A. et al. Lancet Infect Dis 2018 3099, 1–11 (2018).
10. Lombardi, B., Dapino, M. A., Montardit, P. R. & Torres Sánchez, R. M. Aproximación al valor de superficie especifica por un método manual y simple. (2001).
11. Madejova, J. Vib. Spectrosc. 31, 1–10 (2003).
12. Yuan, P. et al. J. Colloid Interface Sci. 324, 142–149 (2008).
13. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P. & Maurin, G. (Elsevier, 2014).
14. Giles, C., Smith, D. & Huitson, A. *Colloid Interface Sci.* **47**, (1974).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Monitoreo on-line para detectar procesos de nitrificación en SBR con biomasa granular

P.Bucci[a], A.Caravelli[a] y N.Zaritzky[a,b]
[a] *CIDCA, CONICET, CIC, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas. buccipaula@hotmail.com*
[b] *Facultad de Ingeniería, Univ. Nacional de la Plata*

Resumen

Debido al rápido aumento de las actividades humanas se han producido una serie de consecuencias ambientales con aumentos masivos de nitrógeno inorgánico indeseable en el medio ambiente acuático[1]. Los sistemas basados en gránulos híbridos aeróbicos, formados en reactores discontinuos secuenciales (SBR), constituyen una buena alternativa para la remoción conjunta de múltiples contaminantes tóxicos[2]. No obstante, la puesta en marcha de estos SBR es bastante compleja y puede llevar varias semanas lograr una biomasa enriquecida[3] con bacterias nitrificantes heterótrofas.

En el presente trabajo se propuso desarrollar un proceso de remoción de nitrógeno utilizando un SBR aeróbico bajo condiciones que favorezcan el desarrollo de gránulos integrados por bacterias nitrificantes heterótrofas. Se propuso una estrategia de control basada en la evaluación del consumo/producción de protones (H^+) con el fin de evaluar la eficiencia del proceso de remoción de nitrógeno amoniacal mediante el proceso de nitrificación. A partir del balance del consumo y producción de protones relacionados con el proceso de nitrificación y desnitrificación por parte de los microorganismos heterótrofos nitrificantes, se logró hallar un método rápido, sencillo y económico que sirva para monitorear estos procesos, sin necesidad de medición de las diferentes formas de nitrógeno mediante kits específicos.

Palabras clave: Nitrificación, microorganismos heterótrofos, protones, monitoreo.

Introducción

Debido al rápido aumento de las actividades humanas, incluidas las actividades industriales, agrícolas y domésticas, se han producido una serie de consecuencias ambientales con aumentos masivos de nitrógeno inorgánico indeseable en el medio ambiente acuático[1].Teniendo en cuenta sus efectos adversos sobre el medio ambiente y la vida humana, la eliminación del nitrógeno activo en las aguas residuales, incluido el amoníaco, el nitrato y el nitrito, es esencial y urgente[4].

El método más común para la eliminación biológica de nitrógeno es la conversión de compuestos nitrogenados en nitrógeno gaseoso mediante los procesos de nitrificación y desnitrificación a partir del uso de lodos activados. Sin embargo, los microorganismos, generalmente autótrofos, involucrados en estos procesos convencionales, muestran diferencias distintivas en su fisiología y bioquímica, lo que provoca rendimientos ineficientes y el requerimiento de mucho tiempo[5]. Esto conlleva a una lenta tasa de crecimiento de las bacterias nitrificantes y una considerable sensibilidad de estas bacterias a condiciones desfavorables, como la presencia de amoníaco libre (FA) y ácido nitroso libre (FNA).

Estos inconvenientes fueron resueltos a partir de la implementación de sistemas basados en gránulos aeróbicos (agregados microbianos compactos y densos[6]). Esta tecnología basada en lodos granulados aeróbicos se aplicó al tratamiento de aguas residuales debido a su excelente capacidad de sedimentación y capacidad de

nitrificación simultánea, desnitrificación y eliminación conjunta de múltiples contaminantes tóxicos, comparada con el sistema de lodos tradicionales.

Se ha demostrado la existencia de algunas cepas novedosas de bacterias oxidantes de amonio (AOB) heterotróficas con capacidades de oxidación de amonio y desnitrificación aeróbica[7], las cuales han atraído gran atención debido a su elevada capacidad de eliminación de nitrógeno en condiciones extremas, como en presencia de metales pesados, alcalinidad fuerte o baja temperatura en[8] comparación con AOB autótrofos[9].

Las bacterias heterotróficas presentan tasas más altas de crecimiento respecto a los microorganismos autótrofos, exhibiendo una excelente eficiencia de eliminación de nitrógeno en presencia de cantidades suficientes de fuentes de carbono fácilmente degradables (glucosa, azúcar y acetato de sodio). Sin embargo, en sistemas granulares, aún no se ha dilucidado la capacidad de las AOB heterotróficas para llevar a cabo el proceso de simultánea nitrificación-desnitrificación (SND)[10].

Dado que la oxidación de amonio es un proceso relativamente lento, la SND requiere un sustrato carbonáceo lentamente degradable, de manera que el poder reductor está disponible para la desnitrificación en todo el proceso de oxidación de amonio, en lugar de oxidarse rápidamente a CO_2 en las primeras etapas de la aireación[11]. El sustrato soluble puede ser almacenado como PHB por bacterias heterótrofas. Esta fuente de carbono interna se degrada mucho más lentamente que el sustrato soluble y se puede usar como donador de electrones para la desnitrificación cuando no se dispone de un sustrato externo. La capacidad[12] de los heterótrofos para eliminar rápidamente el sustrato soluble y almacenarlo como un polímero lentamente degradable representa una ventaja para preservar el poder reductor para la simultánea nitrificación-desnitrificación.

Considerando el análisis previo, en el presente trabajo se propone desarrollar un proceso de remoción de nitrógeno utilizando un reactor biológico operado con una única etapa de reacción aeróbica, bajo condiciones que favorezcan el desarrollo de gránulos integrados por bacterias nitrificantes heterótrofas. Para la correcta formación de estos gránulos, se requiere de un reactor discontinuo secuencial (SBR) en columna, con una elevada relación altura/diámetro, régimen hidráulico, que provea una elevada fuerza de corte, un tiempo de sedimentación corto y una etapa de inanición.

Sin embargo, la estabilidad del sistema puede ser alterada por deficiencias en el sistema de aireación, cambios en las condiciones de pH, ingreso de tóxicos, entre otras causas. Si estas situaciones no se detectan a tiempo podrían causar un efecto irreversible. Por lo tanto, es importante la detección temprana de fallas fundamentalmente de aquellos procesos biológicos más susceptibles, como es el caso de la actividad nitrificante. La implementación de estrategias de control de algún proceso biológico clave facilitaría la operación diaria del SBR; además implicaría un ahorro significativo de tiempo y dinero y el funcionamiento óptimo de estos sistemas.

La titulación es un método sencillo, económico y rápido que ha sido propuesto para el monitoreo de procesos biológicos de remoción de nitrógeno y carbono[13]. Este método consiste en la medición indirecta de la tasa de consumo o producción de protones (rHP) a través de la cuantificación de los volúmenes de ácido o base, de concentración conocida, respectivamente que son dosificados al reactor para mantener el pH constante. Esto es posible ya que los procesos biológicos influyen fuertemente sobre el pH del ambiente. En el presente trabajo se aplicó esta técnica para monitorear la remoción de carbono orgánico y nitrógeno.

Materiales y métodos

Reactor y efluente sintético

Se trabajó con un SBR que consistió en una columna (altura= 100 cm, diámetro interno= 10,86 cm), con un volumen de trabajo de 4,6 L. El aire se suministró mediante aireadores y se distribuyó a través de difusores ubicados en el fondo del reactor. Se utilizó un efluente sintético rico en sulfato de amonio como fuente de nitrógeno, fosfato de potasio y una fuente de carbono orgánica (acetato de sodio). Se trabajaron con ciclos de duración de 24 hs, bajo régimen feast (alimentación)/famine (inanición). El inoculo correspondió a lodos activados provenientes de un SBR (CIDCA). Se trabajó con condiciones que favorezcan la granulación: caudal de aire ascendente= 2,3 L aire/$L_{reactor}$.min y tiempo de sedimentación= 5 min. El pH fue controlado de forma automática (7.5 ± 0.1) para el desarrollo de gránulos nitrificantes. Se mantuvo una relación de DQO:N:P de 100:15:2 favorable para el crecimiento de bacterias nitrificantes, con una carga volumétrica de nitrógeno de 90 $mg.L^{-1}.día^{-1}$.

Métodos Analíticos: Determinación de parámetros químicos, propiedades de sedimentación y tamaño granular

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) de muestras filtradas (< 0,45 µm) del licor mixto del reactor (DQOs, soluble DQO). DQOs se determinó empleando un kit comercial (HACH) y fue utilizada como medida de la concentración de sustrato orgánico. La concentración de biomasa fue determinada como sólidos totales (ST).

La sedimentabilidad de los gránulos fue evaluada por el índice de sedimentabilidad volumétrica (SVI_{30}, $mL.g\ ST^{-1}$). La distribución del tamaño de partícula de la biomasa se determinó utilizando Mastersizer 2000E. Las diferentes formas de nitrógeno inorgánico (NH_3-N, NO_3^--N y NO_2^--N) del reactor se determinaron utilizando muestras filtradas del licor de mezcla (<0,45 µm), utilizando kits comerciales (HACH).

Las velocidades volumétricas de consumo de NH_3-N (r_{NH3-N}, $mgNH_3\text{-}N.\ L^{-1}.h^{-1}$) y consumo de DQOs ($r_{DQOs}$, $mgDQOs.L^{-1}.h^{-1}$) fueron determinadas a partir de la pendiente de las curvas de decaimiento de NH_3-N y DQOs. Luego se calcularon las velocidades específicas de consumo de N-NH_3 (q_{NH3-N}, $mgNH_3\text{-}N.\ gST^{-1}.h^{-1}$) y consumo de DQOs ($q_{DQOs}$, $mgDQO.gST^{-1}.h^{-1}$). Estos parámetros cinéticos fueron determinados en la etapa inicial del período feast y famine.

Consumo y producción de protones (H+)

La técnica de titulación basada en el consumo y producción de protones (H^+) se implementó para evaluar el proceso de remoción de carbono orgánico y nitrógeno amoniacal por actividad nitrificante. Para ello se monitoreo de forma precisa la dosificación de ácido (H_2SO_4) y base (NaOH) al reactor para controlar el pH en un valor constante de 7,5. Es así como la producción/consumo de protones (HP, mmol H^+), para un determinado período, pudo calcularse mediante la siguiente expresión[13]:

$$HP = V_{base}\, C_{base} - V_{ácido}\, C_{ácido} \quad (1)$$

donde V_{base} y $V_{ácido}$ representan los volúmenes consumidos de las soluciones de base y ácido utilizadas (mL) y C_{base} y $C_{ácido}$ representan sus concentraciones respectivamente (M). La velocidad de producción/consumo de protones (r_{HP}) fue expresada por unidad de volumen de trabajo del SBR ($mmol\ H^+.L^{-1}.h^{-1}$).

Resultados y discusión

Estabilidad del sistema

El tamaño promedio de los gránulos aumentó progresivamente hasta 0.4 mm, obtenido en el día 80 de estudio. El SVI disminuyó hasta un valor de 5 $mL.(g\ ST^{-1})$. En

estado estacionario, la concentración de biomasa fue de 2,3 g de $ST.L^{-1}$. La biomasa granular mostró un tamaño medio que está dentro del rango reportado en la literatura, 0.2-5.0 mm[6]. El SVI estaba por debajo de 90 $mL.gST^{-1}$, lo que indica una excelente sedimentabilidad de biomasa según esos autores.

Consumo de la fuente de carbono y energía y proceso de nitrificación

El sustrato orgánico, medido como DQO soluble, y el amonio fueron completamente removidos. En las primeras dos horas de los ciclos operacionales se logró el consumo del 80-90% del sustrato orgánico, siendo considerado el Período feast (Figura 1). La actividad nitrificante tuvo lugar desde el inicio hasta el final del ciclo. Se observó acumulación de nitrito entre las 0 y 4 hs del ciclo y luego un descenso hasta niveles no detectados por el método espectrofotométrico. Respecto al nitrato se presentó acumulación progresiva a lo largo de todo el ciclo operativo (Figura 1).

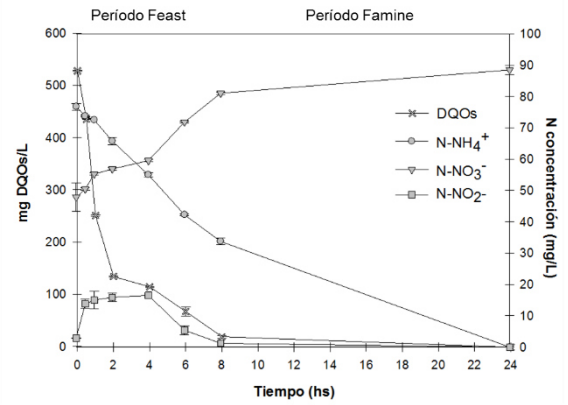


Figura 1. Cambios en la concentración de la fuente de carbono expresada como DQO y las diferentes formas de nitrógeno inorgánico. Para una mejor interpretación se muestran los datos correspondientes a un solo ciclo de operación. DQOs (x), NH_3-N (•), NO_3^--N (▼), NO_2^--N (■).

El nitrato generado representaba aproximadamente el 50% del nitrógeno amoniacal, lo que indica una buena actividad nitrificante. Se logró una eliminación de NH_3-N del 100%, lo que se atribuyó principalmente al proceso de nitrificación y, en menor medida, a la asimilación de nitrógeno por heterótrofos (Tabla 1). La eliminación de nitrógeno inorgánico fue relativamente baja (Tabla 1) siendo atribuido probablemente a una escasa asimilación heterotrófica de nitrógeno amoniacal y quizás también a un pobre o ausente proceso de remoción de nitrato por desnitrificación.

Tabla 1. Eficiencia de la remoción de nitrógeno y parámetros cinéticos

Ciclo operativo	Parámetros	Resultados
Ciclo total	% Remoción del NH_4^+-N	100
Período Feast	rDQOs (mg DQO_S. $(L.h)^{-1}$)	81 (9.2)
	$qDQO_S$ (mg DQO_S. $(gST.h)^{-1}$)	35.2 (4.1)
Período Famine	$r(NH_3\text{-}N)_T$ (mg NH_3-N.$(L.h)^{-1}$)	9 (0.98)
	$q(NH_3\text{-}N)_T$ (mg NH_3-N.$(gST.h)^{-1}$)	3.9 (0.42)

HPR para el monitoreo del proceso de nitrificación

La producción o consumo de protones (H^+) asociado a cada proceso biológico depende de las reacciones de equilibrio de cada especie química y del consumo por parte de los microorganismos[13]. El consumo de acetato por parte de los microorganismos heterótrofos conduce al consumo de H^+ (basificación).

La velocidad de producción de H^+ asociada al consumo de acetato (rHP_{VFA}, mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) puede estimarse según la siguiente expresión[13]:

$$rHP_{VFA} = -\left(\frac{rVFA}{1+10^{(pKAC-pH)}}\right) \quad (2)$$

donde rVFA corresponde a la velocidad de consumo de acetato expresada como mmol $H^+.(L.h)^{-1}$.

El consumo microbiano de amoniaco genera acidificación. La velocidad de producción de H^+ (rHP_{NH3}) (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) puede calcularse mediante la siguiente expresión[13]:

$$rHP_{NH3} = \left(\frac{r(NH_3-N)_T}{1+10^{(pKN\ H3-pH)}}\right) \quad (3)$$

donde $r(NH_3\text{-}N)_T$ representa la velocidad de consumo total del nitrógeno como amonio expresada como mmol $N.(L.h)^{-1}$.

La nitritación, primera etapa del proceso de nitrificación, provoca acidez conforme a la siguiente expresión:

$$2\ NH_4^+ + 3\ 0_2 \longrightarrow 2\ NO_2^- + 2\ H_20 + 4H^+ \quad (4)$$

rHP del proceso de nitrificación (rHP_N) (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) puede calcularse como: 2 * $r(NH_3\text{-}N)_{OX}$ (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$), donde ($r(NH_3\text{-}N)_{OX}$) es la velocidad de nitrificación.

La desnitrificación genera alcalinidad ($NH_3 + 5H^+ \longrightarrow 0{,}5\ N_2 + 2\ H_2O + OH^-$). La rHP de la desnitrificación (rHP_D, mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) puede estimarse como: -0,5 * $r(NO_3^-\text{-}N)_D$ (mmol $N.(L.h)^{-1}$) conforme a la reacción de desnitrifición hasta N_2. rHP_{N+D} (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$)= $rHP_N + rHP_D$.

La producción y stripping de CO_2 contribuyen con la generación y pérdida de protones respectivamente. CO_2 es producido por los microorganismos; la aireación genera stripping del CO_2. rHP asociada a la producción neta de CO_2 ($rHP_{CO2;}$ mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) resulta de la diferencia entre ambos procesos.

Un balance de rHP considerando la contribución de todos los procesos involucrados se presenta mediante la siguiente expresión:

$$rHP_{total} = rHP_{VFA} + rHP_{NH3} + rHP_N + rHP_D + rHP_{CO2} \quad (5)$$

donde rHP_{total} (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) es la rHP determinada por titulación. rHP_{CO2} (mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) puede estimarse a partir del balance de rHP propuesto. Los diferentes parámetros cinéticos mencionados (rHP, mmol $H^+.(L.h)^{-1}$) fueron calculados considerando la parte inicial (lineal) de cada periodo Feast y Famine. Cabe destacar que el rHP_{NH3} es irrelevante comparado a los restantes parámetros.

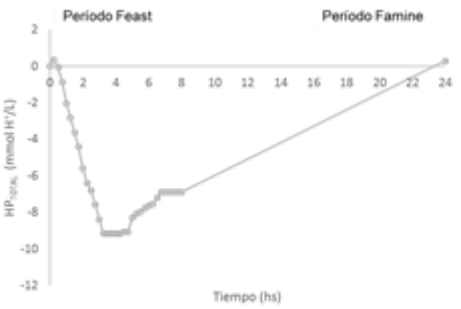


Figura 2. Producción y consumo de H⁺ a partir de todos los procesos involucrados en el SBR.

En la Figura 2 se puede observar el HP total del SBR a lo largo de un ciclo operativo. Durante las tres primeras horas, se observa un descenso lineal de HP (consumo de H^+), debido al consumo de la fuente de carbono (acetato) por los microorganismos heterótrofos (Período Feast). Luego se observa una continua producción de H^+ asociado principalmente al proceso de nitrificación (Período Famine). Por último, es preciso mencionar que el aumento del HP que se observa en el período famine de la figura 2 se debe al proceso de SND (rHP_{N+D}), lo cual brinda un relevante indicio de que dicho proceso puede monitorearse con la determinación de rHP en esta etapa.

Conclusiones

A partir de diferentes balances llevados a cabo por medio del consumo y producción de protones relacionados específicamente con el proceso de nitrificación y

desnitrificación por parte de los microorganismos heterótrofos nitrificantes, se logró hallar un método rápido, sencillo y económico que sirva para identificar, sin necesidad de kits específicos, estos procesos que involucran la conversión de nitrógeno amoniacal en especies de nitrato y/o nitrito.

Referencias

1- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Christiane, L., Likens, G.E. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. Science 323 (2009) 1014-1015.

2- Adav, S. S.; Lee, D.J.; y Tay, J.-H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule, Water Research. (2008) 42(6–7), 1644–50. H

3-H. Lu, A. Oehmen, D. Virdis, J. Keller, Z. Yuan. Obtaining highly enriched cultures of Candidatus Accumulibacter phosphates through alternating the carbon sources, Water Res. 40 (20) (2006) 3838–3848.

4- Jian hua Zhang, Liang Zhang, Yuanyuan Miao, Yawen Sun, Qiong Zhang, Lei Wu, Yongzhen Peng. Enhancing sewage nitrogen removal via anammox and endogenous denitrification: Significance of anaerobic/oxic/anoxic operation mode. Bioresource Technology. 2019.289-121665.

5- Wu, Y., Shukal, S., Mukherjee, M., Cao, B., 2015. Involvement in denitrification is beneficial to the biofilm lifestyle of comamonas testosteroni: a mechanistic study and its environmental implications. Environ. Sci. Technol. 49, 11551-11559.

6- Liu Y., Tay J.-H., 2004. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. Biotechnology Advances. 22, 533–563

7- Padhi, S.K., Tripathy, S., Mohanty, S., Maiti, N.K., 2017. Aerobic and heterotrophic nitrogen removal by Enterobacter cloacae CF-S27 with efficient utilization of hydroxylamine. Bioresour. Technol. 232, 285-296.

8- Sun, Z.Y., Lv, Y.K., Liu, Y.X., Ren, R.P., 2016. Removal of nitrogen by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification of a novel metal resistant bacterium Cupriavidus sp. S1. Bioresour. Technol. 220, 142e150.

9- Yang, L., Ren, Y.-X., Liang, X., Zhao, S.-Q., Wang, J.-P., Xia, Z.-H., 2015. Nitrogen removal characteristics of a heterotrophic nitrifier Acinetobacter junii YB and its potential application for the treatment of high-strength nitrogenous wastewater. Bioresour. Technol. 193, 227–233.

10- He, T., Li, Z., Sun, Q., Xu, Y., Ye, Q., 2016. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by Pseudomonas tolaasii Y-11 without nitrite accumulation during nitrogen conversion. Bioresour. Technol. 200, 493-499.

11-Burgate S. P., Ingole Dr. N. W. (2014). Biological Denitrification, a review. Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering and Technology. 3 (1), 009-028

12- Beun, J. J., Heijnen, J. J., and van Loosdrecht, M. C. M. (2001). N-Removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor. Biotechnol. Bioeng., 75, 82–92.

13- Guisasola, A. y otros cinco autores. On-line monitoring of the enhanced biological phosphorus removal process using respirometry and titrimetry, Biochemical Engineering Journal, 35(3), (2007). 371–379.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Bio-montmorillonitas magnéticas: Evaluación de sus propiedades estructurales y magnéticas para su potencial uso como materiales adsorbentes de contaminantes peligrosos

M.L. Montes[a], F. Barraqué[b], M.Olivelli[c], R.C.Mercader[a], G.Curutchet[c], M.A. Taylor[a,d], R.M. Torres Sánchez[b]

[a] *Instituto de Física La Plata. CCT-La Plata, UNLP-CONICET.* lmontes@fisica.unlp.edu.ar

[b] *CETMIC. CCT-La Plata - CONICET.*

[c] *UNSAM. CONICET.*

[d] *Departamento Ciencias Básicas. Facultad de Ingeniería, UNLP*

Resumen

Se ha demostrado que la bio-sorción es un proceso adecuado para la remoción de elementos radioactivos, como el Uranio. Considerando las características tóxicas como así también las emanaciones propias de la radioactividad, es deseable manipular indirectamente los barros resultantes del proceso de sorción. La aplicación de campos magnéticos externos permite la separación de sólidos, siendo indispensable la utilización de biomateriales con respuesta magnética adecuada.

En este trabajo se presenta la caracterización estructural, magnética e hiperfina de dos bio-montmorillonitas magnéticas: Mt-*Apha*-Mag y Mt-*Acre*-Mag. Las muestras fueron obtenidas por la incorporación de hongos (*Aphanocladium sp.* o *Acremonium sp.*) en montmorillonita proveniente de Río Negro, con el posterior crecimiento de óxidos de Fe por oxidación alcalina de Fe^{2+} en presencia de nitratos[2]. Las técnicas de caracterización de los productos obtenidos fueron Difracción de Rayos X (DRX), Magnetometría de muestra vibrante (VSM) y Espectroscopía Mössbauer.

Los difractogramas de ambos adsorbentes mostraron la presencia de picos de reflexión correspondientes a la montmorillonita, mientras que solo la muestra Mt-*Apha*-Mag reveló picos de reflexión correspondientes a los óxidos de Fe esperados (magnetita, maghemita, goethita). La magnetización de saturación, relacionada con la concentración de material magnético en la muestra, resultó de 9.8 Am^2/kg para Mt-Apha-Mag y de 3.3 Am^2/kg para Mt-*Acre*-Mag. Esto indica la presencia de material magnético en ambos materiales, siendo la concentración en la *Acre*-Mag inferior al límite de detección de DRX. Los espectros Mössbauer revelaron una distribución de Fe diferente entre las muestras. Para Mt-*Apha*-Mag se observaron entornos magnéticos, mientras que para Mt-*Acre*-Mag sólo paramagnéticos, en acuerdo con los resultados de DRX y VSM.

Estos resultados preliminares indican que Mt-*Apha*-Mag presentó características magnéticas más favorables que Mt-*Acre*-Mag, por lo que se sugiere principalmente este material magnético como adsorbente de elementos radioactivos.

Palabras clave: Bio-Montmorillonitas, Compositos magnéticos, VSM, espectroscopia Mössbauer.

M.L. Montes, F. Barraqué, M. Olivelli, R.C. Mercader, G. Curutchet, M.A. Taylor, R.M. Torres Sánchez

Introducción

La bio-sorción ha demostrado ser un proceso adecuado para la remoción de contaminantes, entre ellos elementos radioactivos[1]. En particular, las bio-montmorillonitas (montmorillonitas modificadas por incorporación de biomasa) se han utilizado con éxito como materiales adsorbentes de distintos contaminantes, incluyendo tiabendazol, Sr, y uranio[2,3,4]. En particular, se observó un aumento significativo en la adsorción de uranio, respecto a la arcilla natural y a la biomasa, cuando los hongos *Acremonium sp*. y *Aphanocladium sp.* se desarrollaron sobre la superficie de la arcilla[4]. Debido, a la alta peligrosidad de la manipulación de los barros originados por el tratamiento de efluentes conteniendo elementos radioactivos, contar con materiales adsorbentes con propiedades magnéticas adecuadas, permitirá su manipulación de forma indirecta, reduciendo el peligro de contaminación y exposición.

En este marco, se presenta la síntesis y caracterización de dos bio-montmorillonitas magnéticas, obtenidas por el crecimiento de los hongos *Acremonium sp*. ó *Aphanocladium sp.* con posterior síntesis de óxidos de Fe. El principal objetivo fue determinar las características estructurales, magnéticas e hiperfinas de los biomateriales para evaluar su manipulación mediante campos magnéticos externos y la potencialidad como materiales adsorbentes de contaminantes peligrosos y/o radioactivos.

Materiales y métodos

Como arcilla base se utilizó una bentonita proveniente de la provincia de Río Negro, Argentina, la cual fue caracterizada en trabajos previos[5,6] e identificada como Mt. La arcilla está compuesta por 84% de montmorillonita, área superficial específica de 34 m^2/g y capacidad de intercambio catiónico de 0.825 mmol/g.

Las bio-arcillas se obtuvieron por incorporación de *Aphanocladium sp*. (Mt-Apha) o *Acremonium sp.* (Mt-Acre), donde las biomasas fueron crecidas anéxicamente por 5 días en medio de cultivo P5 (1.28 g/L K_2HPO_4; 3 g/L $(NH_4)_2SO_4$; 0,25 g/L $MgSO_4.7H_2O$; 10 g/L de glucosa; 0.1 g/L tiamina; solución de cationes-aniones 1% (V/V)) conteniendo 5% (peso/V) de bentonita y la misma concentración inicial de inoculante para el desarrollo del hongo (pH 5.5, 25 ºC). Las bio-arcillas fueron recuperadas por centrifugación, lavadas con agua destilada y se secadas al aire[4]. Posteriormente, se realizó la síntesis de óxidos de Fe por oxidación alcalina de Fe^{2+} en presencia de nitratos[7], utilizando como material base cada una de las bio-arcillas previamente obtenidas. Brevemente, 2.5 g de bio-arcilla fueron incorporados a 475 mL de agua destilada, donde también se incorporaron 25 mL de solución $FeSO_4.7H_2O$ 0.3 M. Luego de 2 horas de agitación constante se incorporaron 25 mL de KNO_3 (0,49 M) y 25 mL de KOH (1.25 M) y se elevó la temperatura del sistema a 90 ºC, posteriormente se dejó enfriar. Las fases líquida y sólida fueron separadas mediante el uso de un imán de neodimio y la fase sólida (Mt-Apha-Mag o Mt-Acre-Mag) fue lavada repetidas veces y posteriormente secada a 40 ºC.

Los compositos Mt-Apha-Mag y Mt-Acre-Mag fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Magnetometría de muestra vibrante (VSM) y Espectroscopía Mössbauer.

Los patrones de difracción fueron medidos entre 3° y 70° por un difractómetro Philips PW 1710 con radiación CuK_α, operado a 40 kV y 30 mA, utilizando 10 s/paso con un tamaño de paso de 0.02° (2θ). Los espectros Mössbauer (±12 mm/s, medidos a temperatura ambiente) fueron obtenidos mediante un espectrómetro en geometría de

transmisión a aceleración constante, utilizando una fuente de ^{57}Co/Rh y un analizador multicanal de 512 canales. El sistema fue calibrado mediante una lámina de α-Fe de 12 µm de espesor y los corrimientos isométricos obtenidos son referidos a este estándar. Los espectros fueron analizados mediante un programa comercial que permite el ajuste con distribuciones de los parámetros hiperfinos.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las bio-arcillas magnéticas, la bentonita natural y el material magnético sintetizado en ausencia de arcilla (Mag). Las bio-arcillas presentan los picos de difracción correspondiente a la bentonita, indicando que los procesos de crecimiento de biomasa y de óxidos de Fe no destruyó la estructura laminar de la arcilla.

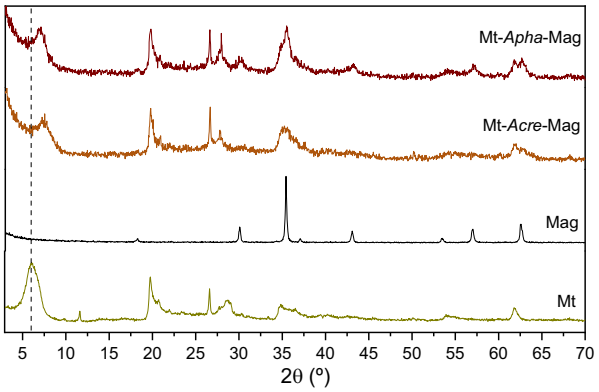


Figura 1: Patrones de difracción de las muestras indicadas

Los picos de reflexión correspondientes al plano d001 de las bio-arcillas se encuentran localizados en ángulos mayores que el de la bentonita, indicando un posible intercambio catiónico entre los iones de la intercapa de la Mt (Na^+ y Ca^{2+}) por el K^+ provisto tanto por el medio de cultivo de la biomasa como por el proceso de formación de los óxidos de Fe.

La muestra Mt-*Apha*-Mag presenta los picos de reflexión observados en Mag, indicando la presencia de óxidos de Fe. Los picos de reflexión atribuidos a los óxidos de Fe están acorde a los esperados para magnetita o maghemita, cuya identificación específica por DRX no puede realizarse debido a la superposición de los picos provenientes de ambos óxidos[8]. En la muestra Mt-*Acre*-Mag, los picos de reflexión asociados a los óxidos de Fe no fueron observados, por lo que, de estar presentes estos se encuentran en una concentración inferior al límite de detección de DRX (5%).

La espectroscopía Mössbauer es una técnica muy utilizada para estudiar fases de Fe. Permite identificar entornos de Fe, el estado de oxidación del Fe en cada entorno y la fracción relativa del sitio. El ajuste de los espectros permite la identificación de magnetita y maghemita, debido a diferencias en los parámetros hiperfinos de ambos óxidos, además de ser más específica que DRX. Así, para poder identificar las especies de Fe formadas en ambas bio-arcillas se analizaron sus espectros Mössbauer (Figura 2). El espectro de la muestra Mt-*Acre*-Mag fue ajustado con contribuciones paramagnéticas (3 dobletes) y una componente de relajación paramagnética (Figura 2).

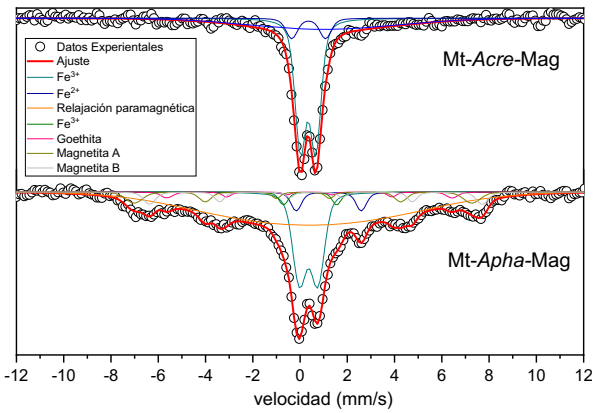


Figura 2: Espectros Mössbauer de las muestras indicadas

Los parámetros hiperfinos están acorde a los determinados para la muestra Mt[8] y a Fe^{2+}, incorporado por el proceso de síntesis de los óxidos de Fe. Por su parte, el espectro de la muestra Mt-*Apha*-Mag fue ajustado con Fe^{3+} correspondiente a la Mt, un sitio de Fe^{2+}, un entorno paramagnético de Fe^{3+} y dos entornos magnéticos, cuyos parámetros hiperfinos, considerando conjuntamente las posiciones de los picos de reflexión en los difractogramas, podrían estar asociados a la presencia de magnetita, con área espectral relativa de 16%. Con el fin de estimar la concentración de magnetita en mg/g se determinó la concentración total de Fe de Mt-*Apha*-Mag a partir del área relativa de los espectros[9].

La concentración determinada de Fe total fue de 140 ± 9 mg/kg, por lo que la concentración total estimada de magnetita es 22 ± 4 mg/kg.

Con el fin de evaluar la capacidad de cada material para ser manipulado mediante campos magnéticos externos se determinaron los ciclos de histéresis (Figura 3). Uno de los parámetros relacionados con la concentración de material magnético que pueden ser obtenido de los ciclos de histéresis, es la magnetización de saturación, Ms, siendo esta la que adquiere el material cuando el campo magnético aplicado es lo suficientemente grande, descontando la contribución de fases paramagnéticas.

La magnetización de saturación obtenida para Mt-*Apha*-Mag y Mt-*Acre*-Mag fueron 9.8 Am^2/kg y 3.3 Am^2/kg, respectivamente (Figura 3). El valor de Ms obtenido para Mt-*Apha*-Mag fue mayor que el observado previamente para la muestra Mt-Mag (8.5 Am^2/kg; Barraqué et al., 2018), aunque los entornos de Fe en dicha Mt-Mag revelaron la formación de magnetita y goethita con estructuras cristalinas más definidas.

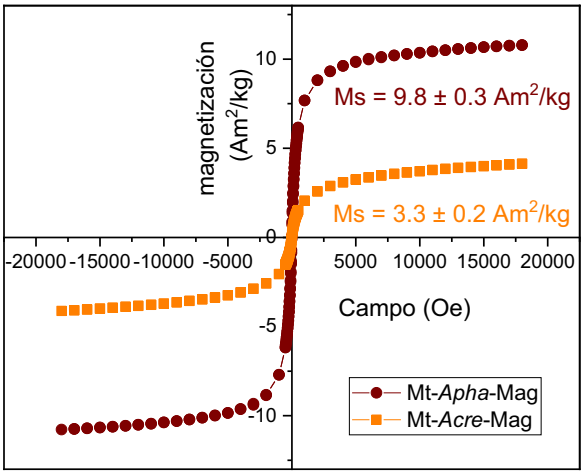


Figura 3: Ciclos de histeresis de las bioarcillas

La obtención de una Ms mayor para Mt-*Apha*-Mag que para Mt-*Acre*-Mag está en acuerdo con lo observado por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer. Este resultado indica que Mt-*Apha*-Mag es, desde el punto de vista magnético, el material más adecuado para ser evaluado como biomaterial adsorbente para la remoción de contaminantes peligros de efluentes líquidos.

Conclusiones

Se realizó la síntesis y caracterización de dos bioarcillas magnéticas, utilizando como arcilla base una bentonita argentina de la provincia de Río Negro, modificada por la incorporación de los hongos *Aphanocladium sp.* o *Acremonium sp.* y el posterior crecimiento de óxidos de Fe.

Los resultados indican que las características magnéticas de los bio-materiales fueron dependientes de los hongos utilizados, las cuales podrían proveen grupos funcionales diferentes que favorezcan la formación de diferentes fases de los óxidos de Fe.

El material obtenido en base a la arcilla modificada con el crecimiento de *Aphanocladium sp.* presentó mejores características magnéticas que el obtenido en base a *Acremonium sp.* Su evaluación como potencial material adsorbente de contaminantes peligrosos o radioactivos, será realizado en futuros estudios.

En una próxima etapa, se plantea realizar la síntesis del material invirtiendo el orden de las modificaciones propuestas, es decir, realizando en primera instancia la síntesis de los óxidos de Fe y posteriormente el crecimiento de los hongos., con el fin de evaluar la formación de óxidos de Fe con estructuras cristalinas más definidas, además de potenciar los sitios aportados por la presencia de los hongos, que podrían quedar enmascarados luego de la síntesis de los óxidos de Fe.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia Argentino (ANPCyT- PICT 585/2014),a la Facultad de Ingenieria de la UNLP (proyecto I191) y al CONICET, por el financiamineto del presente trabajo.

Referencias

1-Volesky B. Biosorption and me. Water research 41 (2007) 4017– 4029.

2-Gamba M., Olivelli M., Lázaro-Martínez J.M., Gaddi G., Curutchet G., Torres Sánchez R.M. Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. Chemical Engineering Journal 320, 15, (2017) 11-21.

3- Zhao Y., Dai Q., Dong F., Han L., Dang Z. Microbially Retention Process of Sr(II) Ions Mediated by Metabolite and Putrefaction in Montmorillonite-Pseudomonas fluorescens Aqueous System. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 17, 9 (2017) 6597-6602.

4- Olivelli M.S., Curutchet G.A., Torres Sanchez R.M. Uranium Uptake by Montmorillonite-Biomass Complexes, Industrial and Ingenierring Chemistry research. 52 (2013) 2273–2279.2.

5- Magnoli A.P., Tallone L., Rosa C.A.R., Dalcero A.M., Chiacchiera S.M., Torres Sánchez R.M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. Applied Clay Science 40 (2008) 63–71.

6- Gamba M., Flores F.M., Madejova J., Torres Sanchez R.M. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. Industrial and Engineering Chemistry Research 54 (2015) 1529−1538.

7- Bartonkova H, Mashlan M, Medrik I, Jancik D, Zboril R., Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract, Chem. Pap.61 (2007) 413–416.

8- Barraqué F., Montes M.L., Fernández M.A., Mercader R.C., Candal R.J., Torres Sánchez R.M. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 466 (2018) 376–384.

9- Montes M.L., Rivas P.C., Taylor M.A., Mercader R.C. Approximate total Fe content determined by Mössbauer spectrometry: Application to determine the correlation between gamma-ray-emitter activities and total content of Fe phases in soils of the Province of Buenos Aires, Argentina. Journal of Environmental Radioactivity 162-163 (2016) 113-117.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Síntesis y caracterización de adsorbentes para la eliminación de nitratos y bromatos con vistas al desarrollo de un sistema continúo de eliminación de oxoaniones en aguas

M. Azaro[a,b], M. Flores[b], M. Casella[a], G. Bertolini[a,c], C. Rodriguez[a], R. M. Torres Sánchez[b], M. Jaworski[a,c]

[a] *CINDECA, CONICET-CCT La Plata, UNLP, CICPBA. Calle 47 N° 257 (1900) La Plata, Argentina. majaworski@quimica.unlp.edu.ar*

[b] *CETMIC-CONICET-CCT La Plata-CIC, Camino centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina*

[c] *Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina.*

Resumen

La ingesta de agua con exceso de iones NO_3^- es perjudicial para la salud, debido a que se reduce fácilmente a nitrito (NO_2^-) causando metahemoglobinemia, la cual es una deficiencia de oxígeno en la sangre. En el agua de consumo también se encuentran iones bromato (BrO_3^-), que se generan a partir de bromuro por la ozonización del agua para potabilizarla. El BrO_3^- está clasificado como cancerígeno categoría B2 por la *International Agency for Research on Cancer*. Los procesos de adsorción juegan un rol central en el desarrollo de tecnologías para eliminar oxoaniones, como NO_3^- y BrO_3^-, de aguas. En este trabajo utilizamos tres adsorbentes: montmorillonita (Mt, arcilla perteneciente a la familia de las esmectitas y proveniente de la provincia de Río Negro), sílice (SiO_2) y tierra de diatomeas comercial, para eliminar por adsorción los iones NO_3^- y BrO_3^- del agua. Para mejorar el rendimiento de estos adsorbentes, se los trató con diferentes surfactantes con carga positiva, los cuales interaccionaron directamente con los aniones de interés, hexadecil (HDTMA) y octadeciltrimetilamonio (ODTMA). Los materiales se caracterizaron por potencial zeta (pz) para evaluar modificaciones a nivel superficial. Los resultados de adsorción en un sistema batch mostraron una mayor remoción de NO_3^- empleando las Mt modificadas con HDTMA y ODTMA (33 y 50 %, respectivamente) mientras que la SiO_2 modificada con los mismos surfactantes fue la que más BrO_3^- removió (38-42 %). Las tierras diatomeas fueron las que presentaron menos remoción de ambos aniones. Los estudios de filtración en columna de los aniones a remover empleando las Mt modificadas con HDTMA y ODTMA resultaron prometedores para el desarrollo de un sistema continuo de remoción de oxoaniones.

Palabras claves: Montmorillonta, sílice, diatomeas, adsorción, filtración en columna.

Introducción

Entre los compuestos que afectan la calidad del agua de consumo humano se hallan diversos oxoaniones, entre ellos nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), bromato (BrO_3^-), clorato (ClO_3^-) y perclorato (ClO_4^-)[1]. En el caso particular de los NO_3^- son transformados a NO_2^- en el cuerpo humano pudiendo causar deficiencia de oxígeno en la sangre[2]. El BrO_3^- se genera a partir de Br^- por la ozonización del agua para potabilizarla y está clasificado como cancerígeno (I*nternational Agency for Research on Cancer*).

Los procesos de adsorción y catálisis juegan un rol central en el desarrollo de una tecnología para eliminar NO_3^- y otros contaminantes de aguas. Diversos materiales (arcillas, resinas, carbón activado), han sido utilizados para la adsorción de estos aniones[3-5]. Los minerales de arcilla como la montmorillonita (Mt), abundantes y de bajo costo en el país, son aluminosilicatos de estructura laminar que presentan cargas

negativas en su superficie. Por este motivo, su adsorción de los aniones a ser removidos es ineficaz. La presencia de cationes hidratados e intercambiables en la intercapa de las Mt, que compensan las cargas negativas de la superficie[6], permite la modificación superficial con cationes orgánicos, mejorando la capacidad de adsorción que muestran las Mt[7]. La incorporación de surfactantes con cadenas alquílicas largas, además genera la expansión del espacio interlaminar, el cual es dependiente de la longitud de dicha cadena alquílica[8]. Los surfactantes catiónicos han sido utilizados para modificar distintos materiales[9,10] habilitándolos en aplicaciones de remediación como adsorbentes de contaminantes inorgánicos como el NO_3^-. En particular, la modificación de Mt con surfactantes catiónicos, han revelado un buen potencial de remediación de contaminantes aniónicos[11].

La sílice amorfa o gel de sílice, se produce por la acidificación de soluciones de silicato de sodio generando un precipitado gelatinoso que se lava y deshidrata para producir sílice microporosa. La silica gel es una sustancia de aspecto cristalino, porosa, inerte, no tóxica e inodora, químicamente estable e insoluble en agua o en cualquier otro solvente. Tiene la capacidad de actuar como un adsorbente selectivo frente a diferentes moléculas.

La tierra de diatomeas, proviene de rocas sedimentarias de origen biogénico, en cuya composición predomina la sílice amorfa que originada en los esqueletos de organismos acuáticos llamados diatomeas. Este material presenta una estructura muy compleja, con numerosos poros microscópicos, cavidades y canales, por lo que posee una gran superficie específica, alta permeabilidad, elevada porosidad y baja densidad. Además presenta la ventaja de ser abundante y de bajo costo, por lo que se ha explorado su uso como adsorbente comercial[12].

En este trabajo se plantea la modificación de una Mt nacional, de sílice amorfa y de tierra de diatomeas con surfactantes catiónicos de distinta longitud de cadena, de manera de analizar el potencial uso de estos materiales en la remediación de NO_3^- y BrO_3^- presentes en aguas, y diseñar un sistema que permita adsorber y concentrar los aniones para luego ser eliminados en un reactor catalítico.

Materiales y métodos

Síntesis de adsorbentes.

La montmorillonita (Mt) empleada para la obtención de las diferentes organo-Mt proviene de una cantera ubicada a orillas del lago Pellegrini en la Patagonia Argentina (*Castiglioni PES & Cia*). La sílice (SiO_2*, Aerosil 200*), se puso en contacto con agua destilada y se secó en estufa a 105°C para compactarla y poder manipularla. Posteriormente se calcinó a 500ºC durante 2 hs a fin de eliminar impurezas volátiles. Con el objeto de acondicionar la SiO_2, se la sometió al siguiente procedimiento: a 10 g de SiO_2 se le agregaron 50 mL de NH_4OH (pH:10,6) en continua agitación[13]. Se empleó por último una tierra de diatomeas comercial (*Diatomid*) sin tratamiento previo.

La metodología general para la obtención de las Mt, SiO_2 y diatomeas modificadas con hexadecil- (HDTMA) y octadecil-trimetilamonio (ODTMA) consistió en poner en contacto por 2 hs una suspensión de los adsorbentes en agua con la solución del respectivo surfactante en una relación sólido/líquido de 10 g de adsorbente/L. Luego, los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación, se lavaron sucesivamente con H_2O desionizada. Finalmente, el sólido recuperado fue liofilizado y molido manualmente en mortero de ágata. Los adsorbentes preparados se listan en la Tabla 1.

Caracterización de los adsorbentes.

Se caracterizaron los adsorbentes por potencial zeta (pz, *Brookhaven 90Plus/Bi-MAS*) y microscopía electrónica de barrido (MEB, *Philips SEM 50*). Los valores de pz

se emplearon para comparar la carga superficial de los adsorbentes antes y después de su modificación con el surfactante correspondiente. La cantidad real de surfactante retenido fue determinada sobre algunos adsorbentes mediante análisis termogravimétrico (*NETZSCH STA 409 PC/PG*) en atmósfera de aire y en un rango de temperatura de 25-1000ºC.

Tabla 1. Adsorbentes preparados

Adsorbente	Surfactante empleado	gr adsorbente/gr surfactante	Nombre de muestra	Contenido real de surfactante (% p/p)
Mt	-	-	Mt	**nc**
	HDTMA	0,83	Mt-H	35,0
	ODTMA	0,77	Mt-O	58,1
SiO_2	-	-	Si	**nc**
	HDTMA	1	Si- H1	45,4
		1,3	Si- H1,3	36,2
		2	Si- H2	28,4
		4	Si- H4	15,1
		12,5	Si- H12,5	3,0
	ODTMA	1	Si-O1	**nd**
		1,25	Si-O1,25	**nd**
Diatomea	-	-	D	**nc**
	HDTMA	1	D- H1	**nd**
		2	D- H2	**nd**
	ODTMA	1	D- O1	**nd**
		2	D- O2	**nd**

nc: no corresponde
nd: no determinado

Estudios de adsorción en batch

Se colocaron en un vaso de precipitados 0,1 g de adsorbente junto con 50 ml de solución conteniendo 100 mg/L de NO_3^- o 50 mg/L de BrO_3^-. Las soluciones se sometieron a agitación continua durante 24 hs. Los ensayos se realizaron por duplicado. Después de transcurrido el tiempo de contacto, las suspensiones se centrifugaron y se recuperó el sobrenadante el cual se analizó por cromatografía iónica (*Metrohm 790 Personal IC*).

La cantidad de NO_3^- y BrO_3^- retenidos (*%R*) se determinó de la siguiente manera:

$$\%R = (C_i - C_e)/C_i \; x \; 100$$

donde C_i es la concentración inicial del anión y C_e es su concentración después del tiempo de contacto entre el adsorbente y adsorbato.

Estudios de filtración en columna.

Se emplearon jeringas de 5 mL como columna donde se colocaron una mezcla de arena de mar (Cicarelli, tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) con 2 % de adsorbente. Además, se agregó lana de vidrio en la parte inferior (para evitar que el relleno se pierda) y superior (para evitar dispersión del relleno cuando cae la gota de la solución a filtrar) de la columna (Fig. 1). En todos los casos la masa de la mezcla fue de 5,2 g y la longitud del lecho de 2,6 cm. La columna fue acondicionada mediante el pasaje de un flujo lento de H_2O desionizada desde abajo hacia arriba, de manera de eliminar el aire y evitar la

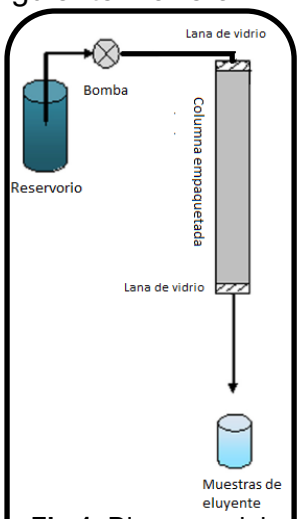


Fig 1. Diagrama del equipo de filtración en columna usado.

formación de caminos preferenciales. Finalmente, se comenzó con el goteo de una solución de 100 mg/L de NO_3^- o 50 mg/L BrO_3^- a un flujo constante de 2,6 mL/min y se tomaron alícuotas a diferentes volúmenes filtrados para evaluar la remoción de los aniones de interés.

Resultados

Caracterización de los adsorbentes

La caracterización de las diatomeas mediante MEB (Fig. 2) mostró la presencia de fósiles de microorganismos indicando la pureza de las muestras.

En la Fig. 3, se muestran las curvas de pz en función del pH de los adsorbentes naturales y modificados con ODTMA. En la Fig. 3 se evidencia que el valor de pz es negativo cuando el adsorbente no está modificado y aumenta a valores positivos cuando se lo modifica con ODTMA (un comportamiento análogo se observó cuando los adsorbentes se modificaron con HDTMA). Este comportamiento evidencia la inversión de signo en la carga eléctrica superficial de los adsorbentes originada por el recubrimiento superficial generado por el surfactante. Además, los valores de pz aumentaron a valores más positivos con el aumento de la cantidad real de surfactante sobre los adsorbentes (Tabla 1).

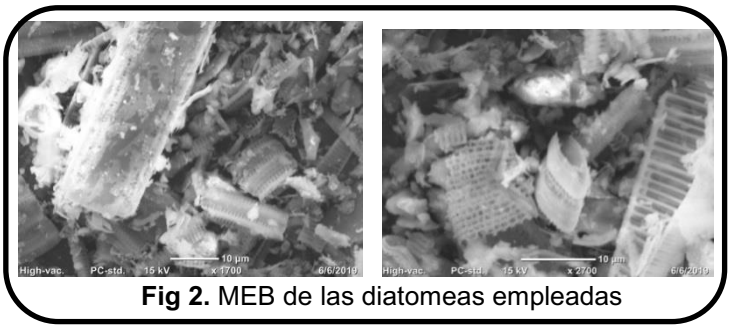


Fig 2. MEB de las diatomeas empleadas

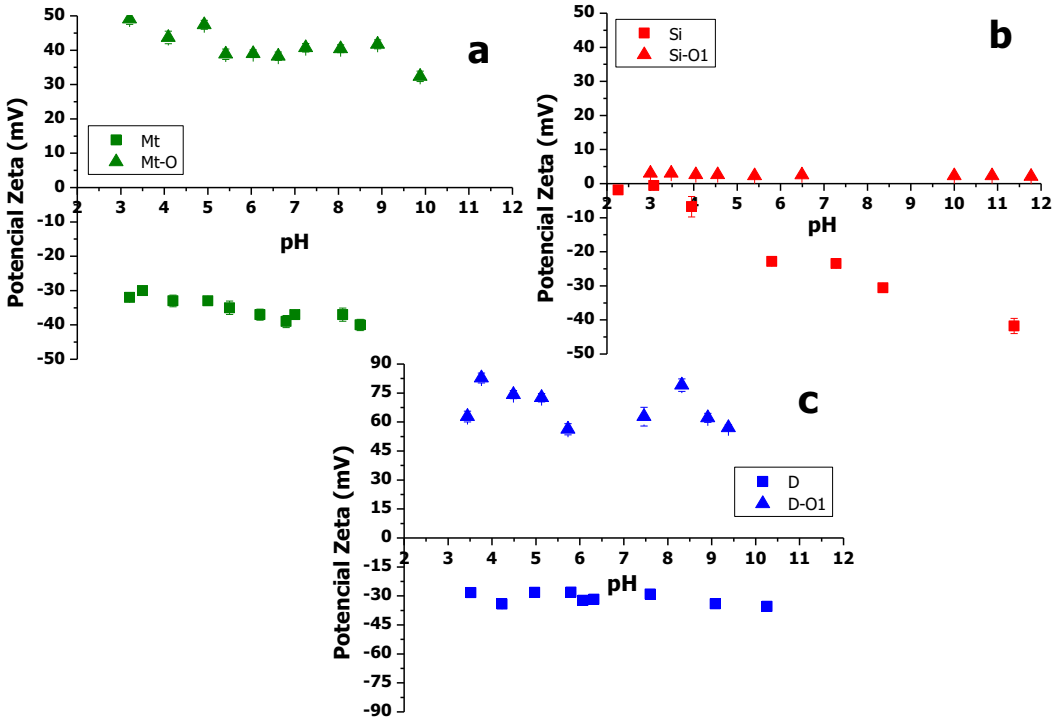


Fig. 3 Potencial zeta de los adsorbentes con y sin el agregado de surfactante. **a)** Mt y Mt-O **b)** Si y Si-O1 **c)** D y D-O1

Estudios de Adsorción en batch:

En las Fig. 4 a) y b) se muestran los resultados de remoción (%R) del NO_3^- y BrO_3^-, respectivamente. Los resultados presentados en las Fig. 4 muestran que la remoción de NO_3^- y BrO_3^- es superior en los adsorbentes modificados con surfactante siendo prácticamente nula en los adsorbentes puros. Este resultado está relacionado con la carga superficial positiva en los materiales modificados y negativa en los adsorbentes puros, repeliendo así la adsorción de los aniones. Con respecto al tipo de surfactante empleado, el %R aumenta al aumentar la carga real de surfactante determinada por termogravimetría (Tabla 1).

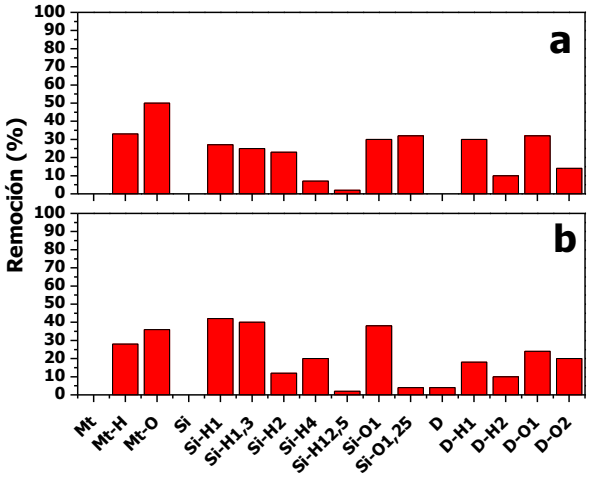


Fig 4. % Remoción de **a)** NO_3^- y **b)** BrO_3^- por los adsorbentes indicados.

Los adsorbentes que presentaron mayor %R de NO_3^- fueron las Mt (MtH1 y Mt-O2) mientras que para el BrO_3^- fueron las sílices (Si-H1, Si-H1,3 y Si-O1).

Estudios de adsorción en columna

Todos los adsorbentes sintetizados fueron evaluados en un sistema batch (Fig. 4), sin embargo su aplicación a nivel industrial implicaría un importante gasto en sistemas de mezclado y de separación del sólido y el líquido. Sistemas de filtración en columnas, empleando mezclas de arena con organo-Mt, ya han sido informados para la retención de perclorato[14], entre otros.

Los estudios de filtración en columna (Fig. 5) fueron realizados solamente con las muestras Mt-H y Mt-O debido a su mayor eficacia en la eliminación de NO_3^-. En las curvas de remoción de NO_3^- empleando columnas se observa una remoción progresiva de NO_3^- en función del volumen filtrado. Esta remoción es inferior en la Mt-H respecto a la Mt-O, acorde a los resultados observados en los sistemas en batch. A su vez se evidencia que la saturación en la columna con Mt-H se alcanza luego de 20 mL filtrados mientras que en la Mt-O, la columna presenta más de un 30% de remoción luego de 40 mL filtrados. La remoción de BrO_3^-, presentó una más rápida saturación de las mismas columnas respecto a lo obtenido para el NO_3^-. Si bien todavía restan realizar más estudios, estos resultados son prometedores para el armado de filtros en sistemas continuos de remoción de nitratos en zonas rurales.

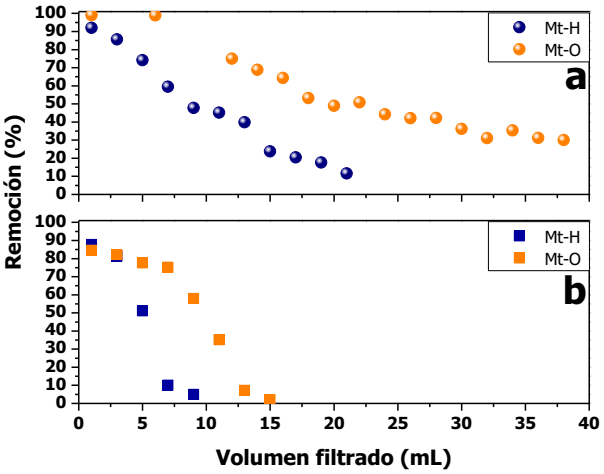


Fig. 5. % Remoción de NO_3^- (a) y BrO_3^- (b) sobre las columnas indicadas.

Conclusiones

En este trabajo se utilizaron tres adsorbentes diferentes, montmorillonita, sílice y tierra de diatomeas los cuales fueron modificados con surfactantes catiónicos (HDTMA y ODTMA). La adsorción de NO_3^- y BrO_3^- en un sistema batch fue mayor para los

adsorbentes modificados que los respectivos sin modificar. Esto se asignó a la generación de carga eléctrica positiva superficial obtenida luego de la modificación con los surfactantes, evidenciada mediante medidas del potencial zeta, con lo cual aumenta la interacción con los aniones que se desean remover. Las Organo-Mt fueron las que más NO_3^- adsorbieron mientras que los adsorbentes a base de SiO_2 removieron mayor cantidad de BrO_3^-. En los estudios de filtración en columna empleando Mt-H y Mt- O se observó una remoción progresiva de NO_3^- en función del volumen filtrado, lo cual resulta prometedor para el armado de filtros en sistemas continuos de remoción de estos aniones de aguas.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado con los siguientes proyectos: PICT 1391 y 1178, Proyecto UNLP X700 y X802. M. A. y M.F. agradecen a CIC-PBA y CONICET, respectivamente, por las becas recibidas.

Referencias

1- Chaplin B. P., Reinhard M., Schneider W. F., Schüth C., Shapley J. R., Strathmann T. J., Werth C. J. Critical Review of Pd-Based Catalytic Treatment of Priority Contaminants in Water. Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 3655−3670.
2- Ward H., Brender J.D. Encyclopedia of Environmental Health (2011)167-178.
3- Teimouri A., Nasab S. G., Vahdatpoor N., Habibollahi S., Salavati H., Chermahini A.N. Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO_2 nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. Int. J. Biol. Macromol. 93 (2016) 254–266.
4- Singh B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. Environ. Technol. & Innovation 11 (2018) 187–240.
5- Wu Y., Wang Y., Wang J., Xu S., Yu L., Corvini P., Wintgens T. Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column adsorption study. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 66 (2016) 191–199.
6- Torres Sánchez R.M., Genet M.J., Gaigneaux E.M., dos Santos Afonso M., Yunes S. Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. Appl. Clay Sci. 53 (2011) 366–373.
7- Santiago C., Fernández M.A., Torres Sánchez R.M. Adsorption and characterization of MCPA on DDTMA- and raw-montmorillonite: Surface sites involved. J. Environ. Sci. and Health. 5 (4) (2016) 245–253.
8- Açışlı Ö., Karaca S., Gürses A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. App. Clay Sci. 142 (2017) 90-99.
9- Allalou O., Miroud D., Belmedani M., Sadaoui Z. Performance of surfactant-modified activated carbon prepared from dates wastes for nitrate removal from aqueous solutions. Environ. Prog. Sust.Ener. 38 (2019) S403-S411.
10- Thamilarasi M.J.V., Anilkumar P., Theivarasu C., Sureshkumar M.V. Removal of vanadium from wastewater using surface-modified lignocellulosic material. Environ. Sci. Poll. Res. 25 (26) (2018) 26182-26191.
11- Gammoudi S., Frini-Srasra N., Srasra E. Preparation, characterization of organosmectites and fluoride ion removal. Int. J. of Miner. Process. 125 (2013) 10–17.
12- Sriram G., Uthappa U. T., Rego R. M., Kigga M., Kumeria T., Jung H., Kurkuri M. D. Ceria decorated porous diatom-xerogel as an effective adsorbent for the efficient removal of Eriochrome Black T. Chemosphere 238 (2020) 124692.
13- Dalmon J., Martin, G. Hydrogenolysis of C_2H_6, C_3H_8 and n-C_4H_{10} over silica-supported nickel-copper catalysts. J. Catal. 66 (1980) 214-221.
14- Nir S., Brook I., Anavi Y., Ryskin M., Ben-Ari J., Shveky- Huterer R., Etkin H., Zadaka-Amir D., Shuali U. Water purification from perchlorate by a micelle–clay complex: Laboratory and pilot experiments. App. Clay Sci. 114 (2015) 151-156.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación del desempeño de adsorbentes de desarrollo propio en la remoción de ácido salicílico presente en agua

G.V. Nunell[a], E. Gomez-Delgado[a], P.R. Bonelli[a], A.L. Cukierman[a,b]
[a] *ITAPROQ-CONICET, UBA, FCEyN, Depto de Industrias. gisel@di.fcen.uba.ar*
[b] *Depto. de Tecnología Farmacéutica, FFyB, UBA*

Resumen

Se desarrollaron diferentes adsorbentes a fin de remover de manera efectiva ácido salicílico (AS) presente en solución acuosa. Los adsorbentes se obtuvieron a partir de aserrín de *Parkinsonia aculeata*, una especie arbórea invasora ampliamente distribuida a nivel mundial, mediante un proceso de activación química empleando, como agentes activantes, soluciones de H_3PO_4 (PA-F), NH_4Cl (PA-N) y de K_2CO_3 (PA-C). Se determinaron sus principales características químicas, texturales y morfológicas y se compararon con las de una muestra de carbón activado comercial (CAC). Se realizaron ensayos en modo batch empleando soluciones acuosas diluidas de AS en condiciones experimentales preestablecidas y se relacionó su desempeño con sus principales características. PA-F y PA-C mostraron características típicas de carbones activados, evidenciadas en su elevada área superficial específica (S_{BET}= 968 y 777 m^2/g, respectivamente) mientras que PA-N presentó muy baja área superficial (S_{BET}= 58 m^2/g). Esta última muestra evidenció un mejor nivel de remoción que PA-F. PA-C alcanzó la mejor performance de remoción de AS, incluso superior al CAC empleado como referencia. La mejor performance de remoción de AS observada para estas muestras se relacionó con su mayor contenido de funcionalidades básicas. Los resultados indican que este tipo de funcionalidades ejercen una incidencia más pronunciada que las propiedades texturales sobre los niveles de remoción de este contaminante emergente.

Palabras clave: carbones activados, contaminantes emergentes, ácido salicílico, adsorción.

Introducción

El ácido salicílico (AS) es un contaminante detectado recientemente en aguas residuales municipales e industriales, que presenta un grave riesgo ambiental debido a su alta toxicidad y tendencia a acumularse en el ambiente[1]. Como resultado, su remoción de soluciones acuosas ha recibido especial atención en los últimos años y se han propuesto diferentes métodos para su eliminación, incluyendo la extracción con solventes, separación por membrana, oxidación fotocatalítica y adsorción[2,3]. Entre los métodos investigados para la remoción de este tipo de compuestos, la adsorción resulta de principal interés debido a su bajo costo y viabilidad para aplicaciones a gran escala. Por consiguiente, el desarrollo de adsorbentes es clave para la aplicación efectiva de este método como así también la búsqueda de nuevos precursores abundantes y económicos a fin de disminuir los costos de producción de los materiales adsorbentes. En particular, la madera proveniente de la especie *Parkinsonia aculeata* resulta de interés para ser empleada como precursor de nuevos materiales adsorbentes debido a que es una especie considerada invasora en varias partes del mundo y se encuentra ampliamente distribuida en Argentina[4].

En este contexto, en el presente trabajo se desarrollaron diferentes adsorbentes a partir de aserrín de *Parkinsonia aculeata* (PA) y se estudió la incidencia de las

características químicas y texturales de los adsorbentes obtenidos sobre su performance en la remoción de AS.

Materiales y métodos

Se emplearon trozos de madera provenientes de troncos previamente descortezados de la especie *Parkinsonia aculeata.* Estos se lavaron y secaron en estufa a 60 °C hasta peso constante; se molieron y se tamizaron.

Para el proceso de activación con H_3PO_4, el precursor se impregnó con una solución al 50 %p/p, por 2 h en estufa a 110ºC, empleando una relación de ácido/precursor de 2:1. Posteriormente, se introdujo en un reactor de acero calefaccionado externamente por un horno eléctrico y se sometió a tratamiento térmico a 450 ºC por 30 min en condiciones de atmósfera autogenerada. El material obtenido se lavó, se secó y se tamizó.

Para el proceso de activación con NH_4Cl, el precursor se impregnó con una solución al 5% p/p, empleando una relación sal/precursor de 1:10 a 110 ºC por 2 h. El tratamiento térmico se realizó en las mismas condiciones establecidas para la activación con H_3PO_4, pero operando bajo flujo de N_2 (99.99% v/v, 150 mL/min). El material resultante se lavó, se secó y se tamizó.

El proceso de activación con K_2CO_3 se llevó a cabo en dos etapas siguiendo condiciones experimentales establecidas en estudios previos[5]. La primera etapa consistió en la carbonización del precursor bajo flujo de N_2 (99.99% v/v, 150 mL/min), a 500 °C por el transcurso de 1 h. El carbonizado se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de N_2. La segunda etapa consistió en la activación química del carbonizado. Este se contactó con una solución saturada de K_2CO_3 con una relación de impregnación K_2CO_3/carbonizado de 1 y se mantuvo en estufa a 80 °C hasta peso constante. El tratamiento térmico se realizó en dos etapas de 2 h cada una. La primera a 300 °C y la segunda a 800 °C, bajo flujo de N_2. El material resultante se lavó con agua destilada, se secó y se tamizó. Los adsorbentes obtenidos se designaron como PA-F, PA-N y PA-C, respectivamente.

La caracterización química, tanto del precursor como de los adsorbentes, se realizó mediante análisis próximo y análisis elemental. El contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables: carbonilos, fenoles, lactonas y carboxilos, y de funcionalidades básicas presentes en la superficie de los adsorbentes se determinaron utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm[5].

La caracterización textural y morfológica de las muestras se realizó a partir de la determinación de las isotermas de adsorción de N_2. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_t) se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a la máxima presión relativa, cercana a la unidad. La distribución de tamaños de poro se obtuvo a partir de las isotermas de adsorción de N_2, empleando el Software DFT Plus (Micromeritics Instrument Corporation), basado en la teoría del funcional de densidad, DFT (Density Functional Theory). Esto permitió obtener el volumen de los microporos (V_μ), mientras que el volumen de mesoporos (V_m) se obtuvo por substracción del volumen de los microporos al volumen total de poros. El diámetro medio de poros (W) se calculó, asumiendo poros de forma cilíndrica, mediante: $W=4V_t/S_{BET}$. Con la finalidad de visualizar las características morfológicas del precursor y de analizar los cambios que se producen luego del proceso de activación química con los diferentes agentes activantes, las muestras se observaron mediante microscopía electrónica de barrido.

La capacidad de adsorción de AS se determinó mediante ensayos batch. Se utilizó una solución acuosa de AS (1.4 mmol/L) como modelo de agua contaminada; se empleó una velocidad de agitación de 250 rpm, temperatura constante de 25 ºC y una dosis de 0.05 g /50 mL de solución. El pH se ajustó en 2. Las suspensiones se agitaron hasta constatar condiciones de equilibrio. El cambio de la concentración de AS en las soluciones, se determinó por medio de espectrofotometría UV-VIS, midiéndose la absorbancia a 297 nm para cada muestra previamente filtrada.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los análisis próximo y elemental para el precursor, los adsorbentes desarrollados y la muestra de carbón activado comercial.

Tabla 1. **Análisis próximo, análisis elemental, pH y pHzc**

		PA	PA-F	PA-N	PA-C	CAC
Análisis Próximo [a]	Volátiles	77.4	5.7	18.2	20.3	1.4
	Carbono Fijo	21.2	86.0	79.4	76.6	92.8
	Cenizas	1.4	8.3	2.4	3.1	5.8
Análisis Elemental [b]	C	48.0	77.0	65.4	80.6	86.3
	H	5.7	2.5	3.1	1.6	2.1
	N	0.2	0.3	6.3	0.4	0.6
	O [c]	46.1	20.2	25.2	17.4	11.0
pH		-	4.3	4.1	7.2	3.0
pH_{zc}		-	5.1	4.2	7.5	4.2
Rendimientos %		-	47.0	45.5	21.3	-

[a] %p/p, base seca; [b] %p/p, base seca y libre de cenizas; [c] Estimado por diferencia.

Como puede apreciarse, el precursor presenta un elevado contenido de volátiles y su contenido de cenizas resulta característico de especies de rápido crecimiento[6] Los materiales obtenidos presentan un menor contenido de materiales volátiles y de H y O, mientras que evidencian incrementos en los contenidos de carbono fijo y C elemental. Los contenidos de cenizas para PA-N y PA-C resultaron bastante similares e inferiores a los de la muestra de CA comercial, mientras que el PA-F presentó un contenido mayor. El mayor contenido de cenizas para PA-F se debería a la atmósfera más oxidante involucrada durante el tratamiento térmico. PA-N presentó el mayor contenido de N (6.3%). Esto indica que gran parte del N presente en esta muestra provendría del reactivo empleado para su desarrollo (NH_4Cl), que permanecería en la matriz del sólido luego del proceso de carbonización a 450°C. El CA obtenido al emplear K_2CO_3 presentó pH neutro, mientras que las soluciones de H_3PO_4 o NH_4Cl promovieron adsorbentes ácidos. Los rendimientos globales alcanzados resultaron similares para PA-F y PA-N, mientras que para PA-C éste resultó inferior. Estas diferencias se atribuyen a diferencias en los sistemas de reacción que tienen lugar en el proceso de activación, según el reactivo empleado. Los ácidos comúnmente intervienen a bajas temperaturas, mientras que los agentes básicos intervienen a temperaturas más elevadas, luego de la descomposición térmica del precursor[7].

En la Figura 1 se ilustran las isotermas de adsorción/desorción de N_2 para los adsorbentes obtenidos y para CAC. En la misma se representa el volumen de N_2 adsorbido, en CNPT, por unidad de masa de muestra, en función de la presión relativa, P/P_o, siendo P la presión de equilibrio y P_o, la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo (-196 °C). Como puede observarse en la Figura 1, las isotermas para PA-F y CAC presentan características similares. A bajas presiones relativas,

muestran características de las isotermas de tipo I (según la clasificación IUPAC) típicas de materiales microporosos, mientras que a presiones relativas intermedias y elevadas presentan una pendiente similar a la que caracteriza a las isotermas de tipo IV, indicando la presencia de microporos y de mesoporos. Para estos CAs, es posible visualizar lazos de histéresis de tipo H4, asociados a adsorción en monocapa-multicapa, seguida por condensación capilar en poros estrechos. Por otra parte, las isotermas determinadas para PA-C y PA-N presentan similitud en su forma, con características típicas a las isotermas de tipo-I, vinculadas a materiales con predominio de estructuras microporosas. No obstante, se observa un leve incremento en la adsorción de nitrógeno a presiones relativas mayores a 0.9 y presencia de ciclos de histéresis a altas presiones relativas que indican la presencia de mesoporos. PA-N presenta, en todo el rango de presiones relativas, volúmenes de nitrógeno adsorbido marcadamente inferiores a los determinados para las otras muestras. En la Tabla 2 se detallan las propiedades texturales de los diferentes adsorbentes.

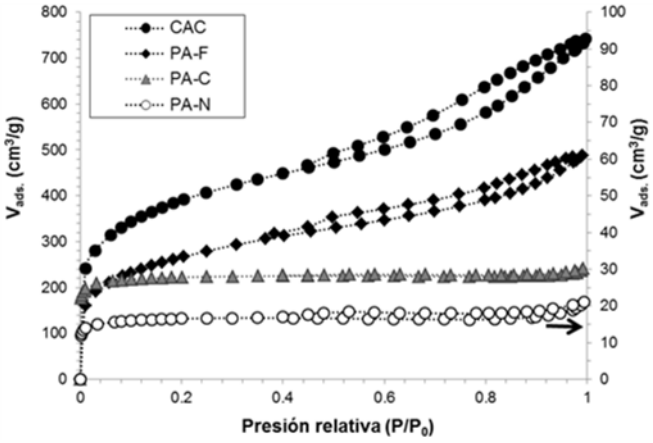


Figura 1. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 (-196°C)

Tabla 2. Propiedades texturales

	PA-F	PA-N	PA-C	CAC
Área superficial BET (m^2/g)	968	58	777	1424
Volumen total de poros (cm^3/g)	0.70	0.03	0.35	1.10
Volumen de microporos (%)	25.9	49.6	60.0	26.3
Volumen de mesoporos (%)	74.1	50.4	40.0	73.7
Diámetro medio de poros (nm)	2.9	1.9	1.8	3.0

Como puede observarse, PA-F presentó mayor área superficial específica que PA-C y predominio de mesoporos, mientras que PA-C evidenció una mayor contribución de microporos. El diámetro medio de poros determinado para PA-F resultó superior al determinado para PA-C y PA-N y similar al de CAC. PA-N mostró un área superficial y un volumen total de poros muy inferiores al resto de los materiales estudiados. Esto podría deberse a las condiciones moderadas empleadas para su desarrollo, que parecerían no resultar suficientes para promover un desarrollo pronunciado de estructuras porosas, como las que caracterizan a los CAs. El CAC presenta la mayor área superficial específica y predominio de estructuras mesoporosas. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se presentan en la Figura 2. La imagen del precursor (PA) permite identificar estructuras típicas de maderas duras. Como puede apreciarse, si bien los adsorbentes resultantes preservan en parte la estructura original del precursor, sus características morfológicas son diferentes. Estas pueden atribuirse a diferencias en las reacciones involucradas en el proceso de activación, según el agente reactivo y su reactividad, y a las diferentes condiciones experimentales utilizadas. PA-N presenta una estructura fibrosa, compuesta de canales largos dispuestos en paralelo, de contorno liso y bordes

definidos, evidenciando que el patrón direccional de los vasos del precursor se mantiene prácticamente intacto y sin indicios de colapso estructural. En la imagen correspondiente a PA-F, es posible notar un incremento en las cavidades observadas en la superficie externa de las paredes celulares del precursor, indicando un desarrollo poroso como resultado del proceso de activación. En la imagen correspondiente a PA-C, es posible observar agregados de partículas de distintos tamaños y formas sobre la superficie y en el interior de la estructura porosa. Estas podrían resultar de la descomposición térmica y/o fragmentación de las paredes celulares del precursor, debido a las elevadas temperaturas empleadas durante la etapa de tratamiento térmico, como así también a la eventual condensación de material carbonoso. En la Figura 3 se presenta el contenido de grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes y los niveles de remoción de AS alcanzados. Como puede observarse, el contenido de grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes depende del agente activante empleado en su obtención. PA-C posee el menor contenido total de grupos funcionales acídicos pero el mayor contenido de funcionalidades básicas. PA-N presenta el mayor contenido de grupos fenoles y lactonas pero ausencia de grupos carbonilos. Estos resultados son consistentes con los valores de pH obtenidos para los diferentes adsorbentes (Tabla 1). Al comparar los niveles de remoción de AS, puede notarse que PA-N, a pesar de su escasa área superficial específica (58 m^2/g), presentó una remoción de AS algo superior a la alcanzada por PA-F y ligeramente inferior a la de CAC. PA-C presentó el nivel de remoción más elevado. Este comportamiento resultó consistente con el mayor contenido de funcionalidades básicas presentes en la superficie de este material y a su estructura predominantemente microporosa (Tabla 2). No obstante, puede observarse que el CAC presenta niveles de remoción elevados de AS a pesar de la ausencia de grupos funcionales básicos superficiales, atribuible a su pronunciado desarrollo de porosidad (1424 m^2/g).

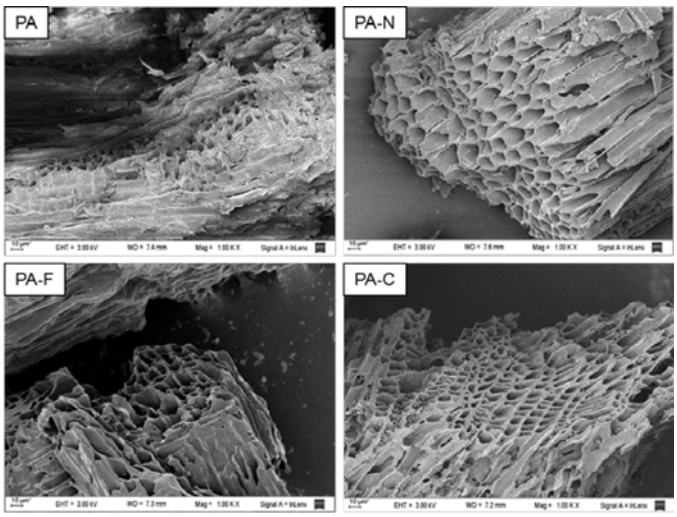


Figura 2. Micrografías SEM Magnificación:1000X

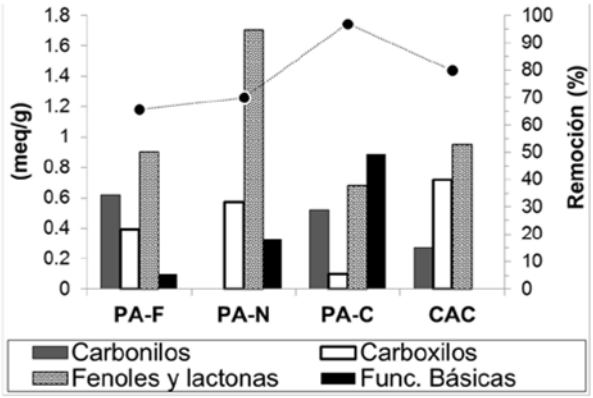


Figura 3. Contenido de grupos funcionales y niveles de remoción de AS.

Conclusiones

Se obtuvieron diferentes adsorbentes efectivos para la remoción de ácido salicílico (AS) a partir de aserrín de la especie *Parkinsonia aculeata* mediante el proceso de activación química empleando H_3PO_4, NH_4Cl y K_2CO_3 como agentes activantes. Se determinaron y compararon sus principales características con las de un carbón activado comercial (CAC). Se encontró que los adsorbentes obtenidos al emplear

H_3PO_4 (PA-F) y K_2CO_3 (PA-C) evidenciaron características típicas de carbones activados, con elevadas áreas superficiales, mientras que el adsorbente obtenido con NH_4Cl (PA-N) presentó muy baja área superficial. A diferencia del resto, PA-C presentó predominio de estructuras microporosas. PA-N, a pesar de su escaso desarrollo poroso (58 m^2/g), presentó mejor desempeño en la remoción de AS que PA-F, cuya área superficial fue notablemente superior (968 m^2/g). PA-C presentó el mayor contenido de funcionalidades básicas superficiales y la mejor performance de remoción de AS. Estos resultados señalan una influencia predominante de la química superficial, principalmente de los grupos funcionales básicos, frente a las características texturales, en la remoción de este contaminante emergente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, del FONCYT, de la ANPCYT y de la Universidad de Buenos Aires.

Referencias

1- Combarros, R.G; Rosas, I., Lavín, A.G., Rendueles, M., Díaz, M. Influence of Biofilm on Activated Carbon on the Adsorption and Biodegradation of Salicylic Acid in Wastewater. Water Air Soil Pollut (2014) 225:1858.
2- Wang, X., Guo, Y., Nan, X., Shi, S., Wang, X., & Zhang, X. Preparation of inverse opal adsorbent by water-soluble colloidal crystal template to obtain ultrahigh adsorption capacity for salicylic acid removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 371 (2019) 362-369.
3- Chen, X., Zhang, W., Zhang, L., Feng, L., Wen, J., Yang, J., … Wang, H. Effective photocatalytic salicylic acid removal under visible light irradiation using Ag2S/AgI-Bi2S3/BiOI with Z-scheme heterojunctions. Applied Surface Science (2019). doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.214.
4- De Maio, P., Karlin, U.O., Medina, M. Árboles nativos del centro de Argentina, L.O.L.A (Literature of Latin America) (2002).
5- Nunell, G. V., Fernandez, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. Nitrate Uptake from Water by Means of Tailored Adsorbents. Water Air Soil Pollut (2015) 226: 278.
6- González, J., Kim, M.R., Buonomo, E., Bonelli, P., Cukierman, A.L. Pyrolysis of biomass from sustainable energy plantations: Effect of mineral matter reduction on kinetics and charcoal pore structure. Energy Sources Part A 30 (2008) 809-817.
7- Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. Carbon 41 (2003) 267-275.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación de la depuración de efluentes de tambo utilizando prototipos de humedal construidos de flujo horizontal subsuperficial

E. Veizaga[a], A. Gómez[a,b], Z. Marchetti[a,b], A. Reuteman[b,c], L. Rodríguez[a], L. Masaro[a]
[a] *Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas-FICH, Universidad Nacional del Litoral-UNL, Santa Fe, Argentina.* veizaga.e82@gmail.com [b] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).* [c] *Facultad de Ciencias Agrarias-FCA, Universidad Nacional del Litoral-UNL, Esperanza, Santa Fe, Argentina.*

Resumen

Los establecimientos dedicados a la producción de leche consumen gran cantidad de agua para mantener la higiene de su circuito productivo. El agua residual es conducida hacia sitios de disposición donde se llevan a cabo los tratamientos para su depuración. Particularmente, los establecimientos lecheros situados en la franja oeste de la Provincia de Santa Fe deben abastecerse de agua subterránea, la cual presenta elevados valores de salinidad, entre otras sustancias disueltas. Para obtener entonces agua de calidad adecuada para consumo ganadero y, al mismo tiempo, evitar el deterioro de sus instalaciones metálicas, se debe recurrir a sistemas de desalinización tipo Osmosis Inversa, incrementando aún más los volúmenes de efluentes que son conducidos a los sistemas de tratamiento. Debido a su elevada carga orgánica y salinidad, los sistemas de tratamiento convencionales son excedidos en su capacidad de depuración. La tendencia mundial actual es reutilizar el agua tratada en las etapas de la producción, contribuyendo a reducir el consumo de agua cruda, el consumo energético y el impacto medioambiental.

Recientemente, la utilización de humedales construidos para el tratamiento secundario y/o terciario de aguas residuales ha tomado impulso gracias a sus ventajas comparativas respecto de los sistemas tradicionales (lagunas aeróbicas, anaeróbicas o lodos activados). Además de proveer agua clarificada, se insertan en el medio minimizando el impacto paisajístico del entorno. Existen distintos tipos de humedales construidos, diferenciados por su sistema de flujo. Entre ellos encontramos los humedales construidos de flujo libre-FWSW, basados en vegetación macrófita emergente, en vegetación macrófita flotante libre y en vegetación macrófita sumergida; por otro lado, los humedales construidos de flujo subsuperficial-SSFW se dividen en dos grandes grupos: los de flujo horizontal subsuperficial-SSFW y los humedales construidos de flujo vertical subsuperficial- VSSFW.

En este proyecto se llevó a cabo el diseño, la construcción y la evaluación del funcionamiento de prototipos de humedal de flujo horizontal subsuperficial para depurar la carga orgánica de un efluente proveniente de un establecimiento de la cuenca lechera santafesina que genera 100 m^3/d de agua residual, que es conducido a una laguna de decantación anaeróbica donde se produce el tratamiento primario, a fin de lograr una calidad de agua aceptable para ser reutilizada en etapas de lavado. Los prototipos fueron evaluados bajo un flujo continuo, y los resultados obtenidos mostraron una buena adaptación de la vegetación utilizada (Thypa ssp.) y una reducción aceptable de los parámetros de calidad monitoreados (DBO5, NT, PT) entre la entrada y la salida de cada prototipo.

Palabras claves: Humedales construidos, Efluentes de tambo, Reúso de agua

Introducción

Según datos del último Censo Nacional Agropecuario llevado a cabo en 2018, en Argentina hay 10722 tambos que concentran un total de 1.595.920 vacas productoras (OCLA, 2018). En la provincia de Santa Fe, la cuenca lechera ubicada en el centro oeste, existen 3800 establecimientos productores que albergan 520 mil vacas. Esta información posiciona a Santa Fe como la segunda provincia productora de leche del país, representando el 28% del total nacional y la constituye como la región productora más importante de América Latina.

Los establecimientos dedicados a la producción de leche cruda requieren grandes cantidades de agua, una parte destinada al consumo animal y otra para mantener la limpieza de su circuito de producción. Simultáneamente, el consumo de agua cruda implica la generación de efluentes líquidos que deben ser tratados adecuadamente para evitar impactos sobre el medio ambiente natural. Sin embargo, la gestión asociada a su tratamiento y disposición final sigue siendo una preocupación de los establecimientos debido al volumen de efluentes que generan diariamente.

Comúnmente, estos suelen ser conducidos a sistemas de lagunas donde se almacenan como mecanismo de disposición final. Más allá del mantenimiento que se realice a estos sistemas, son sobrepasados en su capacidad de almacenamiento y depuración.

Durante las últimas décadas la utilización de humedales construidos para el tratamiento de efluentes de la actividad agropecuaria ha tenido un crecimiento sostenido gracias a: 1- su facilidad de construcción, 2- el bajo mantenimiento requerido, 3- la posibilidad de integración al paisaje, 4- los resultados satisfactorios que se han informado en la literatura (Hunt et al., 2001; Ahmad et al., 2019; Rajan et al., 2019). La posibilidad de reutilizar agua tratada en estos establecimientos para etapas de enjuague o lavado resulta atractiva desde el punto de vista económico y ambiental para aquellos establecimientos cuya ubicación geográfica en la provincia requieren de a extracción y desalinización de agua subterránea para producir. Esto último reduciría los riesgos de salinización de pozos por sobre explotación, reduciría el consumo de agua cruda y reduciría los costos por bombeo.

En este trabajo se evaluó el diseño y construcción de prototipos de humedal construido de flujo horizontal subsuperficial cuyo objetivo central fue generar y disponer de información respecto de la efectividad de la utilización de un sistema de humedales para tratar y reducir la carga contaminante del efluente de tambo a fin de reutilizar el agua tratada en los procesos de lavado del mismo y en las demás etapas del proceso productivo.

Materiales y métodos

Origen del efluente

El efluente que se evaluó fue aportado por el establecimiento “Grupo Chiavassa” productor de leche cruda de la localidad de Carlos Pellegrini de la provincia de Santa Fe. El establecimiento cuenta con 1200 vacas en ordeñe con un promedio de 35 lts de leche por vaca por día (+60% sobre el promedio nacional) gracias a un novedoso sistema de ordeñe que se desarrolla sobre una plataforma giratoria tipo calesita.

El suministro de agua cruda para el establecimiento proviene de perforaciones. Debido a la salinidad natural del agua subterránea de la zona, la misma es sometida a procesos de desalinización mediante ósmosis inversa. Es por ello que en este proyecto el efluente utilizado para la evaluación estuvo conformado por dos corrientes de agua residual. 1- Una proveniente del sector de lavado de purines y 2-la otra proveniente del rechazo del sistema de desalinización de agua cruda. El agua desalinizada es utilizada para el lavado mencionado anteriormente. De esta manera el establecimiento previene la oxidación de las partes metálicas que conforman los dispositivos de ordeñe. Estas dos corrientes se unifican en un primer recinto que propicia el depósito de todo el material sólido grueso (Figura N° 1). Posteriormente, el líquido almacenado en este dispositivo primario de pretratamiento se bombea hacia una laguna de decantación de 200 m de longitud útil por 20 m de ancho y 3 mts de profundidad donde se produce el primer tratamiento de depuración.
El caudal diario estimado de generación de efluente alcanza los 100 m3/d. En tanto, el tiempo de residencia estimado para esta laguna de tratamiento es de 120 d.



Figura 1. Sistema de tratamiento de efluentes existente en tambo conformado por una pileta de sedimentación de gruesos (2) y una laguna de tratamientos facultativa (4).

Diseño experimental de prototipos, monitorización y muestreo

El estudio de tratabilidad de los efluentes se llevó a cabo en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas-FICH de la Universidad Nacional del LitoralUNL. El mismo consistió en el diseño, construcción y evaluación de prototipos de humedal de flujo horizontal subsuperficial-HSSFW redondos de 0,6 m de diámetro y 0,45 m de altura. El material de relleno utilizado para los prototipos fue canto rodado de diámetro 10:30 mm. Para evitar obstrucciones en el dispositivo de descarga de cada prototipo, el área circundante al orificio de entrada del conducto de descarga fue rellenado con cantos rodados de mayor tamaño.

El sistema de flujo se diseñó de manera de garantizar un flujo regulado de ingreso de efluente a gravedad. El efluente fue almacenado en un tanque receptor de 1250 lts. Cada prototipo fue alimentado por un conducto de entrada de PVC de ½" al cual se le incorporó una válvula de cierre para regular el caudal de ingreso y un pico vertedor. El caudal de ingreso fue regulado en 5 ml/min otorgando un tiempo de residencia de 7 días a cada prototipo durante toda la experiencia. La Fig. N° 2 muestra el diseño del sistema en planta y en un corte tranversal. El sistema completo fue duplicado para utilizarlo como control,

al cual se le hizo circular agua potable. De esta manera fue posible comparar los dos sistemas en su funcionamiento.

Adaptación de la vegetación

La vegetación fue extraída de una cuneta lateral situada en el Km 7 de la Ruta Provincial N° 1, en la localidad de San José del Rincón, Santa Fe. Se retiraron 40 ejemplares de distintos tamaños y fueron colocados en recipientes en dos grupos. Un grupo con efluentes diluido al 50% y restante con efluente puro. Los ejemplares de Typha D. permanecieron en los recipientes por 45 días.

Cada prototipo fue plantado con 8 ejemplares de Typha. D. (Tototra). El canto rodado utilizado para el relleno facilita el enraizamiento de la vegetación gracias a su estructura redondeada que permite un acomodamiento de los granos a medida que la planta va creciendo. El seguimiento del desarrollo de la misma se realizó mediante procedimientos de corte delgado y observación en microscópio.

Análisis químicos

Se tomaron muestras de agua al ingreso y egreso de cada prototipo y se determinaron variables de calidad de agua *in situ* (Temperatura-Te, Conductividad eléctrica-CE y pH) mediante sonda multiparamétrica YSI Profesional Plus. Posteriormente, las muestras refrigeradas adecuadamente fueron analizadas en el laboratorio de residuos agropecuarios de la Facultad de Agronomía situado en la localidad de Esperanza, Santa Fe, donde se determinó DQO, NT, PT, NO3, NH4. En el laboratorio de Ambiente de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas se determinaron iones mayoritarios (Cloruro-Cl, Sulfato-SO4, Magnesio-Mg, Sodio-Na, Calcio-Ca).

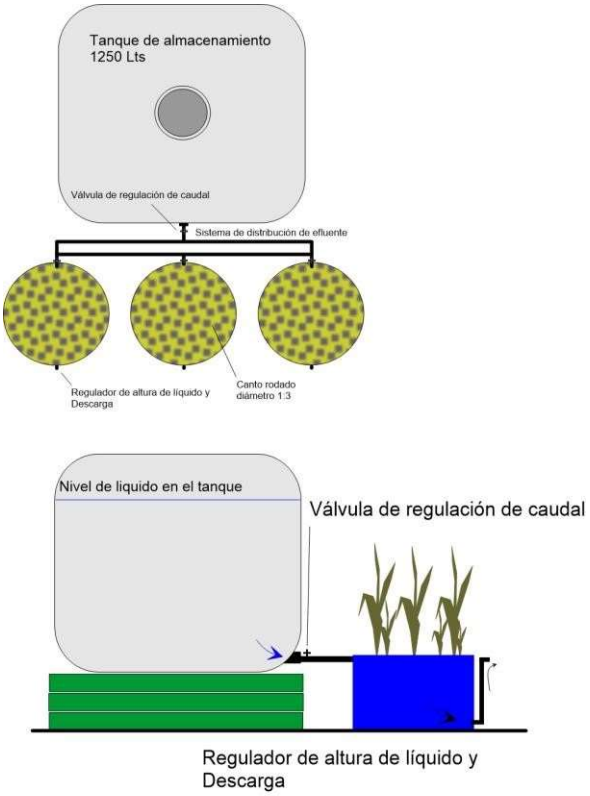


Figura 2. Diseño experimental del sistema de tratamiento de efluentes de tambo mediante prototipos de humedal de flujo horizontal subsuperficial. a- Vista en planta. b- Vista en corte

Resultados y discusión

Características fisicoquímicas del efluente utilizado

El efluente utilizado en la experiencia presentó un color pardo amarillento intenso. Como era de esperar el efluente presento un bajo contenido de sólidos suspendidos que fluctuó entre 180 mg/l a 210 mg/l. Se observó una gran variabilidad de la CE, la cual fluctuó entre 8600 y 3400 □S/cm. Esta variabilidad se debió básicamente a dos causas. La primera de ella y la más importante radica en que la laguna de decantación se encuentra abierta a la atmosfera y recibe los pulsos de precipitación directamente sobre el espejo de agua. Por otro lado, se ha observado mínimas variaciones de CE del efluente ya almacenado en el tanque, lo que induce a pensar en procesos biológicos activos dentro del mismo. El pH fue siempre superior a la neutralidad y fluctuó entre 8,7 y 8,2 unidades. Presentó también un bajo contenido de oxígeno disuelto que estuvo siempre en torno a 1,5 mg/l. En el mismo sentido se observó una gran variación de la DQO analizada, la cual fluctuó entre 745 mgO2/l y 325 mgO2/l.

Eficiencias de remoción

La concentración de sólidos suspendidos-SSs en el efluente ingresante a los prototipos también mostró una elevada variabilidad. Sin embargo, el tratamiento efectuado por los prototipos resultó en una eficiencia promedio de 31%, con máximos de 52.4% y un mínimo de 9%. Este resultado ha sido apreciado en el color de las muestras de ingreso y egreso de los prototipos como se muestra en la Figura N° 2.



Figura 3. Comparación visual de la coloración inicial y final del efluente tratado mediante el sistema de humedales de flujo horizontal subsuperficial.

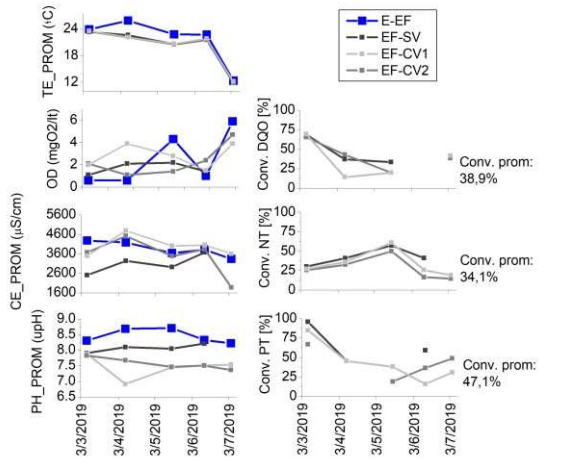


Figura 4. Evolución temporal de la calidad de agua durante la experiencia realizada en los prototipos alimentados con efluente. Izquierda: Temperatura-TE, Oxígeno disuelto-OD, Conductividad eléctrica-CE, pH. Derecha: Porcentaje de conversión de DQO, Nitrógeno total-NT y Fósforo total-PT entre la entrada y la salida de cada prototipo.

La temperatura del efluente fluctuó entorno a los 24°C durante casi toda la experiencia, excepto para la fecha del último muestreo realizado, la cual descendió entorno a los 12 °C, acorde con la estación del año (5/07/2019). La temperatura del efluente de salida en cada prototipo siempre fue inferior a la temperatura del efluente de ingreso reduciendo su valor 1,6°C en promedio. Esto se debe que el flujo subsuperficial del efluente a través del medio poroso evita el calentamiento del mismo por contacto directo con la luz solar.

Se observó también un bajo nivel de saturación de oxígeno en las muestras de salida de los prototipos. Este resultado se sustenta en el tipo de proceso que se desarrolla en el interior de los prototipos acorde a condiciones anaeróbicas similares a las que ocurren en los humedales naturales. Asimismo, el último muestreo realizado mostró un nivel de saturación de oxígeno superior debido este a la disminución de la temperatura la que posibilita una mayor disolución del gas en el líquido.

Los prototipos evaluados lograron una reducción promedio de la DQO de entrada de 38,9%, una reducción de 47,1% del fósforo total de entrada y un 34% del nitrógeno total de entrada. Del mismo modo la conductividad eléctrica-CE del efluente redujo su valor un 17% respecto el valor de entrada y el pH del efluente osciló cercano a la neutralidad después de su paso por los prototipos. Esta tendencia se ha mantenido a la largo de toda la experiencia.

Observaciones

A lo largo de toda la experiencia se han sucedido inconvenientes que resulta interesante comunicarlos para futuras experiencias. Debido a que el sistema propuesto se llevó adelante manteniendo un flujo continuo, el control del caudal de ingreso debió ser controlado diariamente debido a la generación de películas de algas y microorganismos que se adherían al pico de la válvula de descarga y que provocaba variaciones en el caudal de ingreso.

Además, debido a que el efluente se almacenaba en un tanque de mayor volumen para la descarga por gravedad del sistema, se constató la atenuación de la concentración de ciertos iones que se relacionan con procesos biológicos activos dentro del tanque. Que son propios del almacenamiento de un efluente orgánico biodegradable. Finalmente, si bien se logró reducir la carga orgánica y los nutrientes principales, no se ha logrado eliminar completamente la coloración de la muestra.

Conclusiones

La experiencia llevada a cabo integró el diseño, la construcción, el seguimiento de prototipos de humedal de flujo horizontal subsuperficial para el tratamiento de efluentes de tambos con escaso tratamiento. La vegetación implantada creció sostenidamente y no ha demostrado ser afectada por el tipo de efluente. Sin embargo, otras especies podrían también ser utilizadas con el mismo fin. Los resultados obtenidos a pequeña escala demostraron que la tecnología de humedales construidos sería adecuada para ser incorporada como tecnología de depuración de este tipo efluentes siempre que el mismo presente bajo contenido de sólidos en suspensión, de manera de evitar la obstrucción del medio poroso utilizado.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Establecimiento Grupo Chiavassa, por haber colaborado activamente con el proyecto de “Investigación Aplicada a Pymes”- IAP2017-030 y al Laboratorio de Desechos Pecuarios de la Facultad de Agronomía por la realización de los análisis de agua.

Referencias

1-Observatorio de la cadena Láctea Argentina-OCLA, Información de la producción primaria-Tambos, 2018. http://www.ocla.org.ar/contents/news/details/12486474-informacion-de-laproduccion-primaria

2-Hunt, P. G., & Poach, M. E. (2001). State of the art for animal wastewater treatment in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, *44*(11-12), 19-25.

3-Ahmad, T., Aadil, R. M., Ahmed, H., ur Rahman, U., Soares, B. C., Souza, S. L., ... & Freitas, M. Q. (2019). Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. *Trends in food science & technology*.

4-Rajan, R. J., Sudarsan, J. S., & Nithiyanantham, S. (2019). Efficiency of constructed wetlands in treating E. coli bacteria present in livestock wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-10

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Distribución espacial de las industrias de Tandil por rama de actividad y sus posibles impactos ambientales

I. Christensen Balsategui, M. C. Miranda del Fresno y A. C. Ulberich
Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (CINEA-CICPBA), FCH, UNICEN.
ingrid.sen.tegui@gmail.com

Resumen

A comienzos de 2017, se determinaron las industrias radicadas en la ciudad de Tandil, específicamente en la Circunscripción I y el Parque Industrial Tandil, por no contar con un registro de su distribución espacial por rama de actividad que permita aproximarse al tipo de molestias que pueden ocasionar en la población circundante, así como su grado de peligrosidad. Motivo por el cual y considerando la actividad industrial como "…uno de los principales agentes responsables del deterioro ambiental…" (Méndez y Caravaca, 1996:320)[1], se planteó generar una base de industrias manufactureras, clasificándolas por rama de actividad (Clasificación Industrial Internacional Uniforme) para caracterizar las potenciales molestias que podrían generar en su entorno (Ulberich, 1998:71-78)[2], con el propósito de contribuir con la planificación ambiental urbana y el ordenamiento territorial de la ciudad de Tandil.

Para ello se unificaron las bases de datos del Censo Industrial 2013 del Partido de Tandil, las industrias categorizadas registradas en la Dirección de Medio Ambiente y en la Dirección de Rentas y Finanzas del Municipio de Tandil, generando una base de datos georreferenciada en ArcGis 10.2 -a febrero de 2017-, de 858 industrias.

Entre los principales resultados se obtuvo que, la rama de actividad predominante fue la alimenticia (41%), seguida por la metal-mecánica (27%), es decir, casi el 70% del total de las industrias del área de estudio están reunidas en estas dos ramas. Y si se considera su lugar de radicación, la mayoría de ellas se concentran en el centro y N del área urbana de la ciudad, pudiendo ocasionar impactos ambientales y/o molestias asociados a estas actividades, como la contaminación sonora, del suelo, del aire y del agua; y los riesgos de incendio, explosión y proliferación de vectores.

Se logró un diagnóstico sobre la distribución y concentración espacial de las industrias radicadas en Tandil por rama de actividad, identificando los impactos ambientales y/o molestias que pueden ocasionar, los cuáles son detectados frecuentemente por la población, puesto que la mayoría se localizan en el área urbana.

Palabras clave: industrias, rama de actividad, impactos ambientales, Tandil.

Introducción

La actividad industrial en la ciudad de Tandil, tuvo sus comienzos por el año 1880 con la aparición de pequeñas fábricas, muchas de ellas promovidas por la llegada del ferrocarril. Para mediados del siglo XX, los cambios sufridos por la ciudad que llevaron a un deterioro de las actividades rurales, dieron lugar al surgimiento de la industria local, siendo en las décadas de 1940 y 1950 donde la ciudad alcanzó su máximo desarrollo en sintonía con las políticas económicas nacionales que fomentaban la industrialización (Lan *et al*., 2010[3] y Lan, 2011[4]). Algunas de las industrias que se instalaron facilitaron la formación de barrios a su alrededor, sin ninguna normativa que regule esta forma de ocupación y uso del espacio. Sin embargo, en la actualidad, la presencia de una industria en medio de zonas residencias, es causa de conflictos y denuncias. Esta situación, dio lugar a preguntarse ¿Cuántas industrias hay en la

ciudad? ¿Cuál es su distribución espacial? ¿De qué rama de actividad son? y ¿Cuáles son los posibles impactos ambientales y/o molestias que pueden generar?

Este trabajo, es parte de la tesis “Situación ambiental de la actividad industrial en la ciudad de Tandil”, desarrollada para obtener el título de grado de Licenciatura en Diagnóstico y Gestión Ambiental, FCH, UNICEN[5].

Materiales y métodos

A fin de generar una base de industrias manufactureras clasificándolas por su rama de actividad y lugar de radicación para caracterizar las potenciales molestias que podrían generar en su entorno, se llevaron a cabo las siguientes tareas:

En primer lugar, se definió el área de estudio, que comprende la Circunscripción I y el Parque Industrial (PIT) de la ciudad (Figura 1). Luego, se generó una base de datos completa y actualizada a febrero de 2017, a partir de unificar las bases del Censo Industrial 2013 del Partido de Tandil (CIG, 2013)[6], las industrias categorizadas registradas en la Dirección de Medio Ambiente y en la Dirección de Rentas y Finanzas del Municipio de Tandil.

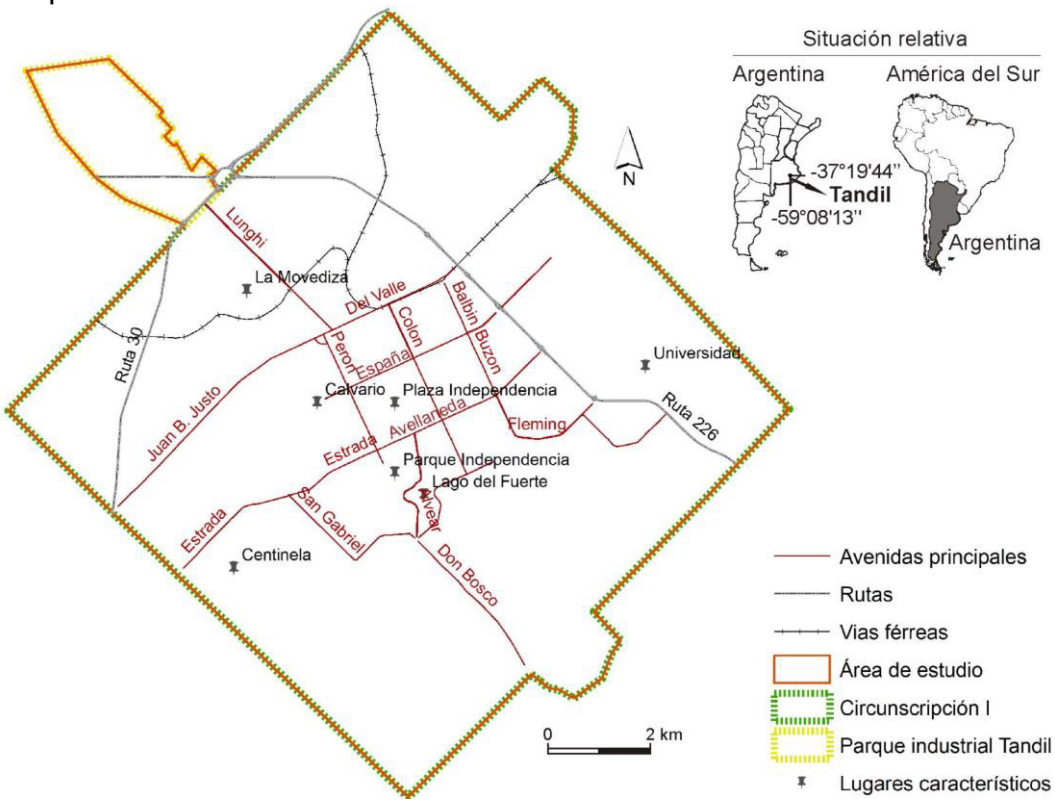


Figura 1. Área de estudio y situación relativa

A continuación, se analizaron las industrias por rama de actividad, establecidas en la Clasificación Industrial Internacional Uniforme (CIIU) revisión 2 (INDEC, 1991)[7], adoptada en el Censo Industrial 2013. Ésta, define la rama de actividad según tipos de materias primas, procesos y productos elaborados en la industria (Figura 2).

Seguidamente, se georreferenciaron una a una utilizando un sistema de información geográfica -ArcGis 10.2- para obtener el sitio de radicación de cada industria y la distribución espacial de las mismas dentro del área de estudio (Figura 2).

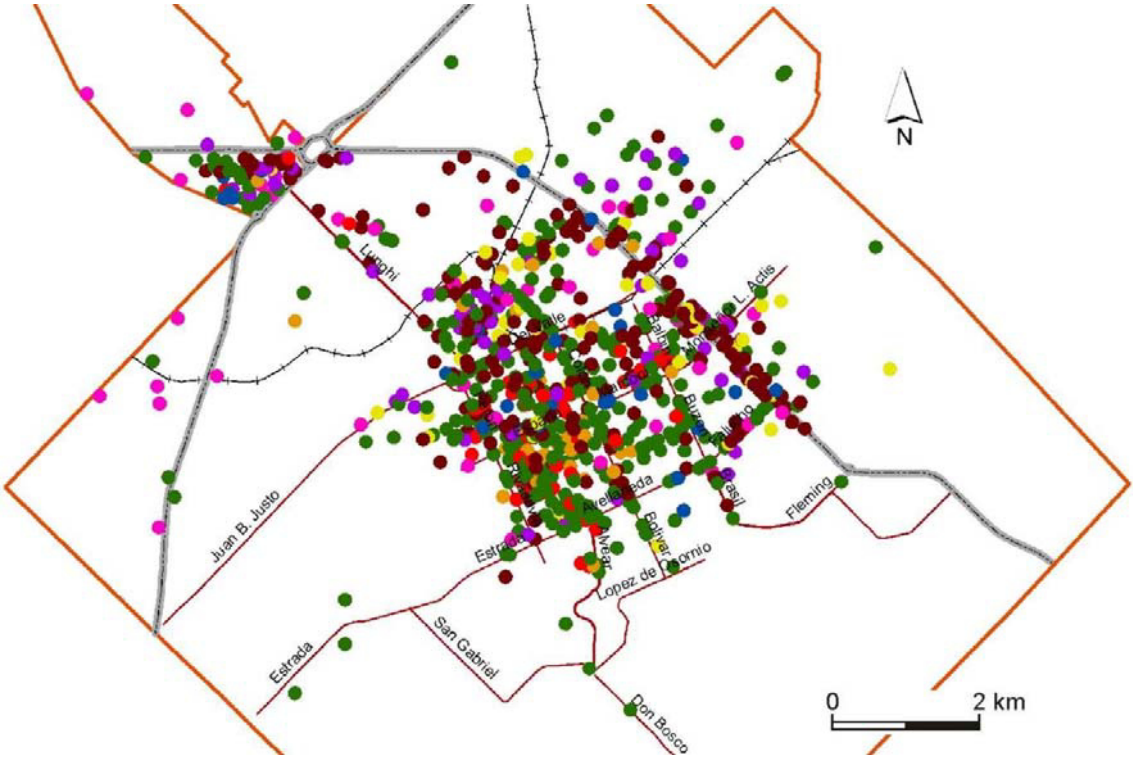
Del cruce de las ramas de actividad y la información obtenida de Ulberich (1998:71-78)[2] sobre fuentes contaminantes, tipos de emisiones, riesgos y residuos, se pudieron deducir cuáles son y dónde se localizan los posibles impactos/molestias que podrían generar las industrias por rama de actividad (Tabla 1 y Figura 3).

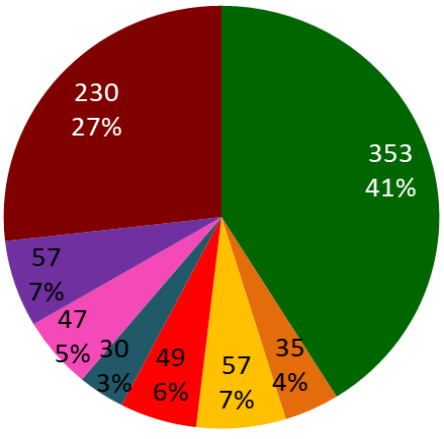
Resultados y discusión

A partir del trabajo realizado, se obtuvieron los siguientes resultados.

De la unificación y actualización de las tres bases de datos, se obtuvo una única base de datos georreferenciada en SIG con un total de 858 industrias dentro del área de estudio.

En la Figura 2, se muestran estos resultados además de la localización de cada industria por rama de actividad. De esta forma, se desprende que la rama predominante fue la alimenticia representando el 41% del total de industrias, seguida por la metal-mecánica con un 27%, y en un porcentaje inferior le siguen las metálicas básicas y de la madera con un 7% en cada rama, las de papel (imprentas y editoriales) con el 6%, las de productos minerales no metálicos con el 5%, las textiles con el 4% y las de sustancias químicas y derivados con el 3%. Es decir, que casi el 70% del total de las industrias del área de estudio están reunidas en dos ramas de actividad: la alimenticia y la metal-mecánica.





	Rama de actividad	Cantidad industrias
31	Productos alimenticios, bebidas y tabaco	353
32	Textiles e industrias del cuero	35
33	Industrias de la madera	57
34	Papel, imprentas y editoriales	49
35	Sustancias químicas y derivados	30
36	Productos minerales no metálicos	47
37	Industrias metálicas básicas	57
38	Productos metálicos, maquinarias y equipos	230
	Total	858

Figura 2. Industrias por rama de actividad

La rama de actividad trae asociados posibles riesgos e impactos ambientales y molestias sobre el entorno. Los más frecuentes son:

Tabla 1. Riesgos e impactos de las industrias por rama de actividad

Rubro	Contaminación				Riesgos		
	Sonora[1]	Suelo[2]	Aire[3]	Agua[4]	Vectores[5]	Incendio[6]	Explosión[7]
31 Alimentos	X	X	X	X	X	X	X
[1]calderas y compresores; [2]restos de materia orgánica y microorganismos; [3]combustión del gas natural (vapores de calderas), presencia de materia en descomposición; [4]altos contenidos de materia orgánica y microorganismos; [5]proliferación de vectores (ratas, moscas); [6-7]calderas y compresores.							
32 Textiles		X	X	X			
[2]gases y olores de los productos químicos (limpieza del cuero: cromo y sulfuro); [3]residuos sólidos (telas, cueros en mal estado, etc.); [4]efluentes líquidos (compuestos químicos, tinturas y con carga de materia orgánica, nutrientes, gérmenes patógenos.							
33 Madereras	X	X	X		X		
[1]ruidos de maquinarias (sierras, cepilladoras, compresores); [2]residuos sólidos (corteza, virutas, aserrín); [3]material particulado; [6]combustión de materiales.							
34 Imprentas	X	X	X	X			
[1]ruidos de maquinarias; [2]residuos sólidos (recortes de papel, cartuchos de tinta); [3]emanación de gases y olores de las tintas; [4]efluentes líquidos (aguas de lavado).							
35 Químicas	X	X	X	X	X	X	
[1]ruidos de maquinarias (compresores); [2]residuos sólidos (restos de polietileno, domiciliarios); [3]combustión de gas; solventes y pinturas; [4]efluentes líquidos (aguas de lavado). [6-7]sustancias químicas; combustión de materiales; exposición de líquidos volátiles y chispas.							
36 Minerales	X	X	X	X	X	X	
[1]ruido y presión de compresores, moledoras; [2]residuos sólidos (recortes de materiales); [3]material particulado, polvo y gases de la combustión de los hornos y secado de materiales; [4]efluentes líquidos de enfriamiento y lavado; [6-7]hornos de secado y compresores.							
37 Metálicas Básicas	X	X	X	X	X	X	
[1]ruido de compresores, guillotinas, plegadoras, prensas, balancines; [2]residuos sólidos (recortes, chapas, virutas, cartón); [3]gases del proceso del pintado y en el horno de secado; [4]aguas de enfriamiento; [6]horno de secado; [7]compresores de aire.							
38 Metal-mecánicas	X	X	X	X	X	X	
[1]ruido de maquinarias y compresores; [2]residuos sólidos (virutas, arenas de moldeo, etc.); [3]gases de la combustión y material particulado con metales pesados; [4]ácidos, grasas, aceites, aguas de enfriamiento y metales pesados; [6]hornos; [7]aparatos sometidos a presión.							

Del análisis de la Figura 2 y la Tabla 1 se desprende la Figura 3, en ella se observa en dónde se localizan las industrias por rama de actividad que pueden generar los distintos tipos de contaminación y riesgo:

-Las industrias alimenticias, se concentran principalmente en el centro y N de la ciudad, y también en el PIT, zonas que podrían verse afectadas por impactos ocasionados por contaminación sonora, del suelo, agua y aire, con la posibilidad de presencia de vectores, y con riesgos de incendio y explosión por el uso de calderas y compresores.

-Las industrias textiles, se localizan mayormente en el centro de la ciudad y hacia el N de la Av. Del Valle, zonas vulnerables a sufrir contaminación aire, del suelo y del agua, principalmente en aquellas que trabajan con productos de cuero.

-Las industrias madereras se concentran al N-NW de la ciudad y sobre una porción de la Ruta Nacional 226 al NE del centro urbano, estas zonas podrían sufrir impactos vinculados a la contaminación sonora, del suelo, del aire y riesgos de incendio, por ser la madera un material inflamable.

-Las imprentas, se concentran en el centro de la ciudad y podrían impactar en la calidad del aire y el suelo.

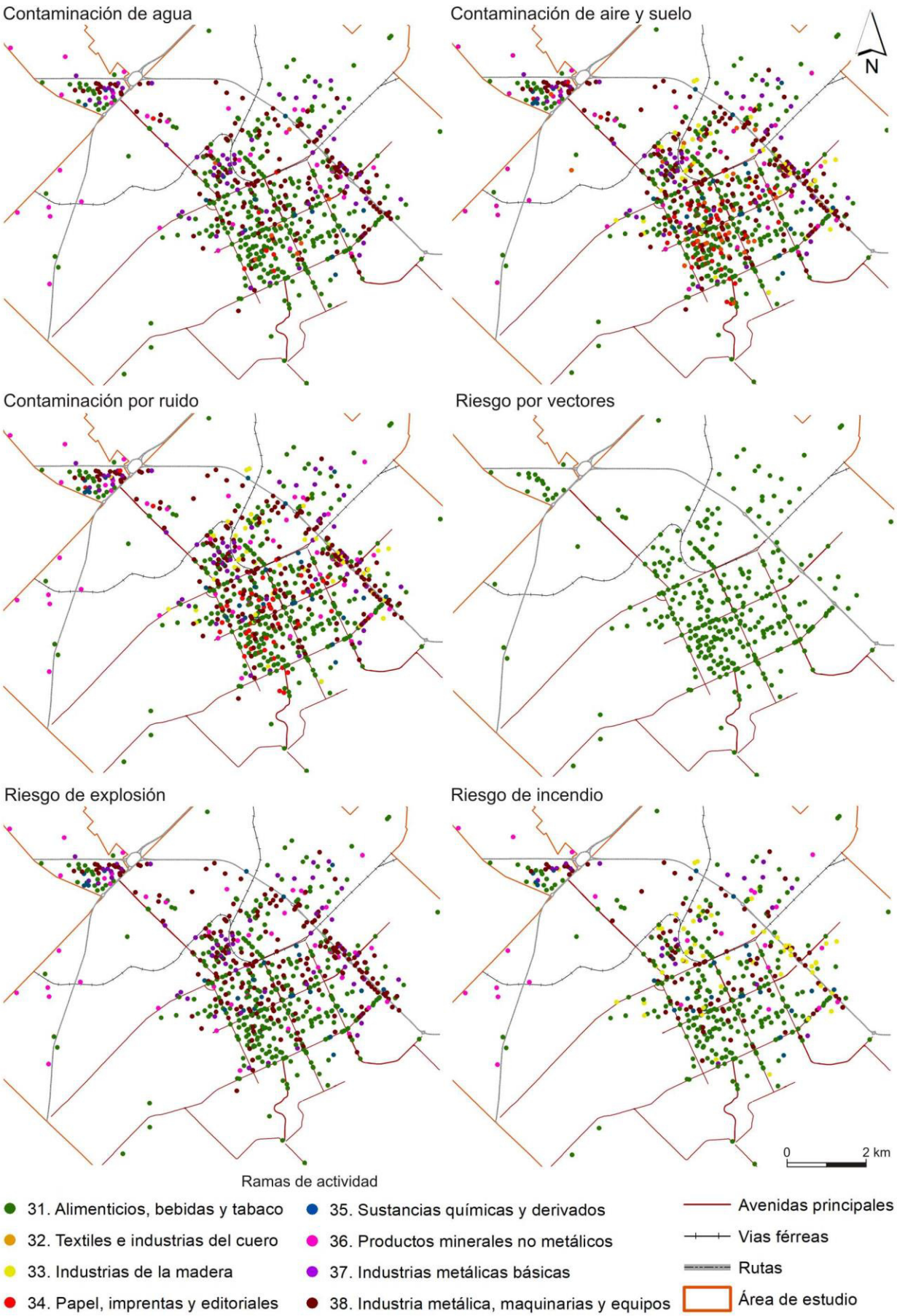


Figura 3. Impactos ambientales/molestias de las industrias en función de su rama de actividad

-Las industrias relacionadas a sustancias químicas, se encuentran dispersas por el centro de la ciudad, y algunas pocas en el PIT; allí podría existir contaminación sonora, del aire, del suelo y del agua y riesgos de incendio y explosión por trabajar con materiales de fácil combustión como gas.
-Las industrias de productos minerales no metálicos, se distribuyen en el centro y hacia el N-NE y NW de la ciudad y en torno a la Ruta Nacional 226. Estas zonas, podrían verse afectadas por contaminación del aire, sonora, del suelo y del agua; y también poseer riesgo de incendio y explosión.
-Las industrias metálicas básicas se concentran sobre un amplio sector de la Ruta Nacional 226 y al N de la misma, también al N de la Av. Del Valle, y en el PIT. Estas zonas podrían verse afectadas por la contaminación sonora, del aire por gases emanados en el proceso del pintado y en el horno de secado, contaminación del suelo y del agua. También podrían presentar riesgo de explosión e incendio.
-Las industrias metálicas de maquinarias y equipos presenta una gran concentración sobre la Ruta Nacional 226, también en el centro urbano y al N del mismo y una menor concentración en el PIT. Allí podría presentarse contaminación sonora, de suelo, del aire y del agua y riesgo de incendio y explosión.

Conclusiones

La unificación de las tres bases de datos y el uso de SIG, permitió obtener una base de datos industrial completa, actualizada y georreferenciada. Además, se pudo obtener un diagnóstico sobre la distribución y concentración espacial de las industrias radicadas en Tandil por rama de actividad, lo que permitió describir y situar espacialmente los posibles impactos ambientales que puede generar la actividad de las diferentes industrias en el área urbana de la ciudad, tanto a partir de posibles fuentes de contaminación como por riesgos de explosión e incendio. Esto sugiere la necesidad de tomar medidas tendientes a disminuir estos posibles riesgos e impactos.

Agradecimientos

Municipalidad de Tandil, por brindar la información necesaria.

Referencias

1-Méndez, R. y Caravaca, I. *Organización industrial y territorio*, Ed. Síntesis, Madrid (1996).

2-Ulberich, A. *Detección de Áreas y Niveles de Riesgo Ambiental definidos a partir del uso industrial.* Tesis de Maestría GADU, CIAM, UNMdP, Mar del Plata (1998).

3-Lan, D; Linares, S.; Di Nucci, J. y Pons, M. *La lógica de la organización espacial en la ciudad de Tandil.* https://www.researchgate.net/publication/264788090_La_logica_de_la_ organizacion_espacial_en_la_Ciudad_de_Tandil (2010).

4-Lan, D. *Territorio, industria, trabajo: División territorial del trabajo y espacio producido en la industria de la ciudad de Tandil – Argentina* (en línea). Tesis de Posgrado. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación http://www.memoria.fahce.unlp.edu.ar/tesis/te.430/ te.430.pdf (2011).

5-Christensen B., I. *Situación ambiental de la actividad industrial en la ciudad de Tandi.* Tesis de Grado de la UNICEN,Tandil (2018).

6-CIG, 2013 Relevamiento Industrial. Convenio CIG|IGEHCS, FCH, UNICEN|CONICET y Secretaría de Desarrollo Económico y Local del Municipio de Tandil.

7- INDEC. Clasificación Internacional Industrial Uniforme (CIIU), Revisión 2. Informes estadísticos, Buenos Aires (1991).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

DESARROLLO DE COMPOSITO DE BENTONITA/CARBÓN PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES AGROINDUSTRIALES

M.C. Legarto[a], A. Scian[a,b] y M.B. Lombardi[a,b]
[a] *CETMIC, CIC-CONICET ,La Plata, Argentina. celestelegarto@cetmic.unlp.edu.ar*
[b] *Depto. de Química, Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.*

Resumen
En el marco de estudio de los efluentes contaminados con agroquímicos, como es el caso del antiescaldante difenilamina (n-fenilbencenamina), de gran uso en el tratamiento post-cosecha de frutas de carozo y cuyas concentraciones de vertido superan los límites de descarga admisibles, se evaluó su posible remoción.
El objetivo propuesto en este trabajo fue la obtención de un filtro monolítico vía proceso sol-gel[1] que contenga como principal componente adsorbente bentonita.
Las ventajas de usar éste sistema, respecto de una columna rellena convencional son disminuir las variables de empaquetamiento de las columnas, las cuáles afectan a la pérdida de carga, la altura de lecho, la porosidad, etc. También es interesante destacar que la operación en columnas requiere menor cantidad de material adsorbente en comparación con la operación por lote o batch, por lo que genera menos residuos sólidos y disminuye la generación desechos líquidos.
Para la síntesis del material se prepararon los siguientes compositos:

- composito primario, sílice-resina (c), mediante la mezcla precursora sol-gel de TEOS y resina fenólica, que conformó el gel que luego se secó y trató térmicamente a 270 ° C.
- composito sílice-resina-bentonita (c-Bent), con adición de bentonita a la mezcla precursora y se siguió el mismo procedimiento de secado.
- composito silice-resina-bentonita- carbón activado (c-Bent-C), con adición de un carbón activado de producción propia[1], éste último con el fin de evitar los lixiviados de resina generados por trabajar a bajas temperaturas de curado.

Los ensayos de adsorción se realizaron a partir de un sistema conformado por una bomba peristáltica que dosificaba la entrada del efluente (difenilamina comercial 200 ppm) directamente al filtro. La cuantificación se realizó por espectroscopía UV-visible.
Tanto el material c-Bent como el c-Bent-C lograron una adsorción máxima del 80% en 1 hora y una desorción máxima de 15%. El material blanco (sin agregado de adsorbente) también logró un alto porcentaje de adsorción aproximadamente de 70% al mismo tiempo trascurrido, pero la desorción fue mayor del 50%.
Se observó que el material monolítico en sus tres conformaciones presentó buenas condiciones físicas y estructurales, tal que durante la operación el caudal se mantuvo constante durante las 4 hs del ensayo y en el caso de c-Bent hasta 6 hs, lo esperable para un posible escalado industrial.

Palabras claves: Composito, Bentonita, Carbón, Adsorción

Introducción
Existen numerosas economías regionales en nuestro país, reconocidas en la producción frutícola de peras, manzanas, ciruela, cerezas entre otras, y todas ellas

requieren la aplicación de diferentes agroquímicos tanto a campo como en las plantas empaquetadoras. En éstas últimas, los agroquímicos poscosecha, como es el caso del antiescaldante difenilamina (n-fenilbencenamina), de gran uso en el tratamiento de frutas de carozo, es uno de los que ocasiona la mayor contaminación de los cursos de agua. Se aplica por pulverización a la fruta, lo cual permite una mejor conservación de la misma previa a la comercialización, y los excedentes de dicha pulverización constituyen efluentes que se vierten a canales abiertos que aportan a los ríos de agua pura y cristalina proveniente de deshielo de la cordillera de los Andes (rio Limay, Neuquén y Negro).
El objetivo propuesto en éste trabajo fue la obtención de un filtro monolítico vía proceso sol-gel[3] que contenga como principal componente adsorbente bentonita.
Las ventajas de usar éste sistema, respecto de una columna rellena convencional son disminuir las variables de empaquetamiento de las columnas, las cuáles afectan a la pérdida de carga, la altura de lecho, la porosidad, etc. También es interesante destacar que la operación en columnas requiere menor cantidad de material adsorbente en comparación con la necesaria por lote o batch, por lo que genera menos residuos sólidos y disminuye la generación desechos líquidos.

Materiales y métodos

- Síntesis del material

Se sintetizaron tres tipos de compositos sin y con adición de bentonita, con el fin de estudiar el aporte en la adsorción del material, la bentonita y del sistema en conjunto. Y un tercer tipo de composito con agregado de carbón activado.
El composito primario (c), sílice-resina, se sintetizo mediante la mezcla precursora sol-gel de TEOS y resina fenólica, en relación 50/50, utilizando como solvente etanol y agua, conformando el gel que luego se secó y trató térmicamente a 270 ° C.
El composito sílice-resina-bentonita (c-Bent), se preparó como el anterior con la adición de bentonita (20% p/p) a la mezcla precursora y similar secado que el anterior.
El composito silice-resina-bentonita-carbón activado (c-Bent-C), se preparó como el anterior con la adición de carbón activado (10% p/p respecto la bentonita) de producción propia [1], éste último con el fin de evitar los lixiviados de resina generados al trabajar a bajas temperaturas de curado.

- Estudios de Adsorción

Se preparó una solución madre de 250 ppm a partir difenilamina comercial (DC) al 35% la cuál fue provista por Coraza L35. UPL Argentina S.A.
La solución se eluyó para cada monolito a un caudal de entrada contaste de 5 ml/min por un lapso de 6 hs para simular una operación industrial. En la figura 1 se presenta el sistema de ensayo de adsorción. La concentración de difenilamina en el efluente fue medida por espectroscopia UV/Vis y cada ensayo para cada tipo de composito fue repetido por triplicado.

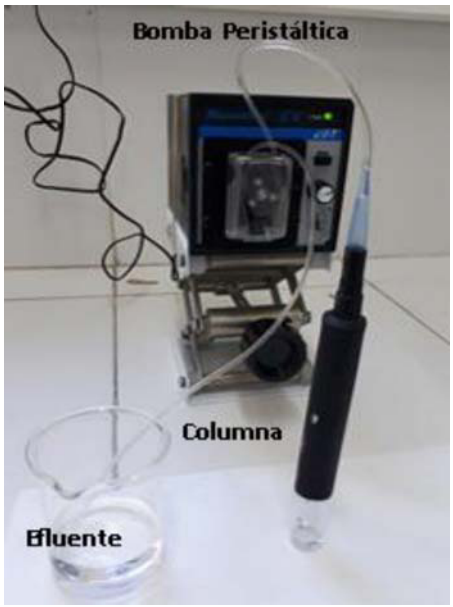


Figura 1: Sistema adsorción de efluentes.

Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos de adsorción se presentan en la tabla 1, los tres tipos de composito adsorben en gran medida la difenailmaina, siendo el material con máxima adsorción el composito que contiene bentonita (c-Bent). La adsorción en el caso de c puede deberse a la porosidad, la superficie específica y la densidad de carga en dichos poros debido al silicato obtenido en el secado resultados presentados en publicaciones anteriores[2,3].

Por otra parte, si comparamos los porcentajes de desorción, c desorbe un 50%, es decir que en el composito queda retenido aproximadamente un 25 % de lo adsorbido. Para una aplicación concreta, como es el caso del tratamiento de efluentes, resultan de interés práctico los compositos c-Bent y c-Bent-C, los cuáles retienen la mayoría de lo adsorbido.Al comparar c-Bent y c-Bent-C, observamos que el composito con carbón durante los ensayos de adsorción, generó menor lixiviado de resina (se midió colorimétricamente y por UV/Vis), ésto se debió a que la misma es adsorbida en gran medida por el carbón. Por ello para una aplicación industrial c-Bent-C resulta aún más efectivo a nivel ambiental.

En cuánto a la variable operativa caudal, éste para los tres tipos de compositos se mantuvo constante durante los ensayos, aunque para el caso de c-Bent-C, disminuyó debido a una menor porosidad de lecho[2]. Esto podría deberse al llenado parcial de los poros del composito original con carbón.

Tabla 1. Ensayos de adsorción promedio de cada grupo de compositos

Composito	%Adsorción	t max adsorción (min)	%desorción	caudal de salida (ml/min)
c	65-78%	60	50%	1
c-Bent	73-90%	55	15%	1
c-Bent-C	80%	75	15%	<1

Conclusiones

Se obtuvieron los tres tipos de compositos monolíticos, se pudieron operarar como columnas y todos retuvieron un signiifcativo porcentaje de difenialmina, si bien los compositos c-Bent y c-Bent-C fueron los mas eficientes.

El composito c-Bent-C redujo sustancialmente la lixiviación de resina pero disminuyó la porosidad de la columna.

Referencias

1-Lombardi, B., Pompeo, F., Scian, A. N., & Nichio, N. N. (2013). High specific surface area of SiO2–C meso-and nanoporous materials textural assessment and surface development. Materials Letters, 106, 393-395

2- Legarto, C. , Scian, A., Lombardi, B.(2019) Incorporacion de Bentonita en un composito monolítico. Estudio de estructura y función. Tópicos Actuales de la Cerámica IV JONICER

3- Legarto, C.M., Scian, A. & Lombardi, M.B. “Preparation and characterization of bentonite nanocomposites via sol–gel process”. SN Appl. Sci. (2019) 1: 770.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Importancia de la eficiencia energética en el aprovechamiento de energía eléctrica generada con una instalación solar fotovoltaica en un hospital

S.M. Arocas[a], G.Coria Hoffmann[b], C. Bosc[b] y C. Martins[b]
[a] *UIDET IAME Facultad de Ingeniería UNLP – Instituto de Ingeniería UNAJ.* martinarocas@yahoo.com.ar
[b] *UIDET IAME Facultad de Ingeniería UNLP.*

Resumen

Los hospitales son un grupo de edificios intensivos en el consumo de energía. No sólo porque deben estar operativos las 24 horas del día y los 365 días del año, sino incluso por la constante necesidad de disponibilidad de suministro energético.

El caso en estudio es el Pabellón de Alta Complejidad del HIGA San Martín de La Plata de 11.280 m^2 de superficie cubierta y 40 camas, construido en el año 2007. A partir de la realización de un diagnóstico energético del edificio, se estimó el consumo de energía anual en 4.050.000 kWh, correspondiendo 75% a energía eléctrica de la red y el resto a gas natural. A su vez, en términos económicos, el gasto anual correspondiente a la electricidad representa el 95% del gasto total en suministros energéticos del pabellón destacándose la instalación de refrigeración y ventilación con un 60% de participación y la iluminación con 28%.

A partir de este análisis se plantea reducir el consumo eléctrico de la red, y con ello el gasto económico y las emisiones de CO_2, a través de generación eléctrica con una instalación solar fotovoltaica y la aplicación de medidas de eficiencia energética en el pabellón en estudio.

Se dimensiona una instalación solar fotovoltaica on-grid de 61,25 kWp para ser emplazada en el espacio disponible en la terraza del edificio, con una generación anual estimada de 98.000 kWh.

De las medidas de eficiencia energética analizadas, se priorizan las de mayor ahorro energético anual, siendo el reemplazo de los vidrios simples por doble vidrio hermético (DVH) y el cambio de luminarias incandescentes y fluorescentes por luminarias de tecnología LED. Con estas se logra un ahorro de 1.050.000 kWh por año.

Se observa que la generación eléctrica con la instalación fotovoltaica cubre el 3% del consumo eléctrico anual actual, mientras que el ahorro energético producido por las dos medidas de eficiencia energética planteadas asciende a 36%. Así es que deben priorizarse las medidas de eficiencia energética frente a la aplicación de las energías renovables.

Al mejorar primero la eficiencia en el consumo de energía se logra también que la misma instalación solar fotovoltaica cubra el 5% del consumo total anual del edificio.

Además se hace notar que en conjunto se reducen las emisiones de CO_2 en 514 tn.

Palabras claves: Hospitales, Eficiencia energética, Energía fotovoltaica

S.M. Arocas, G. Coria Hoffmann, C. Bosc y C. Martins

Introducción

En Argentina, los combustibles fósiles representan en la actualidad el 86% de la matriz de energía primaria[1]. Estos combustibles se caracterizan por ser recursos finitos y por generar efectos adversos en el ambiente como consecuencia de la producción de gases de efecto invernadero como productos de combustión. Esto conlleva a la necesidad de aplicar soluciones para mitigar el uso de combustibles fósiles así como sus secuelas, surgiendo la utilización de fuentes de energía renovables y el uso racional y eficiente de la energía como medidas destacadas.

Particularizando en un sector de la demanda, se considera relevante el consumo energético en los edificios y, específicamente, en los hospitales que constituyen un grupo de edificios intensivos en el consumo de energía. No sólo porque deben estar operativos las 24 horas del día y los 365 días del año, sino incluso por la constante necesidad de disponibilidad de suministro energético[2].

El caso en estudio es el Pabellón de Alta Complejidad del HIGA San Martín de La Plata de 11.280 m^2 de superficie cubierta y 40 camas, construido en el año 2007. En el mismo se prestan los servicios de guardia, emergencias, diagnóstico por imágenes, terapia intermedia, trasplante de médula, terapia intensiva, y cirugía. Lo que se pretende analizar en este edificio hospitalario es la incidencia, individual y conjunta, de medidas de mejora de eficiencia energética y de generación eléctrica a partir de energía solar fotovoltaica.

A fin de identificar las medidas de ahorro y eficiencia energética resulta indispensable realizar un diagnóstico energético de equipos e instalaciones, del cual se desprenden dichas medidas, para luego ser evaluadas desde el punto de vista energético y de esta forma tener un estimado del ahorro de energía generado por las mismas. Complementando estas medidas, se considera la generación de energía eléctrica a través de una instalación solar fotovoltaica específica para el edificio hospitalario.

Materiales y métodos

Para el conocimiento de la situación energética actual del pabellón de Alta Complejidad, se desarrolló y aplicó una metodología para la realización de un diagnóstico energético nivel II del edificio, según la clasificación propuesta por ASHRAE[3]. En primera instancia, se llevó adelante un reconocimiento general del edificio, identificando las actividades principales allí desarrolladas, los suministros energéticos utilizados y las diferentes instalaciones consumidoras de energía. Una vez obtenida esta información, se prosiguió con la planificación del relevamiento energético en campo de todos los equipos e instalaciones, para lo cual se sectorizó la toma de datos por instalaciones de manera que cada una sea cubierta por un grupo de relevadores.

Los datos relevados se documentaron en planillas de relevamiento[4] que fueron adaptadas para el caso de un edificio hospitalario. Entre la información recopilada se incluye la fuente de energía utilizada por cada instalación, la potencia de cada uno de los equipos que la componen, el tiempo de utilización diario, el tipo de control, el estado en que se encuentra y el mantenimiento. Se extrajo que el pabellón está abastecido por electricidad de la red de distribución y por gas natural. Con la primera se abastece la refrigeración, ventilación, iluminación y equipos médicos, ofimáticos y electrodomésticos. En tanto que el gas natural es consumido para calefacción y producción de agua caliente sanitaria. En la tabla 1 se resumen las características

relevadas de las principales instalaciones. Es válido resaltar que es en esta instancia, durante el relevamiento en campo, que se comienzan a identificar posibles medidas para mejorar el uso de la energía, que luego son objeto de evaluación técnica, económica y ambiental.

Tabla 1. Características de las principales instalaciones

Instalación	Fuente de energía	Potencia instalada	Observaciones
Iluminación	Electricidad	120 kW	- 1600 luminarias. - Luminarias fluorescentes: 58% de la potencia instalada. - Luminarias incandescentes: 40% de la potencia instalada. - Tipo de control: manual.
Refrigeración y ventilación	Electricidad	410 kW	- Sistema centralizado todo aire. - 2 enfriadoras de agua de 132 TR cada una. - 25 unidades de tratamiento de aire. - Tipo de control: manual (control automático fuera de servicio). - No se realiza monitoreo de temperatura y humedad ambiente en cada sector del pabellón.
Calefacción	Gas natural	900.000 kcal/h	- Sistema centralizado todo aire. - 3 calderas pirotubulares de 300.000 kcal/h cada una. - 25 unidades de tratamiento de aire. - Tipo de control: manual.
Agua caliente sanitaria	Gas natural	217.000 kcal/h	- 8 termotanques. - Las cañerías presentan deficiencias en su aislación.
Otros equipos energéticos	Electricidad	295 kW	- Incluye equipos médicos, ofimáticos y electrodomésticos. - Equipos médicos: 80% de la potencia instalada.

Los datos recogidos en el relevamiento se utilizan para la simulación del consumo energético del pabellón, para el cual se establecen las diferentes curvas de carga tanto para el consumo eléctrico como el de gas natural y siendo evaluado en dos periodos temporales, es decir, uno en el que se debe calefaccionar comprendido entre mayo y octubre y el segundo período comprendido entre los meses de noviembre y abril donde el edificio debe ser refrigerado.

De esta manera, se estimó que el consumo de energía anual del edificio es de 4.050.000 kWh, correspondiendo 75% a energía eléctrica y el resto a gas natural. Se destacan en el consumo electricidad la instalación de refrigeración y ventilación con un 60% de participación y la iluminación con 28%, como se observa en la figura 1. En relación al gas natural, la instalación de calefacción representa el 95% del consumo de este suministro.

A su vez, en términos económicos, el gasto anual correspondiente a la electricidad representa el 95% del gasto total en suministros energéticos del pabellón.

De los datos se evidencia la preponderancia de la utilización de energía eléctrica por sobre el gas natural tanto en el aspecto energético como económico, siendo el estimado anual de $16.950.000 en energía eléctrica y $916.000 de gas natural (evaluados con los cuadros tarifarios vigentes en marzo de 2019). Es así que se tienen en cuenta para el estudio solo medidas de eficiencia energética para el suministro eléctrico.

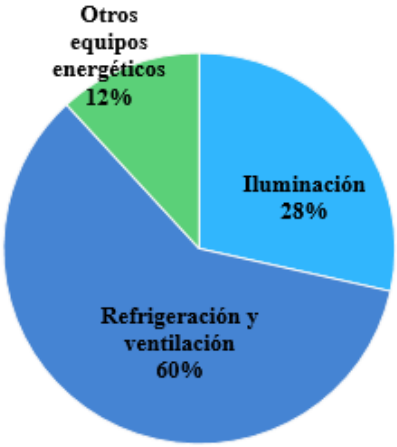


Figura 1 Consumo de energía eléctrica por instalación

La instalación fotovoltaica conectada a la red (on-grid) se diseña para abastecer parte de la demanda eléctrica en el edificio. El lugar disponible para la colocación de los paneles fotovoltaicos sin que estén afectados por sombras, es la terraza del edificio la cual cuenta con una superficie plana libre de 610m^2; por consiguiente la cantidad de paneles de la instalación está restringida por esa área. Los paneles seleccionados, con celdas de silicio monocristalino, tienen una potencia de 350 Wp y un área total de 1,95m^2 cada uno. Se selecciona una inclinación fija de los mismos de 34º y orientación norte, de manera que se maximice la energía anual generada. Complementariamente, se determina que entre los módulos se debe tener una distancia de separación mínima de 0,9 m para evitar la proyección de sombras entre los mismos.

La cantidad total de paneles fotovoltaicos a instalar resulta de 175, distribuidos en la mencionada superficie libre de la terraza, presentando la instalación una potencia pico total de 61,25 kW. La cantidad de inversores a instalar se define en base a permitir el seccionamiento del sistema fotovoltaico a fin de evitar la salida de servicio de toda la instalación; para ello se considera la colocación de 4 inversores trifásicos de 15 kW cada uno. Las características de los inversores seleccionados permiten que la totalidad de los módulos fotovoltaicos sean conectados en un total de 12 ramas en paralelo (3 por inversor), cada una de las cuales presenta 14 o 15 paneles en serie.

Por otro lado, se procedió a la detección y evaluación de medidas de eficiencia energética en el edificio en estudio. En función de lo observado en el relevamiento en campo que se realizó en el marco del diagnóstico energético, se generaron propuestas que tienden al uso racional y eficiente de la energía en el pabellón, clasificándolas en distintos niveles de inversión: nulo, bajo y mejoras que requieren inversión.

Con un análisis energético y teniendo en cuenta que el mayor consumo de energía y su gasto económico relacionado, están ligados a la electricidad, se priorizan las mejoras de eficiencia con mayor ahorro eléctrico anual. Específicamente, se propone en primera instancia la implementación de dos de las mejoras ya que representan el 75% del ahorro total que se lograría con la aplicación de todas las medidas analizadas. Las mismas son el reemplazo de la carpintería con vidrios simples por carpintería con doble vidrio hermético (DVH) y el cambio de luminarias incandescentes y fluorescentes por luminarias de tecnología LED.

Resultados y discusión

La instalación solar fotovoltaica on-grid de 61,5 kWp permite generar 98.000 kWh al año aproximadamente, que dejarían de ser consumidos de la red de distribución

pública, requiriendo una inversión total en materiales y mano de obra cercana a los USD 135.000.

En cuanto a las dos mejoras de eficiencia energética priorizadas para su aplicación en el pabellón, la inversión estimada es USD 159.000 y permitirían lograr un ahorro energético de 1.050.000 kWh por año.

Se observa que la disminución del consumo eléctrico de la red por parte de las mejoras propuestas, y con ello el gasto de facturación, es diez veces mayor que el correspondiente a la instalación fotovoltaica, con valores de inversiones similares.

Si se analizan tanto las mejoras como la generación fotovoltaica, se advierte que, en este caso, ahorrar 1 kWh con eficiencia energética tiene un costo de inversión asociado de USD 0,15, en tanto que para ahorrar 1 kWh de electricidad de la red a partir de generarlo con energía solar este costo asciende a USD 1,38.

Complementariamente, el periodo de recupero de las dos propuestas de uso eficiente de la energía es de alrededor de 3 años, mientras que el de la instalación fotovoltaica supera los 12 años.

La incidencia en la disminución del consumo eléctrico anual en el pabellón evidentemente también presenta notoria diferencia. La generación eléctrica fotovoltaica cubre el 3% del consumo anual actual, mientras que el ahorro energético producido por las dos medidas de eficiencia energética planteadas asciende a 36%, como se representa en la figura 2.

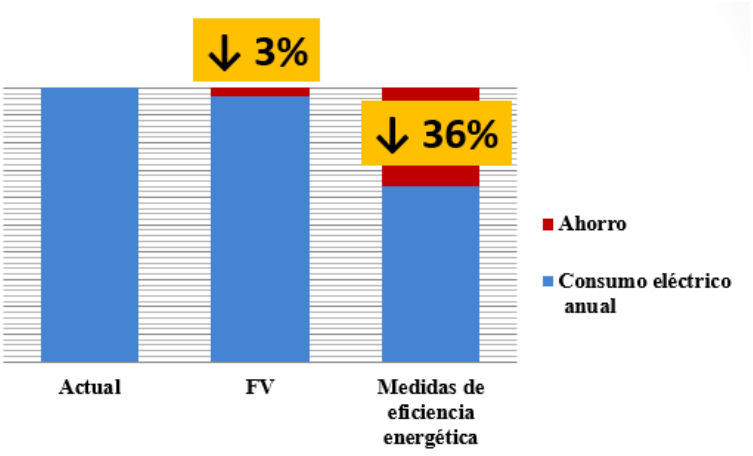


Figura 2 Impacto de la instalación fotovoltaica y las medidas de eficiencia energética en el consumo eléctrico anual del pabellón

En base a lo expresado, resulta que la implementación de eficiencia energética debe priorizarse frente a la aplicación de generación eléctrica a partir de fuentes renovables.

Además, al mejorar primero el uso de la energía se logra que la misma instalación fotovoltaica cubra un mayor porcentaje del consumo total anual del edificio. Esto es, la instalación fotovoltaica de 61,25 kWp alcanza a alimentar 3% del consumo de electricidad en la situación actual del pabellón. En cambio, si primero se aplican las medidas de eficiencia energética de manera de disminuir el consumo eléctrico anual y luego se implementa la misma instalación solar fotovoltaica, el consumo de energía anual cubierto por esta instalación asciende al 5%.

Esto último es particularmente importante en la persecución de los objetivos de generación eléctrica a partir de fuentes renovables que propone la ley nacional Nº26.190, modificada por la ley Nº27.191 *"Régimen de Fomento Nacional para el uso de Fuentes Renovables de Energía destinada a la Producción de Energía Eléctrica"*, en la cual se plantea que para el año 2025, el 20% del consumo de energía eléctrica nacional provenga de fuentes de energía renovables.

Por último, es interesante poner foco en el aspecto ambiental, analizando cómo son afectadas las emisiones de dióxido de carbono. La instalación fotovoltaica dimensionada permite evitar la emisión de aproximadamente 44 tn anuales de CO_2 y las dos medidas de eficiencia energética reducirían la emisión de CO_2 en 470 tn por

año. Esto conlleva a pensar a la eficiencia energética como una herramienta prioritaria a ser a aplicada para mitigar los efectos asociados al cambio climático.

Conclusiones

La necesidad de disminuir el uso de combustibles fósiles como fuente de energía lleva a considerar la utilización de fuentes de energía renovables y el uso racional y eficiente de la energía como dos tópicos relevantes.

Específicamente, se analizó su incidencia en el consumo energético del pabellón de Alta Complejidad del HIGA San Martín de La Plata. Mediante la realización de un diagnóstico energético en el edificio, se estimó que en la actualidad el consumo de energía anual alcanza 4.050.000 kWh, correspondiendo 75% a energía eléctrica de la red, siendo la instalación de refrigeración y ventilación la mayor consumidora.

Ante esto se propone generar energía eléctrica a través de una instalación solar fotovoltaica on-grid de 61,25 kWp, con una generación anual estimada de 98.000 kWh. Además, se propone aplicar dos medidas de mejora de la eficiencia energética (reemplazo de los vidrios simples por doble vidrio hermético y el cambio de luminarias incandescentes y fluorescentes por luminarias de tecnología LED), lo que permitiría lograr un ahorro energético anual 10 veces mayor que el producido por la instalación fotovoltaica, trasladándose esta proporción también a las emisiones de CO_2 evitadas.

Del consumo eléctrico anual actual del pabellón, la generación con fuentes renovables cubre solo el 3% mientras que el ahorro energético producido por las dos medidas de eficiencia energética planteadas asciende a 36%.

Al mejorar primero la eficiencia en el consumo de energía se logra también que la misma instalación solar fotovoltaica cubra el 5% del consumo total anual del edificio, siendo este porcentaje menor (3%) si no se aplican previamente las mejoras de eficiencia. Así es que debe priorizarse la aplicación de las medidas de eficiencia energética frente a la aplicación de las energías renovables.

Referencias

1-Balance Energético Nacional de la República Argentina 2018.
2-FENERCOM. Guía de ahorro y eficiencia energética en hospitales. Madrid, 2010.
3- ASHRAE. Procedures for commercial building energy audits. 2da edición. Atlanta, 2011.
4- Junta de Castilla y León, Manual de procedimiento para la realización de auditorías energéticas en edificios. Tomos 1 y 2, España, 2009.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Resiliencia del sector turístico frente al cambio climático en México

P. J. Maldonado[a], F. Lámbarry [a], J.M. Ramos[b], G.P. Pavía[b]
[a] *Programa de Maestría en Ciencias en Administración de Negocios (IPN-ESCAST).* paojmc@hotmail.com
[b] *Programa de Maestría en Administración en Gestión y Desarrollo de la Educación (IPN-ESCAST).*

Resumen

Esta investigación propone un modelo de resiliencia para las empresas de alojamiento turístico en la Riviera Maya, a consecuencia del cambio climático.

A partir de estudios realizados de esta región de México sobre la vulnerabilidad de este destino turístico que geográficamente se extiende desde la localidad de Puerto Morelos hasta Punta Allen en el Estado de Quintana Roo, se determinó que la actividad turística se ha visto afectada por la variación del nivel del mar y diferentes fenómenos hidrológicos[1], así también existen afectaciones como la degradación medioambiental debido a la urbanización desmedida.

Aunque en la revisión documental realizada existen diversos modelos sobre el diagnóstico de la resiliencia, para este caso particular no hay evidencia empírica para el sector hotelero de Quintana Roo, por lo que el objetivo de esta investigación fue identificar las dimensiones, de la resiliencia organizacional, que afectan a las partes interesadas mediante un análisis documental, para proponer un modelo que la diagnostique a partir del cambio climático.

La investigación es de tipo documental, por lo que el método utilizado se fundamentó en un análisis de frecuencias y de caracterización del cambio climático.

Una de las principales conclusiones fue que los modelos de resiliencia organizacional carecen de una dimensión ambiental.

Palabras clave: resiliencia, sector turístico, cambio climático.

Introducción

De acuerdo a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC), define al cambio climático como “cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables”[2]. Es decir, que las actividades humanas inciden directamente en dicho fenómeno, por lo que el ser humano es causante y a su vez víctima de los efectos producidos. Una de las actividades humanas que inciden fuertemente en la economía a nivel mundial es el turismo, en México durante el mes de julio de 2019 tuvo una aportación al Producto Interno Bruto (PIB) de $24, 286, 580.00 millones de pesos corrientes lo cual representa un 8.8% del total del PIB Nacional, empleando a un total de 4, 308,490.03 personas[3], lo que indica que proporcionalmente ha aumentado la inversión. México a nivel mundial se encuentra en el lugar número siete (7) por la llegada de turistas de la cual un 84.7% se concentra en cinco (5) principales destinos siendo Cancún y la Riviera Maya los dos con mayor relevancia[4], estos destinos turísticos dependen directamente de los recursos naturales que se ven afectados por la construcción de desarrollos (urbanización), su alta demanda, que en conjunto aumentan el cambio climático, en especial en México se refleja con el aumento de eventos meteorológicos y de su intensidad, por ejemplo los huracanes, inundaciones, ondas de calor y de frío prolongadas; lo que conlleva afectaciones en los ecosistemas,

en la biodiversidad y los servicios que proveen al sector[5] tal como se observa en la figura 1 donde se detallan las vulnerabilidades de los destinos turísticos, las vulnerabilidades se definen como las características de los sistemas o de las comunidades que las hacen susceptibles a amenazas, la amenaza, se define como un fenómeno o condición peligrosa que ocasiona grandes impactos debido al aumento de la ocurrencia de desastres, a la combinación de vulnerabilidades y amenazas se le conoce como riesgo[6], este concepto se divide en dos tipos, uno que hace referencia a su origen natural debido al funcionamiento de los sistemas y el otro, que es objeto de la investigación debido a su relación con el medio ambiente, se origina de las modificaciones y/o remodelaciones ligados a las actividades humanas que generan alteraciones en la vida cotidiana de todo el ecosistema, por lo que se vislumbra la necesidad de adaptación del entorno (infraestructuras, gobierno, poblaciones, negocios, entre otros) al impacto y a sus consecuencias, a esta adaptación se le denomina resiliencia organizacional frente al cambio climático en las zonas costeras de México en particular, para poder diagnosticar si existe adaptación primero se deben de conocer las características físicas ambientales y de infraestructura, de población y de demanda en el punto de estudio, además de considerar los grados de riesgo y la probabilidad de que un evento ocurra[7].



Figura 1. Vulnerabilidad de los destinos turísticos costeros

La Riviera Maya, por su localización geográfica se extiende desde la localidad de Puerto Morelos hasta Punta Allen en el Estado de Quintana Roo, comienza su desarrollo turístico a gran escala como consecuencia del lento crecimiento que reflejó Cancún, siendo ambos puntos económicamente importantes debido a la captación turística que tienen, dentro de sus servicios se ofertan los que tienen que ver con el contacto con la naturaleza los cuales están ligados a su conservación la cual se ve amenazada por el caliento global debido a que genera impactos directos que se observan en la figura 1, aumentando en los últimos años, la proliferación de especies como el alga del sargazo[8], lo que indica que la sostenibilidad futura de este destino turístico dependerá de las estrategias formuladas para mitigar y en su caso, adaptarse a los cambios dinámicos que se reflejan de manera directa o indirecta, estas estrategias las deberán plantear los principales actores, que son los gerentes y propietarios de los desarrollos, para que ellos a su vez, involucren a los empleados de todos los niveles en esta tarea[9]. Actualmente en México no se cuenta con un modelo que permita a las organizaciones turísticas diagnosticar su capacidad resiliente, que le permita generar estrategias exitosas para sobreponerse a cada uno de los fenómenos naturales antes descritos.

Materiales y métodos

Esta investigación es de corte cualitativo y transversal, el objetivo general es analizar cada una de las categorías que garanticen resiliencia en las organizaciones del estudio, los desarrollos turísticos, para proponer un modelo integral que sea funcional en el contexto mexicano. Por tanto, los objetivos específicos son los siguientes:

-Recopilar los modelos de resiliencia organizacional más importantes.

-Analizar los modelos y sus categorías.

-Proponer un modelo integral de resiliencia.

Para lograr el objetivo principal de esta investigación el método de investigación implicó un análisis cualitativo de los modelos bajo las siguientes categorías de estudio: a) autor y año, b) evidencia de aplicación, c) procesos.

La investigación documental se basó en las bases de datos de Scopus, Social Science Citation Idex, JCR, Elsevier. Por lo que la metodología se dividió en dos fases:

1. Identificación de los modelos

En la investigación realizada se identificaron cinco principales modelos utilizados en cualquier organización, los cuales se describen a continuación:

- Modelo Plan-Do-Check-Act (PDCA): este modelo es aplicable a la estructura de los procesos de gestión de la resiliencia organizacional, siendo un ciclo que se aplica dentro de la organización para mantener una mejora continua de sus procesos, las partes que componen al ciclo son Planear, Hacer, Verificar o Controlar y Actuar[10].
- Modelo Resiliencia General Relativa (ROR): es un modelo realizado por MacManus en el año 2008, estructurado a partir de su definición de resiliencia organizacional: es una función de la conciencia en la situación de la organización, su vulnerabilidad y su capacidad para adaptarse a un entorno dinámico y complejo; por lo que el modelo se divide en tres grandes categorías:
  Conciencia de la situación
  Manejo de vulnerabilidades clave
  Capacidad de adaptación[11].
- Modelo Healthy and Resilient Organizations: es un modelo que persigue organizaciones sanas y resilientes de ahí el nombre de HERO (Healthy and Resilient Organizations), se presenta como un modelo heurístico que describe el funcionamiento de dichas organizaciones incluyendo múltiples niveles de análisis: individual, grupal y la organización[12]. se basa en tres principales componentes interrelacionados que desarrollándose de forma sistémica garantizan el éxito saludable de la organización:
  Recursos y prácticas organizacionales saludables para estructurar y gestionar los procesos de trabajo.
  Empleados saludables que muestran alto nivel de bienestar
  Resultados organizacionales saludables[13].
- Modelo del British Standard Institute (BSI): se compone por tres elementos fundamentales: excelencia de los productos, fiabilidad del proceso y comportamiento del personal, está representado como un ciclo continuo que conecta cada uno de los elementos para lograr la excelencia en cada proceso, se menciona que el proceso de adaptación y recuperación a largo plazo se logra analizando las capacidades de la organización de forma integral; el modelo muestra también las ventajas de las organizaciones resilientes, las cuales posicionan a la organización en una clasificación más elevada en comparación con las que no son resilientes[14].
- Modelo de Gestión de Resiliencia Estratégica: es un modelo planteado por Yen y Seif[15], derivado de un análisis realizado en la gestión de los sistemas empresariales, debido a que al ser de gran magnitud pueden presentar imprevistos técnicos entre otros, también muestran que las actualizaciones aplicadas son vulnerables a los cambios, mismos que son tecnológicos, de integración, en la gestión de procesos, niveles organizacionales, cultura y plan de negocio, aunque se espera que estos cambios sean planeados, la mayoría se presentan de forma abrupta y es cuando se pone a prueba la capacidad de sobrevivir de la organización, por lo que una cuestión importante sería anticiparse a los efectos con el desarrollo de planes de contingencia y procedimientos, una solución viable para esto es la gestión de la resiliencia, que se define como la

capacidad de la organización para sobrevivir a un evento disruptivo a través de procesos de gestión de riesgos, gestión de crisis y gestión de continuidad comercial.

A continuación, en la Tabla 1, se describen cada una de las categorías de análisis de los modelos citados.

Tabla 1. Modelos de resiliencia organizacional

Modelo	Categoría	Definición
Modelo Plan-Do-Check-Act (PDCA) Autor: Edward Deming Año: 1992[10]	Planear	Realiza un diagnóstico con base en el cual se define la ruta a seguir para implementar la mejora, se toma en cuenta la opinión de los trabajadores y se establecen objetivos
	Hacer	Implementa el plan elegido, sin embargo, el plan original tiene ajustes dependiendo de los resultados obtenidos por lo que se sugiere aplicar primero un plan piloto
	Verificar o Controlar	Se realizan y revisan los reportes de resultados obtenidos y con esto el logro de objetivos planteados en el plan de acción
	Actuar	Realiza una comparación del antes y después de la aplicación de la prueba, si los resultados son benéficos se implementa de forma sistematizada, si no, se evaluará realizar cambios a la prueba o desecharla
Modelo ROR Autor: MacManus Año: 2008[11]	Conciencia de la situación	Conciencia de la organización en su entorno operativo, incluyendo amenazas y oportunidades, conectividad y partes interesadas externas e internas.
	Manejo de vulnerabilida-des clave	Identificación y gestión, las vulnerabilidades clave se definen como parte del sistema organizacional que puedan ocasionar efectos negativos
	Capacidad de adaptación	Incluye todos los elementos de la organización que conforman su cultura, los que permiten la toma de decisiones oportuna y adecuada, y también identificar en etapas de crisis las oportunidades que hay
Modelo HERO Autores: Salanova, Llorens, Cifre, y Martínez	Recursos organizacionales y prácticas saludables	Los recursos de tarea, los recursos sociales y las prácticas organizacionales como base para desarrollar fortalezas dentro de la organización

Modelo	Categoría	Definición
Año: 2012[12,13]	Empleados saludables	Los empleados son la parte más importante de las organizaciones, favorecen al desarrollo de las actividades
	Resultados organizacionales saludables	Persiguen que exista un retorno de inversión y una buena productividad cubriendo las necesidades de sus consumidores
Modelo BSI Autor corporativo: British Standards Institution Año: 2012[14]	Persona	Liderazgo: Visión y propósito, riesgo reputacional, aspectos financieros, administración de recursos. Personal: cultura, participación de la comunidad, conciencia, entrenamiento y pruebas
	Proceso	Alineación, gobernabilidad y responsabilidad, continuidad en los negocios, cadena de suministro, información y gestión del conocimiento
	Producto	Exploración del horizonte, innovación, capacidad de adaptación, liderazgo
Modelo de Gestión Resiliente Estratégica Autores: Yen y Seif Año: 2013[15]	Conciencia de la situación	Se refiere al conocimiento de la organización referente a su posición en el entorno, a los cambios externos e internos y a la capacidad de identificar amenazas, consecuencias y cómo absorber los cambios y la recuperación.
	Amenazas desmitificadoras	Identificar cómo una amenaza afecta a cada parte de la organización y así identificar, gestionar proactivamente y generar estrategias contra vulnerabilidades.
	Plan de restauración	Se basa en la toma de decisiones que afectan a toda la organización y a la motivación resiliente de los líderes, es decir, generar una gestión adaptable acompañada de respuestas eficaces.

A partir de la identificación de esos modelos, que son los principales en el ámbito de la resiliencia organizacional, se procede a realizar el análisis.

2. Proceso de análisis de los modelos

Esta fase implicó la realización de una tabla de frecuencias, en donde a partir de las categorías y sus definiciones, fue posible identificar coincidencias en cada modelo, lo que permite englobarlas y contextualizarlas de acuerdo a las necesidades que se identifican en la parte de hospedaje del sector turístico.

Este análisis también servirá para identificar y diagnosticar los procesos que se realizan al interior de las organizaciones y son susceptibles a ser modificados de acuerdo a la situación empresarial y de medio ambiente que se encuentre. Así mismo, se identifica que las organizaciones necesitan líderes, gerentes en el caso de los hoteles, que hagan frente a las situaciones de cambio constante y que garanticen su supervivencia, por lo que ellos deben ser los encargados de realizar el diagnóstico, debido a que son la base de las conductas resilientes construidas principalmente desde

los puestos con mayor responsabilidad hasta los de menos responsabilidad, siendo así que cada participante en la estructura organizacional de los hoteles forman parte de esta adaptación, recordando que se observa a la empresa como un todo que interrelaciona a cada una de sus partes para el buen funcionamiento[16].

Resultados y discusión

Para proceder a realizar el análisis, se observa la Tabla 2, la que servirá para identificar las frecuencias de cada una de las categorías.

Tabla 2. Análisis de frecuencias

Modelos / Categorías	Modelo Plan-Do-Check-Act (PDCA) Autor: Edward Deming Año: 1992[10]	Modelo ROR Autor: MacManus Año: 2008[11]	Modelo HERO Autores: Salanova Llorens, Cifre, y Martínez Año: 2012[12]	Modelo BSI Autor corporativo: British Standards Institution Año: 2012[13]	Modelo de Gestión Resiliente Estratégica Autores: Yen y Seif Año: 2013[14]
Planear	X	X		X	x
Hacer	X			X	x
Verificar o Controlar	X		X	X	
Actuar	X		X	X	x
Conciencia de la situación	X	X			x
Manejo de vulnerabilidades clave		X		X	x
Capacidad de adaptación	X	X	X	X	x
Recursos organizacionales y prácticas saludables			X	X	
Empleados saludables	X	X	X	X	x
Resultados organizacionales saludables			X		
Persona	X	X	X	X	
Proceso			X	X	
Producto			X	X	
Conciencia de la situación	x	x			x
Amenazas desmitificadoras			x	x	x
Plan de restauración	x	x	x	x	x

Como se observa, las categorías más frecuentes fueron:

1. Planear
2. Actuar
3. Capacidad de adaptación
4. Empleados saludables
5. Persona
6. Plan de restauración

Por lo que de cada modelo se analiza lo siguiente:

Modelo PDCA, considera solamente procesos y estrategias, por lo que es importante tomar en cuenta al personal que labora en la organización, ya que la resiliencia es una característica que integra todos los niveles, es una categoría que podría ser tomada en cuenta en la evaluación.

Modelo ROR, no considera resultados, procesos y amenazas, prioriza las actividades de la organización, sus líderes (roles y responsabilidades) y sus estrategias, descuidando el resultado de la aplicación por lo que no se puede dar seguimiento adecuado.

Modelo HERO, no cuenta con categoría de diagnóstico e implementación de estrategias ni en verificación y adaptación, esta parte es medular en el análisis porque en ella se puede observar si la organización es o no adaptable.

Modelo BSI, no considera dos aspectos importantes que son la conciencia de la situación y los resultados organizacionales, categorías que impactan en el ambiente interno y el desarrollo de los procesos.

Modelo GRE, no considera los recursos con los que cuenta la organización ni las prácticas que actualmente tiene, así como les resta el peso a los procesos actuales y al servicio o producto que se oferta.

A su vez, debido a la definición de cada categoría, hay algunas que se simplifican, por lo que la propuesta es la siguiente:

- Personal saludable
- Capacidad de adaptación
- Plan de restauración
- Revisión e implementación de estrategias

Las subcategorías que definirán al personal saludable son las siguientes:

a) Liderazgo
b) Visión y propósito
c) Cultura
d) Entrenamiento
e) Clima organizacional

La capacidad de adaptación se evaluará con las siguientes subcategorías:

a) Mentalidad de trabajo en equipo
b) Comunicación efectiva
c) Visión estratégica y expectativa de resultados
d) Liderazgo en la estructura de gobierno

El plan de restauración contendrá las siguientes subcategorías:

a) Toma de decisiones
b) Motivación a los empleados
c) Evaluación de la situación organizacional

d) Gestión adaptable

Y, por último, la categoría de revisión e implementación de estrategias, se conforma de las siguientes subcategorías:

a) Evaluación de la cadena de suministro
b) Continuidad en los negocios
c) Aspectos financieros
d) Plan de acción
e) Innovación
f) Mejora continua

En cada uno de los modelos se considera sólo la parte administrativa de la organización, como se observa en la Tabla 1, por lo que es necesario agregar una categoría más, que evalúe el impacto que tiene el desarrollo hotelero en la zona, el costo que implica en recursos naturales, que se diagnostiquen también las medidas que se están tomando para eficientar el uso de recursos naturales y con esto aminorar los efectos que la actividad productiva de la zona tienen en la generación de más gases invernadero lo que significa que aportan a continuar con el cambio climático. Por lo que se tomará en cuenta el listado para el diseño de sistemas resilientes realizado por Fiksel, en el cual se plantean características básicas que debe de cubrir un sistema, en este caso un desarrollo hotelero, para diseñar su propio sistema sustentable y resiliente[17], este listado se compone con las siguientes características:

- Diversidad: múltiples formas de resolver eventos disruptivos y además comportamientos adoptados,
- Eficiencia: rendimiento eficiente de los recursos que son limitados (hacer más con menos).
- Adaptabilidad: flexibilidad en la respuesta al evento y a nuevas presiones que se vivan en el entorno.
- Cohesión: existencia de fuerzas o vínculos que unifiquen a la organización o al sistema de producción[18].

Cada una de estas características se adecuan también en otros ámbitos que afectan al sistema, que es a los desarrollos hoteleros, como lo son el ecosistema, y el sistema socio-económico, que se refieren a todos los recursos que se ven expuestos en la explotación de las zonas naturales así como a la afectación en la población nativa, como se observa, las categorías del listado coinciden con las categorías resultantes del análisis realizado, sólo que se enfocan en la parte ambiental, por lo que es importante primero realizar el diagnóstico de resiliencia en la organización y después realizar el diagnóstico de la resiliencia ambiental, es decir, un análisis interno y externo de la situación de cada hotel.

Conclusiones

El término de resiliencia ha sufrido de una evolución a lo largo del tiempo, el cual surgió como un término físico y se ha convertido en una definición utilizada en cada una de las áreas de la ciencia, en este caso en particular, dentro de la teoría organizacional, ya que se define como un rasgo propio de las empresas que les permite anticiparse, planear y sobrevivir a eventos ambientales, económicos, y sociales. Cabe mencionar que la resiliencia debe permear a toda la organización, generando un impacto al interior de ésta generando un conocimiento de las amenazas

existentes, conocimiento de la posición y situación de la organización para de esta forma tener un seguimiento de las estrategias planteadas al inicio y los cambios generados a lo largo de los eventos; y también una visión panorámica al exterior, es decir, cómo es que los usuarios perciben esta adaptación y la participación que se muestra al generar cambios que aporten al buen manejo de recursos naturales, a generar menos residuos y encontrar un equilibrio entre las utilidades de la organización y el cuidado del medio ambiente.

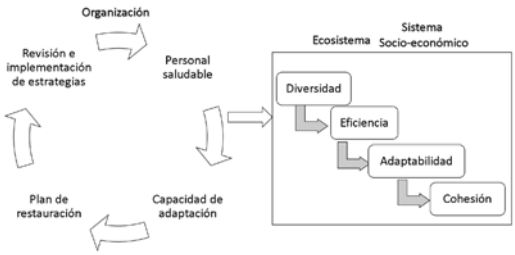


Figura 2. Propuesta de modelo resiliente para la industria hotelera mexicana

Por lo que la propuesta integral es la mostrada en la Figura 2, la cual aplicada en las organizaciones brindará una visión integral que permitirá generar estrategias asertivas para los eventos disruptivos que afectan a su correcto funcionamiento, ya que se descubrió que es necesario un análisis de las variables dinámicas globales que afectan al desarrollo turístico de la zona, priorizando el actuar de los empresarios como principales promotores de la mitigación de vulnerabilidades en los hoteles.

El diagnóstico que se debe realizar en las organizaciones dependerá también de plantear las preguntas correctas para poder identificar la percepción del personal y de los usuarios, a partir de esto, se logrará tener un panorama de la organización, permitiendo así la aplicación del modelo propuesto. Además, con las variables propuestas, la alta dirección de los desarrollos hoteleros tendrá una visión clara de su organización, permitiendo visualizar las áreas de oportunidad para con sus empleados brindándoles la oportunidad de ser capacitados y entrenados para tener un mejor desempeño.

Así mismo, como se observa en el modelo, la organización es un ciclo que permite mejora continua de todos los procesos permitiendo así que la adaptación se lleve a cabo de forma oportuna, es decir, que tanto la planeación anticipada en función de la resiliencia como la aplicación de estrategias en cada uno de los escenarios planteados de crisis será un factor en el análisis de los movimientos de la organización para seguir siendo competitivos e integrales, una vez aplicada esta parte del modelo, se procede a diagnosticar la parte ambiental de la organización, la cual es parte medular para contrarrestar los efectos cambio climático ya que permitirá implementar las medidas necesarias para fomentar actividades turísticas sustentables, también servirá como guía para los futuros desarrollos priorizando los problemas a atacar, en este tenor la toma de decisiones apegadas a la mitigación y a la adaptación es medular.

Sin embargo, dentro de estos factores, son importantes las políticas públicas, las cuales también brindarán directrices en el funcionamiento de la organización, serán una guía en la toma de decisiones de los gerentes y propietarios.

Referencias

1- Secretaría de Turismo (2014). Estudio de la vulnerabilidad y programa de adaptación ante la variabilidad climática y el cambio climático en diez destinos turísticos estratégicos, así como propuesta de un sistema de alerta temprana a eventos hidrometeorológicos extremos. Recuperado de: http://www.sectur.gob.mx/wp-content/uploads/2014/09/SECCION-IV.-RIVIERA-MAYA.pdf
2- Organización de las Naciones Unidas (ONU). (1992). Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático. 9 de mayo de 1992. Nueva York.
3- Subsecretaría de Planeacióny Política Turística (2019). Resultados de la actividad turística julio, 2019. Recuperado de: https://www.datatur.sectur.gob.mx/RAT/RAT-2019-07(ES).pdf

4- Secretaría de Turismo (2019). Estrategia Nacional De Turismo 2019-2024 Tendrá Un Sentido Democrático: Miguel Torruco. Recuperado de: https://www.gob.mx/sectur/prensa/estrategia-nacional-de-turismo-2019-2024-tendra-un-sentido-democratico-miguel-torruco
5- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos naturales (2012). Adaptación al cambio climático en México: Visión, Elementos y Criterios para la toma de decisiones. Recuperado de: http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/CD001364.pdf
6- Centro Internacional para la Investigación del Fenómeno de El Niño (CIIFEN) (2016). Aproximación para el cálculo de riesgo. Recuperado de: http://www.ciifen.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=84&Itemid=336&lang=es
7- Botello A., Villanueva, S., Gutiérrez J., y Rojas J. (2017). *Vulnerabilidad de las zonas costeras de latinoamérica al cambio climático*. México: UJAT, UNAM, UAC.
8- Santos-Lacueva, R. y Saladié, O. (2016). Acción pública en materia de turismo y cambio climático: las percepciones de los stakeholders en la Riviera Maya (México). *Revista de Turismo y Patrimonio Cultural, 14*(3), 611-629.
9- Santos-Lacueva, R., y Saladié, O. (2015). Cambio climático y vulnerabilidad del turismo en la Riviera Maya (México): ¿qué opinan los stakeholders?. Conference paper.
10- Costas, J., y Puche, J. (2010). Entender el ciclo PDCA de mejora continua. *Calidad*, 55-58.
11- McManus, S., Seville, E., Vargo, J., y Brundson, D. (2008). Facilitated Process for Improving Organizational Resilience. *Natural Hazards Review, 9*(2), 81-90. doi: 10.1061/(asce)1527-6988(2008)9:2(81)
12- Meneghuel I., Salanova M., Martínez IM. (2013). El camino de la Resiliencia Organizacional. *Psicología Ciències de l'Educació i de l'Esport, 31*(2), 13-24.
13- Salanova, M., Llorens, S., Cifre, E., y Martínez, I. (2012). We need a Hero! Toward a Validation of the Healthy and Resilient Organization (HERO) Model. *SAGE, 37*(6), 785-822.
14- British Standards Intitution (2015). Organizational Resilience: harnessing experience, embracign opportunity. Recuperado de https://www.bsigroup.com/globalassets/LocalFiles/es-MX/organizational-resilience/Org-Resilience-Exec-summary2--FINAL-25Nov15.pdf
15- Yen, S., y Seif, H. (2013). Strategic Resilience Management Model: ComplexEnterprise Systems Upgrade Implementation. *Pacific Asia Conference on Information Systems Proceedings*, 242.
16- Linnenluecke, M. (2017). Resilience in Business and Management Research: A Review of Influential Publications and a Research Agenda. *International Journal of Management Reviews, 19* (4), 4-30. doi: 10.1111/ijmr.12076
17- Fiksel, J. (2003). Designing Resilient, Sustainable Systems. *Environmental, Science & Technology, 37*(23), 5330-5039.
18- Hart, S., y Milstein, M. (1999). Global Sustainability and the Creative Destruction of Industries. *Sloan Management Review, 41*(1).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Montmorillonita-carbón-magnetita: nuevo material para la adsorción de contaminantes

M.E. Zelaya Soulé[a], F. Barraqué[a], C. Fernández Morantes[a], M.F. Flores[a], M.A. Fernández[a], F. Yarza[a], R.M. Torres Sánchéz[a], M.L. Montes[b]

[a] *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica.* emizelayasoule@live.com.ar
[b] *Instituto de Física de La Plata. UNLP-CONICET.*

Resumen

La vida actual trae aparejada la emisión de una amplia variedad de contaminantes al ambiente, lo que hace necesario desarrollar métodos para su remediación. La montmorillonita (Mt) tiene la ventaja de presentar una importante capacidad de sorción para una amplia variedad de compuestos catiónicos, además de ser abundante y amigable con el medio ambiente. La formación de partículas magnéticas sobre la Mt le aporta al sistema el beneficio de su manipulación indirecta mediante campos magnéticos externos, lo que reduce el riesgo en la salud de los operarios que manejan los barros resultantes del tratamiento de efluentes contaminados. Por su parte, la incorporación de carbón al sistema podría aumentar la vida útil del material adsorbente, favorecer la sorción de contaminantes orgánicos aniónicos y facilitar la degradación posterior de los contaminantes.

En este marco, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de un sistema Mt-óxidos de Fe (Mt-Mag) y Mt óxidos de Fe-carbón (Mt-Mag-C) y su uso en la remoción de contaminantes con distintas características iónicas.

La Mt utilizada proviene de la Provincia de Río Negro y el crecimiento de óxidos de Fe sobre ella se realizó mediante oxidación de Fe^{2+} en presencia de nitratos. Una porción del producto obtenido (Mt-Mag) se mezcló con dextrosa, y se sometió a carbonización hidrotermal (Mt-Mag-C). Ambos productos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, magnetometría de muestra vibrante y espectroscopía Mössbauer. Los ensayos de sorción se realizaron para la eliminación de compuestos de naturaleza catiónica [norfloxacina (NFX), tiabendazol (TBZ)], neutra [metil-tiofanato (TM)] y aniónica [rojo ponceau (P4R) y Cr (VI)].

Los resultados preliminares indicaron la formación de óxidos de Fe en ambos sistemas, cuya concentración, evaluada por la magnetización de saturación (10,0 Am^2/kg para Mt-Mag-C y 8,5 Am^2/kg para Mt-Mag) y por el análisis EDS, fue mayor para Mt-Mag-C que para Mt-Mag. La espectroscopia Mössbauer evidenció la presencia de magnetita como óxido de Fe principal, y goetita minoritariamente.

Las sorciones de los compuestos catiónicos fueron mayores en la muestra Mt-Mag que en la muestra Mt-Mag-C. La sorción de los contaminantes aniónicos fue relativamente baja, mientras que no se observó sorción de TM. Los resultados preliminares de capacidad de sorción obtenidos para NFX y TBZ plantean la posible utilización tecnológica de Mt-Mag-C, para lo que en estudios posteriores se optimizarán sus condiciones de sorción.

Palabras clave: Montmorillonta, Óxidos de Fe, Carbón Hidrotérmico, Sorción.

M.E. Zelaya Soulé, F. Barraqué, y C. Fernández Morantes, M.F. Flores, M.A. Fernández, F. Yarza, R.M. Torres Sánchez, M.L. Montes

Introducción

La contaminación es generada por diversas actividades humanas, donde diversos contaminantes son emitidos al ambiente. Los colorantes pueden liberarse desde la industria textil y alimentaria[1,2], los antibióticos de aguas residuales domésticas y de centros de salud[3], los fungicidas de aguas de la industria frutihortícola[4] y los metales pesados de industrias varias, como la minera[5]. La falta de control en la emisión de efluentes genera la posibilidad que distintas cuencas hídricas en nuestro país reciban combinación de contaminantes originados por fuentes completamente distintas, haciendo necesario desarrollar tecnologías eficientes para su remediación.

La arcilla montmorillonita (Mt) es utilizada como material adsorbente debido a su superficie específica y capacidad de intercambio catiónico altas y bajo costo[6,7]. Asimismo, su funcionalización (adaptar la estructura/superficie de Mt para mejorar su capacidad de sorción) por varios métodos es factible. En trabajos previos se funcionalizó a través del crecimiento de óxidos de Fe[8] y también mediante la formación de carbón[9]. Los óxidos de Fe imparten la ventaja de la manipulación por campos magnéticos externos, reduciendo el riesgo en la salud de los operarios, así como la posibilidad de su recuperación en caso de ser liberado al ambiente[8]. El carbón es un material adsorbente conocido con capacidad anfotérica[10] cuya incorporación en la Mt proporciona otras ventajas como favorecer la degradación microbiológica del compuesto retenido[11] y mejorar la vida útil del material[9]. A la fecha, existe poca información sobre la capacidad de sorción de materiales basados en arcilla-óxido de Fe-carbón. Wang[12] utilizó la atapulgita, partiendo de $FeCl_3$ y hojas de coliflor. Este compuesto logró adsorber oxitetraciclina de manera eficiente. Otro compuesto a base de feldespato, óxidos de Fe y pericarpio de bellota se utilizó con éxito en la sorción de azul de metileno y Cd (II)[13]. Los resultados obtenidos en estos trabajos revelan la potencialidad de estos compuestos para eliminar distintos contaminantes de una solución acuosa.

En este marco, se presenta la síntesis de un nuevo material magnético compuesto por Mt, óxidos de Fe y carbón hidrotérmico (Mt-Mag-C), donde el efecto de la sorción del carbón generado, se evaluó utilizando el producto obtenido previo a la carbonización (Mt-Mag). Las muestras fueron caracterizadas con distintas metodologías, y los contaminantes {catiónicos [norfloxacina (NFX) y tiabendazol (TBZ)], neutro [metil-tiofanatol (TM)] y aniónicos [rojo ponceau (P4R) y Cr (VI)]} fueron elegidos de acuerdo a su relevancia ambiental y carga superficial eléctrica a pH 5,0.

Materiales y métodos

La Mt utilizada proviene de la provincia de Río negro, con una capacidad de intercambio catiónico de 0,825 meq/g y un punto isoeléctrico de 2,7 [14].

La síntesis de óxidos de Fe sobre la superficie de la Mt (Mt-Mag) se realizó según la metodología indicada en Bartonkova[15]. Brevemente, se añadieron 25 mL de solución de $FeSO_4.7H_2O$ 0,3 M a una suspensión acuosa de Mt (2,5 g/425 mL) mantenida en agitación por 2 hs. Posteriormente se agregaron 25 mL de solución KNO_3 0,49 M y 25 mL de solución KOH 1,25 M, y se elevó la temperatura del sistema a 90 ^oC. Se dejó enfriar la suspensión y se separaron las fases sólida y líquida mediante imán de neodimio. La fase sólida se lavó cuatro veces con agua destilada, se liofilizó y se almacenó en un desecador para su posterior caracterización. Una fracción de Mt-Mag fue utilizada como material base para el proceso de carbonización (Mt-Mag-C). El carbón se sintetizó hidrotérmicamente añadiendo dextrosa como fuente de carbono (suspensión de dextrosa de 10 mg/mL) a la suspensión de Mt-Mag (10 mg/mL),

sonicada previamente durante 2 hs. Luego, la mezcla se sonicó durante 10 min y se mantuvo a 200 °C durante 24 hs en una autoclave de acero inoxidable[9].

La microscopía electrónica de barrido (SEM) de Mt-Mag-C se realizó en un microscopio Zeiss Supra 40 combinado con un analizador de espectroscopía de rayos X (EDS) de energía dispersiva. Las muestras se fijaron a soportes metálicos de 10 mm utilizando cintas de Cu. Para la medición de los difractogramas (3º a 70º 2θ) se utilizó un difractómetro Philips PW (radiación CuKα, 40 kV y 35 mA), con un paso de 0,02° (2θ) y un tiempo de 10 s por paso. Los ciclos de histéresis se midieron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7404, con campos magnéticos externos entre -1,9 T y 1,9 T. Las muestras se colocaron en un soporte de muestras diamagnéticas con una respuesta magnética despreciable. La magnetización de saturación (Ms) se determinó de los datos luego de contemplar la contribución paramagnética. Los espectros Mössbauer (geometría de transmisión, temperatura ambiente, ±12 mm/s, multicanal de 512 canales) se obtuvieron con un espectrómetro convencional moviendo la fuente radiaoctiva de ^{57}Co/Rh a aceleración constante. La calibración de la velocidad se realizó utilizado una lámina de α-Fe de 12 μm de espesor. Todos los espectros se analizaron numéricamente utilizando un programa comercial[16]. Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch, a pH 5, durante 24 hs. La relación sólido/líquido (S/L) y la concentración inicial utilizada en cada caso se resumen en la Tabla 1. Después de cada experimento, se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación (15000 rpm, 15 min). La concentración de contaminante se determinó en el sobrenadante mediante el método de cuantificación indicado en la Tabla 1. La concentración adsorbida se determinó por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales, según el método indicado.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos de sorción y métodos de cuantificación.

Contaminante	S/L (g/L)	Concentración inicial (mg/L)	Método de cuantificación
NFX	1,0	258	HPLC [9]
TBZ	0,5	25	HPLC [6]
MTF	0,5	10	HPLC [17]
P4R	1,0	100	Espectrómetro (508 nm)
Cr(VI)	1,0	50	Espectrómetro [18]

Resultados y discusión

La imagen SEM de Mt-Mag-C (no mostrada) no evidencia la típica estructura laminar de la Mt, debido a su parcial recubrimiento por las partículas de óxidos de Fe[8] y de carbón. Utilizando los resultados de EDS (Tabla 2), se calculó la proporción de hierro en cada una de las muestras según:

$$Fe_R = Fe * PM_{Fe} * \sum(C_i * PM_i)$$

donde Fe y Ci son los porcentajes de Fe y del componente i, respectivamente y PM_{Fe} y PM_{Ci} los correspondientes pesos moleculares. Puede observarse que la muestra Mt-Mag-C presentó mayor proporción de hierro que la Mt-Mag.

Tabla 2: porcentajes de los elementos obtenidos por EDS y valores Fe_R .

Sample	O	Si	Fe	C	Al	K	Mg	Ca	Ti	Na	Fe_R
Mt-Mag	80,23	9,44	3,79	-	4,30	0,82	1,1	0,24	-	0,08	0,11
Mt-Mag-C	46,26	5,77	6,29	37,16	3,16	0,56	0,55	0,05	0,07	0,13	0,25

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de Mt-Mag y Mt-Mag-C, donde las líneas indican las posiciones de los picos de reflexión de la Magnetita y la Mt. La muestra Mt-Mag presentó todos los picos de reflexion correspondientes a las Mt y Mag. El pico d001 de la muestra Mt-Mag fue ajustado, por dos funciones de Voight,

correspondiendo las posiciones a espaciados interlaminares de 1,47 y 1,27 nm, respectivamente, evidenciando la permanencia de Ca^{2+} y sustitución de Na^{+} por K^{+}, durante el proceso de síntesis de los óxidos de Fe, de acuerdo a lo encontrado previamente[8]. El compuesto Mt-Mag-C también presentó los picos de reflexión correspondientes a Mt y Mag, indicando que los procesos de síntesis de óxidos de Fe y de formación de carbón no modificaron significativamente la estructura inicial de Mt. Sin embargo, en la muestra Mt-Mag-C, el pico d001 fue ajustado solamente por una función de Voight, con un espaciado interlaminar que indica la presencia de Na^{+} y K^{+}, reflejando que el proceso hidrotérmico produjo una mayor pérdida de Ca^{2+} en la intercapa, en acuerdo con los resultados obtenidos por EDS (Tabla 2). Además, el ensanchamiento del pico d001 para la muestra Mt-Mag-C respecto de Mt-Mag, se adjudicó tanto a la entrada de dextrosa en la intercapa de la Mt como a su delaminación ocurrida en el proceso de sonicación, lo cual también disminuye su tamaño de partícula[9].

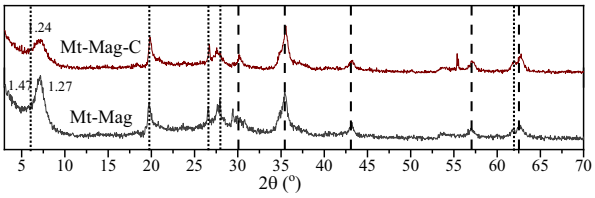


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras indicadas. Las lineas indican: las posiciones angulares de los picos de reflexión de Mag (– –) y Mt (·····).

Con el fin de analizar la concentración relativa de material magnético en las muestras, se determinó la relación de áreas de los picos de reflexión localizados en valores de 2θ iguales a 43,2° y 57,0°, correspondientes a magnetita o maghemita con respecto al d001 de la Mt, en ambos difractogramas. La muestra Mt-Mag-C presentó mayor valor para dicha relación, lo cual indicaría que el material magnético se encuentra más concentrado en la muestra Mt-Mag-C que en la Mt-Mag. Para corroborar este hecho se determinó la magnetización de saturación de cada una de las muestras a partir de los ciclos de histéresis (Figura 2). La magnetización de saturación (Ms) está directamente relacionada con la concentración de material magnético[19]. Los valores determinados de Ms para las muestras Mt y el carbón hidrotérmico resultaron despreciables frente a los obtenidos para Mt-Mag y Mt-Mag-C, 8,5 Am^2/kg y 10,0 Am^2/kg, respectivamente. El mayor valor de Ms obtenido para Mt-Mag-C indica, al igual que lo determinado por DRX, una mayor concentración de material magnético en la muestra Mt-Mag-C que en Mt-Mag. Dado que durante el proceso de formación del carbón no se utiliza una fuente extra de Fe que pueda aumentar la concentración de material magnético, la hipótesis planteada es la concentración de los óxidos de Fe debido a la perdida de algunos cationes en la muestra durante la carbonización. Los espectros Mössbauer (no mostrados) de las muestras indicaron entornos de Fe correspondientes a Mt (entornos paramagnéticos de Fe^{3+}), los dos sitios correspondientes a magnetita y un entorno de Fe adicional cuyos parámetros hiperfinos podrían asociarse a la goetita[20]. El porcentaje relativo de magnetita determinado para la muestra Mt-Mag fue de 65%, con una fórmula estequiométrica de $Fe_{2.94}O_4$, mientras que para Mt-Mag-C el área espectral relativa fue del 42%, formándose $Fe_{2.93}O_4$. Teniendo en cuenta los valores de magnetización y concentración relativa de

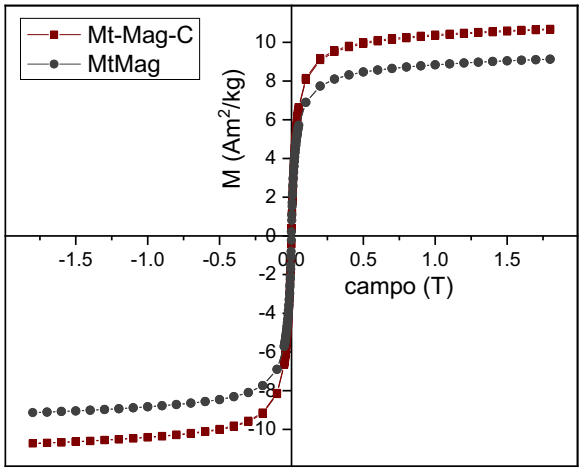


Figura 2: Ciclos de histéresis de las muestras indicadas

magnetita, se puede asumir que la muestra Mt-Mag-C contiene una concentración total de Fe mayor que la muestra de Mt-Mag, en concordancia con lo indicado por EDS.

Los resultados de los ensayos de sorción (Tabla 3) mostraron que el TM no fue significativamente sorbido por ninguna de las muestras, relacionado con la ausencia de carga eléctrica y/o polaridad. Los contaminantes aniónicos mostraron una sorción relativamente baja, probablemente debido a la repulsión electrostática entre estas moléculas y las superficies negativas de Mt-Mag[8] y de Mt-Mag-C (-32 y -29 mV, respectivamente), y donde los sitios de sorción se limitarían a los de la superficie positiva que presenta la fase Mag a dicho pH (punto de cero cargas a pH= 5,7[8]. Los contaminantes catiónicos fueron retenidos más eficientemente que los aniónicos en ambos adsorbentes, evidenciando la muestra Mt-Mag una mayor capacidad de sorción que la Mt-Mag-C. Este comportamiento, podría asignarse a una menor superficie específica de la muestra Mt-Mag-C respecto a la Mt-Mag, ya que el carbón puede cubrir algunos de los sitios de la fase Mag.

Tabla 3: porcentajes de sorción por las muestras Mt-Mag y Mt-Mag-C a pH 5,0.

Contaminante	Adsorción (%)		
	Mt-Mag	Mt-Mag-C	Estado molecular
NFX	72±3	36±3	catiónico
TBZ	100±3	78±3	catiónico
TM	< 3	< 3	neutro
P4R	7±2	2±1	aniónico
Cr(VI)	5±1	5±1	aniónico

Conclusiones

Se logró obtener mediante un método relativamente fácil y económico un material adsorbente basado en montmorillonita, óxidos de hierro y carbón hidrotérmico (Mt-Mag-C). Los procesos de síntesis de los óxidos y del carbón no destruyeron la estructura de la Mt, obteniéndose una mayor magnetización de saturación en el material obtenido (Mt-Mag-C) que en el de partida (Mt-Mag). La buena sorción de contaminantes catiónicos evidenciado por la muestra que Mt-Mag-C además de su mayor magnetización que Mt-Mag, la hace recomendable para su aplicación cuando se tratan matrices contaminadas con contaminantes peligrosos para la salud.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de la ANPCyT, BID-PICT 1536/2018 y a CONICET.

Referencias

1- Tang S., Xia D., Yao Y. Dye adsorption by self-recoverable, adjustable amphiphilic graphene aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*. 554 (2019) 682-691.
2- Thiam A., Brillas E., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Sirés I. Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Appl. Catal.B Environ*.180 (2016) 227-236.
3- Kerkez-Kuyumcu Ö., Bayazit Ş.S., Salam M.A. Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 36 (2016) 198-205.
4- Orta M. del M., Flores F.M., Morantes C.F., Curutchet G., Torres Sánchez R.M. Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and –montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. *Mater. Chem. Phys*. 223 (2019) 325-335.

5- Cao J., Wu Y., Jin Y., Yilihan P., Huang W. Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH2-MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45 (2014) 860-868.
6- Gamba M., Olivelli M., Lázaro-Martínez J., Gaddi G., Curutchet G., Torres Sánchez R.M. Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. *Chemical Engineering Journal*. 320 (2017) 11-21.
7- Zeng H., Wang L., Zhang D., Wang F., Sharma V.K., Wang C. Amido-functionalized carboxymethyl chitosan/montmorillonite composite for highly efficient and cost-effective mercury removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 554 (2019) 479-487.
8- Barraqué F., Montes M.L., Fernández M.A., Mercader R.C., Candal R.J., Torres Sánchez R.M. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 466 (2018) 376-384.
9- Zelaya Soulé M.E., Barraqué F., Flores F.M., Torres Sánchez R.M., Fernández M.A. Carbon/montmorillonite hybrids with different activation methods: adsorption of norfloxacin. *Adsorption*. 25 (2019)1361-1373.
10- Faria P.C.C., Órfão J.J, Pereira M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res*. 38(2004) 2043-2052
11- Yue Y., Shen C., Ge Y. Biochar accelerates the removal of tetracyclines and their intermediates by altering soil properties. *J. Hazard. Mater.* 380 (2019) 120821
12- Wang Z., Yang X., Qin T., Liang G., Li Y., Xie X. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay–biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves. *Environ Sci Pollut Res*. 26 (2019)7463-7475.
13-Diagboya P.N., Dikio E.D. Scavenging of aqueous toxic organic and inorganic cations using novel facile magneto-carbon black-clay composite adsorbent. *Journal of Cleaner Production*. 180 (2018) 71-80.
14-Gamba M., Flores F.M., Madejová J., Sánchez RMT. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54 (2015). 1529-1538
15- Bartonkova H., Mashlan M., Medrik I., Jancik D., Zboril R. Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. *Chem Pap*. 61 (2007) 413-416.
16-Lagarec K., Rancourt D. *Recoil-Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*. (1998) Ottawa: University of Ottawa.
17- Badawy M.E.I., El-Nouby M.A.M., Marei A.E.S.M. Development of a Solid-Phase Extraction (SPE) Cartridge Based on Chitosan-Metal Oxide Nanoparticles (Ch-MO NPs) for Extraction of Pesticides from Water and Determination by HPLC. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2018 (2018) 1-16.
18- Clescerl L., Greenberg A., Eaton A. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association (1998). https://www.standardmethods.org/accedido en octubre de 2019.
19- Evans M., Heller F. *Environmental Magnetism - Principles and Applications of Enviromagnetics*, 1ra edición, (2003).
20- Vandenberghe R.E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences, In *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*, 1ra edición, (2013)

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Eficiencia Energética en las PyMEs de la Provincia de Buenos Aires, y su relación directa con la productividad. Estudios de caso en PyMEs del sector metalmecánico

C.A.Martinez[a]

[a] *Lic.Gestión Ambiental. UNIVERSIDAD NACIONAL ARTURO JAURETCHE (Florencio Varela).*

Resumen

El objetivo de este trabajo es demostrar una vinculación entre la disminución del consumo energético y el uso responsable de la energía en las Pequeñas y Medianas Empresas (PyMEs), con el aumento de la productividad dentro de las mismas. Se plantea como una correcta Gestión Ambiental dentro de los establecimientos productivos tiene como consecuencia, no solo mejoras para el medio ambiente de los cuales las empresas son parte, sino también para una mejora en la productividad de las mismas lo que trae aparejado un aumento en la maximización de beneficios económicos. Datos recopilados en PyMEs de referencia de la bibliografía de consulta y de las empresas que han colaborado aportando datos por medio de entrevistas y encuestas autoadministradas, han dado como resultado que hoy en día el costo de la energía no es siempre tenido en cuenta como un costo de producción. Por el contrario en muchos casos suele considerarse un costo despreciable.

En este trabajo se argumenta desde una revisión de los estudios de caso realizados que, una visión "económica-ambiental", en donde se toma en cuenta el cuidado de los recursos energéticos contribuye a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero y además trae aparejado una mejora de la productividad en el sector industrial. Según algunos datos obtenidos se desprende que existen PyMEs que estarían dispuestas a trabajar en conjunto con organismos gubernamentales e Instituciones Académicas, para lograr mejoras en cuanto a Eficiencia Energética y Productividad, por lo que puede tomarse esto como una oportunidad de vinculación entre las partes.

Puede asegurarse que es importante visualizar el ahorro de la energía como parte del aumento de la productividad de las PyMEs, pero también a las mismas como una parte de la sociedad que utiliza recursos (humanos y naturales) y que debe aprender a utilizar los mismos responsablemente, afectando en la menor medida posible el ambiente natural. Para esto será necesario cambiar el paradigma de producción en donde se tenga en cuenta no solo la maximización de beneficios económicos sino también los dos pilares fundamentales de la filosofía del Dr.Kano[A], *"máxima eficacia con el menor uso de la energía"* en todos los órdenes de la vida, lograr utilizar cada unidad de energía de la forma más eficiente. Y el *"beneficio mutuo" cuidando a quien me rodea y abstrayéndonos de la vanidad y el individualismo,* estableciendo en la mente de todos los actores que si se aprovechan los recursos al máximo (en este caso energía) y se logra emitir menor cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI), se estará beneficiando en un primer eslabón de la cadena a las PyMEs, pero a medida que se continué avanzando esto se verá en la comunidad, en los habitantes de la provincia, y así en un beneficio para el país.

Palabras claves: PyME - Eficiencia Energética – Productividad – Ahorro Energético

Introducción

La industria manufacturera en la Argentina, principalmente las Pequeñas o Medianas Empresas (PyMEs), se consideran un motor decisivo en el del desarrollo del país, e

importantes formadoras de puestos de trabajo. Como contrapartida a esto se puede decir que las pequeñas y medianas empresas (PyMEs), muchas veces quedan rezagadas a escasos avances tecnológicos e inversión productiva, y ciertas metodologías de dirección y organización en donde todas las tareas dependen muchas veces de las decisiones de un "patrón" (legitimidad por líder carismático) y varían según las actividades que la compañía desempeñe.

Según Tolentino; *"El vertiginoso cambio tecnológico viene generando permanentemente nuevas condiciones de productividad y competitividad, a las cuales deben adaptarse las empresas de todos los tamaños. Entre las principales características de este cambio destacan el ahorro de energía: el remplazo de la mano de obra por equipos informatizados que generan, el aumento de la productividad de la mano de obra y el ahorro de materia".* (Tolentino, S/f: pág.173)

En Argentina existen 853.886 de pymes de las cuales 417.565 se encuentran registradas formalmente. Del total de las PyMEs mencionadas por el Ministerio de Producción de la Provincia de Buenos Aires, el 31,1% (265.470) se encuentran situadas en la Provincia de Buenos Aires. Las mismas pertenecientes a varios sectores como; Industria, Agropecuario, Comercio, Servicios, Construcción y Minería.[1]

Existen dos conceptos que se utilizan en el desarrollo del presente trabajo y que muchas veces son empleados erróneamente, ellos son: *Eficiencia Energética y Ahorro Energético*.

La Eficiencia Energética; se refiere al uso de alguna tecnología que requiere menor cantidad de energía para realizar la misma función (por ejemplo uso de lámparas de tecnología led), o de procedimientos metódicos monitoreados y controlados implementados para gestionar eficientemente los recursos energéticos de una institución o empresa. Este concepto relaciona la producción de bienes o servicios con la energía utilizada, busca reducir el consumo de energía manteniendo ó mejorando los niveles de producción y el confort de una actividad.

El Ahorro energético; por su parte es la "decisión" de realizar cambios en tecnología y/o en los hábitos de consumo para utilizar la energía de manera racional. Para lograr el ahorro energético dentro de una PyME, debe haber una decisión a nivel Gerencial, y un acompañamiento e involucramiento de todos los empleados de la empresa.

Según afirma Casanova, la productividad es la relación entre la cantidad de productos obtenida por un sistema productivo y los recursos utilizados para obtener dicha producción*. "En realidad la productividad debe ser definida como el indicador de eficiencia que relaciona la cantidad de recursos utilizados con la cantidad de producción obtenida".* (Casanova, 2008 pág.36).

En las PyMEs de la provincia de Buenos Aires, existe un amplio campo para trabajar sobre la eficiencia energética y la disminución de su consumo en los ámbitos productivos y de servicios. Con la disminución del consumo se puede contribuir con la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (en su generación), y mejorar la productividad de las industrias con la reducción de costos por unidades de productos/servicios generados.

Si bien con los últimos cambios en la tarifa energética [2]se han implementado en parte de las empresas algunas mejoras en cuanto al cuidado de la energía, muchas veces son

[1] Fuente: Ministerio de Producción de la Provincia de Buenos Aires (https://www.produccion.gob.ar/pymesregistradas/)

[2] Desde inicios del año 2016 hasta la actualidad, las tarifas de la energía eléctrica, el gas o el servicio de agua potable por red han experimentado fuertes subas porcentuales, tanto en los cargos fijos, como en los variables. Según fuentes del Gobierno Nacional, una suba de las tarifas de servicios como el gas natural o la energía eléctrica, era necesaria

medidas apuntadas solo al consumo y no una verdadera visión integral de la triada "eficiencia energética, productividad y medio ambiente". Por otro lado, muchos de los cambios tecnológicos necesarios para la reducción del consumo son aún muy onerosos, principalmente en inversión inicial. En este sentido los datos relevados arrojan que varias empresas de la provincia de Buenos Aires requieren información pertinente sobre el acercamiento por parte del estado y sobre los programas existentes, para el acompañamiento por parte de instituciones gubernamentales (por medio de capacitaciones, financiamiento a la reconversión industrial y créditos a PyMEs con tasa diferencial) para este cambio productivo ambiental.[3]

Desde la bibliografía (Cepal, BID y artículos académicos), se ha encontrado preocupación por el tema a nivel mundial, y además propuestas e implementación de propuestas de gestión para el cuidado y disminución del recurso energético; es muy difícil hacer una comparación con las PyMEs de la Provincia de Buenos Aires. Ya que en la bibliografía encontrada los artículos van desde pequeños establecimientos primarios (como pueden ser tambos y emprendimientos porcinos) hasta grandes compañías generadoras de energía, que si bien pueden tomarse algunas generalidades para el presente trabajo, las particularidades serán diversas por tratarse de diferentes escalas de compañías, y de distintos mercados (variables de producción, sistemas, legislación, etc.).

Para esta ponencia se obtuvo información de primera mano obtenida mediante un exhaustivo estudio de caso en una empresa, donde se obtuvo como resultado la línea de base del consumo eléctrico, y de datos aportados por PyMEs. Hay que destacar que el material bibliográfico existente en cuanto a la "relación entre productividad y ahorro energético" es escaso o nulo referido a PyMEs, y mucha de la información encontrada, está apuntada directamente a un Sistema de Gestión del manejo de la energía del tipo ISO-50001. Estos muchas veces quedan difícilmente accesibles para las pequeñas industrias debido a una serie de factores como son; sus costos de implementación, escasos recursos humanos, desconocimiento, y negación por parte de los directores o dueños de las mismas.

Según el Centro de comercio internacional; *"las PyMEs, incluidas aquellas de países en desarrollo de rápido crecimiento, a menudo quedan rezagadas en lo relativo a la aplicación de medidas para aumentar la eficiencia energética. Esto se debe, en parte, a la falta de información, de competencias adecuadas y de recursos. Reducir esta brecha en eficiencia energética supondría grandes mejoras a nivel medioambiental y de productividad"*[4].

Materiales y métodos

Para la elaboración de este trabajo se utilizaron fuentes primarias, basadas en los datos tomados en un caso real de una PyME de la ciudad de Quilmes en la Provincia de Buenos Aires. En donde se realizó una línea de base del consumo eléctrico y se

---

para generar el ambiente adecuado para que el sistema energético sea autosustentable, y comenzaran a realizarse las inversiones necesarias en el sector.

[3] Existen a nivel Nacional y Provincial programas de Acompañamiento a sectores productivos e industriales para trabajar sobre Eficiencia Energética. A nivel Nación desde la Dirección de Eficiencia Energética en Sectores Productivos y Transporte, se está trabajando en varias iniciativas como son; Promoción de Sistemas de Gestión de la Energía, Programa Nueva Energía Buenos Aires desarrollado en conjunto con los Ministerios de Producción y Agroindustrias de la Provincia de Buenos Aires y UIPBA (Unión Industrial de la Provincia de Buenos Aires), Redes de aprendizaje de Eficiencia Energética entre otros.

[4] Fuente; web del Centro de Comercio Internacional ITC(http://www.intracen.org/noticias/itc-iso-unido-launch-guide-to-help-smes-upgrade-energy-efficiency-en/)

observaron datos del consumo en iluminación (en oficinas y planta productiva), valores que son significativos para el cargo variable dentro del consumo. Aunque teniendo presente que a futuro para un análisis más pormenorizado, será importante agregar el consumo de fuerza motriz (motores) y maquinarias en donde puede obtenerse una fuerte disminución del consumo cambiando a nuevas tecnologías más eficientes. En el estudio de caso en la PyME Gora S.A. se realizó el estudio del consumo de energía eléctrica, el cual es el más significativo para la empresa.
Por otro lado también se consultaron otras PyMEs del rubro metalmecánico; por medio de entrevistas informales y encuestas creadas en rigor de obtener información de calidad para la discusión planteada. Hay que destacar que si bien a las empresas se les consulto sobre el consumo energético en general, la mayoría de las respuestas de las PyMEs consultadas (del sector metalmecánico) apuntan al consumo de energía eléctrica. Lo cual podrá se un buen indicador, para futuros estudios y para la creación de programas para el incentivo y ayuda a las PyMEs.
La información obtenida de primera mano se comparó con la bibliografía de consulta obtenida principalmente de papers y publicaciones de organismos internacionales.

Resultados y discusión

En el estudio de caso (Gora S.A**.),** se vislumbró un consumo energético excesivo en lo que es iluminación y calefacción; de las mediciones tomadas se observó que se utiliza la iluminación excesivamente no aprovechando el diseño de amplios ventanales con vista hacia el Norte el cual ofrece una gran cantidad de luz natural a lo largo de la jornada laboral. En referencia a esto Brea afirma que, *"desde la etapa de la idea formal de una edificación debe tenerse en cuenta que factores como orientación, dirección del viento y humedad relativa son tan importantes como cualquier cuestión estética y no van en desmedro de ella".*[7] (Brea, 2013: pág.2) Así también se observó que existe un excesivo uso del aire acondicionado, pudiendo disminuirse las horas de utilización de los equipos, lo cual traería aparejado un ahorro de la energía en dicho sector. Por otra parte en el caso de las luminarias de la planta industrial, para realizar el cambio tecnológico se necesita una alta inversión inicial, pero por lo visto apagando las luces en los horarios que la luz natural es suficiente, se puede ahorrar un costo importante por mes, e invertir el mismo en el cambio paulatino de las lámparas por tecnología LED (el cual tiene un consumo mucho menor).

Los datos obtenidos en las encuestas realizadas a otras PyMEs del sector metalmecánico han servido como muestras para visualizar algunos puntos interesantes por parte de las industrias, que podrán ser utilizados en un trabajo posterior (más intensivo y con mayor volumen de información) como disparadores de planes de acción o políticas públicas. Los mismos son:

- Si bien muchas de las PyMEs han realizado ajustes en cuanto el consumo energético, muchas otras siguen sin visibilizar la relación entre el concepto de Eficiencia Energética y productividad.
- La mayoría de las medidas tomadas por los encuestados se han dirigido a reducir el consumo eléctrico. Habrá que considerar en un trabajo más exhaustivo si se tiene en cuenta los demás factores en el consumo energético.
- Las Empresas encuestadas afirman no conocer programas gubernamentales de acompañamiento a las PyMEs, para lograr mejoras en el aprovechamiento energético.

- La totalidad de las PyMEs que han aportado información, estarían dispuestas a trabajar en conjunto con organismos estatales (Universidades, Secretarias, Ministerios; etc.) para lograr una mejora en el uso de los recursos energéticos

Conclusiones

Tanto en los datos recabados de fuentes primarias como en la bibliografía consultada, se observa que en muchas Pymes de nuestro país aún no se ha tomado plena conciencia de la incidencia que tiene el mal uso de los recursos energéticos respecto a la productividad de los mismos.

Por la problemática del aumento de la demanda de energía a nivel mundial y con la investigación y desarrollo que se le está dando al tema. En pocos años ha habido un gran avance tecnológico en poco tiempo, en cuanto a los equipos y herramientas eléctricas (incluyendo lámparas y electrodomésticos con mayor eficiencia energética, motores con mayor eficiencia, tecnología "inverter" en maquinaria, etc). Muchas de las PYMES de nuestro país, han quedado atrasadas en cuanto a implementación de tecnología principalmente por lo elevado de la inversión necesaria para la sustitución de la tecnología existente por tecnología más eficiente. Por otro lado muchas veces, al no considerar los costos de la energía, no se ve necesario la implementación de la misma.

Si bien parte de la reducción del consumo puede hacerse por medio de implementación de nueva tecnología, esto conlleva una inversión inicial elevada. Por lo que debe plantearse atacar el problema de dos maneras; con una paulatina reconversión tecnológica y con un programa consumo responsable. Según Borroto, *"la elevación de la eficiencia energética puede alcanzarse por dos vías fundamentales, no excluyentes entre sí: mediante una mejor gestión energética y buenas prácticas de consumo, de operación y mantenimiento y mediante tecnologías y equipos de alta eficiencia en remodelaciones de instalaciones existentes o en instalaciones nuevas (inversiones)".*[5]

Si la inversión inicial es muy elevada con respecto a la valoración en pesos del ahorro del consumo energético, esto traerá dudas a la dirección de la empresa ya que pese a ser una industria el consumo energético de la compañía puede no ser excesivo, o significativo en relación a los demás costos. Es por ello que debe apuntarse al cambio de paradigma siguiendo con la búsqueda de la eficiencia, pero siempre estudiando las condiciones particulares para cada PyME con la que se trabaje.

Según CEPAL, *"En muchos aspectos las PyMEs latinoamericanas todavía presentan, con limitadas excepciones, las debilidades y fragilidades que las han caracterizado durante décadas: continúan al margen de los mercados más dinámicos y su contribución a las exportaciones sigue siendo extremadamente limitada; participan de forma marginal en relaciones productivas más dinámicas con grandes empresas, y raramente se integran en modelos asociativos con otras empresas para generar economías de escala y bienes colectivos. Asimismo, no logran acelerar su proceso de innovación y los procesos de producción continúan operando con tecnología obsoleta o escasamente productiva".*[6]

Será cada vez más importante y conveniente para las PyMEs, la implementación de planes de Gestión Ambiental puertas adentro; para lograr mayor competitividad y un

[5] BORROTO, Aníbal; et al. La gestión energética: una alternativa eficaz para mejorar la competitividad empresarial. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2005. Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=147019387005

[6] MARCO DINI (et al). CEPAL. MPYMES en América Latina, un frágil desempeño y nuevos desafíos para las políticas de fomento. Año 2018

valor agregado dentro de sus productos (pudiendo ser ecoetiquetado, distinción de producción eficiente, huella de carbono, etc). Esto puede utilizarse no solo para mejorar el producto en sí, sino también como estrategia de marketing para poder introducir productos en mercados extranjeros, donde existen hace tiempos requerimientos de este tipo y su no cumplimiento (o ausencia) puede ser causal de rechazo de productos o trabas a las exportaciones.

En todas las Pymes se podrá trabajar lo propuesto independientemente de su tamaño; pudiendo trabajarse desde pequeñas medidas como disminución de horas de encendido de luces, reparaciones y mayor monitoreo de los sistemas de aire acondicionado o líneas de aire comprimido, hasta la implementación de un sistema de Gestión Eficiente de la Energía del tipo de ISO 50001. Esto dependerá de las posibilidades de inversión de la empresa, del involucramiento de la dirección y del acompañamiento de instituciones económicas y gubernamentales proveyendo ayuda económica (subsidios) o científica (vinculación con Universidades). Cabe destacar que en la medida de las posibilidades que una PyME pueda implementar un sistema de Gestión como ISO 50001, le será más fácil la implementación de sistemas de Gestión de la calidad por ejemplo como ser ISO 9001 y/o Gestión Ambiental como ISO 140001 (por tener instrumentos y procedimientos, de similares características) lo que traerá aparejado mayor profesionalización de los recursos humanos, y mejoras en la productividad.

Será importante dentro de los establecimientos productivos y de servicios, desarrollar los procedimientos y medidas (capacitación, concientización, y renovación de tecnología) del cuidado de la energía para lograr la sustentabilidad en el tiempo independientemente del momento histórico y de los actores involucrados.

Resultará interesante, continuar con esta línea de investigación, para verificar la utilización de la energía en todas las PyMEs registradas de la Provincia de Buenos Aires que han quedado fuera de los datos obtenidos en este trabajo.Con esto se podrá trabajar en conjunto entre Organismos Gubernamentales, Instituciones Académicas y las PyMEs; generando datos, procedimientos y políticas que nos servirán para múltiples propósitos como pueden ser:

a) Aumentar la productividad y calidad, lo que permitirá ser más competitivos en el mercado (generando mejores oportunidades para las PyMEs).
b) Generar conciencia en las industrias y en los actores involucrados en la importancia del uso racional de la energía y su estrecha relación con el medio ambiente.
c) Colaborar con la matriz energética a nivel Nacional, disminuyendo la demanda de energía por parte de las PyMEs.
d) Disminuir la Emisión de Gases de Efecto Invernadero. En concordancia con los compromisos Internacionales a los que nuestro país ha suscrito.

Agradecimientos

A los docentes de la UNAJ; especialmente Luis Couyupetru, Graciela Suares, Monica Casanova y Pablo Shamber. Por su compromiso con los estudiantes. A mi compañera de vida Y.Miranda por su aliento continuo, y a mis tres hijos que iluminan mi camino

Referencias

1-KANO Jigoro, *Mente sobre mùculo,* Japon, 1890.

5-BORROTO Aníbal, *La gestión energética: una alternativa eficaz para mejorar la competitividad empresarial*, Colombia, 2005.

7-BREA, Bárbara. *Una mirada socio-técnica de la problemática energética en la edificación*. Argentina, 2018.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Implementación de aprendizaje automático por Support Vector Regression para la simulación de isotermas de adsorción de Cr(VI)

J. Pellegrini[a] , E. Romero[b] , S. Toffolo[b] , J. de Celis[a,b]

[a] *Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, (LIDIQ). Dto. Ingeniería Química. Facultad Regional Avellaneda. UTN. Av. Ramón Franco 5050 (CP: 1874). Avellaneda, Buenos Aires, Argentina.* jorgepellegrini@yahoo.com.ar

[b] *Laboratorio de Procesos en Ingeniería Química, (LAPIQ). Escuela de Ingeniería. Universidad Nacional del Oeste. Córdoba 1055 (CP: 1722). Merlo, Buenos Aires, Argentina.*

Resumen

En la actualidad, la protección de los recursos hídricos se ha convertido en uno de los principales desafíos debido al desarrollo industrial y al crecimiento de las ciudades. Entre los metales pesados contaminantes de estos recursos, debido principalmente a los efluentes industriales, el cromo hexavalente es considerado uno de los más peligrosos. Fundamentalmente puede ocasionar enfermedades como el cáncer o efectos mutagénicos.

En este trabajo, se desarrolló el modelo de *Support Vector Regression* para predecir la eficiencia de una muestra de carbón activado en la remoción de Cr(VI). El adsorbente se sintetizó mediante el proceso de activación química a partir de un material lignocelulósico proveniente de un desecho de la industria alimenticia. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo usando una solución modelo de contaminante, de concentración inicial del soluto variable en un rango de 5-50ppm. Las temperaturas de estudio empleadas variaron entre los 4 y los 37°C, alcanzado el equilibrio luego de 48 horas de operación. El coeficiente de correlación R^2 obtenido para el modelo de inteligencia artificial fue de 0,98 lo que implicó una muy buena capacidad de modelización de las isotermas de adsorción, presentando mejores resultados que los modelos convencionales de Langmuir y Freundlich. Sin embargo, debe tenerse en cuenta la fenomenología del proceso estudiado que permita diseñar el modelo de inteligencia artificial más adecuadamente, resaltando la utilidad que ofrece para su empleo como un simulador en problemas de remediación ambiental.

Palabras clave: Inteligencia artificial, Adsorción, Cromo, Carbón Activado.

Introducción

Con el transcurso de los años la producción excesiva de desechos industriales intensificó la contaminación de las aguas superficiales, produciendo la escasez de agua apta para consumo humano. Esta situación está vinculada a la elevada toxicidad de sustancias contaminantes que poseen los efluentes de origen industrial. Muchas veces los procesos de tratamiento de efluentes son ineficientes o inexistentes, debido a su elevado costo económico o a la desidia de las empresas y autoridades responsables del control. A pesar de esto último, es importante remarcar la necesidad de remediación de este recurso natural implementando procesos eficientes, de bajo costo y que emplee materiales renovables. La presencia de iones metálicos pesados en el agua ha sido severamente legislada a nivel internacional dada la ecotoxicidad de estas especies químicas. Entre ellos, el Cr(VI) es el más tóxico de las diferentes formas en que se presenta dicho elemento en la naturaleza. Cuando se acumula en el cuerpo humano en elevados niveles, puede ocasionar problemas graves por sus efectos cancerígenos y puede llegar a ser letal. Entre los diversos métodos para tratar este

contaminante, la adsorción es una opción ampliamente utilizada debido a su accesibilidad, alta eficiencia y por ser ambientalmente benigno. En esa dirección, la adsorción con carbón activado (CA) constituye una tecnología probadamente efectiva para el tratamiento terciario de aguas contaminadas en gran escala. En ese marco, se preparó una muestra de CA desarrollado a partir de cáscara de nuez, que es un desecho de la industria agropecuaria argentina.

En la actualidad, el campo de la inteligencia artificial popularizó el desarrollo de algoritmos computacionales en diversos campos de la ingeniería y en especial en el área de los procesos químicos. El aprendizaje automático se logra a partir de la información obtenida de procesos empíricos y mejora las predicciones generadas por los modelos clásicos. Esto nos permite alcanzar un mayor nivel de conocimiento de las variables del proceso en estudio. Support Vector Regression (SVR) es un método robusto usado en aprendizaje automático. Se propone el uso de SVR para la predicción de las isotermas de adsorción de cromo hexavalente empleando carbón activado como adsorbente. Además, se compara esta alternativa de modelado con ecuaciones convencionalmente empleadas.

Materiales y métodos

Síntesis del adsorbente: La materia prima empleada fue la cáscara de nuez de nogal de la especie *Juglans regia*. Para la preparación del CA por vía química, la cáscara de nuez se impregnó con ácido ortofosfórico al 50% m/m en una relación ácido-precursor de 2:1. La muestra impregnada se sometió a un primer tratamiento térmico en una estufa, a la temperatura de 110ºC y durante 2 horas de operación. Posteriormente, se llevó a cabo el proceso de carbonización en atmósfera autogenerada. Este proceso se ejecutó en una mufla empleando una rampa de temperatura de aproximadamente 3°C/min hasta alcanzar los 400ºC. Esta temperatura se mantiene constante durante 1 hora para luego dejar enfriar el sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente sin retirar de la mufla. Por último, se procedió a lavados sucesivos del CA obtenido para la eliminación del ácido remanente. Se secó la muestra hasta peso constante.

Ensayos experimentales de adsorción: Los ensayos batch de remoción de Cr(VI) se llevaron a cabo utilizando dosis de 0,1 gramos de CA en 100 ml de solución modelo de contaminante, de concentración inicial del soluto en un rango de 5-50 ppm. Las temperaturas de estudio empleadas variaron entre los 4 y los 37°C, considerando que el equilibrio es alcanzado luego de 48 horas de operación. Las concentraciones iniciales y finales de las soluciones de cromo hexavalente se midieron por espectrofotometría UV-visible. Se define q_e [$mg_{Cr(VI)}.g^{-1}{}_{CA}$] como la capacidad de adsorcion de equilibrio.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{d} \qquad (1)$$

donde C_o y C_e [$mg.L^{-1}$] son la concentración inicial de la solución y la concentración de equilibrio respectivamente. Por otro lado, d representa la dosis empleada de adsorbente en [$g.L^{-1}$].

A lo largo de los años, se han propuesto y estudiado varios modelos para describir las isotermas de adsorción. Abordándolos desde el punto de vista de la termodinámica, la cinética, la teoría de potenciales o del mero empirismo; distintos autores han desarrollado ecuaciones de dos, tres, o más parámetros a fin de poder predecir el comportamiento que tendrá un sistema de adsorción[1]. Existen dos modelos de dos parámetros que se destacan por resultar adecuados en la gran mayoría de los casos en los que se trabaja con CA como adsorbente[2]. Estos son la isoterma de Langmuir y la de Freundlich y se utilizaron para comparar el desempeño del sistema de

aprendizaje automático. Las ecuaciones de las isotermas mencionadas se presentan a continuación:

$$\text{Isoterma de Langmuir:} \qquad q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \qquad (2)$$

donde: q_m [mg.g^{-1}] es la capacidad de adsoción cuando la monocapa se satura y b [L.mol^{-1}]es la constante de equilibrio de adsorcion.

$$\text{Isoterma de Freundlich:} \qquad q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \qquad (3)$$

donde: K_f y n son constantes empíricas. *En ambas ecuacones* C_e se expresa en molaridad.

Aprendizaje automático: Se utilizó el editor Jupyter como un entorno de trabajo interactivo que permite desarrollar código en Python (Jupyter Notebook). El modelo fue entrenado para predecir la capacidad de adsorción a partir de la concentración de Cr(VI) en el equilibrio y la temperatura. El conjunto de datos fue de 71 muestras con 2 clases cada una. El procesamiento de la información consistió en la normalización estándar de los datos, con una distribución de media cero y desvío unitario.

El algoritmo de aprendizaje automático empleado fue el de Support Vector Regression (SVR)[3]. El mismo consiste esencialmente en uno margen máximo, donde una función no lineal se define por un aprendizaje automático lineal en el espacio de las variables, inducido por un kernel. Esto presenta la ventaja de que la capacidad del sistema es controlada por los parámetros y no depende de las dimensiones del problema[4]. Para el conjunto de datos de entrenamiento $\{(x_1,y_1), ..., (x_n,y_n) \subset X \times \mathbb{R}^2\}$, X el espacio de los datos de entrada. El objetivo fue encontrar la función f(x) en la cual los y_i se encuentren dentro de una desviación ε. Se introducen variables de holgura ξ_i, ξ_i^* para hacer frente a las restricciones que de otro modo se tornarían inviables en el proceso de optimización.

$$minimizar \ \frac{1}{2}\|w\|^2 + C \sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \xi_i^*) \qquad (4)$$

$$sujeto\ a \quad \begin{aligned} y_i - \langle w, x_i\rangle - b &\leq \varepsilon + \xi_i \\ \langle w, x_i\rangle + b - y_i &\leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^* &\geq 0 \end{aligned}$$

donde $\langle .,. \rangle$ es el producto escalar en X.

Se buscó disminuir w, minimizando la norma Ecluidiana $\|w\|^2$. La constante C determina el compromiso entre la amplitud del margen y los puntos fuera de este, actuando como una magnitud de penalización. Siendo que las variables de holgura poseen un valor solo si un punto se encuentra afuera del margen, también es necesario definir:

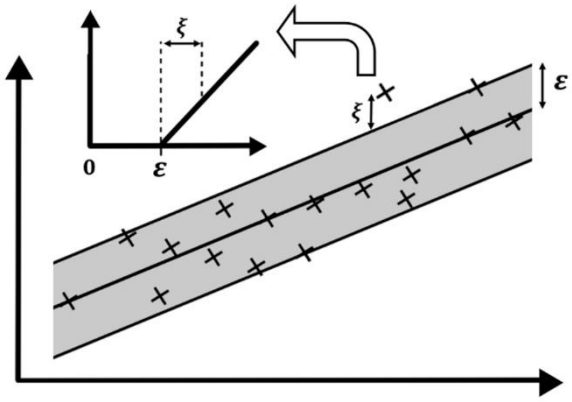


Figura 1. Representación grafica del margen suave.

$$|\xi|_\varepsilon := \begin{cases} 0 & si\ |\xi| \leq \varepsilon \\ |\xi| - \varepsilon & si\ |\xi| > \varepsilon \end{cases}$$

La esquematización de lo anteriormente presentado se observa en la Figura 1.

Análisis de datos: Para evaluar el rendimiento del SVR, los datos se dividen en dos partes. Una porción de los valores experimentales obtenidos se utilizan para construir el modelo de aprendizaje automático y se denominan datos de entrenamiento. El resto de los resultados se usan para evaluar la efectividad del modelado y se llaman datos de validación. La división elegida fue de 75/25 entrenamiento/validación. Para definir los parámetros del modelo (tipo de kernel, gamma, épsilon y C) se emplea el método de grind search junto con una validación cruzada 3 fold.

Se eligió el R^2 como métrica para analizar el desempeño general. Los datos no presentaron desequilibrios en las clases.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se representa la capacidad de adsorción de Cr(VI), q_e, del carbón activado desarrollado a partir de cáscara de nuez. Se puede apreciar que el incremento de temperatura favorece la remoción del contaminante, indicando la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción en concordancia con otros autores[1,2]. El incremento de la temperatura favorece la adsorción probablemente por dos efectos: una mejora en la difusión intraparticular de los iones sorbato y por el aumento de la interacción química entre los grupos funcionales superficiales del CA y los iones adsorbidos. También, debido a la heterogeneidad de la superficie del CA, pueden activarse ciertos sitios superficiales que a temperaturas inferiores permanecen inactivos[5,6]. Por otro lado, la representación de la grilla de búsqueda de los parámetros óptimos del modelo SVR se presenta en la Figura 3. Para la obtención de la misma, se define un gamma y se eligen los parámetros C y épsilon. Cada recuadro representa el resultado del R^2 promedio del proceso de validación cruzada realizada. El mejor resultado fue seleccionado para definir los parámetros del modelo en cuestión y se muestran en la Tabla 1. El valor bajo de gamma obtenido significa que el modelo ajusta con un gran arco de barrido, es un resultado esperable ya que, en el caso de las isotermas de adsorción, a mayores concentraciones se satura el adsorbente, lo que implica que la función converge a un valor. Además, al buscar que el modelo tenga valor predictivo, un gamma alto sería un signo de sobreajuste.

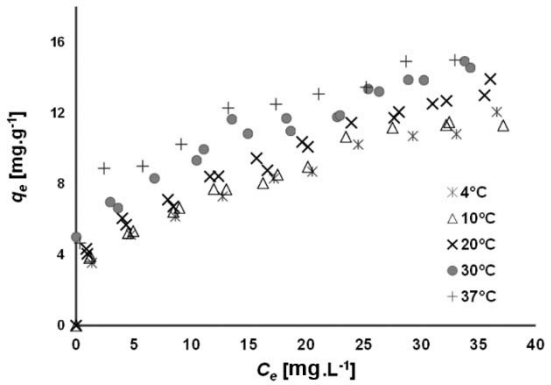


Figura 2. Capacidad de adsorción de Cr(VI) a diferentes temperaturas de operación.

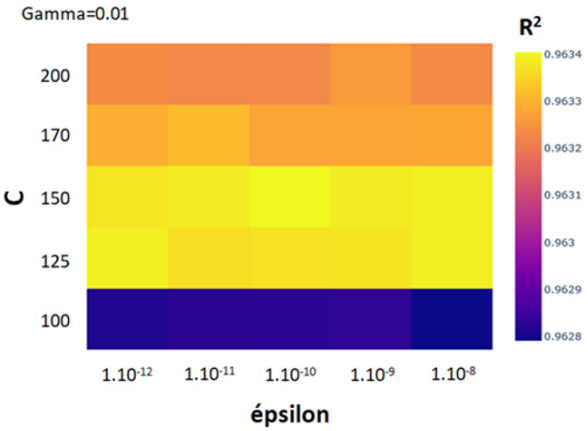


Figura 3. Grilla de la búsqueda del óptimo para gamma y kernel constante.

En el caso del parámetro C, es tal que el modelo no penaliza severamente los puntos mal ajustados, una mayor penalización perjudicaría al modelo aumentando su varianza. El valor de épsilon, que corresponde a la amplitud del margen, depende de la transformación del kernel, donde la transformación empleada fue de base radial[7]. En la Tabla 2 se presentan los parámetros correspondientes a los modelos de Langmuir y Freundlich, obtenidos en el proceso de modelado de las isotermas de adsorción de Cr(VI) a las temperaturas estudiadas.

Tabla 1. Parámetros y desempeño del Modelo SVR

R^2 entrenamiento	0,96	épsilon	1x 10^{-10}
R^2 validación	0,98	gamma	0,01
C	150	Kernel	Función de base radial

De acuerdo a los resultados, el modelo de Freundlich mostraría una mayor eficacia en la representación del comportamiento empírico para todas las temperaturas estudiadas. Comparando el valor de R^2 general del modelo de SVR con aquellos obtenidos para los modelos matemáticos típicos se puede inferir una mejor generalización empleando inteligencia artificial. Además, hay que destacar que el modelo de SVR trabaja en tres dimensiones, posee la capacidad predictiva a diferentes temperaturas, esto no lo puede hacer la mejor representación dada por el modelo de Freundlich. El modelo de Langmuir podría extenderse a otras temperaturas si se empleara Arrhenius, pero agregaría el error de suponer que el proceso de adsorción no es enérgicamente heterogéneo, dada la característica no homogénea de la superficie del adsorbente tanto texturalmente como las funcionalidades oxigenadas que presenta.

Tabla 2. Resultado del ajuste de los valores empíricos con los modelos convencionales

	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
T [ºC]	R^2	q_m [mg.g^{-1}]	b [L.mol^{-1}]	R^2	K_f [mg.g^{-1}]	n
4	0,94	13,8	5796	0,98	168	2,7
10	0,96	13,1	7423	0,97	135	3,0
20	0,95	15,2	6844	0,96	139	3,0
30	0,96	15,9	9633	0,98	156	3,1
37	0,95	16,5	12101	0,97	93	4,0

En las Figura 4 y 5 se muestran en forma comparativa la capacidad predictiva de los modelos de Langmuir y Freundlich empleados para modelar las isotermas de adsorción de Cr(VI) y el modelo de aprendizaje automático SVR. Se puede apreciar la elevada semejanza entre los valores predichos por el modelo SVR y aquellos obtenidos experimentalmente, indicando la eficacia del método propuesto en casi todo el rango de concentraciones estudiado. Para los modelos tradicionales se aprecia que a menores temperaturas los valores de la capacidad de adsorción de equilibrio de Cr(VI) son superiores a los encontrados empíricamente, siendo esto más marcado para el modelo de Langmuir. A la menor temperatura ensayada, las diferencias exhibidas son muy significativas para los dos modelos convencionales. Cuando se eleva la temperatura el comportamiento se invierte y los resultados de q_e obtenidos mediante las ecuaciones de ambos modelos, son inferiores a los experimentales. A las mayores temperaturas el comportamiento de ambos modelos es bastante similar, presentando pronunciados desvíos a 37°C respecto a la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente.

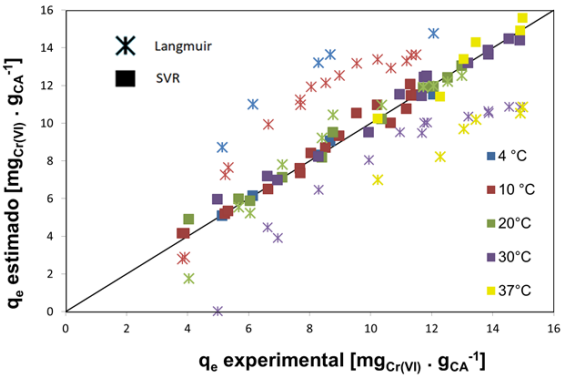


Figura 4. Capacidad de adsorción para los modelos de Langmuir y SVR en funcion de los valores obtenidos experimentalmente a diferentes temperaturas de operación.

Cabe resaltar, que a la temperatura intermedia, 20°C, ambos modelos alcanzan una buena representación del proceso de adsorción. Sin embargo, confrontando gráficamente el ajuste entre el modelo SVR y los modelos convencionales se puede apreciar una capacidad predictiva muy deficiente en las proximidades de valores de q_e igual a cero.

A todas las temperaturas estudiadas, se muestra que si la concentración de equilibrio de Cr(VI) en la solución es nula la capacidad de adsorción del CA también lo sería debido al equilibrio. Esta desventaja del modelo de SVR no es observada en los modelos convencionales, debido a que contemplan esta realidad física y sus expresiones funcionales pasan por el origen de coordenadas. El modelo de inteligencia artificial aprende de la experiencia y no cumple con esta última condición. Estos resultados estarían indicando que se deberían estratificar los datos de partida para un mejor modelado, fraccionando la información obtenida empíricamente teniendo en cuenta la fenomenología fisicoquímica del proceso estudiado. Es relevante resaltar los cuidados que se deben tener en cuenta al manipular un modelo de aprendizaje automático, en el cual la interpretación de resultados es muy importante.

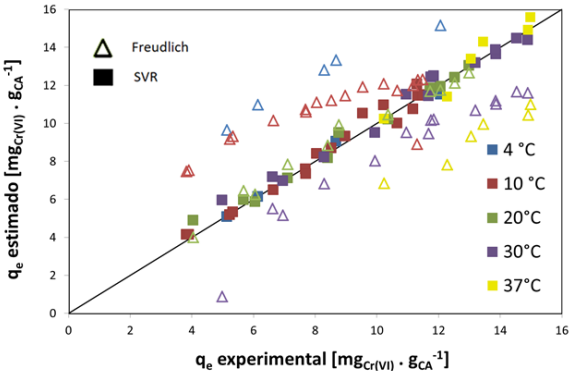


Figura 5. Capacidad de adsorción para los modelos de Freudlich y SVR en funcion de los valores obtenidos experimentalmente a diferentes temperaturas de operación.

Conclusiones

El modelo SVR resultó muy eficiente en la representación de las isotermas de adsorción de Cr(VI) sobre carbón activado. Además presentó una elevada efectividad en la predicción de la capacidad de remoción del contaminante. Sin embargo, deben estudiarse alternativas para la estratificación de datos del proceso de adsorción contemplando las diferentes resistencias que ofrecen los adsorbentes de elevada porosidad.

Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica Nacional y a la Universidad Nacional del Oeste por los proyectos que permiten financiar este trabajo de investigación.

Referencias

1-Foo K. Y., Hameed B. H., (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical engineering journal.156(2010) 2-10.

2-Cooney David O. Adsorption design for wastewater treatment. CRC press, 1998.

3-Collobert R., Bengio S. Support Vector Machines for Large-Scale Regression Problems. Journal of Machine Learning Research (2001).

4-Gunn S. Support Vector Machines for Classification and Regression. ISIS Technical Report (1988).

5-Labied R., Benturki O., Eddine Hamitouche A. Y., Donnot A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (Ziziphus jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. Adsorption Science & Technology. 36(2018) 1066-1099.

6-Orbak Â. Y., Orbak İ. Effective Factor Analysis for Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions and Its Application to Tunçbilek Lignite Using Design of Experiments. Journal of Chemistry. 2019(2019).

7-Christopher M. Bishop, *Neural networks for pattern recognition*. Oxford university press (1995).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembrede 2019

Adsorción de Cr(VI) con organoarcillas: Efecto de la luz

C. Fernández Morantes[a,c], M.L. Montes[b], G. Curutchet[c]y R.M. Torres Sánchez[a]
[a] *CETMIC-CIC-CONICET-CCT La Plata,Camino Centenario y 506, Gonnet, Argentina.*cesarsamo@cetmic.unlp.edu.ar
[b] *IFLP-CONICET CCTLa Plata, Dpto de Física, Fac. de Cs Exactas, UNLP, La Plata, Argentina.*
[c] *Lab. 3iA. Fac. Ciencia y Tecnología. UNSAM. San Martín. Buenos Aires. Argentina.*

Resumen

El Cr(VI) presenta una elevada toxicidadaún a bajas concentraciones, por lo que es necesaria su remoción de efluentes acuosos que provienen de distintas industrias antes de disponerlos en el ambiente. La adsorción es uno de los métodos más utilizados, siendo las arcillas modificadas con surfactantes catiónicoslas que presentan ventajas frente a otros adsorbentes, como el carbón activado,por su bajo costo y facilidad de operación[1]. Trabajos previos[2] evidenciaron que la mayor capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(VI), en ausencia de luz, fue a pH 3 y 1 g/L en organoarcillas (OMt) (obtenidas por intercambio con Br^- de octadeciltrimetilamonio (ODTMA) en montmorillonita (Mt), al 100% (OMt1) y 200% (OMt2) de la capacidad de intercambio catiónico de Mt), fue asignada al contenido de ODTMA intercambiado.

En este trabajo se investigó el efecto de la luz en la adsorción de Cr(VI) en OMt1 y OMt2 en condiciones batch (pH 3, 1 g/L, con concentraciones iniciales (C_0) de Cr(VI)entre 2-100 ppm), los productos de la adsorción fueron caracterizados por reflectancia difusa (RD), difracción de rayos X (DRX) y potencial zeta.

Ambos adsorbentes evidenciaron, en presencia de luz, un aumento de Q_e (de 10 mg/g a 53 mg/g y de 34 mg/g a 81 mg/gpara OMt1 y OMt2, respectivamente) respecto a las adsorciones obtenidas en oscuridad. La adsorción en oscuridad no mostró reducción de Cr(VI), mientras que las adsorciones a la luz si evidenciaron reducción de Cr(VI) a Cr(III), detectado en solución solo a C_0bajas de Cr(VI). Esto podría deberse a la repulsión electroestática entre el Cr(III) y el $ODTMA^+$,que impide la adsorción de Cr(III) en la superficie de ambas OMt. A altas C_0de Cr(VI)la mayor adsorción de Cr(III) podría deberse a una mayor oxidación del ODTMA.

Los espectros de RD muestran un corrimiento de la banda de absorción de 350 a 376 nm, asociado a la estabilización por transferencia de carga del O-Cr(VI) y el grupo amonio del ODTMA. Además se evidenció una banda débil de absorción alrededor de 629 nm debido a la presencia de Cr(III). El reordenamientos del ODTMA en la intercapa por la presencia del Cr(VI) o Cr(III), generó una disminución del espaciado interlaminar de 0.07 nm para OMt1 respecto de la OMt. Los menores valores de potencial zeta de los productos de las adsorciones en presencia de luz, respecto a los obtenidos en oscuridad,podrían asignarse a: oxidación del ODTMA en la superficie externa y/o mayor adsorción obtenida.

Los resultados obtenidos validan el efecto relevante de la luz en el proceso de adsorción de Cr(VI) de soluciones acuosas a C_0 altas a pH 3 y 1 g/L.

Palabras clave: Organo-arcillas, cromo, adsorción, reducción

C. Fernández Morantes, M.L. Montes, G. Curutchet y R.M. Torres Sánchez

Introducción

El efecto perjudicial de los metales pesados en aguas residuales provenientes de industrias de curtido de cuero, producción de acero, fabricación de pinturas, galvanoplastia y minería,[1] es un tema de importancia ambiental, que se refleja en el caso del Cr en el bajo límite permitido según EPA (0,1 ppm)[2].El Cr(VI) presenta un efecto carcinogénico sobre sistemas biológicos, lo cual hace necesaria su remoción de aguas residuales, a través de métodos que han mostrado distinta efectividad[1]. En particular el método de adsorción utilizando arcillas, presenta como beneficio el bajo costo y facilidad de operación.El Cr(VI) en sistemas acuosos se presenta como anión, en forma de cromato ($HCrO_4^-$o CrO_4^{2-}) y dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), que son altamente solubles a diferencia del Cr(III). La adsorción de Cr(VI) sobre montmorillonitas es baja debido a la carga negativa permanente en todo el rango de pH[3], por lo que su modificación con surfactantes catiónicos ha permitido mejorar su capacidad de retención de Cr(VI)[1].

Trabajos previos[4] evidenciaron que la mayor capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(VI), en ausencia de luz, fue a pH 3 y 1 g/L en organoarcillas (OMt) (obtenidas por intercambio con Br^- de octadeciltrimetilamonio (ODTMA) en montmorillonita (Mt), al 100% (OMt1) y 200% (OMt2) de la capacidad de intercambio catiónico de Mt), fue asignada al contenido de ODTMA intercambiado. En este trabajo se investigó el efecto de la luz en la adsorción de Cr(VI) en OMt1 y OMt2, los productos de la adsorción fueron caracterizados por reflectancia difusa (RD), difracción de rayos X (DRX) y medidas de potencial zeta.

Materiales y métodos

La arcilla usada fue una bentonita sódica de la Provincia de Río Negro, provista por Castiglioni Pes. y Cia., denominada como Mt. El análisis mineralógico de Mt, indicó: Montmorillonita-Na (>99%) con cuarzo y feldespato como impurezas[5], y una fórmula estructural $[(Si_{3.89}Al_{0.11})(Al_{1.43}Fe^{3+}_{0.28}Mg_{0.30})O_{10}(OH)_2]$-$Na^+_{0.41}$, determinada en la Mt purificada[5]. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) determinada por el método de Cu-trietilentetramino es de 0,825 mmol/g arcilla[6]. El bromuro de Octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y 1,5-Difenilcarbazida fueron adquiridos en Sigma Aldrich, mientras que el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en J.T.Baker. Todos los reactivos usados fueron de grado AR. La solución patrón de Cr(VI) fue preparada disolviendo en agua Milli-Q. Las soluciones para cada batch fueron preparadas por dilución de la solución patrón, ajustando el valor de pH con adición de una solución 1M de HCl.

Las muestras de ODTMA-Mt (OMt) se obtuvieron según el procedimiento indicado previamente[6], con un intercambio del 100% y 200% de la CIC de Mt.

Las isotermas de adsorción se realizaronen sistema batch en tubos de propileno a diferentes concentraciones iniciales (C_0) de Cr(VI) de 2 a 100 mg/L ajustando el pH = 3 y con una relación sólido/líquido de 1 g/L.Para observar el efecto de la luz en el proceso de adsorción, las isotermas se realizaron en presencia de luz y en oscuridad. Para asegurar la oscuridad, los tubos de propileno se cubrieron con papel aluminio y fueron colocados en un incubador oscuro (Forma scientific, model #11) a 25°C. Para la adsorción en luz, los tubos fueron expuestos a luz natural a temperatura ambiente. Las suspensiones se mantuvieron en agitación por 24 hs, para asegurar el equilibrio. Después de la adsorción, la fase sólida y líquida fueron separadas por centrifugación a 8000 r.p.m. durante 10 min. Los sólidos con mayor capacidad de adsorciónde Cr(VI) se

denominaron como OMt1-Cr y OMt2-Cr para la oscuridad y los sólidos a la luz se etiquetaron como OMt1-Cr* y OMt2-Cr*.

La concentración deCr(VI) en equilibrio (C_e) fue determinada en el sobrenadante por espectrometría UV/Vis. (Shimadzu UV-2600) usando el método del difenilcarbazida a 540 nm[7]. El Cr total fue determinado por espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS) aire-acetileno (Sens AA, de GBC ScientificEquipment).

La capacidad de adsorción Q_e (mg/g) fue calculada por la siguiente expresión:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)\,V}{m} \qquad \text{Ec. 1}$$

Donde, C_0 y C_e son la concentración de Cr(VI) inicial y final (mg/L), V el volumen de solución y m la masa del adsorbente.Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Se utilizaron el coeficiente de regresión (R^2) y la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RECM) como parámetros de ajuste.

Los espectros de reflectancia difusa (RD) fueron medidos en espectrómetro UV/Vis (Shimadzu UV-2600) con esfera integradora (Shimadzu, ISR 2600). Los espectros de RD fuerongraficados en función de Kubelka-Munk [F(R)] vs λ (200-800 nm). El procesamiento de los espectros de OMt-Cr consistió en calcular la función F(R) (Ec. 2) y substraer los espectros de las OMt.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \qquad \text{Ec.2}$$

Siendo R la relación de la intensidad de la luz reflejada de la muestra y del estándar, K la absorción de Kubelka-Munk y S el coeficiente de dispersión.

Los espectros de DRX se realizaron de manera orientada a humedad relativa de 0,47, utilizando un equipo Bruker AXS D2 conradiación de Cu K_α, operado a 10 mA y 10 kV, con un barrido entre 3-15º (2θ), con tamaño de paso 0,04º (2θ) y tiempo de conteo 2,5 s/paso.

Para la determinación del potencial zeta se utilizó un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS. Las curvas del potencial zeta vs pH, se generaron dispersando la muestra en KCl 10^{-3} M, electrolito soporte, a una relación de 1 g/L. El pH de las muestras se ajustó mediante el agregado de gotas de HCl o KOH de diferente concentración.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de Cr(VI) en OMt1 y OMt2 a pH 3 y 1 g/L en condiciones de oscuridad y luz.En la oscuridad, las isotermas de adsorción muestran la saturación de ambos adsorbentesobteniendo valores de capacidad de adsorción (Q_e)de 10 mg/g para OMt1y de 34 mg/g para OMt2 (Fig. 1). El incremento de la $Q_e$más del doble entre las OMts evidencia la importancia del ODTMA intercambiado en la adsorción de Cr(VI)[8], que está relacionado a la alta afinidad entre el catión amonio del ODTMA y la especie aniónica de Cr(VI) ($HCrO_4^-$)[1, 9].

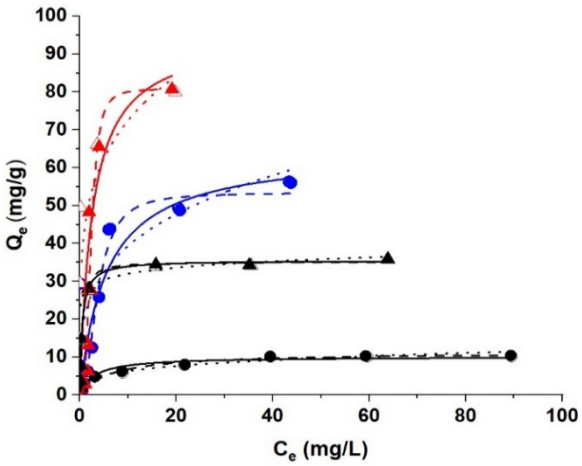


Figura 1. Isotermas de adsorción de Cr(VI) a pH 3 y 1g/L en (◦) OMt1 y (▵)OMt2 en oscuridad (símbolos negros) y luz (símbolos de color). Símbolos vacíos y llenos indican Cr(VI) y Cr_{Total}, respectivamente. Líneas indican ajustes a los modelos: (–) Langmuir, (··) Freundlich y (--) Sips.

En presencia de luz, las isotermas de adsorción muestran un aumento de $Q_e$para ambos adsorbentes, siendo de 47 mg/g y 45 mg/g para OMt1 y OMt2, respectivamente. Este comportamiento fue relacionado ala reducción de Cr(VI)en presencia de luz, que provoco también un cambio de color (de

amarillo a café) y de pH (de pH 3,0 a 4,4 y de 3,0 a 3,9) para OMt1 y OMt2, respectivamente. Estos parámetros en las adsorciones en oscuridad se mantuvieron constantes. Las diferencias encontradas entre Cr(VI) y el Cr_{Total} a bajas C_0de Cr(VI), para ambas OMts, evidencia la liberación de Cr(III) en la solución. Mientras que a altas C_0, la similitud entre el Cr(VI) y Cr_{Total} evidencia la ausencia de Cr(III) en solución. Estos comportamientos pueden ser asignados a repulsiones electroestáticas entre el Cr(III) y el ODTMA a bajas C_0, y una posterior adsorción del Cr(III) a altas C_0en cada adsorbente.

En la tabla 1 se muestran los valores de los parámetros obtenidos por los ajustes a los distintos modelos para OMt1 y OMt2, en luz y oscuridad. Los valores altos de R^2 y bajos de RECMencontrados para el modelo Sips, para OMt1 y OMt2, indicaría una combinación de un sistema con superficie homogénea y heterogénea (combinación entre las hipótesis en Langmuir y Freundlich)[10]. El incremento de la máxima capacidad de adsorción de Cr(VI) para OMt1 y OMt2 fue de 13 ±2 and 34,8 ±0,5 mg/g, y en condiciones de luz de 53 ±2 y 81 ±4 mg/g, respectivamente.

El aumento de K_a, que representa la afinidad del adsorbente por el adsorbato, está relacionado con el aumento de la cantidad de ODTMA intercambiado sostiene la alta afinidad entre el ODTMA y el Cr(VI) a pH ácido.

La caracterización por espectroscopía de RD (Fig. 2), evidencia los cambios de color observados para las adsorciones en oscuridad y con luz. En solución, las bandas de adsorción características de Cr(VI) (Fig 2B, detalle II) son 257, 350 y 444 nm debidas a transferencia de carga electrónica O-Cr(VI)[11]. Siendo la última asignada a la presencia de especies de dicromato[11]. Después de la adsorción de Cr(VI) en oscuridad (Fig 2A), estas bandas se desplazan a mayores longitudes de onda (270 y 376 nm) evidenciando la transferencia de carga electrónica entre O-Cr(VI) y el grupo amonio del ODTMA que estabiliza el complejo formado.

Tabla 1.Parámetros de los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción de Cr(VI) en OMt1 y OMt2 a pH 3 y 1 g/L, en oscuridad y luz.

Modelo	Parámetro	Adsorbente			
		Oscuridad		Luz	
		OMt1	OMt2	OMt1	OMt2
Langmuir	Q_m (mg/g)	9.7 ±0.8	35.3 ± 0.6	64 ±7	93 ±13
	K_L (L/mg)	0.4 ±0.1	1.9 ± 0.3	0.2 ±0.1	0.4 ±0.3
	R_L	0.05	0.01	0.09	0.05
	R^2	0.995	0.999	0.983	0.975
	RECM	0.42	0.16	0.74	0.92
Freundlich	K_F	3.4 ± 0.3	27 ± 4	21 ±7	44 ±11
	n	3.8 ± 0.4	14 ± 9	4 ±1	5 ±2
	R^2	0.998	0.988	0.963	0.963
	RECM	0.27	0.68	1.11	1.12
Sips	Q_m (mg/g)	13 ± 2	34.8 ± 0.5	53 ±2	81 ±4
	K_a	0.3 ± 0.1	2.1 ± 0.3	0.05 ±0.02	0.07 ±0.04
	n	0.6 ± 0.1	1.3 ± 0.1	2.2 ±0.3	3.2 ±0.8
	R^2	0.998	0.999	0.996	0.994
	RECM	0.25	0.13	0.35	0.46

El aumento en la intensidad en las bandas de absorción (Fig. 2A), puede ser correlacionado con la cantidad de Cr(VI) adsorbido por cada OMt(Tabla 1).

Después de exponer las adsorciones a la luz, las bandas de absorción en los espectros de DR se vieron disminuidas (Fig. 2B), respecto a aquellasen oscuridad. La banda a 376 nm muestrauna baja concentración de Cr(VI), mientras que la aparición de una banda débil a 629 nm evidenciael Cr(III) en la superficie de las OMt (Fig. 2B, detalle I). Esto demuestra el importante efecto que genera la luz en la remoción de Cr(VI) generado enla posterior adsorción del Cr(III), originado por oxido/reducción del Cr(VI), sobre la superficie de cada adsorbente.

El análisis de los DRX de las muestras (Tabla 2) evidencian el aumento de la espacio interlaminar de Mt con el intercambio de sus cationes naturales por el ODTMA[6]. Después de la adsorción de Cr(VI) en oscuridad, se observa un aumento del espaciado interlaminar para ambas OMtsdebido posiblemente a un reordenamiento de las moléculas de ODTMA por la presencia del Cr(VI). En presencia de luz, no se observaron cambios importantes del espaciado interlaminar, evidenciando la ausencia de oxido/reducción del Cr(VI) en la superficieinterna. Las medidas de potencial zeta muestran la variación de la carga eléctrica superficial de las OMts antes y después de la adsorción de Cr(VI) a pH 3, en oscuridad y con luz (Tabla 2).

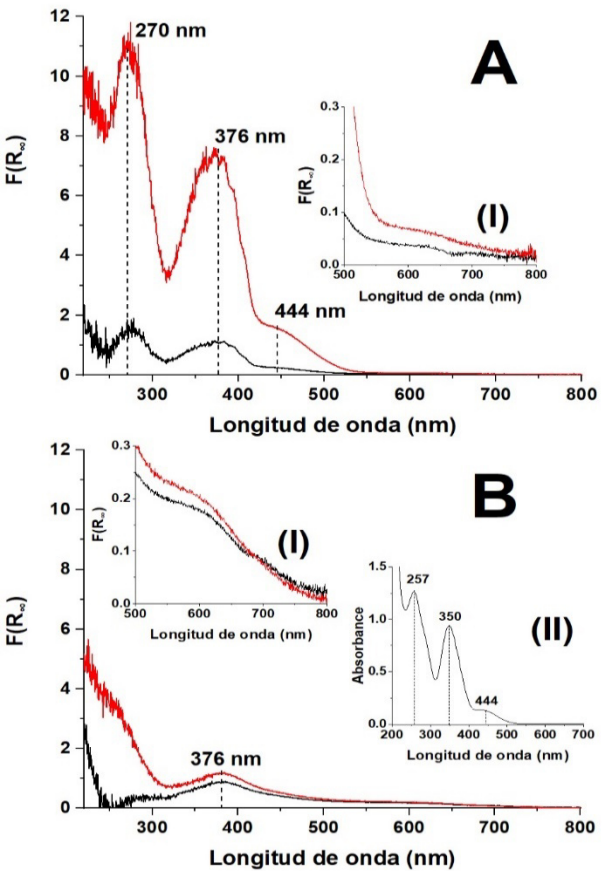


Figura 2. Espectros de RD para A) OMt1-Cr y OMt2-Cr y B) OMt1-Cr* y OMt2-Cr*. detalle (I): región de absorción de Cr(III). detalle (II): Bandas de absorción de Cr(VI) en solución.

Tabla 2.Valores de DRX (d001) y de potencial Zeta de los adsorbentes indicados sin y con Cr, en oscuridad y luz a pH 3.

Adsorbente	d001 (nm)			Potencial zeta (mV)		
	sin Cr(VI)	Con Cr(VI) adsorbido		sin Cr(VI)	Con Cr(VI) adsorbido	
		Oscuridad	Luz		Oscuridad	Luz
Mt	1.26	1.42	n.d.	-32.0 ±1.2	-32.6 ±0.6	-
OMt1	1.89	1.94	1.87	+32.8 ±1.1	+32.6 ±1.6	+17.5 ±0.5
OMt2	2.09	2.18	2.18	+39.3 ±1.0	+42.0 ±1.9	+32.6 ±1.5

El cambio de signo de carga eléctrica de Mt con el intercambio de la ODTMA, se evidencio previamente[8]. Después de la adsorción de Cr(VI) en oscuridad no se presentaron cambios del potencial zeta para ambos adsorbentes a pH 3. Mientras que con luz se observó una disminución de la carga eléctrica superficial de 15.1 y 9.4 mV para OMt1 y OMt2, respectivamente. Esto podría a estar relacionado a la oxidación del ODTMA de la superficie externa o a una mayor adsorción de Cr(VI).

Conclusiones

El estudio realizado muestra el efecto importante de la luz que favorece el proceso de remoción de Cr(VI) en OMts. El ajuste al modelo de Sips de las isotermas de adsorción, muestra el aumento de Q_{max}en presencia de luz de 13 a 53 mg/g para OMt1 y de 35 a 81 mg/g para OMt2.A C_0 bajasde Cr(VI) se encontró Cr(III) en solución posiblemente debido a repulsiones electroestáticas con el ODTMA en lasuperficie. A altas C_0 de Cr(VI) la ausencia de Cr(III) en solución evidencia una posterior adsorción del mismo en las OMts. Los espectros de RD muestran alta concentración de Cr(VI) adsorbido sobre las OMts en la oscuridad y baja concentración Cr(VI) en la luz con presencia de Cr(III). Los DRX indican que la superficie interna de las OMts no se ve afectada a en los procesos generados por la luz. El potencial zeta evidencia la disminución de la carga eléctrica superficial de las OMts cuando el proceso de adsorción se realiza con luz respecto a las muestras en oscuridad. Los resultados obtenidos validan el efecto relevante de la luz en el proceso de adsorción de Cr(VI) de soluciones acuosas a C_0 altas a pH 3 y 1 g/L, que produce alta remoción de Cr(VI) con un proceso oxido/reducción del Cr(III) a nivel superficial.

Agradecimientos

Se agradece a MINCyT- ANPCyT, por el finaciamiento a través del PICT-2014-0585.CFM es becario del CONICET.

Referencias

1-Qurie, M., Khamis, M., Manassra, A., Ayyad, I., Nir, S., Scrano, L., Bufo, S. A., Karaman, R. Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. Sci. World. J. 2013 (2013).

2-EPA, U. S.; Toxicological review of hexavalent chromium, In Agency, U. S. E. P. Ed. Washington, DC, 1998.

3-Dimos, V., Haralambous, K., Malamis, S. A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals. Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 42 (2012) 1977-2016.

4-Fernández Morantes, C., Curutchet, G., Torres Sanchez, R.; Adsorción de Cr en Mt y Mt funcionalizadas Efecto del pH y la rel. Sól./liq, In *Enfoques Interdisciplinarios para la Sustentabilidad del Ambiente*, Ambiental, S. A. d. C. y. T. Ed. Argentina, 2015; pp 467-472.

5-Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcero, A. M., Chiacchiera, S. M., Torres Sanchez, R. M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. Appl. Surf. Sci. 40 (2008) 63-71.

6-Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., Sánchez, R. M. T. Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 1529-1538.

7-Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D.; *APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater American Public Health Association*, Washington, DC, 1998.

8-Sarkar, B., Naidu, R., Megharaj, M. Simultaneous adsorption of tri- and hexavalent chromium by organoclay mixtures topical collection on remediation of site contamination. Water Air Soil Pollut. 224 (2013).

9-Thanos, A. G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E. A., Haralambous, K. J. Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 77-88.

10-Foo, K. Y., Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156 (2010) 2-10.

11-Weckhuysen, B. M., Verberckmoes, A. A., Buttiens, A. L., Schoonheydt, R. A. Diffuse reflectance spectroscopy study of the thermal genesis and molecular structure of chromium-supported catalysts. J. Phys. Chem. 98 (1994) 579-584.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Bioaumentación vs bioestimulación en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Ensayos comparativos en microcosmos.

V. I. Díaz [a], J. R. Ulloa [ab], A. Giaveno [ab]
[a] *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina. E-mail: valeriadiaz11@yahoo.com.ar*
[b] *PROBIEN (CONICET-UNCo), Facultad de Ingeniería, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina.*

Resumen

La extracción de petróleo ha ocasionado grandes problemas de contaminación a nivel mundial. La generación de pasivos ambientales (artículo 3°, ley 14353) asociados a la actividad deben ser gestionados adecuadamente para minimizar el nivel de contaminación y lograr la remediación del sitio. Aquella es una actividad económica muy importante en la Patagonia, y la contaminación asociada, un problema de interés ambiental; por ello es importante contar con una técnica para remediar estos suelos y la biorremediación con bacterias es interesante por su bajo costo y su fácil aplicación.

El petróleo crudo es el principal contaminante en los pozos de extracción y los combustibles como naftas y gasoil generan inconvenientes en sitios de derrames por mal manejo o inadecuado almacenamiento.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la conveniencia de utilizar técnicas de bioaumentación frente a la bioestimulación para la biorremediación de suelos contaminados considerando diferentes variables: tipo de suelo y contaminante. Se realizaron varios ensayos en microcosmos: A) sistemas con suelo franco arcilloso, proveniente de una contaminación in-situ en un pozo petrolífero regional, con 7% de hidrocarburos totales de petróleo (%HTP) B) sistemas con suelo arenoso, contaminado en el laboratorio con gasoil al 5%. En ambos casos los ensayos de bioaumentación se llevaron a cabo inoculando los microcosmos con una cepa con comprobada actividad hidrocarburolítica. Se utilizaron 4 cepas aisladas de suelos contaminados con petróleo, identificadas como 11R, 16G, V8 y *Pseudomonas pútida*. La concentración del inóculo fue de 8 $x10^7$ cel./g suelo. Los microcosmos para los ensayos de bioestimulación se prepararon utilizando los mismos tipos de suelos y concentraciones de hidrocarburos pero sin inoculación externa. Ambos sistemas fueron irrigados con agua y fertilizantes para mantener la humedad y estimular el crecimiento bacteriano en todos los casos. Se monitoreó el %HTP por método gravimétrico modificado y el crecimiento de los microorganismos por la técnica del número más probable de células por gramo de suelo (NMP cel/g suelo).

La evaluación de la degradación de los HTP se continuó hasta alcanzar valores de contaminación por debajo del 1%, condición establecida por la legislación vigente para suelos remediados *ex situ* para su posterior restitución al lugar de origen. En el caso del suelo franco arcilloso, valores por debajo del 1% del contaminante se obtuvieron luego 400 días, mientras que en suelo arenoso se necesitó solo 200 días. En ambos suelos el comportamiento de las 4 cepas fue muy similar alcanzando valores semejantes en el %HTP y NMP (7 $x10^9$ cel/g suelo).

A pesar de haber reforzado los sistemas con la técnica de bioaumentación, no se logró mejorar la eficiencia en la remediación de los suelos frente a la técnica de bioestimulación; esto se podría atribuir a la dificultad en la implantación del inóculo en los sistemas contaminados.

V. I. Díaz, J. R. Ulloa, A. Giaveno

Palabras claves: biorremediación, degradación de hidrocarburos.

Introducción

Toda actividad humana genera algún tipo de residuo, algunos más contaminantes que otros, tal es el caso de los derrames producidos por la actividad extractiva del petróleo crudo, de su posterior refinamiento y transporte; este último, en particular, genera contaminación en agua o suelo en eventuales derrames accidentales. Existen numerosos antecedentes de lo antedicho: naufragio del Exxon Valdez en Alaska en 1989, contaminación por derrame en las costas de Karachi en Pakistán en el año 2003, explosión de la plataforma Deepwater Horizon en el Golfo de México en el año 2010) entre otras.

El petróleo es considerado una de las fuentes de energía más importante en el mundo, pero debido a la toxicidad de las sustancias que lo componen, su contacto con los ecosistemas acuáticos o terrestres produce gran perjuicio en ellos, lo que lleva al desarrollo de diferentes técnicas de remediación como medidas mitigatorias de la contaminación para recuperar, en la medida que sea posible, la calidad ambiental del recurso.

Dentro de las diferentes técnicas es la biorremediación una herramienta en auge para la recuperación de dichos suelos. Como ventaja del método puede mencionarse: tecnología simple, efectiva y de fácil aplicación, bajo costo de instalación y aplicación, es un tratamiento seguro con un mínimo de riesgos a la salud, aplicable a variedad de ámbitos, tecnología de bajo impacto ambiental y buena aceptabilidad del público general. Aquí se destacan 2 técnicas interesantes, la bioaumentación y la bioestimulación. La bioaumentación es utilizada cuando se requiere el tratamiento inmediato de un sitio contaminado, o cuando la microflora autóctona es insuficiente en número o capacidad degradadora. Consiste en la adición de microorganismos vivos, que tengan la capacidad para degradar el contaminante y promover su biodegradación o su biotransformación. El tamaño del inóculo a utilizar, depende del tamaño de la zona contaminada, de la dispersión de los contaminantes y de la velocidad de crecimiento de los microorganismos. En cuanto a la bioestimulación, implica la circulación de soluciones acuosas (que contengan nutrientes y/u oxígeno) a través del suelo contaminado, para estimular la actividad de los microorganismos autóctonos, y mejorar así la biodegradación de contaminantes orgánicos o bien, la inmovilización de contaminantes inorgánicos *in situ*.

El objetivo de este trabajo es comparar la eficiencia en la remoción de hidrocarburos presentes en suelos contaminados mediante la aplicación de técnicas de bioaumentación (inoculando bacterias hidrocarburolíticas exógenas) respecto de la técnica simple de bioestimulación.

Materiales y métodos

Etapa I: Aislamiento, caracterización y selección de bacterias hidrocarburolíticas:

En esta primera etapa se realizó el aislamiento de bacterias capaces de degradar hidrocarburos, las cuales fueron caracterizadas en función de su capacidad y velocidad en la degradación del contaminante.

La caracterización inicial se realizó teniendo en cuenta la morfología externa, coloración de Gram, resultados de pruebas bioquímicas (TSI, catalasa, oxidasa, degradación de almidón, BAM, diferenciación entre fermentación y oxidación frente a la glucosa (OF glucosa), Cetrimide, producción de indol, MRVP, utilización del citrato e hidrolisis de la gelatina), capacidad hidrocarburolítica (frente a gasoil, kerosene,

naftaleno, antraceno y bifenilo) y pruebas de hidrofobicidad (frente a gasoil, kerosene y hexadecano en volúmenes de 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 ml). En este ensayo se midió la adherencia de 7 cepas de acuerdo a su hidrofobicidad. Las mediciones se realizaron a las 24 y 48 horas de iniciado el cultivo celular. Se utilizó como control negativo *Escherichia coli* ya reportada en la bibliografía como altamente hidrofílica.

Existe una correlación indirecta entre la hidrofobicidad y la absorbancia: a menor absorbancia, mayor adherencia de la bacteria al hidrocarburo y por lo tanto mayor hidrofobicidad.

Posteriormente, se realizó la identificación de las cepas seleccionadas por la técnica de secuenciación de unidad ribosómica 16S mediante un kit de extracción especifico (eZNA soil DNA kit D5625-02), electroforesis en gel de agarosa y posterior clonación y envío para secuenciación.

Etapa 2-1: Bioaumentación y bioestimulación: ensayos en microcosmos: Para los ensayos de bioaumentación se utilizaron las cepas aisladas y seleccionadas en la etapa I (Pruebas bioquímicas, capacidad hidrocarburolítica e hidrofobicidad) de acuerdo a sus mejores cualidades para la degradación de hidrocarburos y se ensayaron frente a un suelo previamente contaminado. Para ello se distribuyó el suelo en contenedores rectangulares (30 x 15 cm) y cada microcosmos se inoculó con las diferentes cepas. Los sistemas se prepararon por triplicado y se incorporó un sistema extra sin inocular para evaluar la técnica de bioestimulación.

Se calculó la cantidad de bacterias inoculadas ($8x10^{-7}$ Bact/mL) y se cuantificó el % de hidrocarburos totales de petróleo (%HTP) presente en el suelo por el método gravimétrico (6.5%) y el primer riego se realizó con una solución de nutrientes 100:10:1 C:N:P tomando el aporte del C proveniente del hidrocarburo. Los riegos posteriores se realizaron con agua corriente.

Cabe aclarar que la recomendación de la EPA para la construcción de pilas para remediación ex situ sugiere utilizar como límite para el tratamiento del un %HTP de 5 % y si bien este porcentaje es superado en las muestras a tratar en este trabajo se decidió utilizar el suelo sin diluir para el armado de los microcosmos considerando que en la etapa I las cepas seleccionadas mostraron una muy buena capacidad y rapidez en degradar los hidrocarburos analizados. Los sistemas se muestrearon cada 20 días aproximadamente, se extrajo una muestra de suelo de cada uno de los contenedores y se determinó Numero Más Probable (NMP) de bacterias por gramo de suelo y %HTP presente relacionando de esta manera el crecimiento celular con la degradación de hidrocarburos en el suelo.

Etapa 2-2: ensayos en microcosmos con arena contaminada en laboratorio:

Sabiendo que la composición química del petróleo varia en los diferentes sitios y que también cada suelo, por su composición mineralógica se comporta diferente frente al contaminante, se llevó a cabo otro ensayo para eliminar el efecto de estas variables. En este caso se repitió el experimento anterior pero contaminando arena en laboratorio al 5% con gasoil. Las cepas ensayadas fueron las mismas. Se incluyó en el ensayo una cepa de *Pseudomonas pútida*, la cual es reconocida por su actividad hidrocarburolítica. Adicionalmente se diseñó un microcosmos inoculado con un consorcio bacteriano formado por las cuatro cepas en estudio juntas. El monitoreo de este sistema fue aproximadamente cada 20 días y por el termino de 180 días.

Resultados y discusión

Etapa I: Aislamiento, caracterización y selección de bacterias hidrocarburolíticas:

Caracterización de cepas por morfología externa, coloración de Gram y pruebas bioquímicas: con el resultado de estas tres técnicas se agruparon los resultados de las

cepas por características comunes lográndose un total de 14 grupos. Lo más notable de los resultados en términos generales es que se encontraron cepas positivas para la prueba de cetrimide, lo cual indica la presencia de *Pseudomonas sp.* Se evidenció también un 100% de cepas catalasa positiva y un 98% de cepas almidón negativas lo que pone de manifiesto la imposibilidad de utilizar el almidón como fuente de carbono y energía.

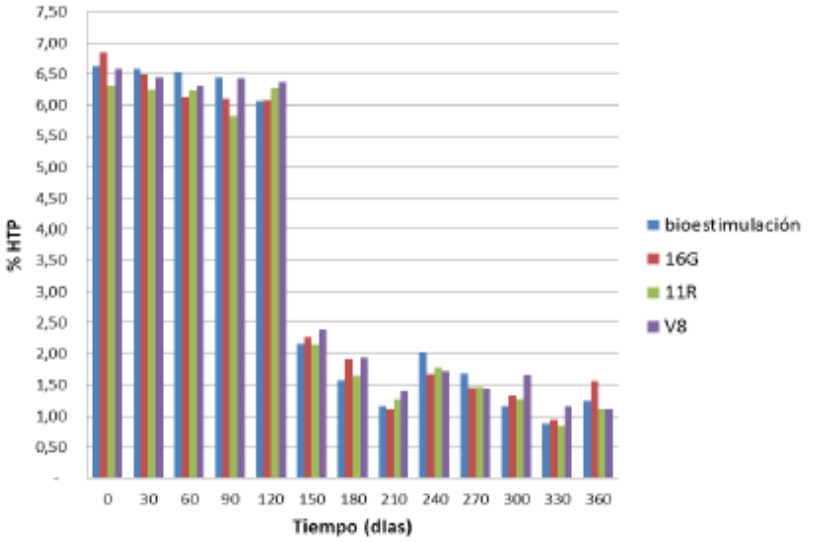


Figura 1: cuantificación del % de hidrocarburos totales de petróleo en el ensayo diluído

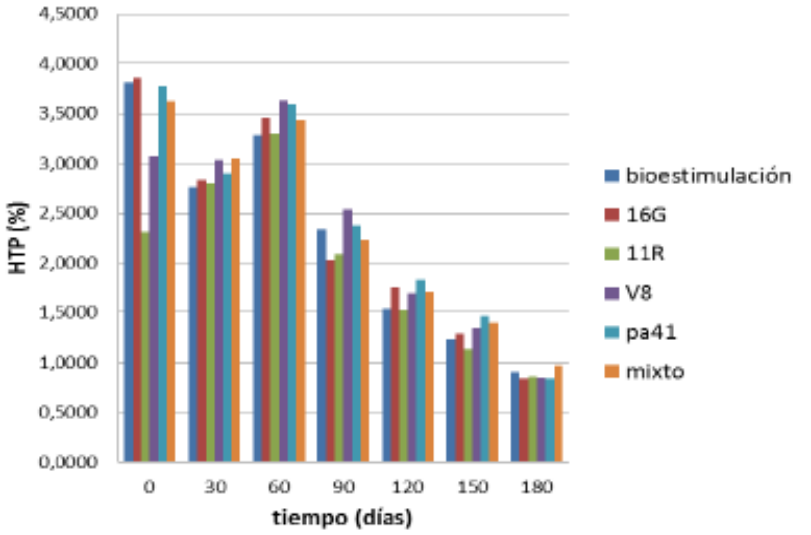


Figura 2: cuantificación del % de hidrocarburos totales de petróleo en el ensayo con arena.

Capacidad hidrocarburolítica: Las cepas examinadas en este ensayo fueron elegidas de acuerdo a la rapidez con que utilizaron los hidrocarburos. De todo el lote en estudio solo once cepas obtuvieron resultados interesantes, utilizando gasoil, antraceno, kerosene y bifenilo antes de los 21 días de duración del ensayo y una de ellas mostro más rapidez en la degradación de kerosene frente a las demás llevando a cabo el proceso en tan solo 8 días de incubación. Ninguna de las cepas fue capaz de utilizar naftaleno. Esto puede deberse a que el naftaleno es químicamente más complejo que los demás hidrocarburos utilizados siendo su estructura dos anillos bencénicos fusionados, perteneciendo así al grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos, moléculas que por su saturación y alta estabilidad son de difícil degradación.

Prueba de hidrofobicidad: En este ensayo se midió la adherencia de 7 cepas de acuerdo a su hidrofobicidad. Se eligieron aquellas cepas cuyos valores de % de absorbancia fueran menores del 70%, las cuales mostraron valores interesantes de hidrofobicidad a medida que se aumentaba el volumen de los hidrocarburos, siendo la más hidrofóbica a volúmenes de 0.2 ml la cepa 16G cuyos valores de absorbancia se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Valores de % absorbancia para la cepa 16G a volumen de 0.2 ml de hidrocarburo

	Día 1	Día 2
Gasoil	55	68
Kerosene	14.8	14.4
Hexadecano	4.98	9.69

Los valores para kerosene y gasoil son muy interesantes ya que son derivados del petróleo utilizados ampliamente como combustibles. En esta técnica queda demostrado entonces que 16G en particular tiene un muy buen comportamiento frente a estos hidrocarburos siendo ésta muy afín a ellos. El hexadecano utilizado era de un alto grado de pureza. Luego de este ensayo se seleccionaron las mejores cepas para la siguiente etapa, denominadas 11R, 16G y V8.

<u>Identificación por técnica de secuenciación de unidad ribosómica 16S:</u> Luego de la secuenciación se identificaron las siguientes especies: V8 corresponde a la especie *Pseudomonas aeruginosa* y tanto16G como 11R no pudieron ser identificadas con exactitud. Ambas cepas tienen un 99% de coincidencia con las especies *Microbacterium sp. y Brevibacterium sp.* que difieren entre sí en muy pocas características. Resta hacer en este ensayo algunas pruebas bioquímicas ´para diferenciar entre estos géneros y lograr la identificación que al momento de la redacción de este trabajo, todavía no se llevaron a cabo.

<u>Etapa 2-1: ensayos en microcosmos con suelo contaminado previamente</u>: Luego de 150 días no se vio disminución

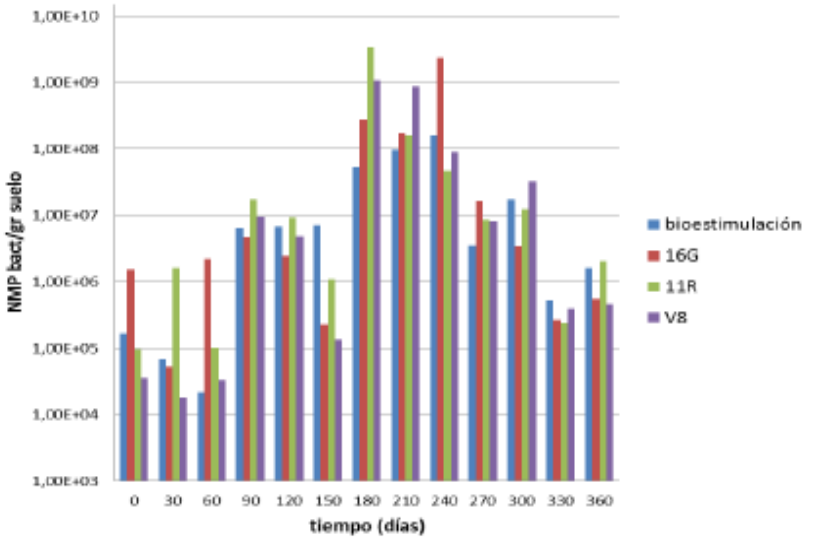


Figura 3: número más probable de bacterias por gramo de suelo para el ensayo diluído.

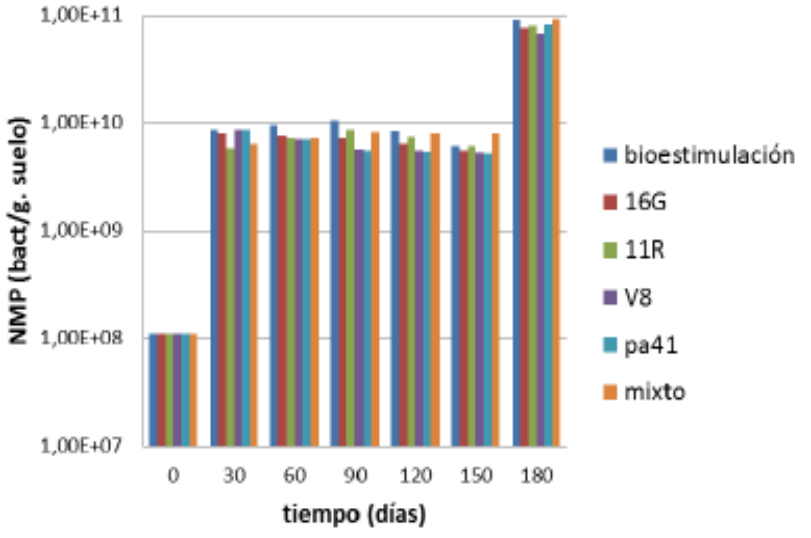


Figura 4: NMP de bacterias por gramo de suelo para el ensayo con arena.

significativa del %HTP y no hubo un incremento en el crecimiento microbiano, por lo que se tomó la mitad del suelo de los contenedores y se diluyo con arena de barda, que contenía inicialmente un 2.5 %HTP.

Al finalizar el ensayo y luego de 360 días el %HTP disminuyó hasta 0.9% aproximadamente y el NMP aumento hasta $5x10E^7$ aproximadamente tanto en los microcosmos bioaumentados como en aquellos bioestimulados. (Figuras 1 y 2)

Etapa 2-2: ensayos en microcosmos con arena contaminada en laboratorio:

Los resultados que se obtuvieron no difieren significativamente de los obtenidos en los sistemas diluido y sin diluir comparando la bioaumentación con la bioestimulación lográndose en general disminuir el %HTP hasta un 0.8 - 0.9% y el valor obtenido de NMP fue del $1x10E^9$ (figuras 3 y 4).

Conclusiones

Se logró seleccionar cultivos de cepas bacterianas con capacidad hidrocarburolítica. Se caracterizaron mediante algunas pruebas bioquímicas y se pudo determinar la afinidad de adherencia para algunos hidrocarburos.

Se realizaron ensayos en microcosmos utilizando suelos contaminados con altas concentraciones de HTP (6 - 7%) y luego de 360 días se logró una efectiva disminución del contaminante alcanzando valores próximos a los permitidos por legislación (1%) tanto en los microcosmos bioaumentados como en aquellos bioestimulados.

En los tres sistemas si bien la disminución del %HTP en los microcosmos inoculados, fueron altos, no superaron de manera significativa los valores obtenidos para la atenuación natural. Este fenómeno puede explicarse por la dificultad que presenta la implantación de un inoculo en un suelo del cual no es originario.

Considerando la biorrermediación existen reportes de innumerables cepas bacterianas con capacidad hidrocarburolítica: *Pseudomonas sp., Sphingomonas sp., Rhodococcus sp., Bacillus sp., Pseudoalteromonas sp., Psycrobacter sp., Shewanella sp*., entre otros; capaces de utilizar los hidrocarburos como fuente de carbono y de forma muy eficiente. Es por ello que el estudio de estas y otras especies sigue en auge y la biorremediación con microorganismos sigue siendo una alternativa más amigable que la utilización de productos químicos para el mismo fin.

Referencias

1-Beyer J., Trannum H., Bakke T., Hodson P., Collier T. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. Marine Pollution Bulletin 110 (2016) 28–51.

2-Das A., Kumar R. Utilization of agro-industrial waste for biosurfactant production under submerged fermentation and its application in oil recovery from sand matrix. Bioresource Technology 260 (2018) 233–240.

3-Nievas M.L., Commendatorea M.G., Esteves J.L., Bucala V. Biodegradation pattern of hydrocarbons from a fuel oil-type complex residue by an emulsifier-producing microbial consortium. Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 96–104.

4-Roy A., Baruah R., Borah M., Singh A., Boruah H., Saikia N., Deka M., Dutta N., Bora T. Bioremediation potential of native hydrocarbon degrading bacterial strains in crude oil contaminated soil under microcosm study. International Biodeterioration & Biodegradation 94 (2014) 79e89.

5-Rosenberg D., Gutnick. Adherence of bacteria to hydrocarbons: a simple method for measuring cell-surface hydrophobicity. FEMS Microbiology Letters 9 (1980) 29-33.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Valoración del mal uso energético producido por fallas estructurales y mantenimiento deficiente en las escuelas secundarias de la Provincia de Buenos Aires.
Estudio de caso en Escuela Secundaria de Florencio Varela

Y.Y. Miranda[a] y **C.A.Martinez**[b]

[a] *Lic.Ciencias Sociales: UNIVERSIDAD NACIONAL DE QUILMES*

[b] *Lic.Gestión Ambiental. UNIVERSIDAD NACIONAL ARTURO JAURETCHE (Florencio Varela).*

Resumen

Las escuelas de la provincia de Buenos Aires atraviesan una compleja situación en cuanto a su infraestructura y servicios. La misma se viene acentuando con un mayor nivel de complejidad en los últimos años, por no poder escapar a la crisis económica que atraviesa nuestro país y por contar con un presupuesto menor en educación año tras año. Por estos motivos en las escuelas se realizan reparaciones sin ningún análisis de riesgo (en cuanto a riesgos para la salud y al ambiente), y sin realizar un análisis detallado de los costos reales ya que muchas veces se realizan reparaciones con un costo inicial percibido como menor que a largo plazo terminan con costes más elevados por una reducción de años de la vida útil de los equipos y al mal uso de la energía.

Para el desarrollo de este trabajo se realizó un estudio de caso en una escuela secundaria del distrito de Florencio Varela, y además se realizaron entrevistas informales a directivos y docentes de otras escuelas del mismo distrito. De la información recopilada se desprende que se han efectuado reparaciones en los equipos de calefacción con que cuentan los establecimientos educativos, y que una vez que se encendieron las estufas se indicó a los directivos que “no se apaguen las mismas” hasta el fin del periodo invernal ni siquiera por la noche incluyendo los fines de semana. De lo expuesto se desprende que existe un derroche de energía, ya que gran parte de la misma se sigue utilizando aún en periodos del día en el que las temperaturas no lo requieren teniendo que abrir puertas o ventanas para no sofocarse dentro de las aulas, y en periodos de tiempo en que las escuelas no se encuentras abiertas (Sábados y Domingos). Por otro lado resulta una situación peligrosa dejar aparatos con riesgo de incendio encendidos cuando las instituciones están deshabitadas, y un riesgo para la salud ya que las estufas pueden saturar el ambiente con Monóxido de carbono (Co) lo que puede traer serias consecuencias a los habitantes del establecimiento escolar. En esta ponencia nos centraremos principalmente en el desperdicio energético y en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que se producen por el mismo.

No se busca realizar una crítica, sino advertir sobre una situación que se vislumbra y que no es coincidente con las políticas impulsadas a nivel Nacional y Provincial, por varios organismos y Secretarias, en donde se apunta a la reducción del consumo energético y a la búsqueda de procesos con eficiencia energética cada vez mayores. Por otro lado la Provincia de Buenos Aires a suscrito en el año 2018 mediante la firma de un convenio de cooperación con el Consejo Nacional de Coordinación de Políticas Sociales (CNCPS) organismo responsable de coordinar las acciones necesarias para la efectiva implementación de la "Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible", lo expuesto va en una dirección opuesta a los Objetivos del Desarrollo Sustentable[1](ODS) y por varios motivos será necesario abordar el tema para colaborar con la reducción del uso de energía y de las emisiones de GEI, disminuyendo a su vez el factor de riesgo de las instituciones educativas donde se forma el futuro de nuestro país.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Y.Miranda y C.Martinez

Palabras claves: Mantenimiento – Establecimientos Educativos – Ahorro Energético

Introducción

A nivel global nuestra civilización se encuentra atravesando una crisis ambiental, económica y social, debido entre otras problemáticas al Cambio Climático producido en mayor medida por el calentamiento global. En la actualidad la mayoría de los países están de acuerdo en que el cambio climático es irreversible y que es una problemática en la cual nos encontramos inmersos. El cambio climático es el resultado de desequilibrios en el balance energético de la Tierra, los mismos son causados por agentes naturales y antropogénicos. Estas causas varían en los tiempos; mientras que los agentes naturales se han mostrado lentos en el tiempo, los de origen han mostrado un aumento exponencial en los últimos doscientos años. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en Ingles)[1], *"La influencia humana en el clima ha sido la causa dominante – con una probabilidad superior al 95% - de más de la mitad del aumento observado en la temperatura superficial media global en el periodo 1951-2010, lo que ha originado el calentamiento de los océanos, la fusión de hielo y nieve, la elevación del nivel del mar y cambios en algunos extremos climáticos en la segunda mitad del siglo XX.* (IPCC, 2013: pág.11)

Según el Inventario de Gases de efecto invernadero de la República Argentina, más de la mitad (el 53%) de las emisiones de CO2 pertenecen al sector energético, luego el 39% al sector ganadería, agricultura y otros usos del suelo y el resto a residuos (4%), y procesos industriales y usos productivos (4%). Por lo mencionado resulta evidente la importancia del uso responsable y eficiente de la energía, no solo pensando en los costos sino también en pos del cuidado del ambiente y en concordancia con los tratados internacionales a los cuales el país ha suscrito. C

En los últimos años desde el Gobierno Nacional[2] se ha apuntado y alentado a reducir el uso de energía, debido a la crisis energética que atraviesa nuestro país. Para ello se han utilizado desde discursos presidenciales hasta campañas publicitarias en televisión y redes sociales, instando a los consumidores a reducir el consumo y evitar el "despilfarro" de energía en los domicilios particulares y comerciales. Sin embargo, en el presente trabajo se evidencia que en la gestión de este gobierno no se realiza el uso de los recursos energéticos de manera eficaz y coherente con el discurso instalado en los medios de comunicación.

Si bien con los últimos cambios en la tarifa energética [3]se han implementado en gran parte de los domicilios algunas mejoras en cuanto al cuidado de la energía, muchas

[1] El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC), es el principal órgano científico internacional para la evaluación del cambio climático. Fue creado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM) en 1988 para ofrecer al mundo una visión científica clara del estado actual de los conocimientos sobre el cambio climático y sus posibles repercusiones medioambientales y socioeconómicas. Desde el inicio de su labor en 1988, el IPCC ha preparado cinco informes de evaluación de varios volúmenes, que se pueden consultar bajo el apartado Publicaciones. Ahora se encuentra en su sexto ciclo de evaluación.

[2] En 2015, Mauricio Macri se presenta como candidato a presidente por el Frente Cambiemos. El 22 de noviembre es electo Presidente de la República Argentina con el 51,34% de los votos. (Periodo 2015-2019)

[3] Desde inicios del año 2016 hasta la actualidad, las tarifas de la energía eléctrica, el gas o el servicio de agua potable por red han experimentado fuertes subas porcentuales, tanto en los cargos fijos, como en los variables. Según fuentes del Gobierno Nacional, una suba de las tarifas de servicios como el gas natural o la energía eléctrica,

veces son medidas penalizadoras apuntadas solo al consumo y a una disminución en los costos a pagar en unidades monetarias ($), y no una verdadera visión integral del cuidado de los recursos energéticos y del medio ambiente.

Según Pasquevich M.Daniel… *"A la luz de la situación actual que atraviesa el país, con miles de millones de dólares destinados a la compra de recursos energéticos y tarifas que calan profundamente en las economías hogareñas e industriales, parece aún más imperiosa la necesidad del Uso Responsable y Eficiente de la Energía (UREE) para generar excedentes de energía que hoy se consumen de manera ineficiente o se derrochan por un mal uso".* (Pasquevich, 2016 Pág.9).[B]

En las escuelas secundarias de la provincia de Buenos Aires del distrito de Florencio Varela se ha detectado una problemática ambiental, se está produciendo un derroche de gas natural. Hablamos de derroche ya que según el estudio realizado y los datos que se aportan más adelante, el gas es utilizado sin obtener ninguna contraprestación a cambio, ya que las estufas de las escuelas permanecen prendidas mientras los establecimientos educativos analizados se encuentran cerrados. Por consiguiente, el gas natural (energía) que se está desperdiciando ocasiona un daño ambiental, además se está produciendo en vano (en generación y emisión) y estas prácticas se convierten en un potencial peligro para las instituciones y la comunidad que los rodea.
Es importante mencionar que en esta presentación no se pretende responsabilizar a los Directivos de las escuelas, sino evidenciar la falta de concientización en la implementación de las políticas educativas de mantenimiento de infraestructura desde el gobierno provincial y del Consejo Escolar, al ordenar (de manera informal) no apagar los artefactos de calefacción hasta que no termine el proceso invernal, aludiendo a la falta de presupuesto para solventar personal que las vuelva a prender, lo que provoca un derroche de energía eh impacta de manera negativa en el ambiente sumado al no cumplimiento con las normas de seguridad necesarias dentro de los establecimientos educativos.

Materiales y métodos

Para realizar el trabajo se utilizaron fuentes primarias (logradas enteramente para este proyecto) y fuentes secundarias de bibliografía de referencia.
Las fuentes primarias se dividen en mediciones de campo, realizadas de las lecturas del medidor de gas de la Escuela Secundaria N°8 localizada en la Avenida San Martín de la localidad de Florencio Varela, durante un lapso de 30 días. Y por otro lado, datos aportados por personal docente de otras instituciones educativas del nivel secundario (ESN°10, ESN°53 y ESN°5) en cuanto a la cantidad de artefactos funcionando a gas natural (estufas y cocinas), y la disposición sugerida por el consejo escolar de Florencio Varela, que como órgano competente a designado mediante orden no oficial.
Por otro lado, se utilizaron fuentes secundarias (bibliografía y datos de sitios web), para realizar una valoración de la cantidad de gas natural que se utiliza y la cantidad de gases de efecto invernadero (GEI) generados por este consumo. También se consultó a la página del Enargas, para calcular el estimado del consumo de los calefactores relevados en las escuelas.

---

era necesaria para generar el ambiente adecuado para que el sistema energético sea autosustentable, y comenzaran a realizarse las inversiones necesarias en el sector.

Resultados y discusión

Las mediciones tomadas en la ESN°8 arrojan como resultado, que por día se gastan en promedio 45m^3/día los cuales no tienen ningún uso por lo que se puede afirmar que se está desperdiciando el recurso. Teniendo en cuenta que las mediciones se realizaron en horarios en los que el establecimiento se encontraba cerrado (de 22hs a 6:30hs), se desprende que son aproximadamente ocho horas en el que se produce un mal uso del gas natural sin recibir una prestación a cambio, por lo tanto, por día se desperdician recursos y se emiten GEI en vano. Esto sin tener en cuenta las horas y días en que los equipos de calefacción permanecen encendidos, sin ser necesario al elevarse la temperatura. Esta situación se agrava los fines de semana en que las mediciones llegan a redondear aproximadamente 200m^3 de gas natural por fin de semana.

Se realizó, para la ESN°8 una conversión a Emisiones de gases de efecto invernadero, tomando como factor de emisión 2,2 (dato obtenido del Gobierno de Aragón y la Unión Europea), y estimando respecto al consumo ya mencionado los tres meses invernales. Según los datos obtenidos de las mediciones en la Escuela Secundaria N°8 (multiplicando el consumo por noventa días, para los tres meses de invierno), se estima un consumo anual de 4050m^3. Esto arroja una cantidad 8707,5kg de CO2eq., como resultado de un injustificable desperdicio energético.

En la ESBN°10, se tuvo acceso a información del tipo y cantidad de estufas en funcionamiento. De allí se pudo vislumbrar que en la escuela se encuentran en funcionamiento cinco estufas de 2500Kcal (según el Enargas este tipo de estufas tiene un consumo de 0,27m3/h, las mismas se encuentran en un estado precario (presentando faltantes de partes, mal funcionamiento de los magiclik para encender, faltantes de rejillas exteriores, etc.). Ante todo, esto el personal enviado por el Consejo Escolar de Florencio Varela, encendió las estufas y sugirió a los directivos de la escuela “No apagarlas” mientras se desarrolle el período invernal, ya que sino no podrían volver a encenderlas. Se multiplico el consumo (0,27m3/h) por la cantidad de estufas 5, por las horas de encendido sin uso que son 8hs (de 22hs a 6hs), esto arroja como resultado 10,8m3/h. Al igual que en el caso anterior se multiplico el consumo por noventa días, correspondiente a los tres meses de invierno; esto arrojó como resultado un desperdicio energético igual a 972m3 de gas natural. Expresado en emisiones de CO2 es igual a 2090Kg de CO2Eq. De lo expuesto se concluye que, en esta escuela, al igual que en la ESSN°8, existe un derroche de gas en horarios en que la institución se encuentra cerrada.

Sumando ambas escuelas en las que realizamos la misma metodología arroja como resultado un total de 5022m3 de gas natural que son desperdiciados en el año, lo que equivale a 10797,5Kg de CO2eq., una suma considerable que puede ser reducida fácilmente en pos de realizar acciones para reducir el Cambio Climático en concordancia con el Objetivo de Desarrollo Sostenible N°13 (Acción por el Clima).

Como particularidad a mencionar en algunas escuelas que hemos tratado de realizar mediciones en los medidores, nos hemos encontrado que los mismos se encuentran trabados, aunque se han observado estufas encendidas en su interior, por ejemplo esto lo hemos observado en las escuelas secundaria 5 y 53 de Florencio Varela.

Nos preguntamos dada los resultados que ha arrojado esta investigación, desde una mirada social y analítica del discurso oficial del gobierno en cuanto al cuidado de la energía como recurso indispensable para el desarrollo de la nación. A lo que podemos redecodifiar desde Bourdie (Mazzola, 2000) y la dualidad del discurso entre el deber

ser y lo que es, entre los interés particulares y los intereses generales. La transición del deber ser y el ser no es una deducción lógica o formal, sino se debe a una toma de posición a la voluntad política. Etkin el propone tres conceptos para evaluar la conducta de los agentes públicos y calificar a los funcionarios del aparato estatal

(…) el vacío ético; quienes deciden no responden por sus actos, hay impunidad. Al directivo sólo le interesan los demás como fuente de recursos. En este vacío no hay pensamiento social ni compromiso, solo existen los hechos en el marco del duro poder (el pragmatismo) b) la dualidad ética; hipocresía o falsedad ideológicas. Se predica una idea, a la vez que se la ignora o se contradice en la práctica. Es el doble discurso que ajusta las explicaciones a las necesidades c) la ética de mínima; o necesaria para cumplir la tarea, que es de carácter reactiva (no promueve) (…) (Etkin J: pag.1)

Estas tres categorías nos hacen pensar que existe efectivamente un vacío ético en las practicas que hemos analizado en cuanto al duro pragmatismo que guía las practicas, importa que hay (en las escuelas que tuvieron el privilegio de tener gas este invierno), sin una planificación comprometida con el medio ambiente ni con la comunidad educativa. La dualidad ética de predica lo que no se hace en la práctica, redundando en una contradicción entre el discurso y la penalización mediante el tarifazo a la ciudadanía para que se cuide el recurso y en las instituciones educativas como las escuelas se practica un derroche prominente. Este gobierno aludió al cuidado ambiental como justificación de la suba de tarizas al servicio del gas. Simulando un interés genuino por el cuidado de la energía pero la práctica demuestra lo contrario.

Conclusiones

Pese al “relato” por parte del Gobierno Nacional en cuanto a la problemática energética y los esfuerzos que debemos realizar para su cuidado, se observó en las escuelas relevadas, las cuales son Instituciones dependientes del estado provincial un excesivo derroche de energía (gas natural). No existen políticas por parte del gobierno provincial, para utilizar de manera eficiente los recursos energéticos dentro de las escuelas. Por otra parte se observó a lo largo del proceso de relevamiento de datos que la orden de dejar las estufas encendidas, se debía a que las mismas no se encontraban en perfectas condiciones de integridad (observándose estufas deterioradas y hasta perdidas de gas), lo que es peligroso para los usuarios habituales de las escuelas por tratarse de artefactos sometidos a fuego, y que operan con un fluido explosivo. Hay que recordar que hemos vivido en el últimos año un accidente fatal por una explosión de gas en una escuela de Moreno, y además varios otros casos de alumnos intoxicados por escapes de gas (alumnos internados por escapes de gas en Jose C.Paz), por lo que es importante poner especial énfasis en el tema.

Es necesario para cuidar a las generaciones futuras, los actuales y futuros alumnos de las escuelas la implementación de planes integrales de gestión ambiental. En el caso de las instituciones educativas, es urgente que se empiecen a implementar estos planes para gestionar el ambiente (residuos, energía, cuidado del espacio común, etc.), ya que las escuelas son espacios de convivencia e intercambio de conocimientos adquiridos desde la educación formal y espacios de construcción de subjetividades de los actores pertenecientes a la casa común.

Será importante en lo planteado aquí y para lograr un verdadero cambio cultural que nos permita comenzar a edificar las bases de una sociedad más sustentable (desde todas las dimensiones social, económica y ambiental), adoptar metodologías existentes en culturas a lo largo de la historia como, la cultura China; en donde los habitantes del pueblo obedecían las leyes cumpliendo con su tarea asignada rigurosa y conscientemente, y donde a su vez los gobernantes asumían el rol de "protección y cuidado" que tenían para con los demás integrantes de la sociedad. Con esto queremos resaltar la importancia de todas las partes involucradas, ciudadanos, instituciones educativas, docentes y alumnos para lograr que las escuelas sean lugares sustentables en donde los recursos sean utilizados de manera eficiente para lograr su objetivo en la sociedad; formar ciudadanos con sólidos conocimientos y solidarios con el entorno que los rodea y, capaces de replicar lo aprendido puertas afuera de las escuelas. La dualidad ética es lo que prevalece en la gestión de la gobernación nacional y provincial, profesar un discurso del cuidado ambiental y de los recursos energéticos y en la práctica derrochar y mal gastar el dinero público mediante el pago de las facturas de las escuelas a la empresa privada.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Quilmes y a la Universidad Nacional Arturo Jauretche por generar los espacios institucionales, academicos y humanos necesarios para que desde el conurbano se pueda aportar generando conocimiento, y organizando el ya existente.

A los docentes de ambas casas de estudio por incentivar a los estudiantes, para superarse a diario y adentrarse en el ambito academico muchas veces solo reservado a las elites dominantes.

Referencias

A. CEPAL. *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sotenible*. Año 2018

B. INSTITUTO DE ENERGÍA Y DESARROLLO SUSTENTABLE. Comisión Nacional de Energía Atómica. *HACIA EL USO RACIONAL Y EFICIENTE DE LA ENERGÍA en la Administración Pública Nacional*. Año 2016.

C. Inventario Gases de Efecto invernadero

AA 2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación del uso de macroalgas como material adsorbente para remoción de metales pesados en solución acuosa

J.R. Camurati[a] , J. Hocsman[a] y **V. N. Salomone**[a,b]
[a] *Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA) UNSAM-CONICET, Argentina. vsalomone@unsam.edu.ar*
[b] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).Argentina*

Resumen

La descarga de aguas residuales, tales como efluentes industriales y domésticos, en el ambiente son responsables de la presencia de metales tóxicos en los cuerpos de agua, suelo e incluso, en la biota. La bioadsorción es un proceso que permite la captación activa o pasiva de iones metálicos, debido a la propiedad que poseen diferentes biomasas vivas o muertas para inmovilizar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos. El uso de materiales de bajo costo obtenidos a partir de diferentes biomasas provenientes de la flora microbiana, algas y residuos agroindustriales ha sido propuesto para reemplazar métodos convencionales en la remoción de metales de aguas contaminadas o efluentes. Las algas son un recurso abundante, y en particular, tanto las especies que no se destinan a consumo humano, como las grandes masas que el mar expulsa, pueden ser utilizadas en remediación en lugar de ser consideradas un desecho.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el uso de material algal seco en la remoción de zinc en solución acuosa en diferentes condiciones experimentales. La remoción de zinc se realizó por bioadsorción utilizando *Ulva lactuca* y *Hallymeneacea sp* en sistema batch. Se evaluó el efecto de distintos parámetros, tales como pH inicial, concentración de Zn y concentración del adsorbente. La concentración de Zn se midió por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Los resultados mostraron que, en todas las condiciones experimentales evaluadas, la eficiencia de remoción fue mayor cuando se utilizó como material adsorbente *Hallymeneacea sp* en lugar de *Ulva lactuca*. Esto podría estar relacionado con la composición de las paredes celulares de las algas rojas y verdes. El incremento de la masa de adsorbente mejoró la eficiencia, alcanzando valores de remoción de zinc superiores al 80%. Sin embargo, pHs más ácidos no mejoraron la efectividad del tratamiento.

Se concluye que el uso de material algal es una alternativa interesante para la eliminación de zinc de solución acuosa.

Palabras clave: macroalgas, adsorción, remediación, metales, zinc.

Introducción

Las descargas de aguas residuales no tratadas o tratadas de forma inadecuada contribuyen a la liberación de distintos tipos de contaminantes en los cuerpos de agua[1]. Los efluentes industriales aportan principalmente iones metálicos a los medios donde son

vertidos[2]. La contaminación por metales pesados es un problema ambiental grave, debido a que son potencialmente tóxicos, persistentes, no degradables y pueden bioacumularse, lo que facilita su ingreso a la cadena trófica y su dispersión[1,3].

El Zn presente en el ambiente tiene origen tanto natural como antrópico. Es usado en la industria del galvanizado, en la manufactura de aleaciones, baterías y pigmentos[4]. Es considerado un metal esencial, debido a que es requerido en muchas funciones metabólicas, suele presentarse como cofactor enzimático y también como componente de la estructura celular; sin embargo en altas concentraciones puede ser tóxico[2].

Existen distintos métodos para la remoción de zinc y otros metales tóxicos de soluciones acuosas. Entre ellos: precipitación química, intercambio iónico y ósmosis inversa[5,6]. Estos métodos demandan un gran consumo de energía, productos químicos, y son poco efectivos a la hora de aplicarlo en soluciones diluidas[7]. Es por esto que existe un creciente interés en desarrollar y evaluar métodos alternativos ambientalmente más amigables y económicos para el tratamiento de efluentes. Entre ellos, la adsorción es considerado un método eficaz para la eliminación de iones metálicos de efluentes industriales debido a sus numerosas ventajas[8,9]. En particular, la biosorción se caracteriza por la captación de iones metálicos por biomasa viva o muerta, a través de mecanismos físicos y químicos que ocurren en la superficie celular, y que involucra a los distintos grupos funcionales expuestos de las paredes celulares[10,11]. La ventaja adicional cuando se trabaja con biomasa muerta es que no debe tenerse en cuenta la toxicidad de la solución a tratar[10]. Microorganismos, plantas, macroalgas e incluso desechos agrícolas e industriales pueden ser usados como biosorbentes para la remoción y recuperación de elementos tóxicos y compuestos orgánicos de efluentes industriales[12-14]. En los últimos años, se ha prestado especial atención al uso de las algas como material adsorbente, ya que presentan varias ventajas sobre otros materiales[15-17]. Además de ser un biosorbente eficiente para la eliminación de distintos tipos de contaminantes, se trata de un material de bajo costo, debido a que es un recurso renovable, de fácil recolección, gran disponibilidad, en muchos casos considerado un desecho y cuando está deshidratado, puede ser almacenado durante largos periodos de tiempo sin perder sus propiedades[12].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el uso de material algal seco en la remoción de zinc de solución acuosa bajo diferentes condiciones experimentales.

Materiales y métodos

Material biológico

La biomasa algal fue recolectada en agosto de 2018 en la costa de Mar del Plata (Provincia de Buenos Aires, Argentina). Para los experimentos de adsorción se tomaron ejemplares de *Ulva lactuca* (alga verde) y *Hallymeneacea sp.* (alga roja) adheridas a las rocas, durante la marea baja. Las muestras recolectadas fueron lavadas varias veces con agua destilada, luego liofilizadas y finalmente molidas. Posteriormente, almacenadas en frascos hasta su uso.

Estudios de adsorción

Para los experimentos batch, se prepararon soluciones de Zn de 10 mg L^{-1}, 20 mg L^{-1} y 100 mg L^{-1} a partir una solución madre de 1000 mg Zn L^{-1}. Se evaluaron dos valores iniciales de pH (3,0 y 5,7). El valor de pH más ácido se ajustó utilizando una solución de HNO_3 (Biopack). El efecto de la concentración del adsorbente también fue evaluado. Los experimentos se realizaron partiendo de dos concentraciones de material algal seco (1 g L^{-1} y . 5 g L^{-1}).

El modelo experimental consistió en un sistema batch bajo agitación constante (200 rpm) a temperatura ambiente. El volumen inicial de solución fue de 100 mL. Las muestras fueron tomadas a distintos tiempos y filtradas a través de un membrana de nylon de 0,45 µm de tamaño de poro y conservadas hasta su análisis. Se realizaron ensayos control en ausencia de material adsorbente. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Método analítico

La concentración de Zn en la fase acuosa se determinó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica en llama (GBC, Modelo:SensAA). La cantidad de metal adsorbido (q) fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{m}$$ Ecuación (1)

donde Ci y Cf son las concentraciones inicial y final del soluto en la solución (mg L^{-1}); V es el volumen de la solución (L) y m masa del biosorbente (g, peso seco).

Análisis estadistico

Análisis de varianza unidireccional (ANOVA), seguido de test de Tukey si se encontraba una diferencia significativa ($p < 0,05$) (IBM SPSS Statistics).

Resultados y discusión

Efecto de la concentración inicial de Zn (**Figura 1**). Los mejores resultados se observaron en los experimentos realizados con las concentraciones más altas de Zn, tanto para *Ulva lactuca* como para *Hallymeneacea sp.*($p<0,05$). La mayor cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de adsorbente, se registró cuando se utilizó como biomasa el alga roja (*Hallymeneacea sp*) ($p<0,01$). Esto podría explicarse con las características y composición de la pared celular de las distintas clases de algas, que ejercen un rol fundamental en la interacción con los iones metálicos en solución, debido a que la adsorción es un proceso superficial. En ese sentido, las algas rojas se caracterizan por la presencia de un polisacarido denominado carragenato y las algas verdes por el ulvano, con diferente afinidad por iones metálicos[18,19].

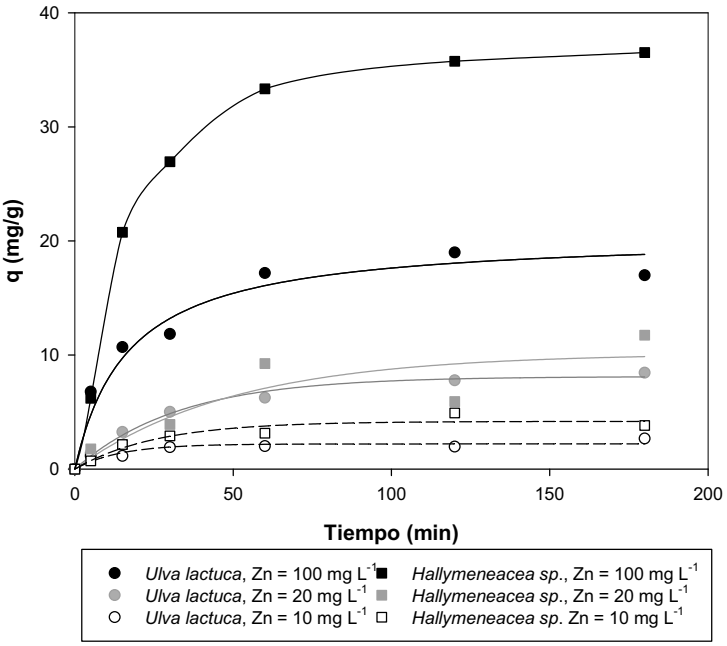


Figura 1. Variación de la concentración de Zn en solución en función del tiempo. [Zn]= 10; 20 o 100 mg L^{-1}; [Adsorbente] = 1 g L^{-1}. pH = 5,7; temperatura ambiente; agitación constante.

Efecto de la concentración del adsorbente (**Figura 2**). Los resultados muestran que el agregado biomasa algal no aumentó la cantidad de Zn adsorbido por gramo de biosorbente. Incluso se observa una significativa disminución de la capacidad de captación de iones metálicos cuando la concentración de *Hallymenenacea sp*. fue incremenetada· ($p < 0,05$). Sin embargo, el porcentaje de Zn removido de la solución en esas condiciones alcanzó el 82,4%, siendo muy superior al observado para el resto de los experimentos. Esto podría explicarse, debido al incremento en la cantidad de sitios activos involucrados en la captura de iones metálicos, que favorecen en consecuencia la biosorción. Dado que la biomasa algal es un material muy disponible y de bajo costo, es posible utilizar mayores cantidades de biomasa en beneficio de la eficiencia del tratamiento.

Efecto del pH (**Figura 3**). No se observan diferencias significativas en la cantidad de Zn adsorbido en relación a la variación del pH. Esto coincide con lo reportado en otros trabajos, que indican que a pH inferiores a 3,0 se reduce la eficiencia en la captación de Zn[20].

Conclusiones

Los resultados del presente trabajo muestran que la remoción de Zn de solución acuosa utilizando biomasa algal seca como material adsorbente es un tratamiento sencillo y eficiente. En un periodo corto de tiempo es posible alcanzar valores de remoción cercanos al 80%, utilizando *Hallymeneacea sp*. como material adsorbente.

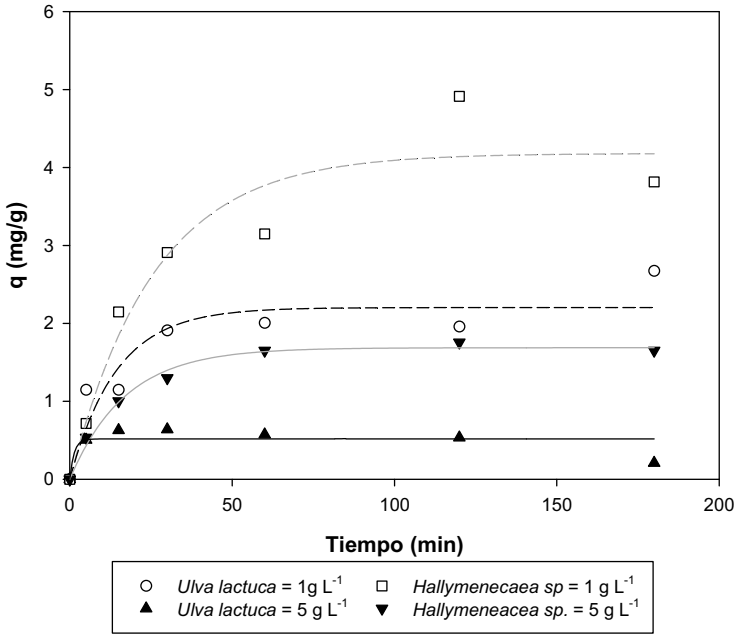


Figura 2. Variación de la concentración de Zn en solución en función del tiempo. [Zn]= 10 mg L^{-1}; [Adsorbente] =1 o 5 g L^{-1}. pH = 5,7; temperatura ambiente; agitación constante.

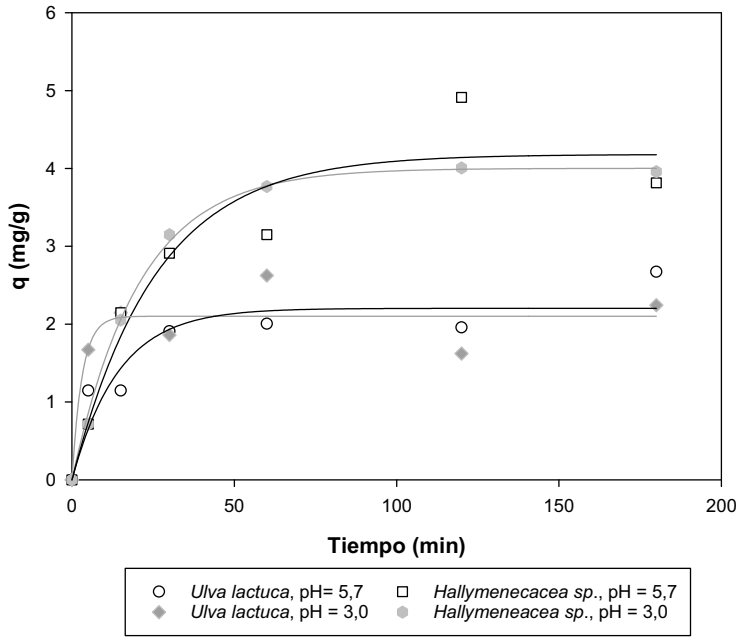


Figura 3. Variación de la concentración de Zn en solución en función del tiempo. [Zn]= 10 mg L^{-1}; [Adsorbente] = 1 g L^{-1}. pH = 5,7 y 3,0; temperatura ambiente; agitación constante.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en el marco del Proyecto PICT 2016-2718. Además los autores agradecen al Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA) CONICET-UNSAM.

Referencias

1- Arumugam N., Chelliapan S., Kamyab H., Tirugnana S., Othman N., Nasri N.S. Treatment of wastewater using seaweed: a review. Int. J. Environ. Res. Public Health. 15:12 (2018) 2851-2868.
2- Priyadarshini E., Priyadarshini S.S., Pradhan N. Heavy metal resistance in algae and its application for metal nanoparticle synthesis. Applied Microbiology and Biotechnology. 103 (2019) 3297-3316.
3- Rehman K., Fatima F., Waheed I., Akash M. S. H. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. Journal of Cellular Biochemistry. 119 (2018) 157-184.
4- Plaza Cazón J., Bernardelli C., Viera M. Donati E., Guibal E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system. Bioresource Technology 116 (2012) 195–203.
5- Selimovic A., Junuzovic H., Begic S., Cvrk R. Efficiency of precipitation and removal of Pb(II) and Zn(II) ions from their monocomponent and two-component aqueous solutions using Na_2CO_3. In: Karabegović I. (eds) New Technologies, Development and Application II. NT 2019. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 76. Springer, Cham. (2020) pp. 569-575.
6- Caviedes Rubio D.I., Muños Calderón R.A., Perdomo G.A., Rodriguez Acosta D., Sandoval Rojas I.J. Treatments for removal of heavy metals commonly found in industrial wastewater. A review. Revista de Ingeniería y Región. 13 (1) (2015) 73- 90
7- Chojnacka K., Mikulewicz M. Green analytical methods of metals determination in biosorption studies. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 116 (2019) 254-265.
8- Zhou G., Luo J., Liu C., Chu L., Crittenden J. Efficient heavy metal removal from industrial melting effluent using fixed-bed process based in porous hydrogel adsorbents. Water Research. 131 (2018) 246-254.
9- Humelnicu D., Iazar M.M., Ignar M., Dinu I.A., Dragan B.S., Dinu M.V. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores. Journal of Hazardous Materials. 381 (2020) 120980.
10- Mejía Sandoval G. Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia. 1:1 (2006) 77-99.
11- Lebron Y.A.R., Moreira V.R., Santos L.V.S, Jocob R.S. Remediation of methylene blue from aqueous solutions by *Chorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* biosorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and optimization studies. Journal of Environmental Chemical Engineering. 6 (2018) 6680-6690.
12- Feisther V.A., Scherer Filho J., Vignola Hackbarth F., Mayer D.A., de Souza A.A.U., Guelli S.M.A., de Souza G.U. Raw leaves and leaf residues from extraction of essential oils as biosorbents for metal removal. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7(2019) 103047.
13- Lebron Y.A.R., Moreira V.R., Santos L.V.S. Studies on dye biosorption enhancement by chemically modified *Fucus vesiculosus*, *Spirulina maxina* and *Chorella pyrenoidosa* algae. Journal of Cleaner Production. 240 (2019) 118197.
14- Xu S., Xing Y., Liu S., Hao X., Chen W., Huang Q. Characterization of Cd^{+2} biosortion by *Pseudomonas* sp. Strain 375, a novel biosorbent isolated from soil polluted with heavy metals in Southern China. Chemosphere. 240 (2020) 124893.
15- Deniz F., Ersanli E.T. An ecofriendly approach for bioremediation of contaminated water environment. Potential contribution of a coastal seaweed community to environmental improvement. International Journal of Phytoremediation. 20:3 (2017) 256-263.
16- Barquilha C.E.R., Cossich E.S. Tavares C.R.G. da Silva E.A. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. Journal of Water Process Engineering. 32 (2019) 100904.
17- Moreira V.R., Lebron Y.A.R., Lange L.C., Santos L.V.S. Simultaneous biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) onto a brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: Mono- and multi-component isotherms, kinetics and thermodynamics. Journal of Environmental Management. 251 (2019) 109587.
18- Peso-Echarri P., Frontela-Saseta C., González-Bermúdez C.A., Ros-Barruezo G.F., Martinez-Graciá C. Polysaccharides from seaweed as ingredients in marine aquaculture feeding: alginate, carrageenan and ulvan. Revista de Biología Marina y Oceanografía. 47:3 (2012) 373-381.
19- Areco M.M., Hanela S., Duran J., dos Santos Afonso M. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. Journal of Hazardous Materials. 213-214 (2012) 123-132.
20- Senthilkumar R., Reddy Prasad D. M., Govindarajan L., Saravanakumar K. and Naveen Prasad B. S. Green alga-mediated treatment process for removal of zinc from synthetic solution and industrial effluent. Environmental Technology. (2017) 1262-1270.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Secado indirecto de hierbas aromáticas sustentado íntegramente con energía solar

A. I. Lema[a], J. M. Morsetto[a], M. I. Pontin[a] y J. M. Lucchini[a]
[a] *Grupo de Energía Solar. Fac. de Ingeniería. U.N. de Río Cuarto, Argentina.* alema@ing.unrc.edu.ar.

Resumen

En este trabajo se presentan resultados del desempeño de un equipo de secado indirecto con recirculación de aire, sustentado íntegramente con energía solar, aplicado a la deshidratación de perejil.

El sistema de calefacción de aire para el secado, utiliza un colector solar de tubos evacuados para aumentar la energía térmica del agua, que luego es parcialmente transferida al aire en un intercambiador de calor agua-aire. El agua se calienta en el calefón solar y se mueve en un circuito cerrado por efecto termosifón, sin la utilización de bombas impulsoras.

El aire ingresa al equipo mediante un ventilador y atraviesa el intercambiador de calor antes de entrar a la cámara de secado. En la cámara de secado se encuentran cuatro bandejas giratorias donde se coloca el producto a secar. El aire húmedo que abandona la cámara de secado, es parcialmente recirculado a los fines de aumentar el aprovechamiento térmico.

Los requerimientos eléctricos del sistema, son provistos por un panel fotovoltaico.

El equipo fue ensayado y los resultados se presentan en gráficos. Se constata que el equipo de secado analizado, depende energéticamente sólo del recurso solar disponible y constituye un diseño idóneo en relación a la operación de secado aplicado a hierbas aromáticas, ya que se logra un secado adecuado en relación a la calidad del producto obtenido y el tiempo empleado.

Palabras clave: secado indirecto; hierbas aromáticas; calentamiento de aire, flujo termosifónico

Introducción

Actualmente la producción y/o recolección de plantas medicinales y aromáticas se presenta como una alternativa de diversificación productiva para predios familiares, complementaria a la horticultura[1] y es comercializada parcial o totalmente en forma deshidratada.

El secado solar constituye un método apropiado cuando se requieren bajas temperaturas y moderadas cantidades de producto a deshidratar, debe producir entonces, la mayor pérdida posible de agua libre del vegetal recién cosechado y a una temperatura que no supere los 50ºC, evitando así la disminución de la calidad en el producto obtenido[2]. Desde esta perspectiva, la posibilidad de hacer el secado a bajas temperaturas in situ, contribuiría a mejorar la calidad del producto seco obtenido[3].

Es en este sentido que, en el año 2016, integrantes del grupo de Energía Solar de la Universidad Nacional de Río Cuarto, comenzamos a trabajar en el diseño y construcción de un equipo de secado solar indirecto, que dependiera del recurso solar como única fuente de energía, haciendo posible desarrollar el emprendimiento de secado de manera autónoma en la cercanía de los sembradíos.

En un trabajo inicial[4], se evaluó el desempeño de un radiador en el intercambio de calor agua-aire, (figura1) y se analizó la posibilidad que el agua se moviera por efecto

termosifónico a través del mismo. Los resultados fueron alentadores, y la experimentación proporcionó información relevante para avanzar en el diseño definitivo.

Se procedió luego a la construcción de la sección de ingreso del aire y de la cabina de secado (figura 1) con un diseño de bandejas giratorias accionadas manualmente, y se estudió el funcionamiento del secadero bajo condiciones de operación controladas, lo cual fue posible mediante la utilización de una máquina de ensayos. Los resultados se presentaron en un trabajo posterior[5] en el cual se concluía que, para condiciones de procesos semejantes a las utilizadas durante la experimentación, el desempeño del secadero era satisfactorio, en relación al tiempo de secado y la calidad del producto seco obtenido.

Continuando con el desarrollo del proyecto inicial, se incorporó a lo ya construído, un colector solar de agua que provee la energía térmica necesaria para el calentamiento del aire. Se automatizó el movimiento de las bandejas giratorias y mediante experiencias de secado de perejil, se evaluó el sistema en su conjunto. Los resultados fueron descriptos en una publicación del año 2018[6], en la cual se propone como acciones futuras, recircular el aire que abandona la cabina de secado, ya que lo hace lejos de la saturación.

En este trabajo, se presentan resultados del desempeño de un equipo de secado indirecto con recirculación de aire, que utiliza la energía solar como única fuente de energía para cubrir los requerimientos térmicos y eléctricos demandados en la operación de secado.

El equipo de secado, integrado al sistema indirecto de calentamiento del aire y recirculación, fue ensayado en su conjunto, presentando los resultados en gráficos. Se concluye que el diseño con recirculación, provee un aire térmicamente más uniforme a la entrada a la cabina de secado y con una capacidad de secado mayor, favoreciendo la disminución del tiempo de secado y un secado homogéneo.

Materiales y Métodos

Descripción del equipo de secado

El equipo de secado analizado en este trabajo, se muestra en la figura 1. Está compuesto básicamente por un calefón solar, un sistema fotovoltaico que provee la energía eléctrica requerida y un monovolumen compuesto por tres partes, la sección cónica de ingreso del aire para el secado, una delgada porción donde se encuentra el radiador y la cabina de secado, en la cual se disponen cuatro bandejas giratorias, donde se coloca el producto a secar

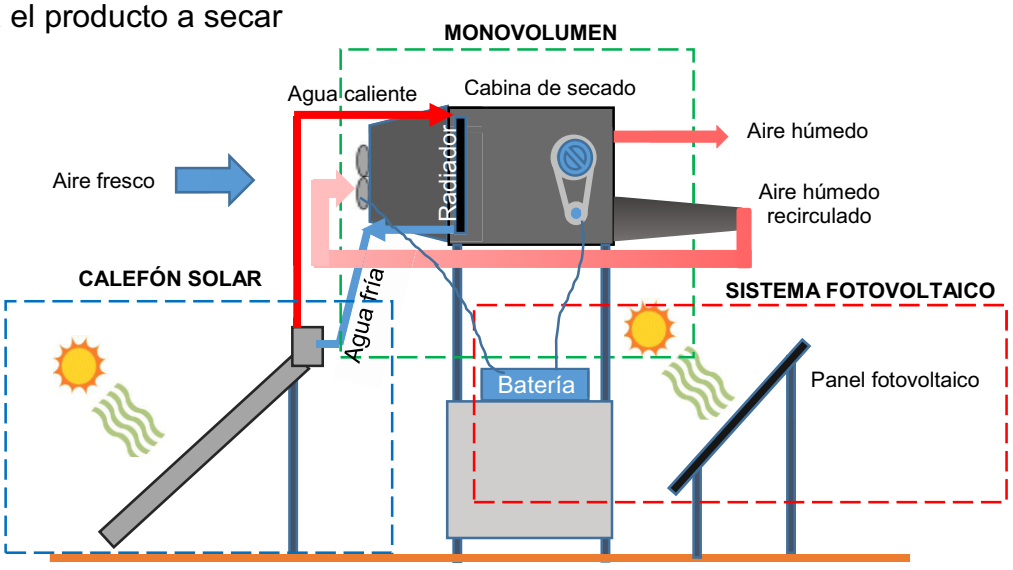


Figura 1. Equipo de secado solar indirecto con recirculación de aire

En la figura 2 a) se observa una vista lateral del montaje del equipo de secado completo, mientras que la figura 2 b) presenta una vista trasera que muestra la puerta de acceso a las bandejas en la cabina de secado y la sección donde se recolecta el aire para recircular, por último, la figura 2 c) permite observar un detalle del interior de la cabina de secado, donde se encuentran las bandejas y las muestras testigo para el seguimiento del proceso de deshidratación del perejil.

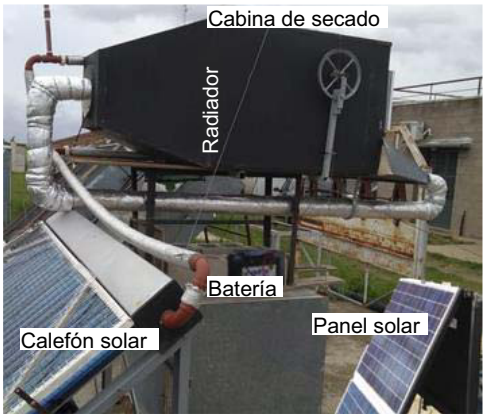


Figura 2 a). Equipo de secado solar indirecto



Figura 2 b). Vista trasera. Recirculación de aire



Figura 2 c). Interior de la cabina de secado

El aire requerido para la operación de secado, se calienta mediante un sistema indirecto de calefacción solar térmica de aire, que puede observarse en la figura 3.

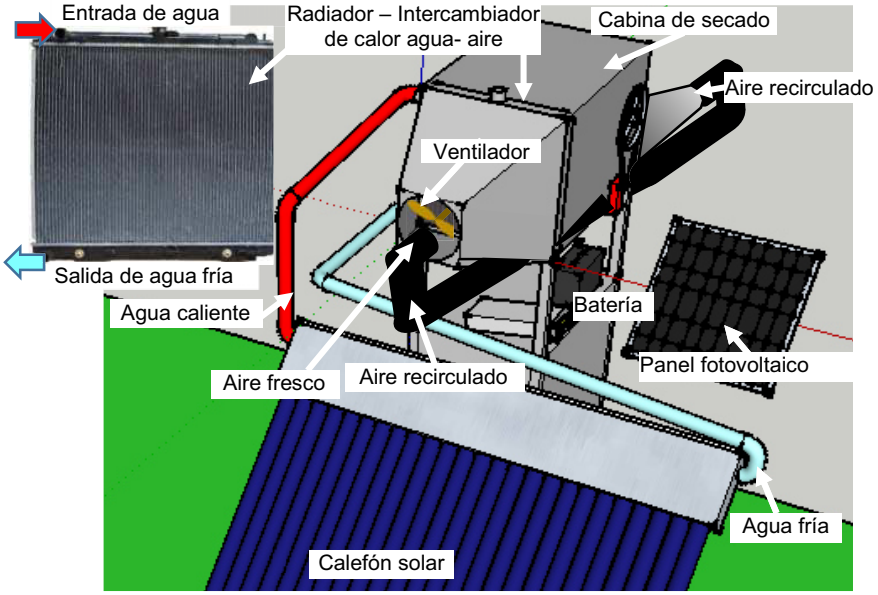


Figura 3. Sistema indirecto de calefacción térmica de aire. Detalle del radiador

El agua es el fluido caloportador y en su paso por el calefón solar, incrementa su temperatura, disminuyendo en consecuencia su densidad. La diferencia de densidades entre el agua caliente y fría, genera la fuerza impulsora para flujo termosifónico. El calefón solar utilizado es uno de tubos evacuados, del tipo water-in-glass, conocido como “manifold”. De acuerdo a sus características[7] favorece el efecto termosifón y es capaz de asegurar un buen desempeño en días de invierno, nubosos e incluso con lluvia, requiriendo, además, poca manutención.

La energía que se almacena en el agua, es transferida parcialmente al aire, en el intercambiador de calor agua-aire. El intercambiador de calor, es un radiador de uso automotriz, de paso simple (figura 3) cuyo desempeño y eficiencia fue evaluada en un trabajo anterior[4].

El aire es impulsado al interior del equipo por un electroventilador de uso automotriz que funciona con 12 V de corriente continua, e inmediatamente atraviesa el radiador en flujo cruzado, donde aumenta su temperatura e ingresa a la cabina de secado. A la salida de la misma es recolectado y recirculado hasta la zona de ingreso de aire. Cabe destacar que cada vez que se abre la puerta de la cabina de secado para acceder a las bandejas, donde están las muestras testigo, se produce un inevitable recambio de aire, ya que en ese momento el aire escapa al exterior en lugar de recircular.

Un panel fotovoltaico provee los requerimientos eléctricos del sistema: el ventilador y el mecanismo de bandejas giratorias.

Procedimiento del ensayo

Para evaluar el desempeño del equipo de secado con recirculación de aire, se realizó una experiencia de secado de perejil, a partir de la cual se determinó la curva de secado y se midieron variables de operación.

Se registraron temperaturas del agua a la entrada y a la salida del radiador, humedades relativas y temperaturas del aire en el ambiente, al ingreso del radiador y en la cabina de secado, y se midió también la radiación solar sobre el plano del calefón solar. Los registros se tomaron en intervalos de un minuto mediante el uso de registradores Data Loggers HOBO.

Se dispuso secar perejil fresco, desprovisto mayormente de los tallos y con una humedad inicial del 85%. Aproximadamente un kilo de material húmedo se distribuyó equitativamente en las cuatro bandejas, mientras que el seguimiento del proceso de secado se realizó a partir de muestras testigos, colocadas sobre las bandejas (figura 2 b), para las cuales se registró la pérdida de humedad en intervalos de tiempo conocidos y determinando materia seca para cada una de ellas, por secado en estufa 104 °C, durante 24 horas.

La entrada de aire se autorregula de acuerdo a la máxima potencia que puede entregar el ventilador y a la pérdida de carga en el circuito del aire con recirculación. Cabe destacar que la incidencia de los vientos presentes al momento del ensayo disminuye notablemente en comparación con ensayos anteriores, por efecto de la recirculación. La velocidad del aire se midió con un anemómetro de paletas en el conducto de recirculación de 10 cm de diámetro, obteniéndose una velocidad promedio de 4 m/s.

La toma de datos se realizó en dos días consecutivos, desde las 9:00 hasta las 19:00 horas, cada día. Finalizada la operación de secado el primer día, las bandejas fueron retiradas de la cabina de secado y guardadas en una habitación cerrada.

Antes de continuar el secado al día siguiente, se pesaron las muestras y conjuntamente con las bandejas se colocaron en la cabina de secado. Al finalizar la operación de secado las muestras testigo (figura 4) se ingresaron a la estufa, para determinar masa seca.



Figura 4. Distribución de muestras testigo en una bandeja

Resultados y discusión

Los datos recogidos durante el ensayo, se volcaron en gráficos, los cuales se muestran y describen a continuación.

En la figura 5 a), se presentan los registros de radiación sobre el plano del colector y temperaturas del aire en diferentes puntos del equipo, observándose que si bien la radiación solar de los días ensayados es prácticamente difusa en su totalidad (ambos días nublados), aún así, el sistema de calefacción del aire introduce un aumento máximo de temperatura para el aire ambiente cercano a los 7ºC durante el primer día, mientras que el segundo día el salto térmico alcanza los 9ºC, y esto es posible gracias a la recirculación del aire, que desde la perspectiva de la transferencia de calor, es equivalente a ingresar un aire precalentado.

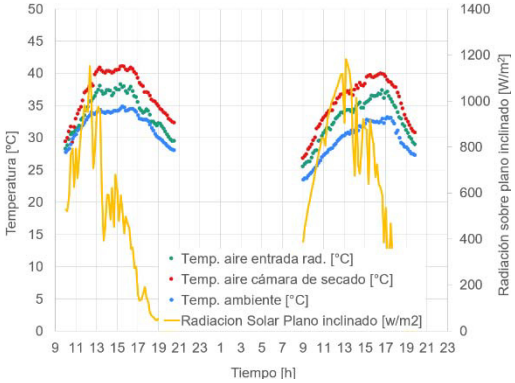


Figura 5 a). Temperaturas del aire en distintos puntos del equipo y Radiación solar sobre el plano del colector

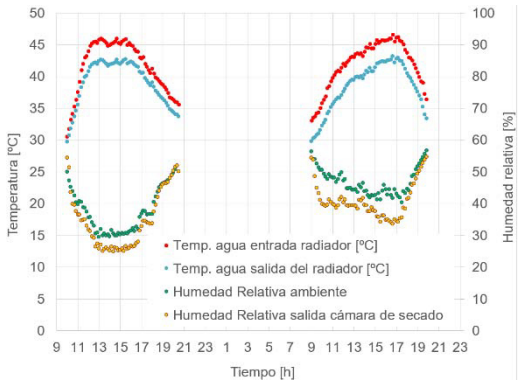


Figura 5 b). Temperaturas del agua a la entrada y salida del radiador y humedades relativas del aire

En la figura 5 b) puede observarse que la diferencia instantánea entre la temperatura del agua a la entrada y a la salida del radiador, es inferior a los 5 ºC. Esta diferencia es equivalente a la que existe entre la temperatura del agua a la entrada y a la salida del calefón solar, por lo tanto, es de esperar valores superiores, en días con mayor radiación solar disponible. En dicha figura, se muestran también, las humedades relativas del aire ambiente y del aire en la cámara de secado, si bien la humedad relativa del aire en la cámara de secado es menor que la ambiente, teniendo en cuenta la temperatura del aire, es posible cuantificar a partir del diagrama psicrométrico, una ganancia promedio de humedad absoluta a la salida de la cámara de secado de 0.005 Kg de agua/Kg de aire seco aproximadamente, durante el primer día y de 0.002 Kg de agua/Kg de aire seco, el segundo día.

La figura 6, muestra las curvas de secado para el perejil en las condiciones de operación, obtenidas a partir de las muestras.

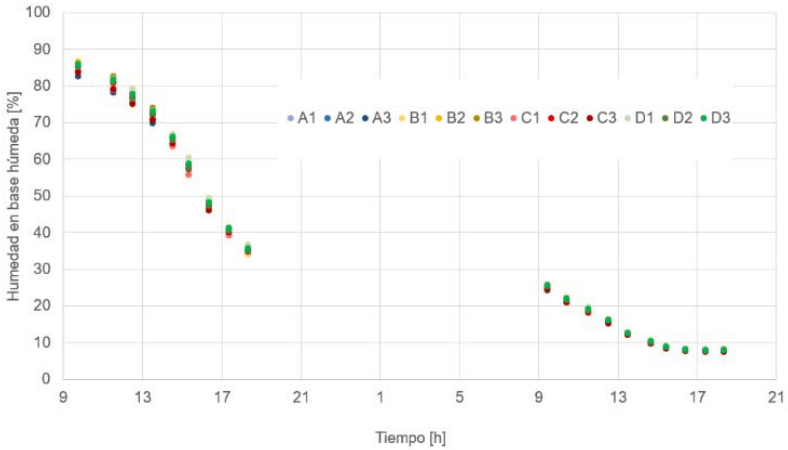


Figura 6. Curva de secado de perejil

Se muestran valores de humedad en base húmeda de las doce muestras testigo, para el primer y segundo día de la experiencia correspondientes a las horas de sol. Son tres muestras (1, 2 y 3) por cada una de las cuatro bandejas (A, B, C y D). Se advierte que las curvas obtenidas no presentan un periodo de velocidad constante, y que la velocidad de secado es mayor el primer día en relación al segundo.

Se observa también que a las 18:30 h del segundo día, cuando se concluye la operación de secado, la humedad final alcanzada, es inferior al 10% BH y es suficiente para un almacenamiento seguro.

Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos de la experimentación y de la operación del equipo de secado en general, es posible obtener las conclusiones que se detallan.

La recirculación del aire de secado, genera un aumento de la pérdida de carga, y por lo tanto el aire pasa por la cabina de secado con menor velocidad generando condiciones de secado más homogéneas.

El calefón solar seleccionado, permite operar en días con escasa radiación directa y efectuar un secado completo en 2 días de un kilogramo de perejil sin tallos.

Los registros de temperaturas del aire antes y después de atravesar el radiador, confirman el intercambio de calor en el radiador y de este modo también, la presencia del flujo termosifónico.

La figura 6, evidencia que todas las muestran presentan una evolución similar, dando cuenta de la homogeneidad de la operación de secado y en consecuencia del producto seco obtenido. Además, en la misma figura, se observa una pérdida de humedad del perejil del 50% para el primer día con la presencia de escasa radiación directa, es de esperar entonces que, en días despejados, el secado de la misma masa de perejil pueda lograrse en solo un día de operación.

Se comprueba que la tecnología desarrollada es apropiada para calentamiento indirecto del aire y que puede ser aplicada a climatización de ambientes en general.

Por último, se constata que el equipo de secado propuesto constituye un diseño idóneo en relación a la operación de secado aplicado a hierbas aromáticas y medicinales y que su funcionamiento depende solamente del recurso solar disponible.

Referencias

1- Banchero, L., Carballo, S., Telesca, J. Manual de Secado Solar de especies medicinales y aromáticas para predios familiares. INIA - DIGEGRA – MGAP. (2008)
2- Bandoni, A. Los Recursos Vegetales Aromáticos en Latinoamérica. Ed. UNLP. (2000) 410 pp.
3- Corvalán, R., Horn, M., Román R. y Saravia L. Ingeniería del Secado Solar, Subprograma VI: Nuevas Fuentes y Conservación de la Energía. (2000) CYTED-D.
4- Garnica J., Lema A., Morsetto J., Pontin M. y Lucchini, M. Evaluación de un Sistema de calentamiento de aire apto para Secado Solar indirecto de Perejil. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, (2016) Vol. 20, pág. 02.01-02.11
5- Lema A., Morsetto J., Pontin M. y Medina M. Secadero solar indirecto para el secado de hierbas. Acta de la XL Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente (2017) Vol. 5, pp. 02.35-02.46.
6- Morsetto J., Lema A., Pontin M. y Lucchini, J. Implementación de un sistema de calefacción térmica de aire, aplicado al secado de hierbas. Secadero solar indirecto para el secado de hierbas. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (2018) Vol. 22, pp. 02.49-02.59.
7- Barral, J., Lucchini, J. y Garnica, J. Cálculo de sistemas de calentamiento de agua activos que utilizan colectores de tubos evacuados del tipo water-in-glass. Acta de la XL Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente (2017) Vol. 5, pp. 03.69-03.80

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Análisis de escenarios futuros y su impacto sobre el régimen de heladas en el centro de la provincia de Buenos Aires

D. Rodriguez[a], G. Hernández[a], J. Laddaga[a], C.Vilatte[a], L. Aguas[a] y A. Confalone[a,b]
[a] *Facultad de Agronomía-UNCPBA; e-mail: aec@faa.unicen.edu.ar*
[b].INV. ASO. CIC-Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires

Resumen

El clima es el factor principal que domina el entorno de producción en el sector agrícola. El cambio climático se ha manifestado a través de un aumento global del promedio de las temperaturas superficiales de aproximadamente 0,7 ºC en el siglo XX. Las modificaciones en la composición de la atmósfera producen cambios en la reflexión y absorción de la energía solar y como resultado se obtiene un clima diferente. En el centro geográfico de la provincia de Buenos Aires desde la década de 1960 se ha intensificado la ocurrencia de eventos extremos de los fenómenos meteorológicos, como consecuencia del cambio climático.

Las heladas son una de las adversidades climáticas que más afectan la producción, tanto en explotaciones intensivas como extensivas. Por esto resulta de fundamental importancia el conocimiento de la frecuencia, estacionalidad e intensidad de las heladas de una zona en el clima actual y futuro.

Se utiliza la base de datos agrometeorológicos del Centro Regional de Agrometeorología de la Facultad de Agronomía_UNCPBA del período 1989-2018, los que se disturbaron mediante el programa DSSAT-Perturb. Se seleccionaron tres de los cuatro escenarios sugeridos por el IPCC, (Representative Concentration Pathways; RCP) cada uno corresponde al forzamiento radiativo proyectado para final del siglo XXI: 2.6, 6 y 8.5 W/m^2. Los escenarios en los que se prevé menor y mayor aumento de temperatura son el 2.6 W/m^2 y el 8.5 W/m^2 respectivamente. Se consideraron las predicciones para analizar el clima futuro de 2050 y 2100.

La caracterización de heladas se realiza mediante el cómputo de las variables siguientes: fecha media de primera y última helada, período medio con y sin heladas, intensidad y frecuencia de heladas meteorológicas (temperaturas iguales o menores a 0 ºC en casilla meteorológica a 1,5 m de altura sobre el suelo).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa una modificación en las fechas medias de primer y última helada, incrementándose el período libre de heladas para las dos situaciones (2050 y 2100) en los tres escenarios analizados, siendo el aumento de 28 días en 2050 (14 %) y 46 días (23 %) en 2100 para el escenario de mayor severidad. Lo mismo se observa en las tendencias de las temperaturas mínimas absolutas medias, con un aumento esperado de 0,8 ºC para 2050 y de 2 ºC para 2100, considerando el mismo escenario.

Palabras clave: heladas, cambio climático, escenarios futuros.

Introducción

Si bien el conocimiento de los cambios temporales de los elementos del tiempo y el clima y su interrelación con los componentes del agroecosistema permite la mejor utilización de los recursos, la estabilidad de la seguridad alimentaria puede encontrarse actualmente en situación de riesgo por los llamados eventos climáticos extremos ya que las proyecciones indican un aumento de los mismos en frecuencia, intensidad y duración[1].

El cambio climático está acompañado de una tendencia a mayor variabilidad climática, mayores oscilaciones y picos de temperaturas extremas ya que al producirse temperaturas medias más altas, éstas se compensan con una mayor variabilidad y oscilación de las temperaturas, proceso que se ha hecho evidente desde los años ´70 en el centro bonaerense[2]. Por este motivo, en todos los informes del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático se recomienda el estudio y modelado de eventos extremos como son las olas de frío, calor y sus consecuentes heladas y sequías[3].

La diferencia de severidad de los distintos escenarios de emisiones determina que la temperatura global pueda aumentar de 1 ºC hasta 5 ºC grados, desde el presente hasta el año 2100. La selección del escenario tiene implicancias importantes para el propósito de estudios sobre los impactos del cambio climático. Proyecciones del clima en el futuro se generan con modelos, los cuales son representaciones matemáticas de los procesos atmosféricos del clima global. El proceso clave para el cambio del clima es el forzamiento radiativo causado por emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de origen humano. Este forzamiento resulta en una mayor energía del sol absorbida en la atmósfera y se expresa en W/m². Las emisiones de GEI dependen de las trayectorias del desarrollo humano. Una gran incertidumbre persiste en el incremento de la población humana global, el desarrollo económico, el cambio de uso de tierra, y el éxito del uso de fuentes de energía renovables, en lugar de energía fósil. Es por eso que el IPCC, en su informe[3] establece cuatro escenarios denominados trayectorias de concentración representativas (RCP-Representative Concentration Pathways). Los RCP se caracterizan por el cálculo aproximado que hacen del forzamiento radiativo total en el año 2100 en relación con 1750 (año en que comenzó la era industrial). Se usan escenarios que son representativos de las posibles trayectorias del desarrollo humano. Se denominan por sus niveles de forzamiento radiativo RCP 2.6, RCP 4.5, RCP 6.0 y RCP 8.5 (por ejemplo, RCP 8.5 resultará en un forzamiento radiativo de 8.5 W/m² hasta 2100).

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del cambio climático sobre tendencia futura en la magnitud de las heladas, expresado en fecha de ocurrencia, mínimas absolutas, y su variabilidad; mediante la predicción realizada sobre distintos escenarios de emisiones. Para esto se consideraron algunos escenarios para analizar el régimen de heladas en el clima de 2050 y 2100 para Azul, centro de la provincia de Buenos Aires.

Materiales y métodos

En el presente trabajo, se utiliza la base de datos agrometeorológicos diarios del Centro Regional de Agrometeorología (CRAGM) de la Facultad de Agronomía-UNCPBA del período 1989-2018, los que se disturbaron mediante el programa DSSAT-Perturb, que aplica los últimos datos CMIP5. CMIP (Coupled Model Intercomparison Project) es el marco de comparación diseñado para mejorar el conocimiento del cambio climático y CMIP5 es la fase más reciente del proyecto CMIP que ha sido completada (2010-2014)[4] incluyendo las variables temperatura, precipitación y radiación solar. DSSAT-perturb permite elegir más de 40 Modelos de Circulación General (MCG) para cada variable y trabajar con los archivos de tiempo atmosférico del programa DSSAT (Decision Support System for Agrotechnology Transfer-Cropping system model)[5].

Se seleccionan tres de los cuatro escenarios sugeridos por el IPCC: 2.6, 6 y 8.5 W/m^2, considerando los extremos (los escenarios en los que se prevé menor y mayor aumento de temperatura son el 2.6 W/m^2 y el 8.5 W/m^2 respectivamente) y uno de los

escenarios intermedios. Se consideraron las predicciones de estos escenarios para analizar el clima futuro de 2050 y 2100.

La caracterización de heladas se realiza mediante el cómputo de las variables siguientes: fecha media de primera y última helada, período medio con y sin heladas, e intensidad (temperaturas iguales o menores a 0 °C en casilla meteorológica a 1,5 m de altura sobre el suelo).

Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 1), se observa una modificación en las fechas medias de primer y última helada para las dos situaciones (2050 y 2100), en los tres escenarios analizados, variando la fecha de primera helada en ±7 días en el 2.6, ±11 días en el 6.0 y ±13 días en el 8.5, mientras que se observa una reducción en la ocurrencia de las fechas de última helada, en ±10 días en el 2.6, ±12 días en el 6.0 y ±15 días en el 8.5. Esto generó un incremento en el período libre de heladas de 17 días para el primer escenario (2.6), 23 días en el segundo (6.0) y 28 días para el tercero (8.5). Este resultado se vería agravado para el 2100 en los escenarios de media y máxima severidad, con un incremento del período libre de heladas en 33 días y 46 días, respectivamente; mientras que en el primer escenario (2.6) no se esperarían diferencias respecto al de 2050. Una situación similar se observa sobre las tendencias de las temperaturas mínimas absolutas medias, para los dos escenarios de mayor severidad, con aumentos esperados de 0,5 °C y 0,8 °C para 2050; y de 1,1 °C y 2 °C para 2100.

Tabla 1. Período 1989-2018 *vs* escenarios futuros

	MAM °C	1ra HM Fecha	Ult. HM Fecha	PcH días	PsH días
1989-2018	-6.7	28-abr	8-oct	163	202
2.6-2050	-6.3	5-may	28-sep	146	219
6.0-2050	-6.2	9-may	26-sep	140	225
8.5-2050	-5.9	11-may	23-sep	135	230
2.6-2100	-6.3	5-may	28-sep	146	219
6.0-2100	-5.6	14-may	21-sep	130	235
8.5-2100	-4.7	19-may	14-sep	117	248

MAM: mínima absoluta media; 1ra HM: fecha media de primera helada meteorológica; Ult HM: fecha media de última helada meteorológica; PcH: período medio con heladas; PsH: período medio sin heladas.

De acuerdo a los resultados de este análisis, no puede descartarse la fuerte influencia que tendría el cambio climático en marcha para las dos situaciones analizadas (2050 y 2100), sobre el régimen de heladas en el centro de la provincia de Buenos Aires, en concordancia con lo encontrado por diversos autores en diferentes lugares del mundo[6,7]. Asimismo, en el reciente Informe especial sobre el océano y la criósfera en un clima cambiante, elaborado por el IPCC y aprobado el 24 de septiembre de 2019[8] por los 195 gobiernos Miembros que conforman ese órgano, se advierte que la frecuencia de las olas de calor marinas se ha duplicado desde 1982 y su intensidad no deja de crecer. Las proyecciones apuntan a un incremento adicional en su frecuencia, duración, extensión e intensidad. En dicho informe se brindan nuevos indicios que evidencian los beneficios de la limitación del calentamiento global al nivel más bajo posible, en consonancia con el objetivo que los propios gobiernos se marcaron en el Acuerdo de París de 2015.

Conclusiones

Se evidencia la fuerte influencia que tendría el cambio climático sobre las dos predicciones analizadas, 2050 y 2100. En el centro de la provincia de Buenos Aires este efecto se manifiesta en un incremento del periodo libre de heladas, producto de la modificación de fecha de primera y última helada. También se evidenciaron cambios en las temperaturas mínimas absolutas medias en el modelo de mayor severidad, con diferencias de 0.8 °C para 2050 y 2 °C para 2100.

Referencias

1- Meehl, G., Tebaldi, C. 2004. National Center for Atmospheric Research (NCAR), Post Office. Science: Vol. 305, Issue 5686, p. 994-997.

2- Navarro, M., Confalone, A., Vilatte, C., Aguas, L. 2011 b. Características agroclimáticas para la sustentabilidad agropecuaria en el Partido de Azul pags.:29-60. En: Bases Agroambientales para un Desarrollo Sustentable del Partido de Azul. 136 p. Editado por la Facultad de Agronomía de la UNCPBA. ISBN: 978-950-658-269-2.

3- IPCC. 2014. Fifth Assessment Report, AR5. Visitado el 2/10/19. Disponible en: https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/.

4- O'Neill, B. C., Tebaldi, C., van Vuuren, D. P., Eyring, V., Friedlingstein, P., Hurtt, G., Knutti, R., Kriegler, E., Lamarque, J.-F., Lowe, J., Meehl, G. A., Moss, R., Riahi, K., and Sanderson, B. M. 2016. The Scenario Model Intercomparison Project (ScenarioMIP) for CMIP6, Geosci. Model Dev., 9, 3461–3482.

5-Hoogenboom, G., Jones, J., Wilkens, P., Porter, CH, Barcos, K., Hunt, L. 2015. Sistema de Apoyo a la Decisión 2015 para la Transferencia de Agrotecnología (DSSAT) Versión 4.6. Fundación DSSAT, Prosser, Washington.

6- Magugu J.W., Feng S., Huang Q., Zhang Y., West G.H. 2018. Analysis of future climate scenarios and their impact on agriculture in eastern Arkansas. Journal of Water and Land Development. No. 37 p. 97–112. DOI:10.2478/jwld-2018-0029

7- Feng,S., HuQ. 2004. Changes in agro-meteorological indicators in the contiguous United States: 1951–2000. Theoretical and Applied Climatology. Vol. 78. Iss. 4p. 247–264

8- IPCC. 2019. Comunicado de prensa del IPCC. 2019/31/PR. Visitado el 2/10/19. Disponible en: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/09/srocc_p51-pressrelease_es.pdf.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Arundo donax L., una alternativa para producir bioenergía en el centro de la provincia de Buenos Aires

N. Barrado[a], F. Elizalde[a], D. Rodriguez[b], J. Laddaga[b], G. Hernández[b], C. Bongiorno[b], C.Vilatte[b] C. D'Alfonso[b], L. Aguas[b] y A. Confalone[b,c]
[a] Estudiante de grado Facultad de Agronomía-UNCPBA
[b] Facultad de Agronomía-UNCPBA; e-mail: aec@faa.unicen.edu.ar
[c] INV. ASO. CIC-Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires

Resumen

El uso de las energías renovables representa una oportunidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y el riesgo de cambio climático. La producción de bioenergía a partir de biomasas diversas es un proceso incipiente en Argentina y en la región pampeana. La Ley 27.191/2015 ofrece un marco propicio para la exploración y explotación de nuevas fuentes de biomasa que no compitan con la producción de alimentos.

Arundo donax L. (caña común o caña de Castilla) es una especie herbácea de origen asiático perteneciente a la familia Poaceae. Por ser una C_3 manifiesta un crecimiento óptimo en clima templado, además se adapta a diferentes tipos de suelos. Está naturalizado en Argentina, se reproduce por rizomas almacenando carbono en el suelo y no produce semillas por lo que no es invasiva.

Su crecimiento es continuo a lo largo del año, aunque presenta un pico en primavera y se hiela en invierno. Una vez instalado el cultivo (después de los dos primeros años), puede dar producciones durante más de 15 años, con una elevada capacidad de reproducción vegetativa.

En este trabajo se inicia el estudio agronómico de esta especie, con el objetivo de determinar el crecimiento y producción de materia seca del cultivo creciendo en Azul, centro de la provincia de Buenos Aires en un suelo Natracualfs petrocálcico (no apto para agricultura). El cultivo fue plantado en una fecha tardía (5 de diciembre de 2018) en dos densidades de plantación: 2 plantas m^{-2} y 1 planta m^{-2} y se mantuvo regado durante todo el ciclo y no se aplicó fertilizantes.

Se realizaron mediciones periódicas de intercepción de radiación fotosintéticamente activa por medio de un sensor cuántico lineal, altura de plantas y mediciones de índice de área foliar (IAF) con un analizador de canopeo. Al finalizar el ciclo se midieron número de tallos por planta, peso seco de tallos y materia seca total, además se calculó la eficiencia en la utilización de la radiación (EUR).

Los resultados muestran que, en el primer año de cultivo en una fecha de plantación tardía en Azul, *Arundo donax* L. logró producir más biomasa en el tratamiento con densidad de 2 plantas m^{-2} (11317 kg ha^{-1}) respecto de la densidad de 1 planta m^{-2} (5196,5 kg ha^{-1}). Estas diferencias están fundamentadas en una mayor eficiencia de captura de la radiación incidente (intercepción de radiación fotosintéticamente activa (PAR), mayor IAF máximo y duración del mismo), así como en una mayor eficiencia de captura fisiológica (EUR) de la radiación interceptada. Durante el primer año de cultivo, los tratamientos no lograron alcanzar el IAF crítico probablemente por tratarse de una fecha tardía para su plantación.

No se encontraron diferencias significativas entre tratamientos en relación a altura de plantas, número de tallos por planta y peso relativo de los mismos.

Palabras clave: energía renovable, biomasa, cambio climático

N. Barrado, F. Elizalde, D. Rodriguez, J. Laddaga, G. Hernández, C. Bongiorno, C.Vilatte, C. D'Alfonso, L. Aguas y A. Confalone

Introducción

La creciente demanda energética ha profundizado las explotaciones de combustibles fósiles, convirtiéndose en una de las principales causas del cambio climático.

Las modificaciones en la composición de la atmósfera producen cambios en la reflexión y absorción de la energía solar y como resultado se obtiene un clima diferente. En el centro geográfico de la provincia de Buenos Aires desde la década de 1960 se ha intensificado la ocurrencia de eventos extremos de los fenómenos meteorológicos, como consecuencia del cambio climático[1]. El uso de las energías renovables representa una importante oportunidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y reducir el riesgo de cambio climático[2].

La producción de bioenergía a partir de biomasas diversas es un proceso incipiente en Argentina y en la región pampeana. El marco legal e institucional promovido a partir de la Ley 27.191/2015 ofrece un marco propicio para la exploración y explotación de nuevas fuentes de biomasa que no compitan con la producción de alimentos.

Arundo donax L. (caña de Castilla) es una planta herbácea de origen asiático perteneciente a la familia Poaceae. Por ser una especie C_3 manifiesta un crecimiento óptimo en climas templados y tropicales, además se adapta en diferentes tipos de suelos y está naturalizada en Argentina[3]. Se reproduce por rizomas almacenando carbono en el suelo y no produce semillas por lo que no es invasiva[4]. Su crecimiento es continuo a lo largo del año, aunque presenta un pico en primavera. Una vez instalado el cultivo, puede dar producciones durante más de 15 años, con una elevada capacidad de reproducción vegetativa, esta especie puede alcanzar las 100 t ha^{-1} $año^{-1}$ bajo condiciones ambientales ideales[5]. Es una planta extremadamente competitiva, que crece en manchones y elimina generalmente a toda la vegetación de su alrededor, siendo por otro lado, muy eficiente en el control en la erosión del suelo. Si bien en el hemisferio norte es una especie ampliamente utilizada para la producción de bioenergía[3,5], en Argentina es considerada como una maleza, y por ese motivo no ha sido estudiada como un cultivo en nuestras condiciones edafoclimaticas[4].

En este trabajo se inicia el estudio agronómico de *Arundo donax* L. con el objetivo de determinar el crecimiento y producción de biomasa en Azul, centro de la provincia de Buenos Aires.

Materiales y métodos

Se recolectaron rizomas de la especie *Arundo donax* L. de cañaverales naturalizados, los que fueron posteriormente divididos en partes más pequeñas y plantados el 5 de diciembre de 2018 en un suelo Natracualfs petrocálcico con limitaciones para uso agrícola. Se trata de una fecha de plantación tardía según lo recomendado para esta especie que es inicio de la primavera[4]. Por este motivo, el cultivo permaneció regado por medio de un riego por goteo, sin la aplicación de fertilizantes.

Los rizomas se plantaron en dos densidades: 1 planta/m^2 y 2 plantas/m^2, con hileras separadas un metro en un experimento enteramente al azar.

Periódicamente (cuando las condiciones del tiempo atmosférico lo permitieron) se realizaron mediciones de altura de plantas, índice de área foliar (IAF) y de intercepción de la radiación fotosintéticamente activa.

Las mediciones de IAF se realizaron al atardecer con un analizador de canopeo (LAI 2000, Li-Cor, Inc.).

La proporción de radiación fotosintéticamente activa (PAR) interceptada se midió con un sensor cuántico lineal. En el otoño, cuando el cultivo pasó a la etapa de latencia por las bajas temperaturas, se realizó, el día 8/7/19, la cosecha de la parte aérea del cultivo con el fin de determinar la biomasa producida en cada densidad de plantación. Se tomaron cuatro muestras de un metro cuadrado por tratamiento. Las muestras fueron colocadas en estufa convectiva a 65 °C hasta llegar a peso constante (peso seco).

En cosecha final también se hicieron determinaciones de número de tallos por planta, peso por tallo y eficiencia en la utilización de la radiación (EUR), obtenida como el cociente entre la materia seca total y la PAR total interceptada por el cultivo durante el ciclo.

Resultados y discusión

Durante el ciclo de cultivo, la radiación global se mantuvo próxima al promedio histórico[6], con 17,5 MJ/m^{2}d, mientras que los promedios de temperatura máxima, mínima y media fueron de 22,4 °C, 10,9 °C y 16,2 °C respectivamente. La precipitación acumulada en el ciclo del cultivo fue de 382,2 mm. A partir del mes de abril comenzaron a ocurrir temperaturas mínimas menores a 6 °C, pero por existir temperaturas máximas altas, la temperatura media se mantuvo dentro de los límites aceptados por la especie.

Desde el mes de mayo se verificó la ocurrencia de las primeras heladas de 2019: los días 22 y 23, que se corresponden a los días 168 y 169 después de la plantación (DDP), las que a pesar de ser heladas leves (-0,6 y -1,1 °C) comenzarían a limitar el crecimiento de la especie.

En la Figura 1 se muestra la evolución temporal del índice de área foliar (IAF) del cultivo para las dos densidades de plantación en función de los DDP. Ambos tratamientos pudieron ser representados de modo adecuado mediante ajuste (r^2 ≥0,97; Tabla 1) de la ecuación de Gauss (Ec. 1), cuyos parámetros se muestran en la Tabla 1.

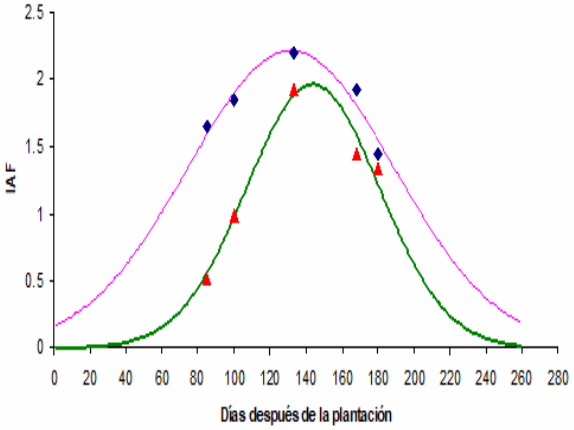


Figura 1. Evolución del IAF del cultivo a lo largo del tiempo. Los símbolos representan promedio de las observaciones y las líneas continuas el modelo de ajuste.

◆: densidad 2 plantas/m^2; ▲: densidad 1 planta/m^2

$$Y = A \cdot e^{\frac{-(t-b)^2}{2 \cdot c^2}} \qquad \text{Ec. 1}$$

Tabla 1. Coeficientes de la ecuación gaussiana para el ajuste de la evolución temporal del IAF para las dos densidades de plantación.

	2 plantas /m^2	1 planta/m^2
A:	2,21568	1,96102
b:	131,62043	143,82351
c:	57,20718	36,98509
r^2:	0,97	0,99

Donde,

Y: índice de área foliar (IAF)
t: días transcurridos desde la plantación (DDP)
A: índice de área foliar máximo
b: DDP en el que se produce el IAF máximo
c: coeficiente de dispersión, indica apertura de la curva

La densidad mayor (2 plantas/m^2) muestra un IAF máximo de 2,22, mientras que la densidad menor (1 planta/m^2) alcanzó un IAF máximo de 1,96. Además, en la **Figura 1** se evidencia una mayor duración del IAF (superficie debajo de la curva de IAF) en la densidad de 2 plantas/m^2. Tanto el valor del IAF como su duración son características relacionadas con la producción de biomasa, permitiendo al tratamiento de mayor densidad contar con mayor superficie fotosintetizante durante un período más largo de tiempo.

En la **Figura 2** se muestra la evolución temporal de la proporción de radiación fotosintéticamente activa interceptada por el cultivo para las dos densidades de plantación, en función de los días transcurridos desde la misma. Se puede observar que el cultivo con mayor densidad de plantas, intercepta más radiación durante todo el ciclo. Los valores máximos de intercepción fueron de 0,87 y 0,70 para las densidades de 2 y 1 planta/ m^2 respectivamente. Esto demuestra la importancia de utilizar un mayor número de plantas para lograr capturar mayor radiación en el primer año de cultivo, lo que redunda en mayor fotosíntesis y por lo tanto en mayor producción de biomasa por unidad de superficie. Similares resultados fueron encontrados en trabajos realizados en Italia con otros ecotipos de *Arundo donax* L.[7].

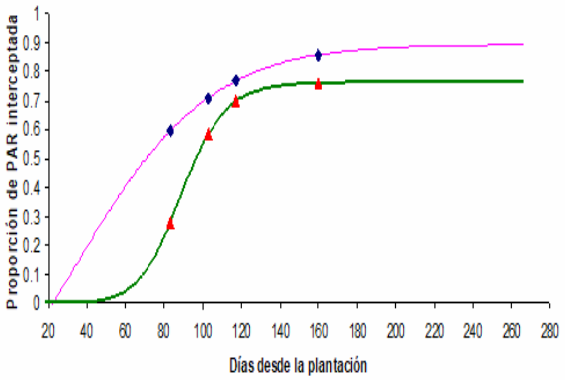


Figura 2. Proporción de la radiación PAR incidente interceptada por parte del cultivo en función de los días transcurridos desde el trasplante. Los símbolos representan promedio de las observaciones y las líneas continuas el modelo de ajuste.

—♦—: densidad 2 plantas/m^2; —▲—: densidad 1 planta/m^2

En nuestras condiciones y en el primer año, el cultivo no logró alcanzar el IAF crítico (aquel que intercepta el 95% de la radiación incidente) pudiendo deberse a la fecha tardía de plantación.

Los dos tratamientos se ajustaron al modelo de Richards (Ec. 2) cuyos coeficientes se pueden ver en la **Tabla 2**.

$$Y = \frac{a}{1 + e^{(b - c * x)^{(1/d)}}} \qquad \text{Ec. 2}$$

Donde,

Y: Proporción de radiación interceptada
x: Días desde la plantación (DDP)
a: asíntota de la curva cuando DDP→∞
b: coeficiente que regula la tasa en la cual la asíntota *a* es alcanzada
c: coeficiente igual a la tasa de intercepción a muy bajos valores de cobertura vegetal

d: coeficiente alométrico: permite variaciones en la forma sigmoidea de la curva.

Tabla 2. Coeficientes de la ecuación de Richards para el ajuste de la evolución de la proporción de radiación fotosintéticamente activa interceptada por el cultivo.

	2 plantas/m^2	1 planta/m^2
a:	0,86968	0,76229
b:	6,19628	6,54526
c:	0,05508	0,07988
d:	4,75464	0,64829
r^2:	0,99	0,98

Además, hay que considerar que en una especie perenne los primeros años son de implantación del cultivo, considerándose que recién al tercer año se estabiliza la producción de biomasa[7].

La altura máxima alcanzada por el cultivo fue de 2 m y no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos, auque hay una tendencia a mayor altura en el tratamiento con mayor densidad de plantas. En un experimento realizado en Barcelona (España) con el ecotipo Piccoplant[3], los valores alcanzados de altura de tallo fueron mayores a los que se presentaron en este ensayo.

En la **Tabla 3** se pueden observar las mediciones realizadas en el momento de la cosecha. No se encontraron diferencias significativas entre tratamientos en número de tallos (vástagos) por planta y peso por tallo, aunque existe una tendencia a mayor número en la densidad de 1 planta/m^2.

Tabla 3. Componentes del rendimiento

Densidad de plantación	Tallos/planta	Peso tallo	Biomasa
2 plantas/m^2	7,75 [a*]	50,78 [a]	11131,7 [a]
1 planta/m^2	9,25 [a]	58,72 [a]	5196,5 [b]

*valores en las columnas seguidos de la misma letra, no difieren entre sí por el test de Tukey (P< 0,05)

En cuanto a la obtención de biomasa (Tabla 3), se puede ver que el tratamiento de mayor densidad de plantas, difiere significativamente del de menor densidad, con una producción de 53 % mayor de materia seca aérea. Esto podría indicar que, para lograr una buena producción de biomasa desde el primer año, la densidad debe ser superior a 1 planta/m^2 que es la recomendada en el Hemisferio Norte para cultivos bioenergéticos de esta especie.

La eficiencia en la utilización de la radiación (EUR) fue de 1,13 y 0,97 g/MJ en la densidad de 2 y 1 planta/m^2 respectivamente. El cultivo de mayor densidad produce 1,13 g de biomasa por cada MJ de PAR interceptado, valores típicos de una especie C_3. Algunos experimentos realizados en el Hemisferio Norte, con esta especie, muestran valores de EUR que van desde 1,4 g/MJ cuando crece sin riego ni fertilización, llegando a 1,8-1,9 g/MJ cuando es regada y fertilizada[8].

En nuestras condiciones, trabajando con el ecotipo naturalizado y plantando los rizomas en un suelo no apto para agricultura (para evitar competencia con cultivos agrícolas) la mayor producción de materia seca lograda por el cultivo plantado a mayor densidad está fundamentada en una mayor eficiencia en la intercepción de la radiación fotosintéticamente activa, así como de la utilización de esa radiación interceptada.

Conclusiones

En el primer año de cultivo de *Arundo donax* L., creciendo en Azul, en una fecha de plantación tardía y en un suelo no apto para agricultura, se observó una mayor producción de biomasa en el tratamiento plantado a una densidad de 2 plantas/m^2 (11.317 kg/ha) respecto de la densidad de 1 planta/m^2 (5.196,5 kg/ha). Estas diferencias están fundamentadas en una mayor intercepción de radiación solar, mayor IAF máximo y duración del IAF. El tratamiento con mayor densidad de plantas propició una mayor superficie fotosintetizante por unidad de superficie de suelo, lo cual condujo a una mayor intercepción de la radiación por parte de dichas plantas. Si bien no se alcanzó el IAF crítico para esta especie, es probable que con el transcurso de los años ambos tratamientos alcancen el mismo.

No se encontraron diferencias significativas entre tratamientos en cuanto a altura de plantas, números de tallos por plantas y peso de los mismos.

Por tratarse de resultados preliminares (primer año de implantación del cultivo), los mismos no son definitivos y se continuará con la obtención de los resultados en el ciclo de crecimiento 2019-2020.

Agradecimientos

Agradecemos a la Facultad de Agronomía-UNCPBA la autorización para utilizar una superficie de terreno del Campus Universitario para la plantación de *Arundo donax* L. donde los alumnos de Ingeniería Agronómica realizaron este ensayo para cumplimentar su Trabajo de Integración (exigencia curricular del 3er. año de la Carrera).

Referencias

1- Confalone, A., Vilatte, C., Aguas, L., Barufaldi, M., Ponce, G. 2017. Biophysical effect of climate change on summer crops. Cuban Journal of Agricultural Science. 51 (2):1-11.
2- IPCC. Intergovernamental Panel on Climate Change. 2014. Report: Climate Change 2014. Disponible en: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg2/.
3- Villanueva, G. 2016. Arundo donax como gramínea perenne para la producción de biomasa en ambiente Mediterráneo. Tesis Doctoral Universidad de Barcelona. 170p.
4- Falasca, S., Fores, N., Galvani, G. 2011. ¿Puede usarse una especie invasora como Arundo donax (caña común) con fines energéticos en Argentina? INTA N° Doc BC-INF-07-11.
5- Williams, C.M.J., Biswas, T.K., Black, I.D., Marton, L., Czako,M., Harris, P.L., Pollock, R., Heading, S., Virtue, J.G. 2009. Use of Poor Quality Water to Produce High Biomass Yields of Giant Reed (Arundo Donax L.) on Marginal Lands for Biofuel or pulp/paper (806 ed.), International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium 123: 595-602.
6- CRAGM 2019. Centro Regional de Agrometeorología de la Facultad de Agronomía-UNCPBA. Boletines Diciembre 2018-Junio 2019.
7- Volta, A., Villani, G., Marletto, V., Ceotto, E. 2016. Growth of the perennial energy crop giant reed (Arundo donax L) simulated with ARMIDA, a modified version of the LINTUL model. Revista Italiana di Agrometereologia. 34: 5-12.
8- Cosentino, I., Ptané C, Snzone, E, Tsta, G, Sordia, D. 2016. Leaf gas exchange, water status and radiation use efficiency of giant reed (*Arundo donax* L.) in a changing soil nitrogen fertilization and soil water availability in a semi-arid Mediterranean area. European Journal of Agronomy. 72:56-69.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Estudio de extracto de yerba mate y orégano como posibles inhibidores de corrosión del acero en el hormigón armado

N. Delbianco[a, b], M. Pérez[c], D. Flamini[d], C. Priano[b] y N.F. Ortega[b]
[a] *Becaria doctoral CONICET.* delbianconati@gmail.com
[b] *Instituto de Ingeniería, Depto. Ingeniería, UNS-CIC.*
[c] *Depto. Química, INQUISUR, UNS-CONICET.*
[d] *Depto. Ing. Química, INIEC, UNS.*

Resumen

La corrosión es uno de los principales problemas de las estructuras de hormigón. En los años ’70, se comenzaron a utilizar compuestos inorgánicos como inhibidores de la corrosión, pero resultaron ser tóxicos para el ser humano y el ambiente. Luego de una búsqueda de soluciones sustentables, se inició el estudio de compuestos orgánicos provenientes de plantas como un producto seguro, renovable, económico y amigable con el ambiente. Existen diversos estudios con extractos vegetales que demuestran su potencial efectividad.

En este trabajo, se estudiaron dos posibles inhibidores de la corrosión, realizados a partir de yerba mate y de orégano. Para analizar la acción inhibitoria de estos extractos, se realizaron diferentes ensayos. Por una parte, se estudió la variación del potencial de circuito abierto en el tiempo de una barra de acero sumergida en una solución salina con respecto a otra solución salina que contiene los extractos. Además, dichas soluciones, luego de transcurrido un tiempo, se llevaron a sequedad y se analizaron los compuestos presentes mediante Difracción de Rayos X. Por otra parte, se realizaron probetas de micro hormigón sin armadura, las cuales fueron curadas con los extractos acuosos y se midió la evolución de la resistividad eléctrica en el tiempo para comparar con probetas que fueron curadas sólo en agua. Los resultados obtenidos indican la capacidad de los extractos analizados de tener un efecto como inhibidor orgánico de la corrosión del acero al lograr, entre otras cosas, impedir la formación de óxidos sobre su superficie en contacto con la solución salina.

Palabras claves: corrosión, hormigón, inhibidores de corrosión.

Introducción

El hormigón es uno de los materiales cuyo uso está muy difundido en la industria de la construcción, debido a su versatilidad, resistencia, bajo costo de fabricación y mantenimiento. Está constituido, básicamente, por una mezcla de cemento, arena, piedra y agua. Además, si se trata de hormigón armado, se incluyen barras de acero que quedan embebidas en el hormigón. Sin embargo, estas estructuras pueden deteriorarse por la presencia de agentes agresivos en el ambiente en el que se encuentran emplazadas.

Una de las formas más habituales de deterioro es la corrosión de las armaduras. Ésta se trata de la interacción de un metal con el medio que lo rodea, lo que genera una alteración de sus propiedades tanto físicas como químicas. Los agentes agresivos pueden ser cloruros que penetran en la estructura por los poros de la matriz o carbonatación (descenso del pH), los cuales producen la corrosión de las armaduras metálicas y se manifiesta en la reducción de la sección transversal del hierro, el desprendimiento del recubrimiento del hormigón por la acción expansiva de los óxidos y

la fragilización del acero. Debido a ello, disminuye la resistencia de la estructura, se pierde adherencia entre el hormigón y el acero y se acorta la vida útil de la estructura.

Debido a los problemas mencionados que enfrentan las estructuras expuestas a un ambiente marino, el estudio de sistemas o sustancias capaces de retardar o impedir la corrosión del acero son de gran importancia, ya que los costos de reparación superan notablemente a los sistemas de prevención y las pérdidas económicas derivadas de las estructuras dañadas por corrosión han superado cifras alarmantes[1]. El uso de inhibidores de corrosión dentro del hormigón es una alternativa viable para controlar el fenómeno de la corrosión mediante la reducción de su velocidad a valores tolerables[2]. Desde los años '70 se han usado compuestos inorgánicos, entre los que se destaca el nitrito de calcio que, en presencia de cloruros, retrasa la iniciación de la corrosión. Sin embargo, se ha demostrado que la mayoría de los inhibidores sintéticos son tóxicos para los seres humanos y el ambiente[3]. Con el objeto de buscar soluciones más sustentables, se han estudiado compuestos orgánicos naturales para inhibir la corrosión del acero.

Los extractos derivados de vegetales son una alternativa interesante, dado que son un recurso económico renovable y más seguro para el ambiente[4, 5]. Los extractos de banana[6], café[7] y pimienta negra[8], entre otros, fueron ensayados en medios ácidos como inhibidores solubles de la corrosión del acero. Se ha demostrado que la aloína, compuesto predominante de la planta de Aloe vera, actúa como un buen inhibidor de la corrosión en materiales metálicos[9] y que el gel natural extraído de las hojas del Aloe vera resulta efectivo para inhibir la corrosión del acero[10]. Un caso particular de protección lo constituye la yerba mate (*Ilex paraguariensis*), de la cual se han reportado gran cantidad de compuestos antioxidantes presentes en el extracto acuoso[11], que pueden actuar como inhibidores orgánicos de la corrosión[3]. Se ha estudiado el extracto acuoso de la yerba mate como inhibidor de la corrosión del aluminio y del cobre inmerso en solución de cloruro de sodio[12] y del acero SAE 1010[13]. Se demostró que los extractos pueden ser incorporados como aditivos en pinturas anticorrosivas, debido a que reducen la velocidad de corrosión del acero, generando películas protectoras sobre su superficie. Por otra parte, ha sido informado que los extractos acuosos de orégano presentan una importante actividad antioxidante *in vitro*[14] y que también pueden ser utilizados como inhibidores en los procesos de corrosión del acero de bajo contenido de carbono.

El presente trabajo es la primera etapa de un plan más amplio que propone el estudio de la acción inhibidora de compuestos orgánicos naturales, extraídos de la yerba mate y del orégano, en armaduras de refuerzo embebidas en morteros cementicios y en hormigón. En esta primera etapa, se estudiará la influencia de extractos acuosos de yerba mate y orégano en el acero de construcción y en micro hormigón. Se busca determinar el poder anticorrosivo de los extractos, ambos en forma liofilizada.

Materiales y métodos

- *Preparación de los extractos*: Se realizaron extractos liofilizados de orégano (*Origanum vulgare*) y yerba mate (*Ilex paraguariensis*), ambos de origen comercial. La extracción se realizó a partir de mezclas de material vegetal seco y agua. Fueron colocadas durante 2 horas a 40°C, en baño ultrasónico para aumentar la eficiencia de extracción. Luego, el sobrenadante que contiene los compuestos antioxidantes fue separado del residuo sólido por filtración, posteriormente centrifugado y finalmente liofilizado, manteniendo así las propiedades que los caracterizan.

- *Potencial a Circuito Abierto (PCA):*

Se realizó un ensayo donde se registra con un potenciostato como varía el PCA en el tiempo, durante una hora, tiempo en el cual las muestras de acero son expuestas a una solución salina con y sin la presencia de dichos extractos vegetales. Se prepararon tres soluciones salinas: Solución Patrón: solución salina de agua tridestilada al 3,5% (p/v) de NaCl; Solución con Orégano: solución patrón y 1% (p/v) de extracto de orégano liofilizado y Solución con Yerba mate: solución patrón y 1% (p/v) de extracto de yerba mate liofilizado.

Para realizar el ensayo del PCA versus el tiempo se utilizó un equipo PAR-M273A, un programa computacional SOFT-CORR II, un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS), acero de construcción Φ 4,2 como electrodo de trabajo, NaCl y los extractos liofilizados (Fig. 1).



Figura 1 Ensayo PCA

- *Difracción de Rayos X (DRX)*

Luego de realizar el ensayo anterior, las soluciones utilizadas se centrifugaron y el precipitado obtenido, conteniendo los compuestos formados, fue llevado a sequedad, en estufa a 60°C. El producto obtenido se molió a polvo para realizar el ensayo de DRX.

El análisis de rayos X se realizó empleando un difractómetro de rayos X Rigaku, D-Max IIIC con monocromador de grafito que operó con un voltaje de 35 KV y una corriente de 15 mA. Los difractogramas se obtuvieron desde 2θ = 3º hasta 2θ = 60º.

- *Resistividad eléctrica de micro hormigón:*

Se analizó el efecto de realizar el curado de probetas de micro hormigón con extracto en función de la medición de su resistividad eléctrica. Para ello se trabajó con un cemento proveniente de una fábrica de la prov. de Buenos Aires caratulado como CPN 40 (ARS); agua desmineralizada, arena natural silícea de módulo de finura 2,33 y un agregado natural de tamaño nominal 9,5 – 4,8 mm, provenientes del sur de la prov. de Bs. As.

Se moldearon 9 probetas de 4x4x16 cm (Fig. 2), las cuales fueron sumergidas, hasta los 28 días de edad (proceso de curado), en diferentes sustancias. 3 probetas denominadas Patrón (P), se curaron en agua desmineralizada; 3 probetas Orégano (O) se curaron en extracto de orégano y 3 probetas Yerba Mate (Y) se curaron en extracto de yerba mate. Se midió la evolución de la resistividad eléctrica a lo largo del tiempo según norma ASTM C876–15[15].



Figura 2 Probetas micro hormigón

Resultados y discusión

- *Potencial a Circuito Abierto (PCA):*

En la Fig. 3 se observan las curvas obtenidas con el ensayo PCA. La curva (a) representa la solución patrón mientras que las curvas (b) y (c) son las soluciones con el agregado de extracto de orégano y yerba mate, respectivamente. El efecto inhibitorio de ambos extractos produce un desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más negativos, donde el hierro entra en zona de inmudidad tal como se observa en el diagrama de Pourbaix.[16]

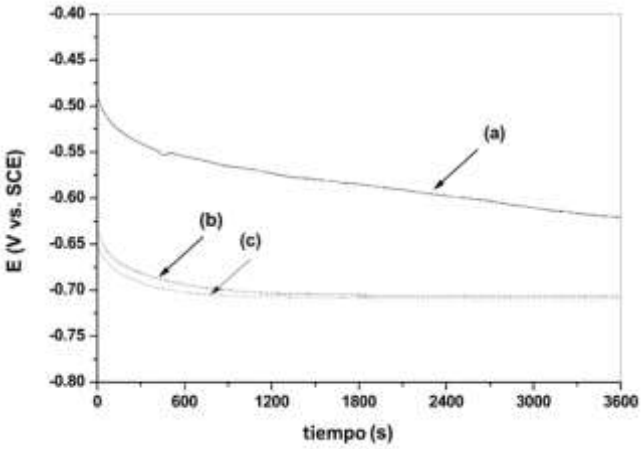


Figura 3 Gráfico PCA vs. tiempo

- *Difracción de Rayos X (DRX)*

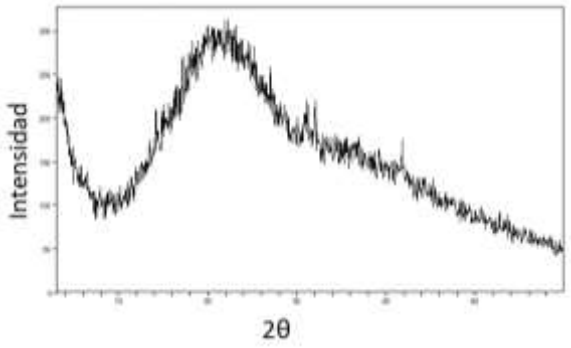


Figura 4 Diagrama RX del extracto

La Fig. 4 muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para el extracto seco de yerba mate. Se observaron picos no definidos con ruido abundante característicos de estructuras amorfas. Los compuestos formados luego de la exposición del acero a la solución salina, con y sin extractos, fueron analizados también por DRX y los resultados se muestran en la Fig. 5. Se observa el diagrama para la muestra (1) patrón, (2) con agregado de extracto de orégano y (3) con agregado de extracto de yerba mate.

Para el espectro patrón se observan picos (H) correspondientes a Halita (NaCl) y picos (M) indicativos de la presencia de Magnetita (Fe_3O_4), característico de la corrosión del acero. En cambio, en las muestras donde se incorporaron los extractos, sólo se observan picos de Halita y una estructura amorfa semejante a la del extracto puro (Fig. 4).

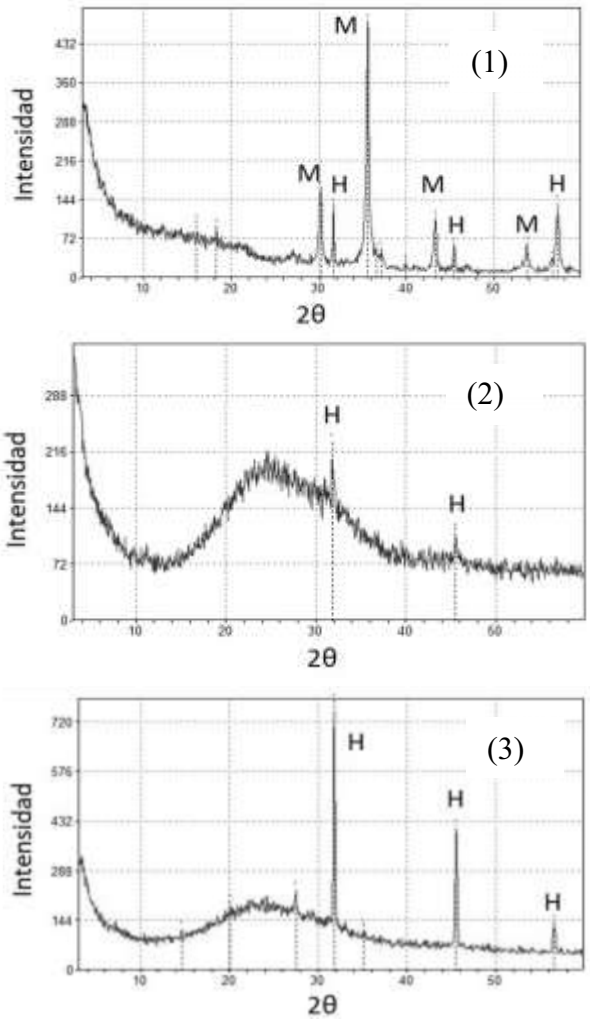


Figura 5 Diagramas de RX de muestra (1) patrón, (2) con orégano y (3) con yerba mate

Las diferencias también pudieron observarse a través del color de las muestras analizadas (Fig. 6). El patrón tenía el color pardo característico del óxido de hierro mientras que, las muestras que contenían los extractos de yerba y orégano, presentaron un color azul oscuro/negro, que podría estar asociado a la presencia de complejos formados entre los compuestos fenólicos y el hierro[17].



Figura 6 Muestras analizadas en DRX

Según estos resultados de DRX, los extractos habrían inhibido totalmente la formación de óxidos sobre la superficie del acero en contacto con la solución salina, mediante la formación de una fina capa protectora, cuya composición será analizada en una etapa posterior.

- *Resistividad eléctrica de micro hormigón curado con extracto:*

La resistividad eléctrica es la inversa de la conductividad y está relacionada con la predisposición que tiene el hormigón para que, en su interior, se puedan desarrollar procesos de corrosión de las armaduras. A mayor resistividad, se produce un movimiento menor de las cargas eléctricas (los iones de los poros de la matriz cementícea)[18], por ello habría menos posibilidades de corrosión. En la Fig. 7, se exponen los valores de resistividad eléctrica medidos a lo largo del tiempo y se observa cómo se ve modificada con las diferentes sustancias utilizadas para curar las probetas. Además, determinando una curva de tendencia con base logarítmica de la forma $y=a*ln(x)+b$, se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 1.

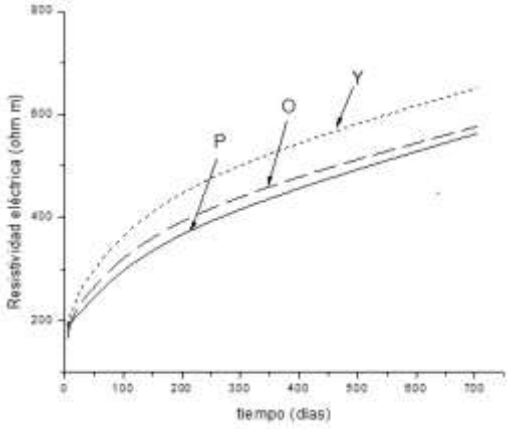


Figura 7 Resistividad eléctrica vs. tiempo

Tabla 1. Coeficientes líneas de tendencia

	a	b	R^2
P	79.564	-1.4194	0.9351
O	81.401	7.7808	0.947
Y	95.703	-10.014	0.957

Se aprecia en todos los casos que, a medida que el hormigón adquiere resistencia mecánica en el tiempo y su estructura de poros se cierra, la resistividad eléctrica del material aumenta. Sin embargo, los valores "a" que se detallan en la Tabla 1, muestran un incremento superior de la pendiente en las probetas curadas con los extractos respecto al patrón. Además, las probetas curadas en yerba muestran un diferencia positiva con respecto al orégano. Esto se obtuvo también en un trabajo previo, para morteros que contenían el extracto en la mezcla[19], lo que permite afirmar que los extractos ayudarían a reducir la probabilidad de que se produzca el fenómeno de corrosión.

Conclusiones

Según los resultados obtenidos, los extractos de orégano y yerba mate se comportaron como inhibidores de corrosión al haber impedido totalmente la formación de óxidos sobre la superficie del acero en contacto con la solución salina. Además se registró un aumento de la resistividad eléctrica en el micro hormigón curado con los extractos, lo que conlleva a una menor probabilidad de corrosión en armaduras.

El estudio de los compuestos formados debido al contacto entre el extracto y el acero, como así también el mecanismo de inhibición y el efecto sobre el potencial de corrosión son objetivos de trabajos a futuro.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur, al CONICET, a la CIC de Bs. As. por el apoyo brindado para estas investigaciones.

Referencias

1- Castañeda-Valdéz A., Rodriguez-Rodriguez, M., *Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado*. Revista CENIC. Ciencias Químicas [en linea] (2014), 45.

2- Abdulrahman A. S., Mohammad I., Mohammad S. H. *Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review*. Scientific Research and Essays 6(20), (2011) 4152-4162.

3- Satapathy A.K., Gunasekaran G., Sahoo S.C., Rodríguez P.V. *Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution.* Corrosion Science. 51 (12) (2009), 2848-2856.

4- Kesavan D., Gopiraman M., Sulochana N. *Green inhibitors for corrosion of metals: A review*. Chemical Science Review and Letters. 1 (1), (2012), 1-8.

5- Abdullah Dar, M. *A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media*. Industrial Lubrication and Tribology, 63 (4), (2011), 227-233.

6- Ji G., Anjum S., Sundaram S., Prakash R. *Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*. Corrosion Science. 90, (2015), 107–117.

7- Vasconcelos Torres V., Salgado Amado R., Faia de Sá C., Lopez Fernandez T., da Silva Riehl C., Guedes Torres A. *Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution*. Corrosion Science. 53, (2011), 2385-2392.

8- Raja P., Sethuraman M. *Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel*. Materials Letters. 62, (2008), 2977–2979.

9- Prato M., Ávila R., Donquis C., Medina E., Reyes R. *Antraquinonas en Aloe Vera Barbadensis de zona semiáridas de Falcón, Venezula, como inhibidores de la corrosión*. Multiciencias. 8 (2), (2008), 148-154.

10- Herrera Hernández H., Franco Tronco M., Miranda Hernández J., Hernández Sánchez E., Espinoza Vázquez A., Fajardo G. *Gel de Aloe Vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural*. Avances en Ciencias e Ingeniería. 6 (3), (2015), 9-23.

11- Bracesco N., Sanchez A., Contreras V., Menini T., Gugliucci A. *Recent advances on Ilex paraguariensis research: Minireview*. Journal of Ethnopharmacology. 136 (3), (2011), 378- 384.

12- Derna A., Méndez C., Gassa L., Ares A. *Green extract of mate tea as corrosion inhibitor of copper and aluminum*. Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress. The Minerals, Metals & Materials Series. (2017), 135-144.

13- Roselli, S., Bogdan, S., Deyá, C., Romagnoli, R. *Inhibidor anticorrosivo eco-amigable para recubrimientos acuosas protectoras del acero: Ylex paraguariensis (yerba mate)*. Avances en Ciencias e Ingeniería. 7 (3), (2016), 65-72.

14- Pérez M., Banek S., Croci C. *Retention of antioxidant activity in gamma irradiated argentinian sage and oregano*. Food Chemistry, vol. 126, (2011), 121-126.

15- ASTM C876-15: *Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete*. American Society for Testing and Materials. ASTM International, (2015).

16- Pourbaix M., *Atlas of the Electochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press (1966) 172.

17- López-Arnaldos *T.*, Lopez-Serrano M., Ros Barcelo A., Calderon A.A., Zapata J.M., *Spectrophotometric determination of rosmarinic acid in plant cell cultures by complexation with Fe 2+ ions,* Fresenius J Anal Chem (1995) 311-314

18-Andrade C., d'Andréa R., Castillo A., Castellote M. *The use of electrical resistivity as ndt method for specification the durability of reinforced concrete*. NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering, Nantes (2009).

19-Delbianco, N.; Priano, C.; Pérez, M.; Señas, L.; Ortega, N. *Estudio de morteros cementíceos con inhibidores orgánicos de corrosión*. VIII Congreso Internacional - 22a Reunión técnica de la AATH, Olavarría, Argentina (2018), 345-352.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Caracterización de orujos de manzana de jugueras y sidreras del Alto Valle de Río Negro y Neuquén para su valorización energética

S. L. Bartucci[a,b], M. E. Beily[c], P. A. Bres[c], M. N. Gatti[d,e] y F. Laos[a]
[a] *Área de investigación para la Agricultura familiar, Centro Regional Patagonia Norte, INTA. sandrabartucci@gmail.com*
[b] *CONICET*
c Laboratorio de transformación de Residuos. Instituto de microbiología y Zoología Agrícola (IMyZA) INTA Castelar
[d] *Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue (CITTAC)*
[e] *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue*

Resumen

El orujo es un residuo orgánico proveniente de la molienda de manzanas para la producción de caldos de sidra, jugos y jugos concentrados. Se compone de cáscaras, pedúnculos, semillas y paredes celulares, que representan del 20 al 60 % del volumen procesado, según el tipo de molienda. En la región se producen aproximadamente 100.000 Tn anuales de este residuo, el cual sino es tratado adecuadamente origina impactos negativos en el ambiente.

La digestión anaeróbica (DA) es una alternativa de tratamiento que permite la valorización del residuo mediante la generación de biogás, un combustible formado por CH4 y CO2 y un efluente semilíquido llamado digerido, que puede ser utilizado agronómicamente. Existe evidencia de que la co-digestión de residuos de manzana con estiércoles mejora el rendimiento de biogás.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar las características fisicoquímicas de 5 orujos de manzana de 4 establecimientos para evaluar su potencial como sustrato para la DA.

Se determinaron por métodos de referencia 22 parámetros fisicoquímicos, de los cuales se resumen a continuación algunos rangos: pH: 3,10-3,75; Potencial redox (ORP): 283-334 mV; Sólidos totales (ST): 12,0-21,1 % (BH); Sólidos volátiles (SV): 97,2-98,9 % (BS); Demanda química de oxígeno total (DQOt): 142-321 mg O_2/g; Nitrógeno total Kjeldahl (NTK): 0,22-0,36 % (BH); Nitrógeno amoniacal (N-NH3): 0,01-0,19 g/Kg; Carbono orgánico total (COT): 7,0-10,3 % (BH); Relación Carbono-Nitrógeno (C/N): 21,0-37,0; Ácidos grasos volátiles (AGV): 1,7-18,3 g AcH/L.

Los resultados mostraron que el pH presentó valores inferiores a lo recomendado para la DA (6,4-7,2). El ORP no mostró condiciones reductoras necesarias (-200 a -400 mV). Las concentraciones de AGV fueron superiores a las de los umbrales recomendados para evitar procesos inhibitorios en DA (>1,5 g/L). Los ST indicaron un alto contenido de materia seca. La relación C/N presentó valores óptimos para procesos anaeróbicos (20-30) en la mayoría de los casos. Los altos valores de SV y DQO indicaron elevados contenidos de materia orgánica (MO), lo cual lo convierte en un sustrato adecuado para la DA, sin embargo, los altos valores de AGV y el bajo pH, harían necesario el uso de un co-sustrato que aporte alcalinidad y capacidad buffer al sistema. De esta manera la co-digestión del estiércol porcino con el orujo de manzana, se plantea como una estrategia prometedora para aprovechar el potencial energético de ambos sustratos y a la vez tratar dos residuos problemáticos de la región.

Palabras clave: digestión anaeróbica, bioenergía, residuos, energía renovable.

S.L. Bartucci, M.E. Beily, P.A. Bres, M.N. Gatti y F. Laos

Introducción

Según el Ministerio de Hacienda de la Nación[1], en el 2018 el 100% de la producción de manzanas del país se produjo en los valles irrigados de Río Negro y Neuquén, y resultó de un total de 510.478 Tn. De dicha producción, el 35,2 % (179655 Tn) se destinó a la industria de jugos, jugos concentrados y sidras. La fruta destinada a industria, pasa por un proceso de molienda y prensado, en el cual, entre el 20 y 60%[2] constituyen el desecho denominado orujo, compuesto por las cáscaras, semillas, pedúnculos, y restos de pulpas y paredes celulares. Estos datos dan cuenta que en el alto Valle se descartaron en el 2018, entre 35.900 y 108.000 Tn de orujo.

Según entrevistas con jugueras y sidreras de la zona, actualmente, algunas empresas regalan este residuo a los productores de cerdo, otra empresa lo composta, y el resto lo dispone como “abono” de frutales o en predios como disposición final, sin tratamiento alguno.

La disposición inadecuada de estos residuos sólidos puede dar origen a serios problemas de contaminación ambiental, además de constituirse en un foco de concentración de plagas.

La digestión anaeróbica (DA) es una tecnología mediante la cual una comunidad microbiana, en ausencia de Oxígeno, degrada la materia orgánica, obteniéndose como productos, un digerido y un gas denominado biogás. El biogás, compuesto en su mayoría por metano, puede utilizarse mediante su combustión para la generación de energía. El digerido puede utilizarse como enmienda orgánica o fertilizante orgánico. Kafle (2013)[3] realizó estudios sobre la utilización de manzana entera molida para la producción de biogás mediante la co-digestión anaeróbica con purines de cerdo, logrando un proceso estable. Llaneza Coalla (2009)[4] co-digirió residuos de una sidrera, que denomina pulpa de manzana, con contenido ruminal de un matadero, logrando también procesos estables de DA. Estos trabajos muestran antecedentes para considerar al orujo de manzana como un potencial sustrato para la digestión anaeróbica. Las características de los orujos pueden variar extensamente, dependiendo del lote de fruta (madurez, variedad, etc.) y de la tecnología para su procesamiento. En nuestro país existe solo un antecedente sobre caracterización de orujos de manzana, pero enfocado a su uso en calderas de combustión[5].

El presente estudio tiene como objetivo caracterizar los orujos de la región, para determinar su potencial uso como fuente de bioenergía mediante la tecnología de DA.

Materiales y métodos

Se tomaron 5 muestras de orujos de manzana de 4 empresas de la región: 1 orujo de manzana verde (OMV) y 4 de manzana roja (OMR 1 a 4). Las empresas tienen como actividad principal la producción de jugos, jugos concentrados y sidra de manzana. Las muestras fueron fraccionadas de a 100 g y almacenadas a -20°C para su posterior análisis fisicoquímico. Para la determinación de Carbono orgánico total (COT) las muestras OMV y OMR1 se diluyeron en agua destilada en una proporción 1/1,5 y 1/1,2 respectivamente. Luego todas las muestras se trituraron en una licuadora de mano doméstica (Minipimer) de 160 W de potencia (50 Hz = 3000 rpm), por 1-2 minutos hasta homogeneización completa. Para las determinaciones de cationes y fósforo total, las muestras se secaron a 105 °C y se molieron en molinillo de café y mortero hasta lograr un polvo homogéneo. El resto de las determinaciones se realizaron sobre la muestra sin pre-tratamiento.

Las determinaciones se realizaron por triplicado en cada muestra.

El pH se determinó mediante el método TMECC[6] 04.11, en una dilución base seca 1:10; la conductividad eléctrica (CE) mediante el método TMECC 04.10-A en una dilución base seca 1:10; el Potencial Redox (ORP) mediante el método APHA-AWWA-WPCF[7]. met 2580 en extracto en KCL 2 N dilución en base seca 1:10; los sólidos totales (ST) por secado a 105°C y gravimetría según APHA-AWWA-WPCF. met 2540-B; los Sólidos Volátiles (SV) por Incineración a 550°C y gravimetría según APHA-AWWA-WPCF. met 2540-E; la Densidad aparente (Dap) mediante el método TMECC 03.03-A; la Demanda química de oxígeno (DQO) por digestión en reflujo abierto, según APHA-AWWA-WPCF. met 5220-B adaptado a muestras con alto contenido de sólidos según Yadvika et al. (2006)[8]; el Nitrógeno total Kjeldahl (NTK) mediante el método Kjeldahl según TMECC 04.02-A por titulación; el nitrógeno amoniacal (N-NH3) mediante destilación por arrastre con vapor (según APHA-AWWA-WPCF. Met 4500-NH3-B) y titulación (según 4500-NH3-E) de un extracto en KCl 2 N, dilución 1:10 en base seca; el Carbono orgánico total (COT) mediante el método Walkley-Black según IRAM-SAGPyA 29571-3; los Ácidos grasos volátiles (AGV) por esterificación y colorimetría según kit HACH 8196 en sobrenadante de centrifugación (10.000 rpm, 15 min); el Fósforo total (P) mediante digestión con HNO_3 en microondas según TMECC 04.12-A y determinación del fósforo por el método colorimétrico del ácido ascórbico según APHA-AWWA-WPCF. met 4500- P-E; la relación Carbono/Nitrógeno (C/N) se determinó como el cociente COT/NTK; la relación Nitrógeno/Fósforo (N/P) se determinó como el cociente NTK/P; los cationes (Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio, Zinc, Manganeso, Cobre, Hierro) mediante digestión en HNO_3 en microondas según TMECC 04.12-A y determinación por espectrometría de absorción atómica según TMECC 04.13-B.

Se compararon los valores obtenidos con los valores recomendados para un proceso de DA estable. Si bien en la bibliografía estos valores hacen referencia al proceso, es decir, al medio de reacción una vez que está en etapa de producción de biogás, y no a el sustrato en sí, el análisis de este último permite predecir dificultades para alcanzar estos valores óptimos utilizando dicho sustrato como materia prima única para el medio de reacción.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se detallan los resultados de las determinaciones analíticas para cada muestra de orujo obtenida a partir de lotes de manzana diversos, cada uno con condiciones de cultivo y madurez y tecnologías de molienda diferentes.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de diversos orujos de manzana (promedio ± 2 desvíos estándar)

Determinación	Unidades	OMV	OMR1	OMR2	OMR3	OMR4	Rangos óptimos para DA
pH	-	3,62 ± 0,24	3,10 ± 0,35	3,75 ± 0,30	3,47 ± 0,44	3,36 ± 0,16	6,8-7,4[9]
CE[a]	µS/cm	1577	2700	2550	1480	1280	<30000[9]
ORP[a]	mV	283	299	298	334	311	-200 a -400[10]
ST	% BH	21,1 ± 1,0	17,8 ± 3,3	13,7 ± 1,1	12,0 ± 0,5	14,7 ± 0,4	10-15[9]
SV	% BS	98,1 ± 0,1	97,6 ± 0,2	97,2 ± 0,3	98,9 ± 0,7	98,7 ± 0,3	N/A[b]
Dap	g/ml	0,79 ± 0,28	0,95[a]	0,98 ± 0,28	0,94 ± 0,04	0,98[a]	N/A[b]
DQO	mg O_2/g	241,5 ± 55,4	320,5 ± 55,8	141,9 ± 20,9	169,3 ± 20,8	163,8 ± 8,2	N/A[b]

NTK	% BH	0,29 ± 0,04	0,36 ± 0,24	0,33 ± 0,21	0,22 ± 0,18	0,28 ± 0,09	N/A[b]
COT	% BH	10,25 ± 2,62	9,78 ± 0,43	6,96[a]	8,24 ± 1,31	7,93 ± 3,32	N/A[b]
AGV	g Ac. Acético/L	5,57 ± 0,39	18,33 ± 1,99	6,10 ± 4,99	2,57 ± 0,97	1,70 ± 1,76	<1,5[9]
C/N	-	35,7	27,2	21,0	37,0	28,1	20-30[9]
N-NH3	g/Kg	0,19 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,07 ± 0,01	0,01 ± 0,03	0,04 ± 0,01	< 2,8[9]
P	mg/Kg (ppm)	969,6 ± 9,5	281,7 ± 98,2	205,1 ± 29,6	1163,3 ± 4,5	419,5 ± 295,5	N/A[b]
N:P	-	3:1	13:1	16:1	2:1	7:1	5:1[9]
Ca	mg/L	1444 ± 355	2415 ± 237	6885 ± 57	1850 ± 306	2380 ± 35	< 2500 – 4500[11]
Mg	mg/L	527 ± 29	1281 ± 48	863 ± 169	361 ± 27	469 ± 20	< 1000 – 1500[11]
K	mg/L	9295 ± 621	11190 ± 441	5983 ± 356	4210 ± 233	4668 ± 16	< 2500 – 4500[11]
Na	mg/L	465 ± 28	647 ± 217	4640 ± 350	542 ± 68	432 ± 59	< 3500 – 5500[11]
Zn	mg/L	19,6 ± 0,3	27,0 ± 1,9	19,8 ± 0,3	26,5 ± 5,1	34,4 ± 5,7	< 150[12]
Mn	mg/L	7,2 ± 0,7	9,7 ± 0,1	9,1 ± 4,1	5,8 ± 0,5	6,1 ± 1,3	N/A[b]
Cu	mg/L	13,2 ± 2,1	15,6[a]	17,6 ± 4,0	27,6 ± 7,9	26,1 ± 9,3	< 100[11]
Fe	mg/L	101 ± 9	143 ± 94	152[a]	135 ± 65	119 ± 31	N/A[b]

OMV: proveniente de un proceso de triturado y prensado simple destinado a la elaboración de jugo.

OMR1: proveniente de un proceso de triturado y prensado simple destinado a la elaboración de jugo. Este orujo permaneció almacenado en bins al aire libre por 1 semana previo a su muestreo.

OMR2: proveniente de un proceso de triturado y prensado destinado a la elaboración de sidra.

OMR3: proveniente de un proceso de triturado, prensado y post-tratamiento enzimático destinado a la elaboración de jugos y jugos concentrados.

OMR4: proveniente de un proceso de triturado y prensado (se desconoce si tuvo o no tratamiento enzimático) destinado a la elaboración de jugos, jugos concentrados y sidra.

BH: Base húmeda (en 100 g de muestra fresca); BS: Base seca (en 100 g de muestra seca a 105°C).

[a]: valor sin réplica

[b]: no existe en la bibliografía un valor recomendado para este parámetro

Como puede observarse en la Tabla 1, los orujos presentaron, para algunos parámetros analizados, valores que resultarían limitantes para su uso como mono-sustrato en un proceso de DA. Entre ellos se puede mencionar: el pH, que presentó valores muy bajos comparados con los valores recomendados para DA; el ORP, que es inadecuado para un medio de microorganismos anaeróbicos obligados, como las metanogénicas; las concentraciones de AGV, que fueron superiores a las de los umbrales recomendados para evitar procesos inhibitorios en DA. Se puede observar que el resultado de AGV de la muestra OMR1 es superior al resto de los orujos. Esta muestra estuvo 7 días estacionada a la intemperie, lo que podría indicar un inicio de descomposición aeróbico, con las etapas de hidrólisis y acidificación de la materia orgánica y como consecuencia un incremento de los AGV. Otro parámetro a tener en cuenta es el Potasio, que supera las concentraciones recomendadas.

Los ST indicaron que para un proceso de digestión anaeróbica húmeda, requerirá el agregado de agua para llegar a una concentración de aproximadamente 10% de ST. La dilución de la muestra puede representar una desventaja en cuanto al manejo operativo del reactor y al uso de agua, un recurso no renovable. Sin embargo, el agregado de

agua a la muestra permitiría disminuir las altas concentraciones de ciertos analitos como los AGV y K, hasta aquellas recomendadas para que ocurra el proceso anaeróbico en condiciones estables.

La relación C/N y el contenido de N-NH3 y cationes, mostraron estar dentro de los umbrales esperados para procesos anaeróbicos estables.

Se puede observar que entre repeticiones de la misma muestra existe una alta variabilidad en las determinaciones. Esto se debe a la heterogeneidad del material: pedúnculo, semilla, cáscara, restos de pulpa, que dificultan el muestreo representativo para su análisis, inclusive luego de su molienda para su homogeneización.

Los SV y DQO como indicadores de contenido de materia orgánica (MO), mostraron que es un sustrato con altos contenidos de material biodegradable, lo que lo hace un potencial sustrato para la digestión anaeróbica, sin embargo, se deben tomar medidas para corregir las altas concentraciones de AGV y el pH ácido que podrían limitar el proceso anaeróbico. La bibliografía muestra que, en general, los residuos de frutas y verduras tienden a una inhibición del proceso de DA por acumulación de AGV en las etapas iniciales de hidrólisis y acidificación[3]. Las características químicas obtenidas en los orujos del presente trabajo, hacen prever que este tipo de sustratos también pueda presentar inhibiciones en procesos anaeróbicos, debido a la elevada acidez. Una estrategia ampliamente utilizada para evitar este tipo de fenómenos, es el agregado permanente de una base, en los sistemas continuos o semi-continuos[13], o con el agregado de un buffer, o un co-sustrato que aporte alcalinidad y capacidad buffer al sistema. Un ejemplo de este tipo de sustratos con altas concentraciones de alcalinidad, son los estiércoles animales, como guano de aves, estiércol vacuno o purines de cerdo[3]. Dentro de estos sustratos, los purines de cerdo poseen un alto contenido de humedad (ST ≈ 1%[i] - 7%[9]), mientras que los guanos, (ST ≈ 30%[14] – 40%[9]) y el estiércol de vaca (ST ≈ 25%[9]) son residuos más secos. Esto convierte a los purines de cerdo en una mejor opción para la co-digestión de los orujos de manzana, debido a que suple el agregado de agua que necesitan los orujos para establecer el 10% de ST necesario en las digestiones húmedas, evitando el gasto adicional de agua y mejorando la huella hídrica de esta tecnología y aportando la alcalinidad requerida para neutralizar la acidez aportada por el orujo de manzana.

Conclusiones

La caracterización de los orujos de manzana del Alto Valle de Río Negro y Neuquén, permitió obtener una base de información sobre las propiedades de este residuo regional. Asimismo, mostró que este residuo presenta algunas limitaciones para su uso directo en digestión anaeróbica. Sin embargo, mediante lo expuesto en la discusión, la co-digestión del orujo de manzana con purines porcinos, se plantea como una estrategia prometedora para aprovechar el potencial bioenergético de ambos sustratos, compensando las limitaciones propias de cada uno para esta tecnología. Los beneficios de esta tecnología son extensos, ya que se tratan 2 residuos problemáticos de la región, y se contribuye a un ciclo de economía circular, en el que los residuos de un proceso productivo, se convierten en la materia prima para producir la energía necesaria para dichos procesos (producción de jugos y de animales), y los fertilizantes necesarios para producir la materia prima inicial (cultivos de manzanas), a la vez que se reduce el consumo, y por ende, el costo de adquisición, de energías fósiles, y de fertilizantes químicos.

Agradecimientos

[i] Determinaciones propias en purines de cerdo de la zona. No publicado.

Agradecemos a la Ingeniera Diana Crespo, coordinadora del Laboratorio de Transformación de residuos (LTR) del Instituto de Microbiología y Zoología Agrícola (IMYZA) del INTA y coordinadora del proyecto PNNAT 1128042 por las gestiones realizadas para las capacitaciones en la temática y las numerosas determinaciones analíticas llevadas a cabo en dicho laboratorio. Asimismo, agradecemos la colaboración del director la Estación Experimental Alto Valle (EEA Alto Valle) del INTA, Dr. Darío Fernandez, y de la Téc. Sup. Vanesa Asencio del Laboratorio de suelos de dicha unidad, en el cual se realizaron varias de las determinaciones analíticas.

Referencias

1. Ministerio de Hacienda de la nación, Secretaría de Política Económica S de PM. Dataset # 23 fruticola-manzana-y-pera. 2018. http://minhacienda.gob.ar/catalogo-sspmi/nuevo_dataset/frutícola-manzana-y-pera.csv.
2. Iturmendi F, Bongiovani N, Laigrecia J, Rocha F, Coletto M, Cardoso V. Aprovechamiento de residuos agroindustriales para la obtención de enmiendas orgánicas. *V Congr del Foro Universidades Nac para la Agric Fam Cinco Saltos*. 2019.
3. Kafle GK, Kim SH. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. *Appl Energy*. 2013;103:61-72. doi:10.1016/j.apenergy.2012.10.018
4. Llaneza Coalla H, Blanco Fernández JM, Morís Morán MA, López Bobo MR. Biogas generation apple pulp. *Bioresour Technol*. 2009;100(17):3843-3847. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.012
5. Aramberri M. Análisis ambiental de los residuos de las industrias jugueras : el caso del alto Valle de Rio Negro y Neuquén, Argentina. 2018.
6. U.S.D.A ., US Composting Council. Test Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC). *Edaphos Int Houston, USA* . 2001.
7. American Public Health Association (APHA), 1992. Standard methods for examination of water and was tewater. 18th ed., American Public Health A ssociation (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF). *Whashingt DC*.
8. Yadvika, Yadav AK, Sreekrishnan TR, Satya S, Kohli S. A modified method for estimation of chemical oxygen demand for samples having high suspended solids. *Bioresour Technol*. 2006;97(5):721-726. doi:10.1016/j.biortech.2005.04.013
9. Tabatabaei M, Ghanavati H. *Biogas. Fundamentals, Process and Operation. Biofuel and Biorefinery Technologies*.; 2018.
10. Gerardi MH. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*.; 2003. doi:10.1002/0471468967
11. FAO. Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores. Colección Documentos Técnicos N° 12. Buenos Aires. 2019. http://www.probiomasa.gob.ar/_pdf/GuiadeBiogasyBiodigestores-19-07-10.pdf. Accessed July 23, 2019.
12. Sanchez JM, Valle L, Rodriguez F, Moriñigo MA, Borrego JJ. Inhibition of methanogenesis by several heavy metals using pure cultures. *Lett Appl Microbiol*. 1996;23(6):439-444. doi:10.1111/j.1472-765X.1996.tb01354.x
13. Lane AG. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste. *Biomass*. 1984;5(4):245-259. doi:10.1016/0144-4565(84)90072-6
14. Bres PA, Beily ME, Young BJ, et al. Performance of semi-continuous anaerobic co-digestion of poultry manure with fruit and vegetable waste and analysis of digestate quality: A bench scale study. *Waste Manag*. 2018;82:276-284. doi:10.1016/j.wasman.2018.10.041

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Inactivación microbiana en residuos de animales de laboratorio utilizando radiaciones ionizantes

M.V. Vogt[a], L. Alfaro[a], L. Parodi[a], C. Horak[a] y J. Pachado[a]
[a] *Centro Atómico Ezeiza. Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.* vogt@cae.cnea.gov.ar

Resumen

La producción de animales de laboratorio con fines de investigación genera residuos compuestos principalmente por los materiales que componen la cama y excretas de estos animales. Dichos compuestos son considerados peligrosos por su contenido de microorganismos vivos y el generador de los mismos es responsable de su tratamiento, que generalmente termina con la incineración. Sin embargo, la preocupación creciente por el calentamiento global impulsa la búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento, entre las que se encuentra la radiación ionizante. Para probar la factibilidad del uso de esta tecnología, residuos de animales fueron inoculados con especies microbianas y tratados con diferentes dosis de radiación gamma utilizando una fuente de Co^{60}. Los microorganismos sobrevivientes se determinaron cuantitativamente, y a partir de los resultados se realizó un análisis para obtener el valor D_{10} para cada microorganismo inoculado.

En base a los valores obtenidos de D_{10} se puede concluir que en el residuo de animales de laboratorio las células bacterianas y levaduras fueron más sensibles que las esporas bacterianas. Dosis de 1,6 kGy permiten reducir en 1 log las estructuras más resistentes, transformando el residuo en formas menos peligrosas que puedan ser recuperadas, recicladas o utilizadas como fertilizantes orgánicos o sustratos para producir vermicompuesto.

Palabras clave: Bioterio, Residuos de animales, Radiación ionizante, Inactivación.

Introducción

Los mamíferos y aves, al igual que sus excretas, se encuentran extendidos en todo el planeta y con frecuencia contaminan el agua, la que es tratada y distribuida para el consumo humano, la recreación y el riego de cultivos. El riesgo que dicha contaminación representa para la salud humana no está dilucidado completamente. Se asume que las heces de animales representan un peligro menor, debido a la "barrera de especies", pero la realidad es que de los aproximadamente 1400 patógenos humanos conocidos, un 60% son transmitidos a los humanos zoonoticamente a través del contacto directo con la tierra, fómites, alimentos o fuentes de agua contaminadas[1, 2, 3].

Las actividades humanas, ante la necesidad de intensificar la producción animal, han creado nuevas dinámicas tal como ocurre con los *feedlots* o engorde a corral para consumo humano o los bioterios para la producción de animales de laboratorio. Cuando los animales se encuentran en un lugar reducido, sus desechos representan un problema serio porque se acumulan en grandes volúmenes. Estos factores aumentan la probabilidad de contaminación ambiental con microorganismos potencialmente peligrosos y expresan la necesidad de un manejo adecuado de los residuos de animales[4].

Los bioterios son el lugar físico donde se crían, mantienen y utilizan animales de laboratorio. Las ratas y los ratones de laboratorio representan entre el 80 y 90 % de las

especies demandadas. En la Argentina, estos animales se producen principalmente en bioterios de universidades nacionales, centros de investigación e industrias del sector privado, con destino a estudios biomédicos en las áreas de inmunología, neurociencia, oncología, genética y farmacéutica.

Entre los residuos generados por los bioterios se encuentran restos de animales muertos, materiales de laboratorios de microbiología y principalmente desechos de las camas de los animales que consisten en viruta de madera, excretas de animales y pelos. En Argentina, de acuerdo con la Ley 24.051, estos desechos son considerados “residuos peligrosos” por su contenido de microorganismos viables supuestos de causar enfermedad en los animales o en el hombre. El método que generalmente se emplea como tratamiento de estos materiales es la incineración, sin embargo, la Ley admite el uso de otros tratamientos que permitan obtener un residuo menos peligroso, o susceptible de recuperación. Para que luego se realice el reciclado o reutilización de la materia orgánica, lo que puede tener un efecto considerable en la reducción de costos y resuelve el problema de su eliminación[5].

Entre los métodos más utilizados para procesar las excretas de animales se incluye el secado, compostaje, ensilaje, tratamiento químico, tratamiento aeróbico, producción de proteínas unicelulares y separación líquida – solida, sin embargo, previo a la reutilización es importante que los residuos no sean peligrosos[4].

La radiación ionizante es un tipo de energía liberada por los átomos en forma de ondas electromagnéticas (rayos gamma) o partículas (electrones). La interacción de las radiaciones con la materia biológica produce daños al causar su ionización y alteraciones en el ADN al romper las cadenas y lesionar las bases o azucares, lo que termina en la inactivación microbiana. De esta manera se puede garantizar un producto final libre de patógenos que puede ser utilizado como parte integral en el reciclaje de residuos animales contaminados con microorganismos, desechos biomédicos, desechos de animales y lodos de depuradoras[4, 6].

La tecnología de radiación permite procesar los residuos por 2 procesos. Una es el uso de una fuente de rayos gamma, como Cs^{137} o Co^{60}. Los rayos gamma tienen una buena penetración, que asegura que el efecto de la radiación llegue a una capa gruesa del residuo tratado. La otra opción de energía ionizante son los equipos de haces de electrones, que aceleran partículas cargadas en una sola dirección. Estas máquinas no incluyen una fuente radioactiva y se clasifican según el rango de energía de los haces de electrones, pero al ser partículas, su poder de penetración es menor[6].

Actualmente existen plantas de irradiación para el tratamiento de residuos, barros o efluentes con fines de sanitización en Vadodara (India), en Munich (Alemania), y en Daegu (Korea), entre otros[7]. Con respecto a la eliminación de organismos peligrosos en residuos de animales, se reportó el potencial de la irradiación para reducir el recuento de bacterias, hongos y levaduras en estiércol seco de pollo de engorde y de vaca con dosis de 2,5 a 20 kGy[8].

En este trabajo se explora el potencial del uso de la radiación ionizante para procesar residuos obtenidos de un bioterio que se dedica a la cría de animales para posteriormente evaluar su transformación en un producto con valor agregado. Se determinó la tasa de inactivación de especies bacterianas por radiación gamma obtenida de una fuente de Co^{60} en residuos de las camas de animales de laboratorio inoculadas. La inactivación se calculó como el valor D_{10}, que representa la dosis requerida para reducir la población en un 90%.

Materiales y métodos

Residuos de animales de laboratorio (RAL)

Se utilizaron desechos obtenidos de camas de los animales de laboratorio del bioterio del CAE donde se crían ratas y ratones sanos sin la utilización de antibióticos u otros medicamentos. Los residuos compuestos por viruta de madera, restos de alimentos, pelos y excretas de animales fueron molidos y mezclados para obtener una muestra más homogénea. Posteriormente fueron distribuidos en bolsas de polietileno de 10 gramos y esterilizados por radiación ionizante (10 kGy).

Cultivos microbianos y preparación del inóculo

En los ensayos se utilizaron cepas de *Bacillus subtilis* (ATCC 6633)*, Candida albicans* (ATCC 10231)*, Clostridium sporogenes* (ATCC 11437)*, Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella enteritidis* y *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)*.* Las bacterias se mantuvieron en Agar Tripticasa Soya (TSA, OXOID) a 32 ˚C y la levadura en Agar Sabouraud Glucosado (ASG, OXOID) a 23 ˚C. Los cultivos de *C. sporogenes* se incubaron en cámara de anaerobiosis con generadores de anaerobiosis.

Para los ensayos de sensibilidad de las células vegetativas (*C. albicans, E. coli*, *S. enteritidis* y *S. aureus*), se preparó un inoculo en 100 ml de *Caldo Cerebro Corazón* (OXOID), que se inoculo con una colonia y se incubó durante 18 h a 32 °C y 150 RPM. A continuación, se realizaron 2 ciclos de lavado de las células con agua peptonada (peptona 0,1%), y centrifugación (3000 rpm, 10 min). Finalmente, las células se resuspendieron en agua peptonada. Por otra parte, se preparó una suspensión de esporas de *B. subtilis* y *C. sporogenes*. Para esto los cultivos se incubaron en TSA en aerobiosis o anaerobiosis según corresponda. Luego de 10 días, con agua destilada y ayuda de una espátula se recuperaron las células y esporas de la superficie del agar y se realizaron 2 ciclos de lavado y centrifugación. Finalmente, el pellet se resuspendió en agua destilada y se calentó durante 20 min a 80 °C para eliminar las células vegetativas.

Inoculación e irradiación de las muestras

Las bolsas con 10 g de los residuos fueron inoculadas con 1 ml de la suspensión de los microorganismos. La inoculación se encontró en el orden de 10^5 - 10^8 unidades formadoras de colonia/g de residuo de animal de laboratorio (UFC/g RAL), para simular la peor situación del residuo contaminado. Las bolsas se sellaron por calor, y el inoculo se homogeneizo en la muestra en un agitador de paletas (60 s, 5 golpes/s). Las bolsas se conservaron a 4 °C hasta el momento de la irradiación.

Las muestras fueron tratadas por triplicado en dos ensayos independientes con dosis de radiación gamma utilizando una fuente de Co^{60} que se encuentra en la Planta de Irradiación Semi Industrial del Centro Atómico Ezeiza (CAE). Para determinar la dosis absorbida se utilizaron dosímetros de alanina que fueron analizados por el Laboratorio de dosimetría de altas dosis del CAE.

Procedimiento de análisis

Los ensayos de recuperación se realizaron entre 1 y 5 horas posteriores a la irradiación. Primero se realizó una dilución del material en agua peptonada, y para favorecer la extracción se agitación por paletas durante 60 s (5 golpes/s). Los organismos se estimaron cuantitativamente por recuento de viables en placa utilizando las condiciones de cultivo antes mencionadas.

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos fueron graficados como porcentaje de organismos sobrevivientes en función de la dosis absorbida. Para cada especie se obtuvo el valor D_{10} que representa la dosis de irradiación requerida para reducir la población en un 90%.

Resultados y discusión

Las muestras no inoculadas dieron negativos al recuento microbiano. Las dosis absorbidas por las muestras se encontraron en el rango 0,09 a 5,6 kGy, y la tasa de dosis fue de 24 kGy/h. Los resultados de estos experimentos cuantitativos realizados en RAL se presentan en las Figuras 1 para las células vegetativas y en la figura 2 para las esporas.

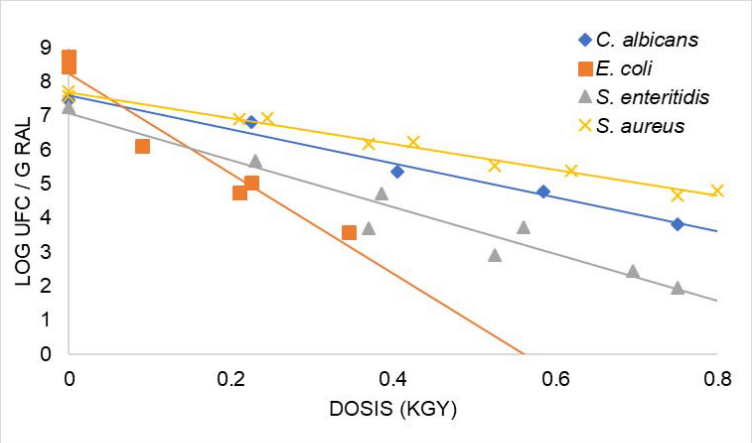


Figura 1: Sensiblidad a la radiación de células vegetativas

Los valores de D_{10} para los microorganismos en los RAL se presentan en la Tabla 1. Ordenados de forma creciente de radiosensibilidad comienza con *E. coli* con 0,074 kGy, *S. enteritidis* 0,18 kGy, *C. albicans* 0,2 kGy, *S. aureus* 0,26 kGy, esporas de *B. subtilis* 1,2 kGy y esporas de *C. sporogenes* (1,6 kGy).

El valor D_{10} para *C. albicans* fue menor que el obtenido en aguas residuales de establos de ganado bovino (0,91 kGy), mientras que *Salmonella muenster* fue de 0,63 kGy. Los valores de D_{10} de las especies *Brucella abortus* y especies del género *Campylobacter* fueron similares a los obtenidos en este estudio (0,13 kGy a 0,32 kGy)[9].

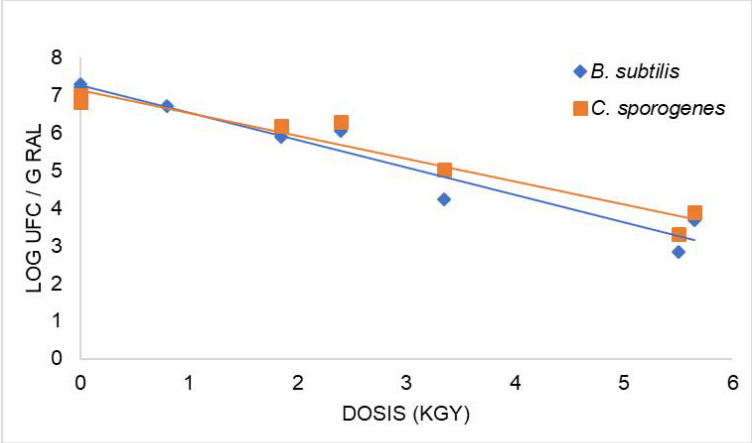


Figura 2: Sensiblidad a la radiación de esporas bacterianas

La prevalencia de las infecciones por enterobacterias como *Salmonella* o *E. coli* es baja en ratones y ratas de laboratorio cuando hay un buen control de los materiales de cría como los materiales de la cama y el agua. Las salmonellas son principalmente un agente zoonótico y patógeno de ratas y ratones inmunocomprometidos. Son eliminadas por las heces y la trasmisión es por el contacto con materiales contaminados y el personal de las instalaciones o la ingesta de agua y alimentos contaminados[10].

Staphylococcus aureus es un patógeno oportunista que causa infecciones principalmente en hospitales y en la población a nivel mundial. Se la encuentra en la piel, en el sistema respiratorio superior, y en el tracto inferior del sistema digestivo. Su inclusión en este estudio se debe a la creciente importancia de esta especie en ratones; se han identificado cepas adaptadas a colonizar ratones de laboratorio. La enfermedad frecuentemente en situaciones de estrés e inmunosupresión. Las presentaciones clínicas

incluyen lesiones en la cola, dermatitis ulcerosa y pododermatitis traumática en ratas; y abscesos faciales, dermatitis ulcerosa, abscesos de la glándula prepucial y automutilación del pene en ratones[10, 11].

Tabla 1. D_{10} de microorganismos en RAL

Especie	D_{10} (kGy)
B. subtilis (esporas)	1,2
C. albicans	0,2
C. sporogenes (esporas)	1,6
E. coli	0,074
S. aureus	0,26
S. enteritidis	0,18

Las esporas de *C. sporogenes* fueron utilizadas como un subrogante de las esporas de *Clostridium piliforme*, agente causal de la enfermedad de Tyzzer en ratas y ratones, pero que también incluye como hospederos a ratones, roedores salvajes y animales domésticos. Se transmite por esporas que se esparcen en las heces. La infección es generalmente asintomática y los signos clínicos se observan con mayor frecuencia en roedores lactantes y destetados e incluyen muerte súbita, diarrea acuosa, letargo y pelaje erizado[10, 12].

Conclusiones

En base a estos resultados se observa que las bacterianas y levaduras fueron más sensibles que las esporas bacterianas. Tomando el formato más radioresistente de las incluidas en este estudio (esporas de *C. sporogenes*) con dosis de 1,6; 3,2; 4,8 y 6,4 kGy se llegaría a eliminar el 90; 99; 99,9 y 99,99 % de la población bacteriana patógena de estudio respectivamente. Podemos concluir que el uso de las tecnologías de la radiación permite trasformar un residuo peligroso en formas más seguras que puedan ser recuperadas, recicladas o utilizadas como fertilizantes orgánicos o sustratos para producir vermicompuesto.

Agradecimientos

Se agradece a la Comision Nacional de Energía Atómica y al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento del Contrato de investigacion “CRP N° 22731 “Descontaminación por irradiación de peligros biológicos en residuos de instalaciones de cría de animales de laboratorio”.

Referencias

1 - Bartram J. Introduction. Animal Waste, Water Quality and Human Health, Emerging Issues in Water and Infectious Disease. Series, IWA Publishing, London, 1th edition, (2012).
2 - Van Doorn H.R. Emerging infectious diseases. Med. (Abingdon) 42 (2014) 60-63.
3 - Penakalapati G., Swarthout J., Delahoy M.J., McAliley L., Wodnik B., Levy K., Freeman M.C. Exposure to animal feces and human health: a systematic review and proposed research priorities. Environ. Sci. Technol. 51 (2017) 11537-11552.
4 - Farag D.E.H., Mohamed F.A. Effect of radiation processing as an integralpart of the safe recycling animal waste. Anim. Feed Sci. Tech. 77 (1999) 267-280.
5 - Ley 24.051. Residuos peligrosos – Generación, manipulación, transporte y tratamiento. Sanción: 17 de Diciembre 1991. Promulgación: 8 de Enero 1992.
6 - Jianlong W., Jiazhuo W. Application of radiation technology to sewagesludge processing: A review. J. Hazard. Mater. 143 (2007) 2–7.
7 - Madureira J., Pimenta A.I., Popescu L., Besleaga A., Dias M.I., Santos P.M.P., Melo R., Ferreira I.C.F.R., Cabo Verde S., Margaça F.M.A. Effects of gamma radiation on cork wastewater: Antioxidant activity and toxicity. Chemosphere 169 (2017) 139-145.
8 - El-Fouly M.Z., Hilali E.A., El-Hakeim N.F., Farag M., Diaa El-Din H.. Efficiency of gamma irradiationon microbial load and pathogenic organisms contaminated poultry feed. Egypt. Soc. App. Microb. Proc. IVConf. Micro., Cairo, (1986) 520-535.

9 - Garcia, M.M. Brooks B.W., Stewart R.B., Dion W., Trudel J.R.R., Ouwerkerk T. Evaluation of gamma radiacion levels for reducing pathogenic bacteria and fungi in animal sewage and laboratory effluents. Can. J. Vet. Res. 51 (1987) 285-289.

10 - Baker D.G. Natural pathogens of laboratory mice, rats, and rabbits and their effects on research. Clin. Microbiol. Rev. 11 (1998) 231–266.

11 - Schulz D., Grumann D., Trübe P., Pritchett-Corning K., Johnson S., Reppschläger K., Gumz J., Sundaramoorthy N., Michalik S., Berg S., van den Brandt J., Fister R., Monecke S., Uy B., Schmidt F., Bröker B.M., Wiles S., Holtfreter S. Laboratory Mice Are Frequently Colonized with *Staphylococcus aureus* and Mount a Systemic Immune Response—Note of Caution for In vivo Infection Experiments. Front. Cell. Infect. Microbiol. 7 (2017) 1-16.

12 - Clifford C.B., Pritchett-Corning K.R. Chapter 3.3 - Bacterial infections of laboratory mice. En: The laboratory mouse. Hedrich H.J. 2th edition. 2012. 481-501.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembrede 2019

Oportunidades de crecimiento y producción más limpia en empresa de fiambres a partir del análisis de indicadores

G. Plaza[a,b], M.Ruiz[a], F. Quispe[a] y C. Tapia[a]
[a]*Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta*
[b]*INIQUI. CONICET.*

Resumen

El presente trabajo aborda el diagnósticoen una empresa de fiambres de pollo y cerdo con el propósito de fortalecer la herramienta de gestión ambiental con el uso de indicadores, integrada a otras herramientas ya implementadas, asegurando el crecimiento económico de la misma.Se realiza una gestión coordinada de proveedores de materia prima especificando buenas prácticas. Se identifican proveedores y productores agropecuarios como ser granjas reproductoras, granjas parrilleras y granjas porcinas así como plantas de incubación avícola y plantas de faena.

Mediante entrevistas y encuestas se determina que la empresa desarrolla productos nutritivos de gran calidad e inocuidad mediante la implementación de buenas prácticas de manufactura integrando los procedimientos Análisis de Peligros y Puntos de Control Críticos (HACCP). Se verifica el cumplimiento de las Buenas Prácticas de Manufactura.

La Huella Hídrica de la organización es de 1370 m^3, mientras que la Huella de Carbono es de 37742 de ton equivalente de CO2 mensual. La empresa cumple una función importante en la sociedad al ser generadora de trabajo y elaborar productos que responden a las necesidades de la misma.

Se analizaron las herramientas de gestión ambiental e indicadores de desempeño utilizados en el sector. Se proponen medidas preventivas y correctivas tales como la minimización de uso de agua, electricidad y gas natural. Los indicadores operativos de la organización facilitanevaluar el crecimiento de la misma.

Se propone la innovación y el desarrollo de nuevos productos a través de la vinculación con organismos de ciencia y tecnología, y la capacitación constante del personal para mantener la calidad y estandarización de los productos reduciendo los costos y manteniendo la rentabilidad.

Palabras claves: fiambres, producción, sustentabilidad, indicadores.

Introducción

En los últimos años se plantea un proceso muy fuerte de reindustrialización que se da a lo largo y ancho del país. Este proceso de crecimiento económico y de cambio estructural se debe dar en el marco de un desarrollo local que conduce a la mejora de la calidad de vida de la población.

La visión del desarrollo económico local supone un planteamiento más integral y menos simplificador y agregado sobre el funcionamiento de las economías[1]. Esta visión conduce a una estrategia conforme a la cual el ajuste macroeconómico y el ajuste externo deben ir acompañados de actuaciones orientadas a introducir innovaciones tecnológicas, de gestión y socio-institucionales en los diferentes sistemas productivos locales y en el tejido de empresas existentes.

Las Buenas Prácticas de Manufactura (BPM) son una serie de prácticas y procedimientos que se encuentran incluidos en el Código Alimentos Argentino (CAA)y comprende una herramienta clave para lograr la inocuidad de los alimentos que se

manipulan en nuestro país[2]. El Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control (HACCP) es un sistema que permite identificar, evaluar y controlar peligros de origen químico, biológico o físico significativos contra la inocuidad de los alimentos[3].
Asimismo, de acuerdo al Programa Ambiental de las Naciones Unidas (PNUMA) (PNUMA), la Producción Más Limpia (PML) se define como "la aplicación continua a los procesos, productos, y servicios, de una estrategia integrada y preventiva, con el fin de incrementar la eficiencia en todos los campos, y reducir los riesgos sobre los seres humanos y el medio ambiente[4].

El uso de herramientas de gestión implica utilizar indicadores tanto globales como de la organización para asegurar la mejora continua. El crecimiento económico de la organización puede ser enmarcado en la cadena de valor y de suministro.
La cadena de valor identifica las principales actividades que crean un valor para los clientes y las actividades de apoyo relacionadas[5]. La cadena de suministroestá formada por todas aquellas partes involucradas de manera directa o indirecta en la satisfacción de una solicitud de un cliente. La cadena de suministro incluye no solamente al fabricante y al proveedor, sino también a los transportistas, almacenistas, vendedores al detalle (o menudeo) e incluso a los mismos clientes[6].

El objetivo del presente trabajo es el integrar las herramientas de gestión mencionadas anteriormente en relación al proceso, la inocuidad del alimento y al medio ambiente

Materiales y métodos

Se analiza el proceso de chacinados de una empresa emplazada en la ciudad de Salta, herramientas de gestión implementadas y las que se espera poder implementar.

Se determinan indicadores de huella hídrica, huella de carbono y de operación a partir del relevamiento de información in situ. La misma se determinó identificando por separado para el sector administrativo y el productivo para obtener el resultado final. La huella hídrica de la organización muestra el uso del recurso agua y su contaminación. La huella de carbono muestra el uso de combustible convencional y la contaminación global. Los indicadores operativos describen de manera simplificada las características más relevantes del desempeño del proceso productivo.

La huella hídrica distingue tres tipos de agua: azul (consumida por el ser humano y las empresas), verde (agua de lluvia que se evapora) y gris (la que es contaminada durante la producción de los bienes y los servicios)[7]. Para el cálculo de la misma se procedió a relevar todos los afluentes y efluentes que posee la empresa, por lo cual solo se tiene en cuenta la huella gris y la azul. Para la determinación de la huella de carbono se estudiaron las diferentes emisiones que genera la empresa a partir del uso del factor de emisión correspondiente[8].

En cuanto a los indicadores operativos se releva información que permita determinar el nivel de producción, el consumo de agua, de energía eléctrica y de gas natural.
Para complementar el análisis del desempeño de la organización se estudió la cadena de valor y la cadena de suministros, las cuales son puntos complementarios de los procesos que integran el funcionamiento de la empresa.

Resultados y Discusión

Proceso de elaboración, BPM y HCCP

La empresa ofrece dos tipos de productos; fiambres y embutidos, destacándose el pollo como uno de sus insumos.El Proceso de fabricación de fiambres (Figura 1) inicia con la selección y el pesaje de materia prima en las proporciones correspondiente a cada producto. Se realiza el pesaje de insumosy se mezclan en una preparadora de salmuera. Si la materia prima no es inyectada, se realiza el picado de la misma y se

carga en un bombo masajeador. De lo contrario, la materia prima se inyecta con salmuera a través de una inyectora de agujas, luego se tierniza y se carga al bombo. Luego se embute la pasta en bolsas cook-in. Para una cocción uniforme, se moldean las bolsas y se cocina con aumento gradual de temperatura. El producto es enfriado en cámaras y luego etiquetado, quedando listo para ser despachado.

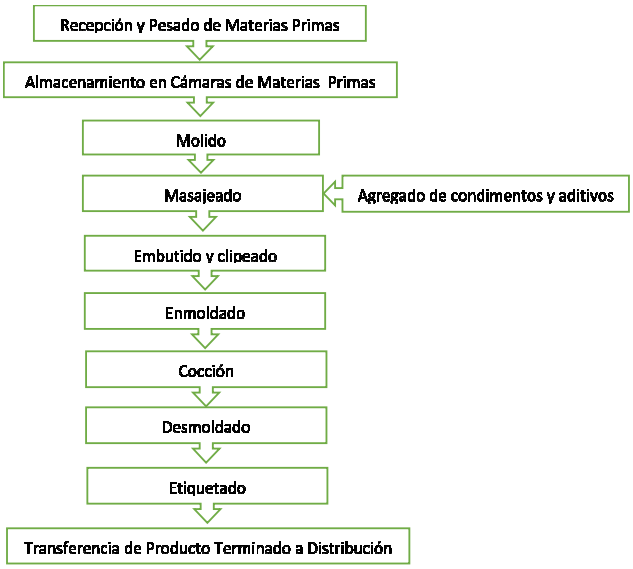


Figura 1: Elaboración de Fiambres

El proceso de elaboración de embutidos (Figura 2) inicia con la selección y el pesaje de materia prima correspondiente al tipo de embutido a elaborar, pudiendo ser precocido o fresco. Luego se realiza el molido de toda la materia prima pesada integrada. Por otro lado se procede al pesado y preparado de condimentos, aditivos, nitritos y agua en sala de insumos. En el mezclado se realiza la integración de la materia prima picada y los insumos.Se colocan las tripas de cerdo sin sal en la embutidora automática, realizando el embutido y atado. Los productos se mantienen en reposo en cámaras, hasta el envasado.

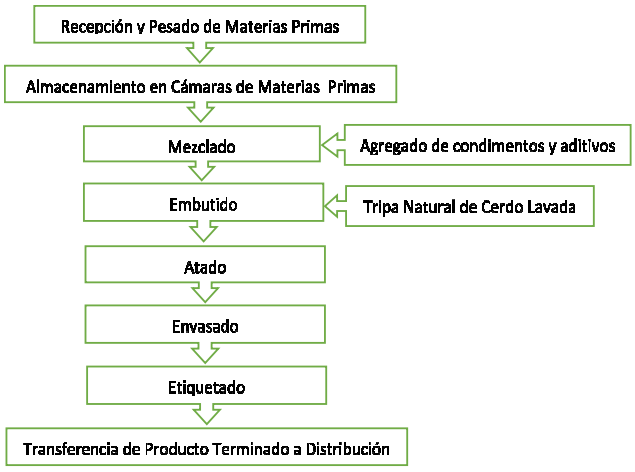


Figura 2: Elaboración de Embutido

La Empresa está obligada a cumplir las Buenas Prácticas de Manufactura, en donde al inicio del proceso se minimiza el tiempo de almacenado de las carnes y se las conserva a temperatura de 0°C y 1°C. El mezclado es realizado en el menor tiempo posible a fin de no sobrecalentar el producto. Se realiza un control estricto durante el agregado de los nitritos. Las máquinas, utensilios y otros dispositivos son correctamente higienizados para evitar contaminaciones cruzadas. Se minimiza los tiempos de carga a la masajeadora. Se respetan los procedimientos de amasado de la pasta de carne.Se controla que la temperatura de la pasta no exceda los 0 ºC – 1 ºC.Una vez conformado el producto, se conserva a una temperatura y humedad relativa adecuada.Los productos son envasados conforme a reglamentación.

La empresa implementael sistema HCCPcon la identificación de los puntos críticos e implementación de los respectivos controles en las distintas etapas de ambos procesos:Tabla 1.

Tabla 1. Puntos Críticos De Control de la empresa de fiambres y embutidos.

Producto	PCC1	PCC2	PCC3
Fiambres	Pesado de sal de cura (nitrito)	Cocción	-
Embutidos	Almacenamiento de la carne	Pesado de sal de cura (nitrito)	Almacenamiento del embutido

El pesado de nitrito es un punto crítico de control porque evita la cantidad de nitritos residuales en el producto final.Representa un riesgo Químico por niveles tóxicos de sales de nitritos adicionados a la mezcla, y Biológico por el posible crecimiento de ClostridiumBotulinumpor falta del inhibidor.

La cocción es un punto crítico de control porque con la temperatura y tiempo correcto se logra la reducción y/o la eliminación de microorganismos. Representa un riesgo Biológico en caso de supervivencia de microorganismos patógenos.

El almacenamiento de las carnes crudas y del embutido: son puntos críticos de control porque son las etapas diseñadas para controlar el riesgo microbiológico en base al tiempo y temperatura del mismo.

Indicadores Globales de la organización

La Huella Hídrica de la organización es de 1370 m^3 /mes. La misma se determinó a partir de los cálculos de Huella hídrica azul y gris.La huella hídrica azul obtenida es de 742 m^3/mes.La huella hídrica en producción es de 584 m^3/mes, tres veces mayor que el uso administrativo (157 m^3/mes), destacándose el uso en limpieza.La huella hídrica Gris obtenida es de 627 m^3,/mes, donde la correspondiente huella de producción es 522 m^3/mes, tres veces mayor que el uso administrativo (105 m^3/mes).

La Huella de Carbono es de 37742 de ton equivalente de CO2/mes.

La producción total es de 38060 kg/mes de producto terminado. De los cuales 7680 Kg fueron de embutidos y 30380 Kg fiambre.En tabla 2 se observa los indicadores operativos a partir de los valores absolutos de producción y servicios mensuales.

Tabla 2. Indicadores Operativos

Servicio	Cantidad x mes	Indicador Operativo
Producción	38060 kg	----
Gas Natural	3418 m^3	0,089 m^3/kg prod
Energía	43200 Kwh	1,135 Kwh/kg prod
Agua (m^3)	927 m^3	24, 3 lt/kg prod

La cadena de valor y de suministromuestra que el porcentaje de los insumos provenientes de otras plantas que pertenecen a la misma empresa representan un 8,5% del total de los costos. La mayoría de los insumos proviene principalmente de empresas de la provincia de Buenos Aires, incrementado el costo de los mismos por la logística que implica. Esta situación debe contemplarse para asegurar un crecimiento económico sostenido, sobre todo para una empresa que posee un aumento de producción en el tiempo (fig. 3).

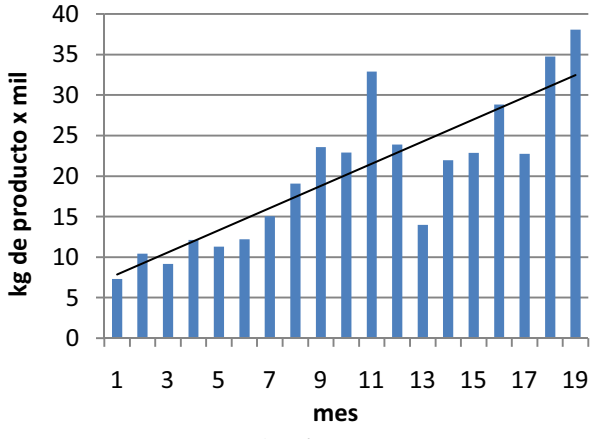


Figura 3 . Evolución de Produccion

Desde el punto de vista de la aplicación de la herramienta de Producción Mas Limpia, se observa en tabla 3 los aspectos e impactos significativos a ser considerados. Las estrategias de minimización se correlacionan con los indicadores determinados don el fin de verificar la mejora continua. Se recomienda mayor atención en las actividades de lavado, limpieza y saneamiento que dará lugar a una disminución de la huella hídrica. A nivel de huella de carbono se relaciona a la minimización de uso de energía utilizada.

Tabla 3 Aspectos, impactos e indicador

	Aspecto: Etapa del proceso	Impacto	Minimización del riesgo	Indicador
Efluentes líquidos	Troceado, molido, homogenizado, amasado, embutido, empacado	Generación de residuos sólidos flotantes y suspendidos. Alto contenido de materia orgánica (DBO, DQO). Contenido de grasas	Recolección de residuos sólido previo a las operaciones de limpieza. Tratamiento de efluentes. Utilización de trampas de grasa	Huella Gris 52 m^3/mes
	Limpieza y saneamiento	Uso de detergentes Desinfectantes. Soluciones líquidas cuyo pH no se encuentra entre 5 y 9. Grasa en suspensión Materia orgánica en suspensión.	Uso de sustancias biodegradablesDosificación adecuada de productos de limpieza y saneamiento Utilización racional del agua de lavado. Limpieza en seco.	Huella Gris 470 m^3/mes
Efluentes sólidos	Recepción, empaque.	Generación de plásticos, vidrio, cartón.	Reducción por buen manejo, reciclaje o disposición en relleno sanitario.	21 gr de residuo/ kg de producto.
	Troceado, molido, homogenizado, amasado,embutido	Recortes de materia prima Huesos, cartílagos, tendones. Recortes de productos defectuosos Grasas	Reducción por buen manejo, reciclaje o disposición en relleno sanitario	No corresponde, se recicla
Emisiones atmosféricas	Troceado, molido, homogenizado, amasado, embutido	Generación de dióxido de carbono y otro de origen microbiano	Manejo adecuado de la materia orgánica	Despreciable
	Cocción y lavado en áreas de choques térmicos	Emisiones atmosféricas (COx, SOx, NOx, COVs, etc)	Adecuado funcionamientodel sistema de combustión.	Huella de Carbono 6617kgCO2eq/mes
	Refrigeración	Escape de refrigerante	Control del proceso de refrigeración. Utilización de refrigerantes permitidos	Huella de Carbono 1358 kgCO2eq/mes

Sustitución de insumo

Los ingredientes más cuestionados respecto a una posible toxicidad son los agregados de nitritos y nitratos, utilizados para el curado de las carnes. Ellos son los responsables del color, sabor y olor característicos de los embutidos.Una alternativa de innovacióncomprende la sustitución de nitritos y nitratos por pigmentos de origen vegetal o colorante que empleen vehículos acuosos y no oleosos. En este sentido es importante que los mismos provengan de fuentes locales.

Conclusiones

Existen importantes oportunidades de crecimiento económico. La producción más limpia puede implementarse y asegurar la mejora continua con el uso de indicadores

Las herramientas implementadas por la organización tanto de buenas prácticas de manufactura, como de HACCP,facilitan la implementación de la gestión ambiental, por la característica común de sistematización de los procesos.

La determinación de huella hídrica y de carbono permite cuantificar el estado actual y propuesta de minimización del uso del agua, gastos de energía, y contaminación asociada al proceso.

La implementación de los indicadores son estrategias demedidas prácticas, sencillas y de bajo costo para aumentar la eficiencia de los procesos y los productos.

Se recomienda el desarrollo de nuevos productos que incorporen sustancias naturales, que sustituyan la función controladora de los nitritos y nitratos, como por ejemplo el extracto de romero, tomillo y otros.

La vinculación con organismos de ciencia y tecnología propiciaría el desarrollo de nuevas tecnología como así también una capacitación constante del personal para mantener la calidad y estandarización de los productos reduciendo los costos y manteniendo la rentabilidad

También se deben evaluar proveedores cercanos alternativos de los insumos necesarios y mantener los stocks definidos para cada uno de ellos, especialmente aquellos que son críticos para la producción.

Referencias

1-Aghón, G. (Dir), Alburquerque, F., y Cortés, P.*Desarrollo económico local y descentralización en América Latina: Un análisis comparativo*. CEPAL/GTZ. Santiago de Chile. 2001.

2-DECRETO 2126/71. *Código Alimentario Argentino. Capitulo II*. Actualización 08/2019

3-Quirós y Díaz, E..*Normas de Calidad en el Proceso de Apertura Comercial*. Agroalimentaria 44: 32-42. 1999

4-Consejo Federal de Medio Ambiente. *Producción Limpia y Consumo Sustentable.* Resolución 207/11.

5-Porter, M.*Ventaja Competitiva*. Editorial C.E.C.S.A. México.1986

6-Sunil Chopra Peter Meindl.*Supply Chain Management*. Pearson/Prentice Hall. 2008.

7 - Hoekstra, A. Y.; Chapagain, A. K.; Aldaya, M. M.; Mekonnen, M. M*. Manual de Evaluación de la huella hídrica*. Definiendo una norma global.2010.

8- Wiedmann, T. y J. Minx, A*Definition of Carbon Footprint*. Pertsova, Ecological Economics Research Trends: Chapter 1, pp. 1-11, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, USA. 2008.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembrede 2019

Estudio de potenciales soportes del TiO_2 como catalizador

Lehr Ivana[a,b], Loperena Paula[a,b], Cepeda Sabrina[a], Aquino Luis[a,b], **Ulacco Sandra[a]**, Morgade Cecilia I. N.[a,c].
[a]*UTN-FRBB MatCat (Materiales Catalíticos para la remediación ambiental) 11 de abril 461.* sandraulacco@frbb.edu.ar
[b] *INIEC, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.*
[c]*INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.*
[d] *IFISUR, departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.GruMaSiCa. (Grupo Materiales y Sistemas Catalíticos).*

Resumen

El TiO_2 es un catalizador particularmente interesante por su capacidad de remediar sustancias contaminantes presentes en medio acuoso. El mismo se encuentra en la naturaleza en diferentes formas polimórficas entre las cuales la anatasa y el rutilo son las más estables y abundantes. La mayor dificultad de trabajar con nanopartículas pequeñas como las que presenta este óxido es separarlas una vez finalizado el proceso remediativo del medio acuoso ya que se forma un sistema coloidal. Con el objetivo de separar el TiO_2 del medio de reacción se ha estudiado la inmovilización de este óxido sobre diferentes sustratos como esferas de vidrio huecas, paredes de reactor, polímeros sintéticos, entre otros.

En este trabajo se evalúa la afinidad de diferentes materiales soportes como arena proveniente de la localidad de Monte Hermoso con alto contenido de Fe, vidrio, acero inoxidable del tipo AISI 304L y quitosano. Las experiencias se efectuaron a 4°C, 20ºC y 50°C para soluciones de 1 g/L de anatasa o rutilo en fase puras. Las muestras se pesaron antes de la inmersión en solución de TiO_2 y luego de la misma a diferentes tiempos, inicialmente se tomaron las diferencias de masa por hora en un rango de 1 a 6 h y luego con una frecuencia diaria a las 24 y 48 h de iniciado el ensayo. Para las mediciones de masa se utilizó una balanza analítica AdventurerOhaus con un error de precisión de 0.0001 g. Los ensayos se realizaron por triplicado y con agitación constante. Los resultados obtenidos a las 48 horas se muestran a modo de ejemplo en la Tabla 1 siendo los más promisorios el quitosano en primer lugar y la arena de Monte Hermoso en segundo lugar para ambos polimorfos. En el caso del rutilo el vidrio presenta un comportamiento próximo al acero y significativamente mayor al de la anatasa.

$\overline{X}$ / g ± 0.0001 g	Vidrio	Arena	Quitosano	Acero AISI 304L
Anatasa	0.0123	0.1899	0.4998	0.0313
Rutilo	0.0287	0.1473	0.4369	0.0380

Tabla 1- Masa de TiO_2 sobre vidrio, arena, quitosano y acero.

Palabras clave: Material Soporte, nanopartículas, polvo insoluble - TiO_2

Introducción

La fotocatálisis heterogénea utilizando semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) se ha convertido en una de lastécnicas más eficientes en

procesos de oxidación avanzados. Estos procesos pueden utilizarse para eliminar contaminantes presentes por ejemplo en aguas residuales. A pesar del progreso significativo realizado enel desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO_2, el pos-tratamiento puede resultar costoso y lento debido a la dificultad de recuperación de las partículas del óxido[1-3].

Para superar esta limitación, se está llevando a cabo una extensa investigación para inmovilizar TiO_2 en varios sustratos. En la literatura pueden encontrarse estudios con esferas de vidrio huecas[4], fibras sintéticas[5], tejidos naturales[6] y polímeros[7].

También se han estudiado diferentes métodos para obtener TiO_2 soportado en los diferentes materiales evaluados como por ejemplo técnicas de recubrimiento por inmersión o sol-gel[8], deposición electroforética[9], deposición química de vapor[10],tratamiento térmico[11], métodos hidrotermales[12] y síntesis de llama[13].

En el presente trabajo, se emplea un método económico para desarrollar un fotocatalizador efectivo por un proceso de simple inmersión donde se busca evaluar la afinidad del TiO_2 por los diferentes materiales estudiados.

El objetivo es realizar primeros estudios de afinidad a diferentes temperaturas, ambiente (20°C), una temperatura fría (4°C) y una cálida (50 °C) con el fin de evaluar si la misma se encuentra afectada por los cambios que pudieren darse debido a la gran amplitud térmica que se registra en nuestra zona. Se consideraron condiciones extremas que pudiesen representar un dispositivo expuesto a las condiciones de ambiente externo con sol directo en el día y sin el de noche. El estudio prevé expandir aun el estudio a temperaturas inferiores (bajo 0°C).

En particular se decidió estudiar como material soporte vidrio, arena de la localidad de Monte Hermoso, quitosano y acero inoxidable AISI 304L.

Las arenas en general son atractivas como catalizador por su gran área superficial, su bajo costo y la facilidad con la que pueden ser separadas del agua remediada. En particular decidimos estudiar la arena proveniente de la localidad de Monte Hermoso no sólo por su cercanía sino por su alto contenido en hierro.

Es sabido que el quitosano además de poseer por sí mismo eficiencia bactericida, es capaz de aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en el rango visible de la luz, al disminuir su band gap y aportar con la presencia de los grupos amino e hidroxilo para la formación de radicales oxidantes O2●-, OH●. Este es un co-polímero natural de N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina, que se obtiene a partir de la desacetilación, parcial o completa, de la quitina.

Materiales y métodos

Las determinaciones se efectuaron en una suspensión de 1g/L de TiO2 anatasa o rutilo puras a tres temperaturas diferentes a 20ºC, 4°C y 50 °C. Los materiales soportes se pesaron antes de la inmersión y luego a diferentes tiempos. La variación del peso de las muestras se determinó a partir del método gravimétrico. Se utilizó una balanza analítica AdventurerOhaus con un error de precisión de 0.0001 g. Las determinaciones se efectuaron por triplicado y con agitación constante de la suspensión.El vidrio estudiado corresponde al de portaobjetos, vidrio óptico de alta calidad del tipo borosilicato. El acero es del tipo inoxidable austenítico (cromo/níquel), no

magnético y de alta resistencia a la corrosión. No se realizaron caracterizaciones propias en estos casos sino que se consideraron las especificadas por el fabricante.

En cuanto a la arena de Monte Hermoso, para su caracterización se le realizo DRX, obteniéndose la siguiente información: Albite, ($Na(AlSi_3O_8)$), Hematite ($Fe2O_3$), Quartz (SiO_2) , Spinel ($Zn(ZnTi)O_4$) , Ilmenite ($FeTiO_3$) y Magnetite ($Fe^{+2}Fe^{3+}{}_2 3O_4$).

Los estudios de DRX tanto de TiO_2 como de la arena fueron realizados con un equipo Rigaku D-Max IIIC operado con radiación de Cu Kα y monocromador de grafito a 35 kV y 15mA.

Resultados y discusión

Las tablas 1, 2 y 3 resumen la información obtenida en el estudio efectuado. Se resaltan en negrita los valores más relevantes.

Tabla 1. Valores de masa adsorbida de TiO_2 promedio (expresada en g) en cada material soporte sumergido en 1g/L de solución de TiO_2 a 20°C.

$\overline{X}$ / g ± 0.0001 g	Vidrio	Arena	Quitosano	Acero AISI 304L
ANATASAt/h				
1	0.0081	0.0000	**0.2893**	0.0239
2	0.0065	0.0000	**0.4095**	
4	0.0065	0.0000	**0.4775**	
6	0.0065	0.0000	**0.4998**	0.0243
24	0.0154	**0.1888**		**0.0307**
48	0.0123	**0.1899**		**0.0313**
RUTILOt/h				
1	0.1220	**0.4502**		
2	0.0238	0.1055	**0.4824**	0.0222
4	0.0226	0.1291	**0.4994**	0.0214
6	0.0248	**0.1315**	**0.4369**	
24	0.0280	**0.1334**	**0.4369**	0.0375
48	0.0287	**0.1473**	**0.4369**	**0.0380**

Tabla 2. Valores de masa adsorbida de TiO_2 promedio (expresada en g) en cada material soporte sumergido en 1g/L de solución de TiO_2 a 50°C.

$\overline{X}$ / g ± 0.0001 g	Vidrio	Arena	Quitosano	Acero AISI 304L
ANATASA t/h			**Se desintegra**	
0.5	0.0207	0.0701		0.0206
1	0.0193	0.0725		0.0234
1.5	0.0252	0.0928		0.0182
2	0.0291	0.1028		0.0173
3	0.0254	0.1128		0.0170
5	0.0326	0.1514		0.0411
6	0.0267	0.1742		0.0386
7	0.0352	**0.1790**		0.0425
RUTILO			**Se desintegra**	
0.5	0.0197			0.0392
1	0.0271			0.0201

1.5	0.0157			0.0122
2	0.0196			0.0243
2.5		0.0836		
3	0.0212			0.0156
4	0.0229			0.0208
6	0.0226			0.0336
7		0.0834		
8	0.0225			0.0304

Tabla 3. Valores de masa adsorbida de TiO_2 promedio (expresada en g) en cada material soporte sumergido en 1g/L de solución de TiO_2 a 4°C.

$\bar{X}$ / g ± 0.0001 g	Vidrio	Arena	Quitosano	Acero AISI 304L
ANATASA t/h				
1	0.0325	0.1091	0.1973	0.0473
2	0.0349	0.1059	0.2295	0.0357
3	0.0424	0.1316	0.2905	0.0542
5	0.0409	0.1277	0.4071	0.0562
6	0.0419	0.1209	0.4340	0.0435
72	0.0317	0.1072		0.0329
RUTILO				
1			0.1483	
2	0.0345	0.1064	0.1710	0.0416
3			0.2092	
5			**0.2571**	
6			**0.2625**	
121	0.0332	0.0726	**Con el tiempo se desintegra**	0.0403



Figura 1. Imágenes de los materiales soportes evaluados luego de 8 h de inmersión en 1 g/L de TiO_2rutilo a 20 °C

Conclusiones

Cómo material soporte los que presentan mayor afinidad son el quitosano y la arena. La mayor adsorción se obtiene para el polimorfo rutilo a 20° . Los extremos térmicos evaluados (50°C y 20°C respectivamente) disminuyen notablemente la eficiencia lo que posiblemente se encuentre asociado a cuestiones cinéticas. Si bien el quitosano mostró en principio los mejores

resultados, el empleo de este biopolimero estaria limitado ya que a altas temperaturas sufre desintegración de su estructura. Entre los materiales estudiados se destaca la arena la que presentaría las mejores propiedades como material soporte y ademas resultaria de práctica manipulación y económica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero dela Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca (UTN-FRBB), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Sur (UNS).

Referencias

1-Yang, J.H., Han, Y.S. and Choy, J.H. *TiO2 thinfilms on polymer substrates and their photocatalytic activity*. Thin Solid Films 495 266–271,2006.

2-Zeng, H.C. *Preparation and integration of nanostructured titanium dioxide*. Curr. Opin. Chem. Eng. 1 11–17,2011.

3-Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O2 Shea, K., Entezari, M.H. and Dionysiou, D.D. *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Appl. Catal. B. 125 331–349, 2012.

4-Dhananjeyan, M., Kiwi, J., Albers, P. and Enea, O. *Photo-assisted immobilized fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe3+/nafion/glass fibers*. Helv. Chim.Acta 84 3433– 3445, 2001.

5-Bozzi, A., Yuranova, T. and Kiwi, J. *Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature.* J. Photochem. Photobiol. A. 172 27–346, 2005.

6-Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D. and Kiwi, J. *Self-cleaning textiles modified by photoactive SiO2/TiO_2 coating*. J. Mol. Catal. A. 244 160–167 7, 2006.

7-Yang, J.H., Han, Y.S. and Choy, J.H. *TiO_2 thinfilms on polymer substrates and their photocatalytic activity.* Thin Solid Films 495 266–271, 2006.

8-Singh, S.,Mahalingam, H. and Singh, P.K. *Polymersupported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation:* A review. Appl. Catal. A. 462– 463 (2013) 178–195, 2013.

9-Djoic, M., Mikovic-Stankovic, V., Janackovic, D.T., Kacarevic-Popovic, Z. and Petrovic, R. *Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate.* Colloids Surf A. 274 185– 191, 2006.

10-Kuo, C.S., Tseng, Y.H., Huang, C.H. and Li, Y.Y. *Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity*. J. Mol. Catal. A: Chem. 270 93–100, 2007.

11-Fabiyi,M.E.andSkelton,R.L, *Photocatalyticmineralisation of methylene blue using buoyant TiO_2- coated polystyrene beads*. J. Photochem. Photobiol.A. 132 121–128, 2000.

12-Liu, S. and Chen, X. *Preparation and characterization of a novel activated carbon-supported N-doped visible light response photocatalyst (TiO_2xNy/AC*). J. Chem. Technol. Biotechnol. 82 453–459, 2007.

13-Kammler, H.K., Madler, L. and Pratsinis, S.E.. Flame *Synthesis of Nanoparticles*. Chem. Eng. Technol. 24 583– 596, 2001.

14-Avilés Carrasco, J. F.,*Estudio de la actividad fotocatalítica de TiO_2- quitosano y su aplicación en el rango de luz visible*. Tesis de grado.Universidad de Chile, 2016.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Huerta y fitorremediación: potencial de especies hortícolas para la acumulación de Plomo.

J.E. Lacava[a], M. A. Ríos Medrano[b] y **R. M. Gargarello[a]**
[a] *Instituto de Tecnología, Universidad Argentina de la Empresa.* rgargarello@uade.edu.ar
[b] *Alumna de la Licenciatura en Biotecnología. Universidad Argentina de la Empresa*

Resumen

El incremento de actividades agrícolas periurbanas y domésticas se han revalorizado como oportunidades de independencia alimentaria. Sin embargo, co-existen con riesgos vinculados a la calidad de los recursos suelo y agua de riego.

En la periferia de la Ciudad de Buenos Aires y en los cordones del Conurbano Bonaerense, muchos asentamientos humanos se ubican en espacios donde el Plomo representa uno de los contaminantes predominantes dada la extensiva actividad industrial precedente.

El objetivo general de este trabajo es establecer la capacidad de acumulación de Plomo en vegetales consumibles de interés hortícola como rúcula, orégano, remolacha y cebolla de verdeo, con la meta de generar procesos de gestión y remediación de suelos urbanos con fitorremediación.

La acumulación de plomo se estudió en el laboratorio, utilizando plántulas crecidas en sustrato orgánico, bajo condiciones controladas. La cantidad de plomo remanente en sustrato y acumulado en el material vegetal, se cuantificó por Absorción atómica de llama.

De las especies vegetales ensayadas, la rúcula fue la que mayor porcentaje de acumulación presentó.

Los resultados obtenidos hacen pensar que es posible diseñar sistemas de fitorremediación basados en esta y otras especies hortícolas de uso doméstico.

Palabras clave: Fitorremediación; plomo; especies hortícolas.

Introducción

En los últimos años, el crecimiento de actividades agrícolas periurbanas y domésticas (tales como huertas agroecológicas, orgánicas, urbanas o escolares) representan una oportunidad en la búsqueda de la independencia alimenticia, el desarrollo local, la generación de puestos de trabajo y el acceso a alimentos de calidad. Organizaciones como FAO, indican que, a nivel mundial, unos 815 millones de personas sufren inseguridad alimentaria y aproximadamente 2000 millones no disponen de alimentos suficientemente nutritivos; mientras que el 95% de los alimentos provienen del suelo y que el 33% de los suelos del planeta están degradados [1].

En Argentina una de las zonas con mayor densidad poblacional es el AMBA- Área Metropolitana de Buenos Aires conformada por la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (capital del país) y 40 municipios aledaños. Esta región concentra aproximadamente el 32% de la población total de Argentina, según el último censo nacional [2].

En las áreas urbanas suele encontrarse que los horizontes superficiales de los suelos están contaminados con metales, metales pesados y sustancias orgánicas, de fuentes difusas, como tránsito vehicular, o fuentes puntuales como emisiones industriales [3].

J.E. Lacava, M. A. Ríos Medrano, R.M Gargarello

La contaminación antrópica con metales pesados representa un riesgo muy importante para las comunidades que conviven en zonas cercanas a actividades industriales, como ocurre en gran parte del AMBA [4]. En la región, una problemática de contaminación antrópica incipiente está relacionada con la presencia de altos niveles de plomo, pasivo ambiental resiliente de la industria automotriz y petroquímica [5]. La calidad de suelos para cultivo, en el caso de la instalación de huertas domésticas, es examinada en el caso que sean instrumentadas por organismos oficiales. Sin embargo, ante la creciente demanda y percepción de acceso a alimentos más saludables, no todas las huertas se inscriben en programas oficiales, representando un riesgo para la salud el consumo de hortalizas cultivadas en suelos de baja calidad.

Existe evidencia de la capacidad acumuladora de varias especies vegetales presentes en la horticultura urbana como solanáceas, cucubitáceas, brásicas [6] y vegetales de hoja verde como espinaca [7] y rúcula [8]. Los metales ensayados corresponden a actividades industriales urbanas, como arsénico, plomo, cromo, cobre y níquel, entre otros [9]. Los valores encontrados en algunos casos superan los límites establecidos por los respectivos códigos alimentarios, haciendo inviable su consumo. Sin embargo, la gran capacidad acumuladora de metales de estas especies haría posible incluirlas como parte de una planificación de manejo del suelo previo al uso para agricultura doméstica, basada en la fitorremediación.

La propuesta de este trabajo es vincular la actividad hortícola urbana con procesos de recuperación de suelos, detectando especies acumuladoras de metales, potencialmente utilizadas para etapas de remediación previas a la siembra de especies consumibles. Se presentarán resultados de la capacidad de acumulación de plomo en rúcula, orégano, cebolla de verdeo y remolacha.

Materiales y métodos

La acumulación se estudió en el laboratorio a partir de plántulas de cebolla de verdeo (*Allium fistulosum*), orégano (*Origanum vulgare*), rúcula (*Eruca sativa* Gersault) y remolacha (*Beta vulgaris* var. Green top bunching), cultivadas en sustrato orgánico (compost: perlita, 70:30) con fotoperíodo 11hs. luz- 13hs.oscuridad, 20°C, durante 30 días, con excepción de la remolacha que se cultivó por 60 días. La contaminación se simuló a partir de riego con solución de $Pb(NO_3)_2$ pH 5.6± 0,2 a fin de alcanzar alrededor de 400 mgPb/ Kg suelo [4]. Sistemas blanco fueron regados con agua de grifo desclorada. Cada sistema se realizó por duplicado.

Se midió pH actual del sustrato utilizando una relación sustrato: agua de 1:1, homogeneizando y dejando reposar durante 30 minutos.

La materia orgánica fue cuantificada por gravimetría y calcinación a 500 °C [10].

Las muestras de sustrato y material vegetal, fueron recuperados y secados en estufa a 60 °C y homogeneizadas en mortero. Posteriormente, el Plomo presente en cada muestra se recuperó por extracción ácida [11] y se cuantificó por absorción atómica de llama.

El porcentaje de acumulación se calculó como la relación de masa de Plomo presente por masa seca de material vegetal. El factor de transferencia [12], TF, se calculó según la ecuación 1:

Ecuación 1:

$$TF = \frac{C_{Pb^{suelo}}}{C_{Pb^{planta}}}$$

Donde C= concentración de metal en mg/g

Resultados y discusión

Todos los sustratos presentaron un porcentaje promedio de materia orgánica inicial del 90%. Se observó una pérdida de materia orgánica en los sistemas contaminados de aproximadamente 50%.

El valor de pH se mantuvo constante durante las experiencias de contaminación, permaneciendo en el rango de pH de 6,5 ± 0,5. En las situaciones donde se observó percolación, la solución recuperada fue reutilizada para el riego. No se observaron precipitados en las soluciones percoladas.

Para todos los sistemas se calculó el *Factor de Transferencia* (Tabla 1), que permite vincular la acumulación de contaminante con el remanente en el suelo o sustrato y es un indicativo de la eficiencia de remoción.

En comparación a los modelos experimentados, los sistemas de rúcula presentaron la máxima capacidad de acumulación y Factor de Transferencia, a los 30 días de siembra. Es necesario aclarar que, para este rango de tiempo, las plantas de rúcula ensayadas ya habían cumplido su ciclo de crecimiento y se encontraron listas para cosechar. El resto de los modelos vegetales, por su parte, habían alcanzado aproximadamente la mitad de su ciclo de crecimiento, por lo que experiencias de acumulación a largo plazo, se consideran indispensables.

Vegetal	mg Pb/Kg biomasa seca	TF
Rúcula	18,640 ± 0,5	0,0470
Verdeo	1,97 ± 0,03	0,0050
Orégano	0,55± 0,03	0,0014
Remolacha	0,70 ± 0,03	0,0017

Tabla 1: Capacidad de acumulación de Plomo de distintas especies hortícolas ensayadas.

En el tiempo ensayado, no se observó pérdida de la calidad y cantidad de material vegetal para los sistemas contaminados.

Los valores de acumulación y Factor de Transferencia obtenidos están en línea con con lo reportado por otros autores [6, 7, 9].

La incursión en la caracterización de las capacidades de acumulación de éstas y otras especies vegetales sería de interés para el diseño de sistemas de remediación de suelos. En el caso ensayado, la rúcula presenta el mejor desempeño en relación del Factor de Transferencia y del tiempo de cultivo: al ser una especie de rápido crecimiento y considerable potencial de acumulación, resultaría efectiva para tratamientos de mitigación. En la medida que ésta pueda combinarse con otras especies de mayor tiempo de cultivo y potencial de acumulación considerable, podrían diseñarse sistemas de control y remediación de suelos urbanos, fácilmente operables.

En la misma línea, es necesario caracterizar la relación de acumulación para los distintos tipos de suelo que se encuentran en cada región del conurbano como del

resto del país, dado que la interacción con los contaminantes es característica y particular de cada composición edáfica.

El material vegetal recuperado debe ser tratado como residuo peligroso y dispuesto según normativa aplicable vigente.

Conclusiones

De las especies vegetales estudiadas, la rúcula presentó alta capacidad de acumulación de Plomo cuando es cultivada en sustrato.

Estos resultados hacen pensar que es posible diseñar sistemas de fitorremediación basados en esta especie o mixtos para suelos urbanos contaminados con este Plomo, que permitirían herramientas de mitigación y control de la contaminación.

La capacidad de acumulación encontrada para rúcula, cebolla de verdeo, orégano y remolacha excederían los límites para consumo establecidos en el Codex Alimentario Argentino [13]. Si bien, los aspectos toxicológicos no fueron el objetivo principal de este trabajo, se considera de relevancia esta observación.

En Argentina, para hortalizas, el valor específico permitido es de 0,3 mg Pb/Kg vegetal seco. Esto implicaría que, en las condiciones ensayadas en este trabajo y teniendo en cuenta el factor de transferencia hallado, el riesgo de intoxicación por ingesta es alto. Nuestros resultados parecerían encontrarse en la misma línea informada por Guerra [9], donde el Plomo es uno de los metales con creciente Factor de Transferencia.

Los resultados presentados en este trabajo representan los pasos iniciales de una línea de investigación incipiente en nuestro laboratorio. Los próximos objetivos a corto plazo están centrados en realizar ensayos de mayor duración, bajo condiciones controladas, con Plomo y otros metales a fin de caracterizar la posible acumulación diferencial. A largo plazo, se espera realizar ensayos a campo con las especies trabajadas a fin de diseñar estrategias de manejo de suelos de baja calidad usados en agricultura familiar y estimar el riesgo toxicológico asociado a esta práctica en contextos de contaminación.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a la Universidad Argentina de la Empresa por el financiamiento recibido, en el marco del proyecto de investigación P18T02- “Acumulación de metales de interés toxicológico en especies hortícolas”.

También extendemos un agradecimiento especial al personal de UADE Labs, por el continuo soporte brindado: Sergio Kurhan, Santiago Arakaki, Ignacio Fernández, Guillermina Zola, Lucas Berón, Pablo Viecenz, Patricio Marco Fox y Sebastián Ambesi.

Referencias

1. FAO. Food for the cities- Programa de la FAO para la horticultura urbana y periurbana (HUP). Italia: FAO 2009.
2. Instituto Geográfico Nacional. Reporte Censo Nacional . 2010
3. Ratto, S.; Giuffré, L. Ambiente y edafología. En: Conti, M.; Giuffré, L. (Ed.). Edafología: bases y aplicaciones ambientales argentinas. 2da. Edición. Argentina: Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires, 2014. cap. 7, ISBN 978-987-29338-9-0
4. Lopez, S.; Perelman, P.; Rivara, M.; Castro, M.; Faggi, A. Características del suelo y concentración de metales a lo largo de un gradiente de urbanización en Buenos Aires, Argentina. Multequina 15 (2006) 69-80.

5. Del Gaiso, F. Contaminación por plomo en niños de las villas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. (2014). Auditoría General de la Ciudad de Buenos Aires CABA- Buenos Aires..
6. Xuezhu Ye, W.; Zhang, Y.; Zhao, S.; Wang, G.; Zhang, Q.; Wang, Q. Assessment of heavy metal pollution in vegetables and relationships with soil heavy metal distribution in Zhejiang province, China. Environmetal Monitoring Assessment, (2014) 187, 378.
7. Yim Chen, P.; Yufang, S.; Ying, Y. Health risk assessment of heavy metals in vegetables grown around battery production area. Scientia agricola (2014) 71 (2) 126-132.
8. Tang, X.; Mc. Bride, M. Arsenic uptake by arugula (Eruca vesicaria, L.) cultivars as affected by phosphate availability. Chemosphere (2018) 195, 559-566.
9. Guerra, F.; Trevizan, A.; Muraoka, T.; Marcante, N.; Canniatti- Brazaca, S. Heavy metals in vegetables and potential risk for human health. Scientia agricola (2012) 69 (1) 54-60.
10. Storer, D. A simple, high sample volume, ashing, procedure for determining soil organic matter. Communications on Soil Science Plant Anals (1984) 15, 759-772.
11. U.S. EPA. Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. (1996) Revision 2.
12. Mahmood, A.; Malik, R. Contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan. Environmental Chemistry 7 (2014) 91- 99.
13. ANMAT. Código Alimentario Argentino 1953.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria del niquelado químico

R. Vásquez Catalán[a], **S. Y. Martinez Stagnaro[a,b]**, T. L. Lavalle[a,b], P. Chiacchiarini[a,b] y A. Giaveno[a,b]
[a] *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue (FAIN-UNCo). Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina.*
[b] *Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN-CONICET-UNCo). Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina.* susana.stagnaro@probien.gob.ar

Resumen

Debido a la creciente actividad industrial en la provincia de Neuquén, Argentina; relacionada principalmente a la extracción de gas y petróleo, se han establecido diferentes empresas que ofrecen servicios afines a éstas actividades. En éste caso, se ha trabajado con la industria del recubrimiento metálico, la que por medio del proceso de niquelado de piezas, también conocido como niquelado electroless, imparte a los materiales mayor resistencia a la corrosión y dureza, aumentando así la vida útil de herramientas y accesorios de perforación. Los residuos generados durante el proceso de recubrimiento de piezas, contienen grandes volúmenes de soluciones con elevados niveles de níquel, muy nocivo para la salud y el ambiente, con lo cual es primordial el desarrollo de técnicas de remoción del metal del medio acuoso para evitar que las soluciones de níquel, si fueran descartadas al ambiente, contaminen cursos fluviales.

La propuesta que se presenta a continuación abarca el empleo de técnicas de precipitación del metal y el posterior tratamiento de las soluciones residuales resultantes, por adsorción y biosorción. Para el tratamiento por precipitación química se utilizó como reactivo precipitante $N_2H_4.H_2SO_4$ y, si bien el tratamiento propuesto remueve más del 99% de níquel en solución, las cantidades del metal continúan siendo superiores a lo establecido en la normativa provincial ambiental vigente, la que indica hasta 3 $mg.L^{-1}$ de Ni en aguas de descarga[1]. Por lo expuesto, es necesario un segundo tratamiento de la solución sobrenadante, proponiendo en éste caso la adsorción empleando como adsorbente un material arcilloso de descarte de la industria minera y, biosorción utilizando como biosorbente la biomasa descartada de la industria cervecera.

El residuo con un contenido inicial de 8360 $mg.L^{-1}$ de Ni fue reducido a 30 $mg.L^{-1}$ luego de la precipitación química. A partir de la solución resultante, se inició el segundo tratamiento, en el cual se emplearon diferentes relaciones arcilla/sobrenadante y biomasa/sobrenadante, disminuyendo el contenido de Ni en la solución a concentraciones en el equilibrio de 0,96 y 5,31 $mg.L^{-1}$, respectivamente.

Finalmente, se ha logrado la remoción del metal contaminante proveniente de la industria de niquelado químico al nivel permitido por la norma ambiental vigente, utilizando un tratamiento que combina tanto, técnicas de precipitación química, como adsorción y biosorción. Además, la importancia del mismo, radica en el uso de materiales desechados de otras industrias, tales como la minera y cervecera.

Palabras claves: Níquel, precipitación química, adsorción, biosorción.

Introducción

Todas las formas de vida en la tierra dependen del agua. Cada ser humano necesita consumir varios litros de agua fresca diariamente para vivir. Sin embargo, el agua dulce es muy preciada. Alrededor de un 95 % del agua en el planeta es agua de mar y, por tanto, no es apta ni para el consumo humano ni para la mayoría de las prácticas agrícolas. La contaminación de las aguas naturales tanto por contaminantes químicos como biológicos, es un problema a nivel mundial; realmente, son pocas las áreas pobladas, tanto en países desarrollados como subdesarrollados que no sufren de una u otra forma esta contaminación[2].

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre y pueden ingresar al suministro de agua por residuos industriales y de consumo, o incluso de la lluvia ácida, derribar suelos y liberar metales pesados en arroyos, lagos, ríos, y aguas subterráneas[3]. No pueden ser degradados o destruidos pero tienden a bioacumularse y causan un aumento en su concentración en un organismo biológico a lo largo del tiempo, en comparación con su cantidad en el medio ambiente[4]. Para el caso particular de exposición al níquel en seres humanos los efectos más graves a la salud son bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones y los senos nasales. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos mientras que el níquel metálico posiblemente es carcinogénico en seres humanos[5].

Se han desarrollado y utilizado varias tecnologías químicas y físicas para la eliminación de iones de níquel (II) del agua y las aguas residuales, que incluyen nanofiltración, ultrafiltración, complejación/filtración por membrana, ósmosis inversa, entre otras. Sin embargo, estas técnicas tienen sus propias limitaciones internas, tales como menor eficiencia de remoción, condiciones de operación sensibles, alto costo operativo y producción de lodo secundario que requiere un tratamiento adicional. Entre los diversos procesos fisicoquímicos, la adsorción tiene ventajas tales como flexibilidad en términos de operación, factibilidad en términos de producción de productos de alta calidad, viabilidad económica en el contexto del costo de capital inicial y requerimiento de químicos, así como efectividad en términos de tratamiento de contaminantes en bajas concentraciones[4]. Además dentro de este proceso se halla la biosorción, la cual es un proceso de adsorción que involucra el uso de biomasas como adsorbentes. Son llamados biosorbentes que tienen la ventaja de no generar residuos sólidos y no producir sustancias tóxicas durante el proceso[6].

El presente trabajo estudia la remoción de níquel luego del tratamiento por precipitación con N_2H_4, utilizando técnicas de adsorción y biosorción, empleando como adsorbentes residuos de la industria minera y cervecera respectivamente. Para el caso del residuo de la industria cervecera se utilizó levadura *Saccharomyces cerevisiae* como biosorbente, la cual es ampliamente usada en varias industrias, tales como cerveceras, bodegas y panaderas. Por lo tanto la biomasa de esta levadura es un biosorbente de bajo costo y buena disponibilidad[6]. Para el caso del residuo de la industria minera se utilizó bentonita como adsorbente, roca conformada principalmente por esmectita como mineral arcilloso, procedente del material de descarte proveniente del destape del manto de bentonita de interés económico.

Materiales y métodos

Los ensayos de remoción del níquel en las soluciones residuales fueron efectuados a partir de los sobrenadantes del tratamiento primario desde donde se obtuvieron soluciones residuales con un contenido de 30 $mg.L^{-1}$ de níquel. Éste primer tratamiento consistió en reducir el Ni^{2+} a Ni^0 utilizando N_2H_4 de acuerdo con la Ecuación 1.

$$2Ni^{+2} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Ni \downarrow + N_2 + 4\,H_2O$$ Ecuación 1

Se utilizaron como adsorbentes una bentonita residual (A) proveniente del yacimiento 7 de mayo ubicado en la zona centro de la provincia de Neuquén, en tanto que, las experiencias de biosorción ser realizaron utilizando la biomasa residual de una industria cervecera (L) de la mencionada provincia. El adsorbente bentonítico fue caracterizado mineralógicamente por Difracción de Rayos X (DRX) y químicamente por Fluorescencia de Rayos X y Espectrometría Infrarroja (FTIR) La adsorción de los sobrenadantes se efectuó en sistema batch, a temperatura ambiente durante 24 horas en constante agitación, contactando 10 mL del residuo tratado con cantidades variables de 10 a 500 mg de bentonita y biomasa. Cuantificando el metal a remover por medio de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), antes y después de las experiencias de adsorción.

Resultados y discusión

La cantidad de níquel contenido en la solución residual R fue de 8360 $mg.L^{-1}$, cuantificado por técnicas analíticas convencionales, mientras que, sus componentes minoritarios se determinaron a través de ICP-MS, Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico ICP-MS de R

ICP-MS Muestra R														
Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Li (ppb)	As (ppb)	Bi (ppb)	Cd (ppb)	Au (ppb)	B (ppb)	Co (ppb)	Mo (ppb)	Cr (ppb)
5101	128	6,2	3	10776	3460	1668	<3000	<3000	<700	<500	<400	<300	<300	<300

Como se expuso con anterioridad, luego de los ensayos de precipitación por reducción química con N_2H_4 disminuyó la concentración del metal a 30 $mg.L^{-1}$. Es desde ésta solución que se parte con los ensayos de adsorción y biosorción, utilizando bentonita (A) y levadura (L) respectivamente.

El sustrato A fue caracterizado mineralógicamente, resultados que se aprecian en la Figura 1. La muestra se encuentra constituida por esmectita como mineral arcilloso mayoritario, cuarzo, feldespato y yeso como minerales accesorios; composición mineralógica característica de una roca bentonítica.

En concordancia con lo observado en la Figura 1, el análisis químico de la bentonita A exhibe un contenido de SiO_2 de 57,44 % y de Al_2O_3 18,08 % propio de los minerales arcilloso;

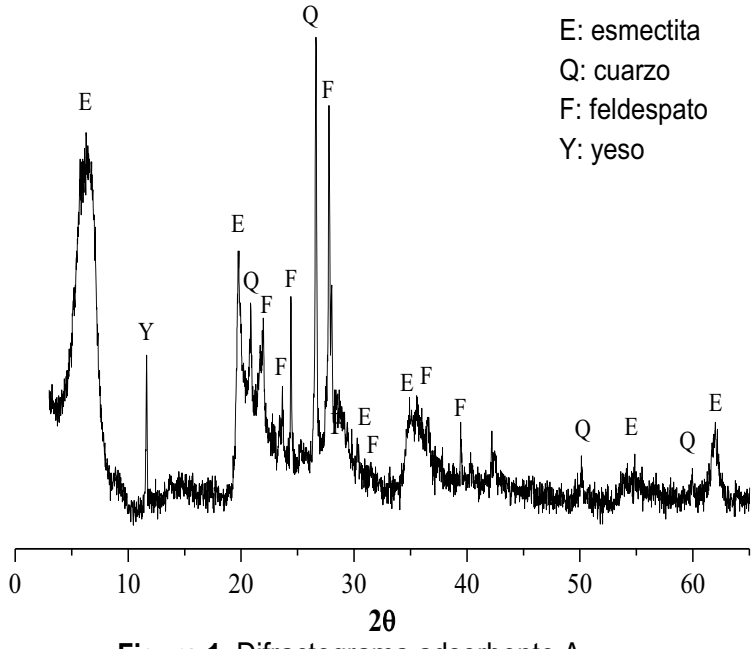


Figura 1. Difractograma adsorbente A

como también se relaciona con éstos minerales el Mg^{2+}, Ca^{2+} Na^{+} y K^{+}, presentes en el espaciado interlaminar como cationes de intercambio de la esmectita, siendo además constituyentes del feldespato identificado como mineral accesorio. El contenido de Fe_2O_3 4,98 % podría sugerir posible presencia de Nontronita (del grupo de las esmectitas) como mineral arcilloso o mineral arcillosos ricos en hierro, mientras que, el 0,44 % de SO_3 y 2,14 % de CaO, se relaciona con la presencia de yeso.

Tabla 2. Análisis químico por FRX muestra A

Muestra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	SO_3 (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	PPC (%)
A	57,44	18,08	4,98	1,53	2,14	1,66	0,71	0,44	0,64	0,02	12,36

El bisorbente L se caracterizó por medio de FTIR, Figura 2. Entre los grupos característicos de ésta especie se observó la señal en 924 cm^{-1} de stretching simétrico del grupo metileno, bandas a 1651 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} características de las uniones C-N como también la vibración bending del grupo N-H (1535 cm^{-1}) indican la presencia de grupos aminoácidos. De acuerdo con la bibliografía científica[7] la levadura utilizada para éste estudio se identifica como *Saccharomyces cerevisiae*.

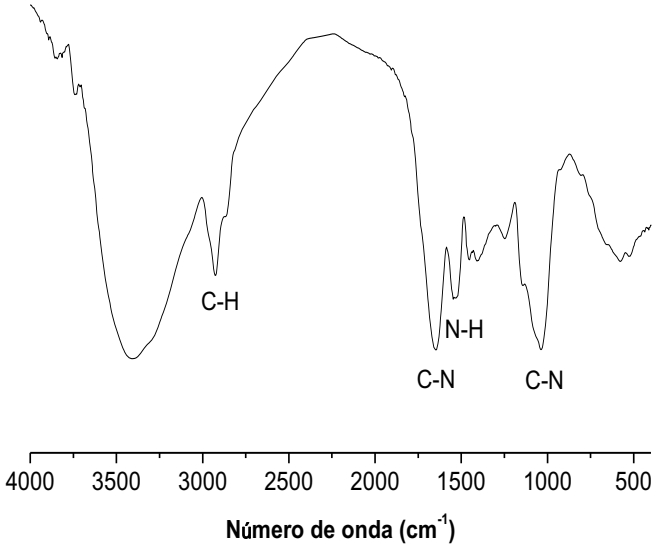


Figura 2. IR muestra L

Posterior a las 24horas de contactado el residuo R con la bentonita (A) y la biomasa de levaduras (L), se cuantificó el níquel retenido, resultados que pueden observarse en la Figura 3. El mayor porcentaje de retención de níquel para A y L fue de 96,8 % y 82,3 % respectivamente; valores obtenidos para una relación adsorbente/residuo de 50 $mg.mL^{-1}$. Lo que representa una cantidad del metal remanente en solución de 0,96 $mg.L^{-1}$ y 5,31 $mg.L^{-1}$ para las experiencias RA y RL respectivamente.

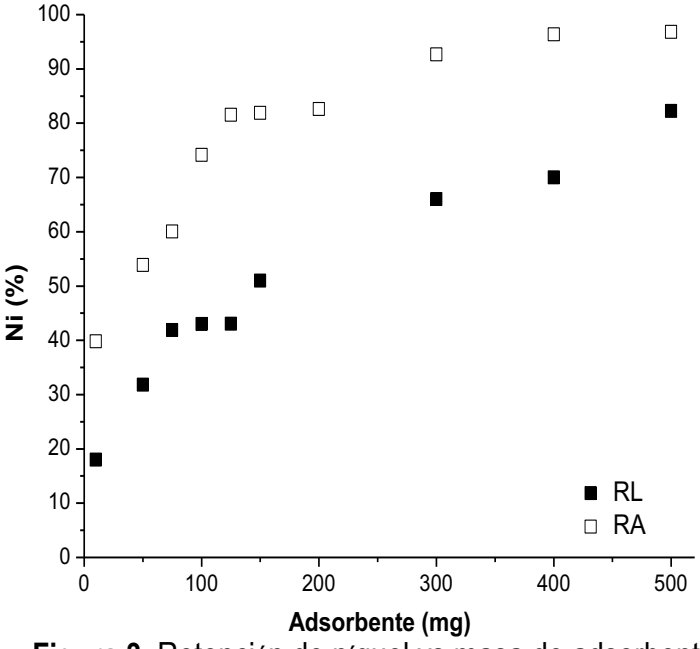


Figura 3. Retención de níquel vs masa de adsorbente

En la Figura 4 se exponen las isotermas de adsorción de los

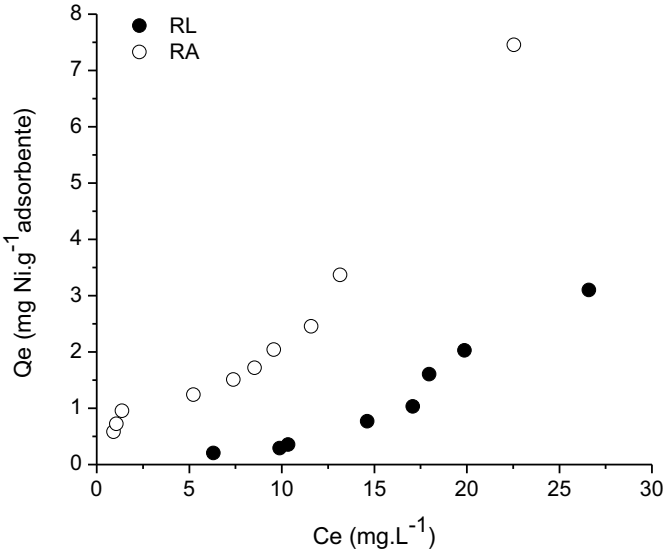


Figura 4. Isotermas experiencias RA y RL

ensayos de adsorción RL y RA. Las mismas fueron ajustadas al modelo matemático de Freundlich, cuyos parámetros se representan en la Tabla 3. Al comparar la máxima capacidad de adsorción (Kf) en ambos ensayos se aprecia que es mayor en RA (29,21) respecto a RL (21,67), corroborando la mayor afinidad del adsorbente proveniente de residuos de la industria minera, respecto a la biomasa residual de la industria cervecera.

Tabla 3. Parámetros de Freundlich experiencias RL y RA.

Ensayo	Ecuación	R^2	Kf	n
RA	$Qe=29,21.Ce^{(0,0483)}$	0,973	29,21	20,704
RL	$Qe= 21,67.Ce^{(0,646)}$	0,955	21,67	15,479

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación adquirida a través del proyecto PUE 0067 PROBIEN-CONICET-UNCo.

Conclusiones

El líquido residual proveniente de un primer tratamiento de precipitación química del residuo de la industria de niquelado químico, fue tratado satisfactoriamente por adsorción y biosorción.

Los residuos de la industria cervecera y minera demostraron ser buenos adsorbentes de níquel en solución (Ni^{+2}). Con lo cual es posible utilizar éstos residuos en el campo de la remediación de efluentes con níquel, por medio del fenomeno de adsorción, valorizando sustratos que inicialmente fueron descartados de las distintas industrias.

Los mejores resultados de remoción del metal fueron alcanzados por el residuo arcilloso de la industria minera (A), removiendo un 96,8 % de níquel, logrando disminuir las cantidades de níquel a 0,96 $mg.L^{-1}$, valor incluso inferior a lo indicado por la normativa ambiental (3 $mg.L^{-1}$).

Las isotermas obtenidas para los ensayos RA y RL fueron ajustadas al modelo matemático de Freundlich. La relación entre los valores de máxima capacidad de adsorción (Kf) de los sustratos resultaron ser Kf(RA)>Kf(RL), demostrando que el adsorbente del residuo de la industria minera presenta mayor afinidad por el níquel del residuo originado en la industria del niquelado químico.

Si bien se logró remover el 82,3 % de níquel en las experiencias de biosorción, lo que corresponde a 5,31 mg.L^{-1} de níquel; la cantidad del metal en solución aún se encuentra levemente por encima de los valores permitidos, por lo que es necesario ampliar los estudios con la biomasa de la industria cervecera, variando condiciones tales como relación sólido (biosorbente)/líquido (Ni^{+2}), tiempo de contacto, pH, entre otras.

Es importante continuar en el estudio de adsorción y biosorción de soluciones residuales con carga potencialmente dañina de níquel, con la finalidad de optimizar las condiciones del proceso, para continuar con una etapa posterior a mayor escala.

Referencias

1- Código Provincial de Aguas, Ley N°899, Anexo II Decreto 790/99.
2- Colin Baird, Química Ambiental, 1° Edición, 2004.
3- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y. Fixed Bed Studies for the Sorption of Chromium(VI) onto Tea Factory Waste. Chemical Engineering Science, 61(*2006*), 4363-4372.
4- Nirav P. Raval, Prapti U.Shah, Nisha K.Shah. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. Journal of Environmental Management, 179 (2016), 1-20.
5- IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer; 8 (1972); pp 182.
6- Jéssica M.do Nascimento, Jorge Dinizde Oliveira, Andrea C.L. Rizzo, Selma G.F.Leite. Biosorption Cu (II) by the yeast Saccharomyces cerevisiae. Biotechnology Reports, 21 (2019), e00315.
7- Alseno K. Mosai, Luke Chimuka, Ewa M. Cukrowska, Izak A. Kotzé and Hlanganani Tutu. Removal of platinum (IV) from aqueous solutions with yeast-functionalised bentonite. Chemosphere (2019), doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124768.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Implementación de tecnologías ambientales en la vivienda social

G. Viegas[a], J. Jodra, C. Díscoli y G. San Juan[a]
[a] *Instituto de Investigaciones y Políticas del Ambiente Construido.* gachiviegas@yahoo.com.ar

Resumen

De acuerdo con estimaciones del INDEC, la población Argentina alcanzó en 2018 44,5 millones de habitantes y 13,3 millones de hogares. En cuanto a la vivienda, actualmente el déficit habitacional asciende a 4 millones, de los cuales 1,5 corresponden al déficit cuantitativo y el resto al déficit cualitativo.

Ante esta situación el Estado ha desarrollado una serie de programas nacionales para paliar el déficit, recurriendo a la construcción y mejoramiento de viviendas. La mayor parte de la demanda es atendida en forma cuantitativa, orientándose hacia la construcción de vivienda destinada a la población con necesidades básicas o de alta precariedad, generalmente situadas en enclaves sub-urbanos.

En este marco, apoyados por los desarrollos nacionales y regionales, las normativas vigentes y en función de antecedentes locales, se diseñaron y construyeron cuatro viviendas sociales bioclimáticas con implementación de tecnología ambiental en la ciudad de Tapalqué a partir de la interacción de cuatro organismos del Estado (de ciencia y técnica, de gestión pública, de normalización y municipal). Este trabajo tiene por objetivo evaluar la mejora ambiental proporcionada a una vivienda del conjunto mencionado, específicamente en cuanto a: comportamiento térmico; comportamiento energético; y aceptación social de la vivienda por parte de sus usuarios.

La metodología plantea una auditoría ambiental, que consiste en realizar un registro cuantitativo de los parámetros climáticos y la temperatura, humedad relativa interior e infiltraciones de aire, a través de adquisidores de datos. Y un registro cualitativo de la percepción ambiental y confort a través de una entrevista a los usuarios.

Los resultados muestran que las viviendas tienen un muy buen comportamiento térmico-energético registrado en forma objetiva y percibida subjetivamente por los usuarios. Y además el uso de la vivienda con la implementación de las tecnologías ambientales es sencillo y lógico.

Palabras claves: vivienda social bioclimática- tecnología ambiental –evaluación de la mejora ambiental

Introducción

Se entiende por tecnología ambiental aquella que no daña el ambiente. La aplicación de la ciencia ambiental permite conservar el ambiente natural y los recursos, y frenar los impactos negativos del desarrollo humano. El desarrollo sostenible es el núcleo de las tecnologías ambientales. Entre estas tecnologías es posible mencionar aquellas que apuntan al cuidado del ambiente, ya sea del agua, de los suelos, del manejo de los residuos sólidos, líquidos y gaseoso, de la reducción de la contaminación del aire, del uso eficiente de la energía y del aprovechameinto de las energías renovables.

En relación a la ciudad y sus edificios, las tecnologías ambientales pueden colaborar a reducir el impacto de la fase operativa de los edificios y tender a una autosuficiencia que reduzca el consumo de recursos, en particular los energéticos. Cabe destacar que los edificios consumen la mitad de la energía del mundo, y dentro de esa demanda de energía, el 80% corresponde a la fase operativa de los mismos. A nivel internacional se considera que la eficiencia energética en el sector de la construcción podria reducir

significativamente las emisiones de dióxido de carbono que están causando los efectos del cambio climático.

Al igual que en el resto del mundo, en Argentina la población sigue en aumento y junto con ella crece el déficit de viviendas, que al 2018 era de 4 millones. Lo que se ha podido observar es que este déficit no solo es cuantitativo (1,5 millones), sino que también incluye 2,5 millones de viviendas de baja calidad constructiva o con serios problemas de habitatibilidad. Ante esta situación el Estado Nacional desarrolló en el período 2003-2015, una serie de programas nacionales para paliar el déficit que se conocen como planes de vivienda social, recurriendo a la construcción y mejoramiento de viviendas. Mayoritariamente se atendió al déficit cuantitativo, construyendo viviendas de calidad estándar (siguiendo parámetros constructivos similares en todo el territorio nacional) destinadas a poblaciones con niveles elevados de precariedad localizadas en áreas sub-urbanas. En general la calidad de las viviendas que produce el Estado, presentan falencias en cuanto a la habitabilidad que producen, ya que no consideran las condiciones particulares del clima de cada región, las cuales requieren diseños y materializaciones específicas.

En este marco, en la provincia de Buenos Aires en el año 2010 se ha aprobó el Decreto Reglamentario N°1030/10, de la Ley Provincial N° 13059/03, la cual establece las condiciones de acondicionamiento térmico exigibles en la construcción de edificios para una mejor calidad de vida y una disminución del impacto ambiental.

Apoyados por los importantes desarrollos nacionales y regionales del período mencionado, así como por la normativa vigente, y a partir de los antecedentes locales, el Instituto de la Vivienda de la Provincia de Buenos Aires (IVBA) se propuso trabajar sobre la vivienda social y la calidad ambiental a partir de casos piloto, diseñando y construyendo cuatro viviendas sociales bioclimáticas con implementación de tecnología ambiental en la ciudad de Tapalqué, entre los años 2009 y 2016. Las mismas se desarrollaron en el marco de Convenios de cooperación y asistencia mutua entre cuatro estamentos del Estado: Instituto de la Vivienda de Buenos Aires (IVBA)/ Instituto de Investigaciones y Políticas del Ambiente Construido (FAU-UNLP-CONICET)/ Instituto Nacional de Tecnología (INTI)/ Municipio de Tapalqué.

El diseño y construcción de viviendas pensadas íntegramente bajo el concepto de “Diseño Bioclimático”, planteó el desafío de cómo ejecutar este proyecto desde un organismo público y llevarlo a la vivienda social, entendiendo que sus potenciales usuarios dispondrían de escasos recursos para el mantenimiento de las mismas. La gestión del proyecto fue llevada a cabo por el IVBA y el Proyecto Ejecutivo y diseño de las viviendas fue desarrollado por el Instituto de Investigaciones y Políticas del Ambiente Construido (IIPAC), de la Facultad de Arquitectura y Urbanismo (FAU), perteneciente al CONICET y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

En el año 2016 se concluyeron las obras y se adjudicaron las viviendas a sus usuarios. Durante el invierno del año 2017 se realizó la primera auditoría ambiental de las viviendas. Este trabajo entonces tiene por objetivo evaluar la mejora ambiental proporcionada a una de las viviendas construidas, específicamente en cuanto a: su comportamiento térmico interior; su comportamiento energético; y la aceptación social de la vivienda por parte de sus usuarios.

Las viviendas y sus características

A partir de la región y el lugar de implantación de las viviendas, se diseñaron los cuatro prototipos bajo el concepto de “arquitectura bioclimática”; donde se tuvieron en cuenta las siguientes pautas de diseño y tecnologías ambientales (figura 1):

i. Localización e implantación con prevalencia de la orientación norte.

ii. Búsqueda de tecnologías simples y con reducción del impacto ambiental de acuerdo a la situación socio-cultural (de los usuarios y de los constructores).

iii. Aislamiento térmico de la envolvente (muros + piso + techo), con el objeto de disminuir la carga térmica anual; reducir las pérdidas térmicas en el período invernal; mejorar las condiciones ambientales interiores, tanto higro-térmicas como de confort de los ocupantes; y hacer eficiente la producción y conservación del calor.

iv. Captación de la radiación solar directa como una fuente auxiliar de calefacción.

v. Iluminación natural, incorporando en cada uno de los locales aventanamientos.

vi. Incorporación de un Muro Acumulador de Calor (MAC), tipo "Trombe-Michel" en los dormitorios, que produce y acumula el calor en un material sólido y/o mixto (sólido + líquido), con protección nocturna, para calefaccionar los ambientes por conducción y radiación.

vii. Producción de aire caliente para calefacción y secado de ropa, a partir de un invernadero con doble función controlada. Puede aportar calor a través de ganancia directa, o secar ropa.

viii. Control de la radiación solar en el período estival (pergolado, forestación, toldo).

x. Ventilación cruzada para el período estival. Preferentemente nocturna con la cual se mejora la disipación de la carga térmica interior a partir de la circulación de aire de baja entalpía por ventanillas orientadas al sur-este a nivel de zócalo, y ventanas al norte (tipo banderola).

xi. Tecnologías alternativas: colector solar de tubos evacuados (termosifónico) para calentamiento de agua (CSP), con 4m^2 de superficie de colección y un tanque de acumulación del agua caliente de 300 L. Sistema fotovoltaico para iluminación eléctrica alternativo al medidor eléctrico tradicional.

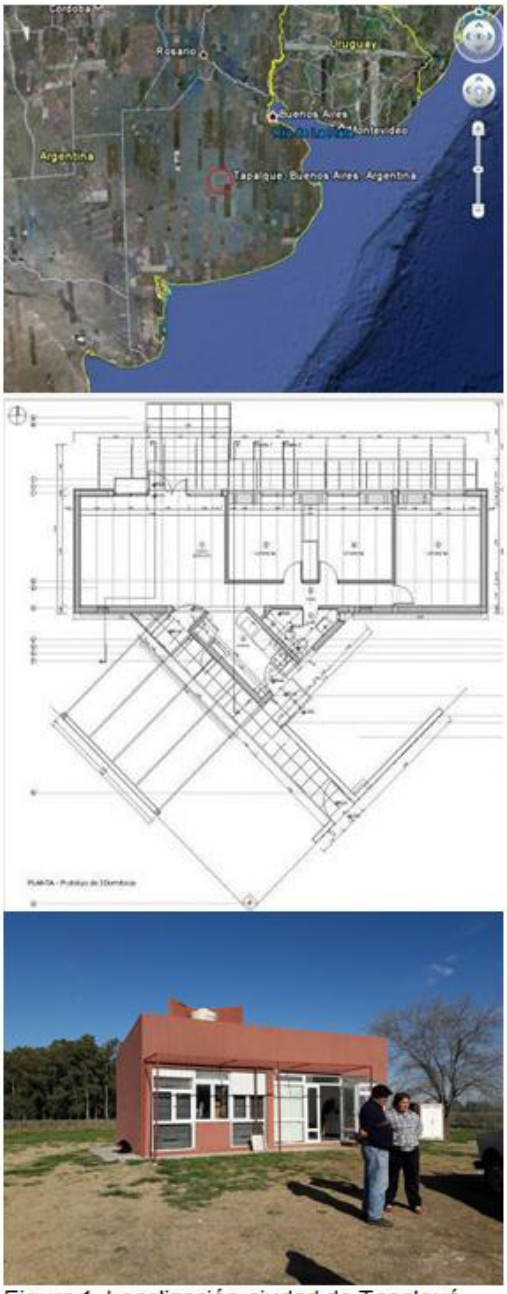


Figura 1. Localización ciudad de Tapalqué.
Al centro planta de una de las viviendas de 3 dormitorios.
Final, Vista de la vivienda de 1 dormitorio.

Materiales y métodos

La metodología plantea una auditoría ambiental, que consiste en realizar un registro cuantitativo de los parámetros climáticos externos e internos a través de micro adquisidores de datos. Y un registro cualitativo de la percepción ambiental y confort a través de una entrevista a los usuarios.

El registro cuantitativo consistió en la medición de los siguientes parámetros cada 15 minutos durante el invierno del 2017: radiación solar, temperatura, humedad relativa,

infiltraciones de aire; mediante micro-adquisidores de datos tipo Hobo. Por otro lado se registraron los consumos de energía eléctrica y de gas envasado en el período.

El registro cualitativo consistió en la consulta a los usuarios acerca del uso de la vivienda en cuanto a la complejidad de las tecnologías involucradas.

Resultados y discusión

Análisis cuantitativo

En la figura 2 se observan las temperaturas de los ambientes de uso principal (dormitorio y estar) y de la superficie de los pisos de dichos ambientes, junto con las temperaturas externas y la radiación solar.

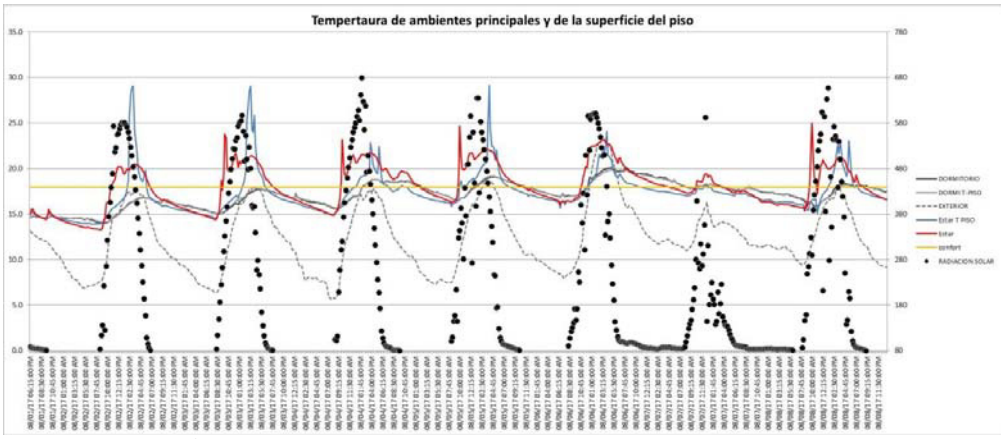


Figura 2. Temperaturas alcanzadas en la vivienda y en el exterior.

Se puede observar que las temperaturas externas variaron entre los 6 y 23 ºC. En cambio las temperaturas interiores en el estar superaron a las exteriores (entre 15 y 20°C) debido a que recibió ganancia solar por ventanas y en momentos particulares se incorporó energía auxiliar con un radiador eléctrico (de acuerdo a lo consultado a los usuarios, sólo en el estar, y no en el dormitorio). Por otro lado en el dormitorio se elevaron las temperaturas solamente con la ganancia solar. Los pisos registraron las mismas temperaturas que el aire de los ambientes ya que se encuentran aislados térmicamente (con poliestireno expandido bajo el piso) en todo el perímetro de la vivienda. En los días en que no se encendieron fuentes de calor auxiliares, los ambientes se mantuvieron 10 ºC por sobre la temperatura externa en la noche, y elevaron sus temperaturas al recibir la incidencia de la radiación solar. Esto demuestra que la calidad térmica de la envolvente permite la conservación de la energía.

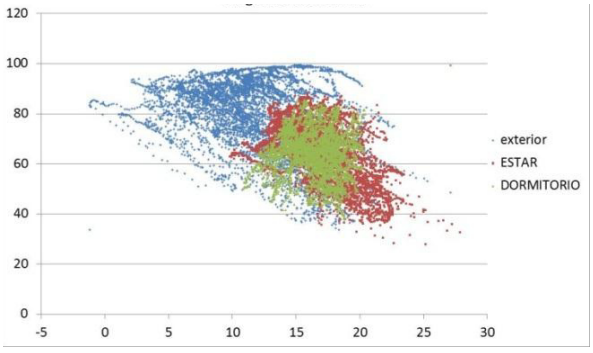


Figura 3. Diagrama de confort para el período medido (temperaturas en X, humedad relativa en Y)

La figura 3 muestra el diagrama de confort para todo el período medido. Se puede observar que las temperaturas exteriores fueron muy bajas, ya que alcanzaron valores mínimos menores a 0ºC y máximos de 20ºC. Sin embargo los ambientes principales se encontraron entre 10 y 25ºC. Y entre 40 y 80% de humedad relativa. Lo cual significa un buen desempeño ambiental de los espacios.

La figura 4 muestra las temperaturas externas e internas de un día soleado (17.08.2017) en el cual no se encendió ninguna fuente de calor auxiliar según relato de sus ocupantes. Las temperaturas externas no fueron tan rigurosas, se encontraron entre los 8 y los 20 ºC. Frente a estas temperaturas los ambientes respondieron de manera óptima ya que las temperaturas mínimas estuvieron por sobre los 16ºC y las máximas alcanzaron los 23ºC en el estar y los 20ºC en el dormitorio.

En días muy fríos de invierno (figura 5) con registros de temperaturas entre 0 y 10 °C, la vivienda presenta temperaturas en la mayoría de sus locales de entre 13 y 15°C, mientras que en el estar-comedor las temperaturas superan ampliamente las anteriores alcanzando los 20°C.

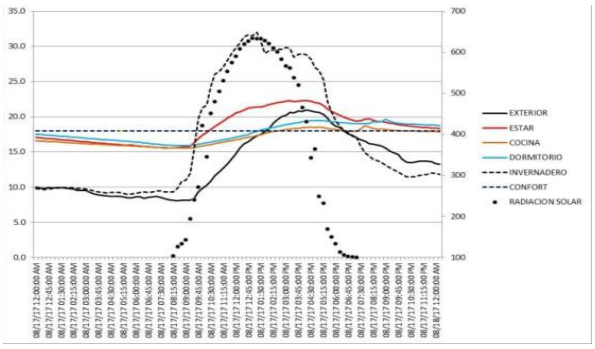


Figura 4. Comportamiento térmico en un día soleado de invierno

Con respecto a la temperatura registrada en los pisos interiores en horas de la tarde, se observó que las temperaturas fueron elevadas superando 15°C en las zonas que reciben la radiación solar y 13°C en las orientaciones no soleadas. Recordemos que los pisos se encuentran aislados perimetralmente.

Por otro lado se registraron las temperaturas de las paredes externas en horas de la tarde (16hs), las temperaturas de paredes internas (16hs); y las infiltraciones de aire. Se pudo observar que a pesar que en las paredes exteriores se registraron temperaturas elevadas (35°C) debido al color externo (rojizo oscuro, no fue el color sugerido durante la elaboración del proyecto), las temperaturas de las paredes internas fueron bajas y homogéneas y no superaron los 12 ºC, lo que proporciona buenas condiciones de confort interior. Esto se debe a un sistema de aislamiento externo (External Insulation finish system) que deja al interior la masa térmica. Por otro lado no se observaron infiltraciones de aire en las carpinterías que fueron fabricadas en PVC, y poseen gran estanqueidad. Esto es de vital importancia para evitar que en días ventosos en climas templados fríos como este, los espacios no entren en disconfort y requieran incorporación de energía auxiliar.

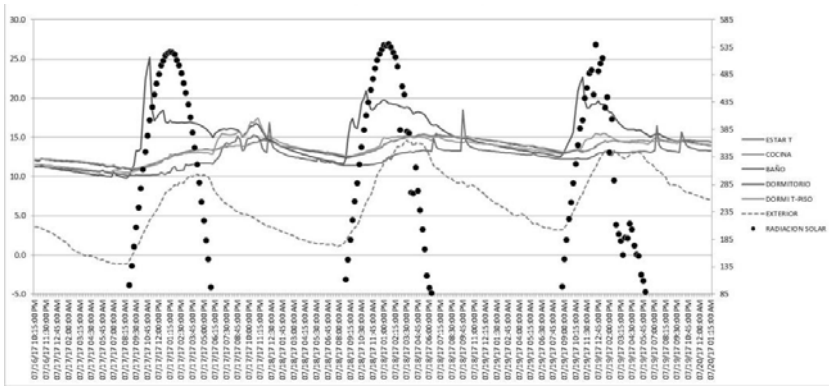


Figura 5. Comportamiento térmico en días fríos de invierno

Análisis cualitativo

Se realiza la entrevista al usuario de la vivienda de un dormitorio que es el cuidador del predio municipal donde se implanta y vive con su mujer y un niño. Los habitantes no poseen sistemas de calefacción a gas, y solamente un radiador eléctrico, tampoco refrescamiento por aire acondicionado. En cuanto a cocción poseen una cocina con 4 hornallas y horno a gas. Para el calentamiento de agua tienen calefones solares de tubos evacuados con una resistencia eléctrica que suplementa el consumo cuando la radiación no aporta al calentamiento del agua. Tienen televisor en el comedor.

Realizaron un registro del consumo eléctrico convencional desde el primer día de la auditoría (04-07-2017 a las 18.25hs) durante 21 días, hasta el 25-07-2017. Se registró un consumo de 93,3 kWh, lo que significan 4,7 kWh diarios. Por otro lado se utiliza una garrafa de gas natural de 10kg para la cocción que se cargó el 27-06-2017 y al principio del mes de septiembre no había sido cambiada.

Los usuarios ventilan el comedor - cocina y el dormitorio durante la semana de 10 a 15 minutos entre 12.3 y 13 hs. Y los fines de semana ventilan a las 11hs abriendo las puertas opuestas y generando ventilación cruzada. En el dormitorio y en el living hay

cortinas internas improvisadas con paneles de tela fijos (no tienen sistema de correderas). Esto ocasiona que no se abran las mismas para el ingreso de sol.

Con respecto a la calefacción, los habitantes no realizaron ningún tipo de acondicionamiento, ya que fue resuelto con el acondicionamiento pasivo de la vivienda.

En cuanto a la percepción subjetiva de los habitantes, ellos demuestran que la casa es confortable. Aseguran que la vivienda es simple en cuanto a su funcionamiento, ya que no fue necesaria ninguna charla previa que explique los preceptos básicos de funcionamiento. Lo que se puede observar es que ante la inexistencia de capacitación acerca del uso de la vivienda y sus tecnologías, la misma tiene un eficiente rendimiento en cuanto al confort interno y a los consumos de energía. Esta vivienda plantea un paradigma de independencia económica respecto al pago de servicios, que en la actualidad son muy elevados, con un muy buen rendimiento térmico en cuanto al confort.

Conclusiones

Los resultados muestran que las viviendas tienen un muy buen comportamiento térmico-energético registrado en forma objetiva y percibida subjetivamente por los usuarios. Y además el uso de la vivienda con la implementación de las tecnologías ambientales es sencillo y lógico.

En cuanto al análisis cuantitativo, la vivienda demostró que prácticamente sin incorporar energía auxiliar, y haciendo uso solamente de los sistemas propios, se alcanzaron niveles de confort muy aceptables y estables. La vivienda se encuentra mayoritariamente entre 10 y 15°C en días muy fríos y entre 15 y 20°C en días promedio de invierno en esta localización.

El análisis cualitativo demostró que los usuarios están conformes con el comportamiento de la vivienda, y hacen un uso simple y lógico de las tecnologías ambientales que se incorporaron en la misma. Esto refuta uno de los preceptos iniciales que se tuvieron en cuenta en el cuál se esperaba realizar capacitaciones en cuanto al uso de la vivienda para logar mayor confort y ahorro de energía.

Agradecimientos

Se agradece a la familia que permitió analizar sus viviendas con amabilidad. Y al aporte del CONICET, La Universidad Nacional de La Plata y el Instituto de la Vivienda de la Provincia de Buenos Aires.

Referencias

1- San Juan G., Discoli C., Viegas G., Ferreyro C., Rodriguez L. Proyecto de viviendas bioclimáticas de interés social. Tapalqué, provincia de Buenos Aires, Argentina. Revista Energías Renovables y Ambiente. Volumen 34 (2014) 1-12.

2- INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES. IRAM 11601: Aislamiento térmico de edificios. Método de cálculo. Propiedades térmicas de los componentes y elementos de construcción en régimen estacionario. Buenos Aires, 2002.

3- INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES. IRAM 11603: Clasificación bioambiental de la república Argentina. Buenos Aires, 1996.

4- INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICAS Y CENSOS. <http://www.indec.gov.ar.html>. Argentina.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Neonicotinoides en muestras ambientales y productos de colmena

M.P. Michlig[a], R. Brasca[a], J. Merke[b], L. Demonte[a], F. Magni[a], H. Beldoménico[a] y M.R. Repetti[a]
[a] *Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC), FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina.* melinapmichlig@gmail.com
[b] *EER INTA Rafaela, Argentina.*

Resumen

La intensificación agrícola y el uso de plaguicidas, se posiciona como una de las principales causas de la evidente disminución de abejas en diferentes ecosistemas. Los neonicotinoides, una familia de insecticidas, son objeto de controversia desde que diferentes estudios han sugerido que los mismos pueden translocar al polen y el néctar de plantas tratadas, representado un riesgo potencial para los polinizadores. En Argentina, cinco ingredientes activos de esta familia están registrados para el uso en una amplia variedad de cultivos (acetamiprid, flonicamid, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam). El presente trabajo resume los resultados de tres ensayos realizados a campo, bajo condiciones experimentales controladas.

El primero de ellos, consistió en la evaluación de la capacidad de translocación del imidacloprid en polen y néctar de girasol. De esta manera, durante dos años consecutivos, fueron sembradas tres parcelas con girasol; una de ellas con semillas sin tratamiento (control) y dos con semillas curadas con la dosis indicada por el marbete y con el doble de esta dosis. En el segundo ensayo, se recolectaron muestras de miel inmadura, polen corbicular y abejas pecoreadoras de colmenas próximas a un lote de soja, que se encontraba en su período de floración. De este modo, se evaluó la presencia de neonicotinoides en apiarios establecidos en los laterales de este cultivo extensivo.

Además, se desarrolló un estudio que consistió en la alimentación artificial de 30 colmenas con jarabes contaminados con imidacloprid. Para ello, se dispuso de cinco grupos de colmenas y a cada uno de ellos se les adicionaron diferentes dosis del insecticida. Las dosis fueron seleccionadas en base a las concentraciones encontradas en las muestras ambientales (polen y néctar) previamente analizadas en el primer estudio realizado. A lo largo del período de alimentación, siete semanas, se inspeccionaron la población de abejas, el número de larvas, como así también las reservas de polen y miel de cada una de las colmenas. Para evaluar la distribución del imidacloprid dentro de la colmena se realizaron muestreos de abejas, larvas, miel y cera.

Para el análisis de los residuos de neonicotinoides en los tres estudios, la metodología analítica empleada fue optimizada y validada. Los extractos fueron analizados por UHPLC-MS/MS. En el néctar de girasol tratado, se encontraron concentraciones de imidacloprid más altas que en el polen. Por otro lado, en las colmenas ubicadas en cercanías de plantaciones de soja, el polen corbicular presentó mayores niveles de residuos que la miel inmadura, rica en néctar. Las colonias alimentadas artificialmente con los jarabes, evidenciaron escasas diferencias en el comportamiento entre las diferentes dosis. En las larvas, en general, no se detectaron residuos de imidacloprid. No obstante, las concentraciones halladas en abejas, miel y cera presentaron correlación con las dosis suministradas. Del total de imidacloprid adicionado durante las siete semanas hasta un 60% fue encontrado en la miel.

La continuidad de estos estudios está en curso, para contribuir con la mejora en la metodología analítica, considerando la complejidad de las matrices y para consolidar el comportamiento observado de las colmenas, siendo la ocurrencia de neonicotinoides en miel de consumo también de nuestro interés.

Palabras clave: neonicotinoides, polinizadores, UHPLC-MS/MS.

Introducción

Los insecticidas sistémicos como los neonicotinoides son empleados inoculando semillas o en el tratamiento de suelo, dispersándose por toda la planta a través de su savia durante el crecimiento. Una de las características que los diferencia respecto a los insecticidas de rociado clásico, es su período de exposición más prolongado. Mientras que la mayoría de los insecticidas son recibidos por el organismo objetivo por medio del contacto (uso tópico), la mayor ruta de exposición a los insecticidas sistémicos es la ingestión. Sus propiedades de translocación a través de toda la planta ponen en peligro a insectos polinizadores *no-target* como las abejas, ya que podrían estar expuestos a dichos insecticidas mediante polen y néctar contaminado.

Se ha reportado una creciente disminución en la población de abejas y evidencias cada vez más sólidas de que dosis sub-letales de neonicotinoides pueden potencialmente presentar dificultades en el comportamiento de las abejas, tales como alteraciones en la alimentación, disfunciones de memoria olfatoria y el aprendizaje, y posible alteración de las habilidades navegatorias, de orientación. La Unión Europea, basándose en un informe emitido por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), a partir del 2018 decidió prohibir el uso de tres neonicotinoides (imidacloprid, clotianidina y tiametoxam) en cultivos atractivos para abejas [1].

Sin embargo en Argentina, cinco principios activos de esta familia (acetamiprid, flonicamid, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam), están autorizados en varios productos incluyendo frutas, verduras, cereales, oleaginosas y leguminosas, con Límites Máximos de Residuos (LMRs) en el rango de 0,01 a 1 mg kg^{-1} [2]. Entre ellos, se destaca el imidacloprid dado a que fue el primer compuesto comercial de esta familia y es el neonicotinoide más empleado en Sudamérica [3]. Paradójicamente, en estos países todavía hay escasa información sobre los efectos de estos compuestos en los polinizadores y el ambiente.

El presente trabajo resume, por un lado el resultado del análisis de neonicotinoides en muestras ambientales, cómo el polen y el néctar de girasoles tratados con imidacloprid. Asimismo, presenta los residuos de neonicotinoides hallados en muestras de miel inmadura, polen y abeja, extraídas de colmenas rodeadas de un campo de soja en su etapa de floración. En base a estos hallazgos, se ha expuesto a colmenas sanas, a la alimentación sistemática con jarabes suplementados con imidacloprid a concentraciones realistas presentes en el ambiente. La complementariedad de las observaciones realizadas a campo con el resultado del análisis de imidacloprid en diferentes matrices de la colmena, nos ha permitido evaluar el comportamiento de colonias *Apis mellifera L.* expuestas a dosis sub-letales.

Materiales y métodos

En primer instancia, se evaluó la capacidad de translocación del imidacloprid en plantas de girasol. Para ello, durante dos años consecutivos se realizó la siembra de tres parcelas con semillas DOW MG-2. Siendo cada parcela de 10 m de largo por 16 surcos, separados entre sí por 70 cm. Las semillas fueron inoculadas con IMIDA NOVA 60 en las siguientes dosis: (I) la indicada según el marbete, 6 cc kg^{-1} de semilla, y (II) el

doble de ésta, 12 cc kg^{-1} de semilla. La tercera de las parcelas fue control, sembrada sin adición del insecticida. Tres meses después de la siembra, durante el mes de diciembre, fueron recolectados los nectarios florales y el polen de las flores del girasol. Dichas muestras fueron analizadas para determinar el contenido de residuos de imidacloprid y sus concentraciones.

La presencia de neonicotinoides en colonias rodeadas de soja, fue evaluada ubicando tres colmenas en un campo sembrado bajo prácticas agronómicas habituales, en la localidad de Oro Verde (Entre Ríos). Las colmenas de *Apis mellifera L.* fueron colocadas durante el período de floración de la soja, en el mes de febrero. Por 5 días consecutivos fueron realizados muestreos de miel inmadura, polen corbicular y abejas pecoreadoras. La miel inmadura fue colectada por medio de jeringas, sorbiendo el interior de las celdas no operculadas de los marcos melarios dispuesto sobre las tres colmenas. Las muestras de polen se colectaron a través de trampas caza polen de piquera. Además, mediante la utilización de redes entomológicas, se capturaron abejas que intentaron ingresar a las colmenas y se limpiaron sus corbículas de polen. Se efectuó el análisis de siete neonicotinoides, cinco de los cuáles son los autorizados en Argentina.

En el tercer estudio, para evaluar los efectos del imidacloprid en la colmena se realizó un estudio de exposición controlada de este plaguicida a campo abierto. Para ello se instaló un apiario conformado por 30 colmenas de *Apis mellifera L*. en la localidad de Rafaela (Santa Fe). Todas las colonias se encontraban en condiciones de salud y población similares cuando se iniciaron los ensayos. Durante siete semanas, las colonias se alimentaron con jarabe de sacarosa con diferentes concentraciones de imidacloprid: 15, 30, 120 y 240 µg kg^{-1}. Los ensayos se dividieron en cuatro tratamientos y un control (sin ingrediente activo agregado), con 6 colmenas (n=6) por cada tratamiento. Para verificar la exposición de las colmenas al imidacloprid y evaluar su distribución, se realizó un muestreo de abejas pecoreadoras y larvas antes, durante y después de todo el período de alimentación (7 semanas). Además, en la semana 15, se recolectaron muestras de miel y cera de abeja (panal) de la cámara de cría y el alza melaria de todas las colmenas.

Los métodos empleados para los análisis de los distintos tipos de muestras se basaron en la extracción de los analitos mediante variantes de QuEChERS (extracción con acetonitrilo, $MgSO_4$ y NaCl, y limpieza por extracción en fase sólida dispersiva con $MgSO_4$, PSA, C18 y nanotubos de carbono) y determinación por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa UHPLC-MS/MS [4].

Resultados y discusión

Previamente al análisis de las muestras, las técnicas analíticas fueron validadas de acuerdo con los requerimientos de la normativa europea para el análisis de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos.

Las concentraciones halladas y sus correspondientes desviaciones estándar (DE) se exponen en la Tabla 1, con límites de cuantificación (LC) de 1 µg kg^{-1} para el polen de girasol y 0,2 µg kg^{-1} en nectarios florales. Además, se detallan las muestras en las cuáles el insecticida no fue detectado (ND). Se observó que las concentraciones de imidacloprid en los nectarios florales resultaron mayores que en el polen analizado. Asimismo, se destaca que las concentraciones resultantes presentaron diferencias entre los dos años de ensayo. Con los datos aportados por la estación meteorológica ubicada en las inmediaciones de los cultivos de girasol en el INTA Rafaela, se notó una diferencia marcada entre los registros de precipitaciones de un año con el otro. Mientras que en el primer año las precipitaciones fueron inferiores a la media histórica,

en el segundo año se registraron lluvias superiores a la normal. La escorrentía pluvial de este año pudo haber generado además, el resultado positivo que encontramos en la parcela control.

Tabla 1. Concentraciones ± DE µg kg^{-1} de imidacloprid en polen y nectarios de girasol

	muestra (n=3)	control	tratamiento I	tratamiento II
año 1	polen de girasol	ND	<LC	2,5 ± 0,3
	nectario floral	ND	7 ± 1	22 ± 3
año 2	polen de girasol	<LC	<LC	<LC
	nectario floral	0,20 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,40 ± 0,04

Si bien en las muestras de las colmenas rodeadas de soja en su etapa de floración se analizaron siete neonicotinoides (acetamiprid, flonicamid, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina y nitenpyram), el único detectado fue el imidacloprid. Las concentraciones halladas están expuestas en la Tabla 2, siendo los LC de 0,5 µg kg^{-1} para miel inmadura, y 1 µg kg^{-1} en polen corbicular y abeja pecoreadora. En contraposición a las concentraciones halladas en girasol, el polen se encontró contaminado por el insecticida en mayor proporción que la miel inmadura (néctar). Las diferencias podrían deberse a propiedades intrínsecas y características de cada uno de los cultivos, sin embargo existen otras variables que posiblemente presenten efecto en los resultados como las características del suelo y las condiciones del clima.

Tabla 2. Concentraciones ± DE µg kg^{-1} de imidacloprid en muestras de colmena ubicadas en campo de soja

muestra (n=3)	día 1	día 2	día 3	día 4	día 5
miel inmadura	<LC	<LC	-	-	<LC
polen corbicular	12 ± 3	7 ± 3	-	3 ± 2	3 ± 4
abeja pecoreadora	ND	<LC	1,6 ± 1,5	ND	1,3 ± 1,1

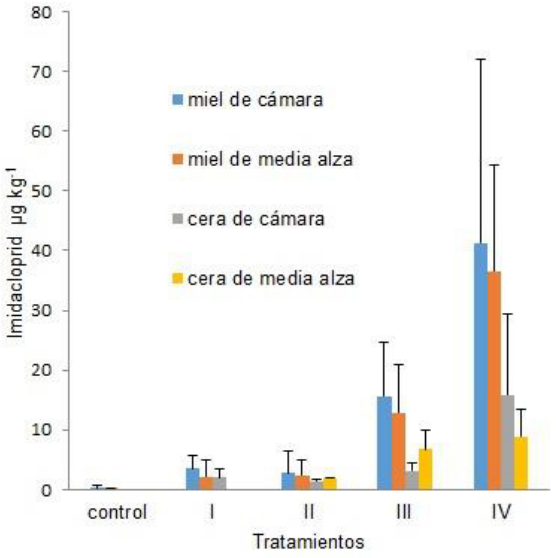
En cuanto a la alimentación artificial de colmenas, una de las mayores dificultades para seleccionar la dosis apropiada es la variabilidad de concentraciones encontradas en polen y néctar, que depende del modo de aplicación, el cultivo estudiado, la estación del año, las condiciones del clima, la localidad, el suelo, etc. Aspectos que se ven reflejados en los resultados de las muestras ambientales analizadas en el presente trabajo. Entre las diferentes castas que integran la colonia, las obreras son las que se encuentran más expuestas a los neonicotinoides por ser las que consumen mayores cantidades de polen y néctar. Mientras las nodrizas se alimentan en promedio con 6,5 mg de polen por día, las pecoreadoras colectan 80,2 mg de néctar por día. De acuerdo con estos consumos diarios y a las concentraciones de neonicotinoides halladas, las abejas podrían estar expuestas a dosis promedio <0,5 ng $abeja^{-1}$ por día, con dosis máximas cercanas a los 6 ng $abeja^{-1}$ [5]. Observando los resultados de nuestros análisis en las flores de girasol, se puede inferir que la mayor exposición sería de 1,8 ng $abeja^{-1}$ por día en abejas que colectasen el néctar de las plantas de girasol del año 1. Por lo tanto, la máxima concentración de 240 µg kg^{-1} a la que fueron expuestas las abejas mediante la alimentación artificial con jarabes de imidacloprid, equivalentes a una dosis

de 1,4 ng abeja^{-1} por día, evidencia que el suministro se desempeñó bajo cantidades realistas de neonicotinoide encontradas en la naturaleza.

Otro aspecto que genera controversia es la DL_{50}, con un amplio rango de valores que van desde los 3,7 hasta los 119 ng abeja^{-1} por día [5,6,7]. En el presente trabajo, la máxima concentración hallada en abejas correspondió a la tercera semana de alimentación, en donde se encontraron 3 ng abeja^{-1} (30 µg kg^{-1}), lo cual corrobora el nivel de subletalidad de la experiencia.

La baja frecuencia de resultados positivos en el análisis de imidacloprid en larvas (se halló sólo en el 10 % de las muestras en concentraciones inferiores a 1 µg kg^{-1}), sugiere que tanto la reina como el alimento larval pueden no haber estado expuestos al insecticida.

Las concentraciones halladas en mieles y ceras se correlacionaron con las dosis suministradas. Del total de imidacloprid (mg) adicionado durante las siete semanas, hasta el 60% fue encontrado en la miel. Al ser las alzas melarias incorporadas luego de finalizado el período de alimentación, se esperaron mayores concentraciones en las muestras de cámara. Si bien, los resultados concordaron con estos supuestos, las diferencias fueron menos marcadas de lo esperado (Figura).



Concentraciones ± DE µg kg^{-1} de imidacloprid en miel y cera de colmenas alimentadas con jarabes adicionados (n=6)

Durante el periodo de alimentación, no se encontraron efectos significativos ($p>0,05$) en la población de abejas adultas por colmena ni en la cantidad de celdas con cría, entre el control y las colonias tratadas con imidacloprid. Tampoco hubo diferencias significativas entre las reservas de polen de los diferentes tratamientos. El rendimiento de miel fue menor en los tratamientos II y IV.

Conclusiones

Se logró el buen desempeño de la metodología analítica aplicada, con límites de cuantificación menores o iguales a 1 ppb (µg kg^{-1}). En el néctar de girasol tratado, se encontraron concentraciones de imidacloprid más altas que en el polen, con diferencias marcadas entre los dos años de estudio. Por otro lado, en las colmenas ubicadas en cercanías de plantaciones de soja, de los siete neonicotinoides evaluados, sólo fue detectado el imidacloprid. En este estudio, el polen corbicular presentó mayores niveles de residuos, con una concentración promedio de 6 µg kg^{-1}, durante los cinco días de muestreo. En la totalidad de las muetras de miel inmadura, ricas en néctar, los residuos hallados fueron menores a 0,5 µg kg^{-1}.

La disparidad de las concentraciones halladas en las muestras ambientales, demuestra la complejidad de la elección de dosis adecuadas para la alimentación artificial de colmenas. En el periodo de estudio y bajo las condiciones en las que se realizó el ensayo, no se observó un impacto directo en la evolución poblacional de las colmenas alimentadas con jarabe conteniendo diferentes dosis de imidacloprid. Las concentraciones encontradas en abejas evidenciaron el nivel de subletalidad del ensayo. La cera y la miel presentaron correlación con las suministradas, y una

significativa aparición, de hasta el 60%, del contaminante en miel de todos los niveles del tratamiento.

Estos estudios evidencian la presencia de imidacloprid en el polen y néctar, los cuales constituyen el principal alimento de las abejas. Permitiendo inferir la exposición de las colmenas y aportan datos en nuestro territorio respecto a esta problemática. Además del potencial riesgo para los consumidores y los mercados, ya que Argentina es el segundo exportador mundial de miel a granel.

Agradecimientos

UNL-CAID; CONICET; INTA

Referencias

1-European Food Safety Authority (EFSA). Peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidacloprid considering the uses as seed treatments and granules. EFSA Journal 16(2) (2018) 5178.

2-Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA). Resolución N 934, Límite Máximo de Residuos para Productos Agrícolas. http://www.senasa.gob.ar/resolucion-9342010-productos-agropecuarios (2010). Fecha de acceso: 10 de octubre de 2019

3-Mitchell E.A.D., Mulhauser B., Mulot M., Mutabazi A., Glauser G., Aebi A. A worldwide survey of neonicotinoids in honey. Science 358 (2017) 109–111.

4-Michlig M.P., Merke J., Pacini A.C., Orellano E.M., Beldoménico H.R., Repetti M.R. Determination of imidacloprid in beehive samples by UHPLC-MS/MS. Microchem. J. 143 (2018) 72-81.

5-Sanchez-Bayo F., Goka K. Pesticide residues and bees – A risk assessment. PLOS ONE 9 (4) (2014).

6-EFSA. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidacloprid. EFSA Journal 11 (1) (2013) 3068.

7-Laurino D., Manino A., Patetta A., Porporato M. Toxicity of neonicotinoid insecticides on different honey bee genotypes. B. Insectol. 66, (2013) 119-126.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Comparación de la efectividad de illita, caolinita y montmorillonita para remover Cd(II) de soluciones acuosas

G. Portela[a], C.C. Wagner[a] y A. Tironi[a]
[a] *Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Argentina.* gportela@fio.unicen.edu.ar

Resumen

La Estrategia Nacional de Residuos Sólidos Urbanos (2005-2025) prevé la disposición final de residuos en rellenos sanitarios. El tratamiento de los líquidos lixiviados generados por la descomposición de los desechos forma parte de las medidas contempladas por dicha estrategia. La presencia de metales pesados, como plomo, cadmio y mercurio, obliga a reconsiderar el tratamiento incorporando una metodología eficaz que permita disminuir sus niveles de descarga hasta un valor admisible por la ley. El uso de arcillas para la adsorción de metales pesados es una alternativa viable, debido al bajo costo del proceso y la gran disponibilidad del material. En este trabajo se llevó adelante el estudio de la capacidad de adsorción de Cd(II), presente en soluciones acuosas, por parte de tres arcillas de mediano grado (illita, caolinita y montmorillonita). Bajo las condiciones operadas (concentración inicial de Cd(II) 2-100 mg/L, 100 mL solución, 2 g/L de arcilla, 180 min de agitado, 22ºC y pH 5) la montmorillonita resultó ser la de mayor efectividad (50-90% de eficiencia de adsorción). El proceso de adsorción de las tres arcillas se ajusta adecuadamente al modelo de isoterma de Freundlich (R^2: 0,74-0,97). Además los espectros FTIR de las tres arcillas mostraron variaciones en la intensidad de las bandas correspondientes al grupo –OH, indicando que este grupo está relacionado con la adsorción del Cd(II). Cabe destacar que bajo las condiciones de trabajo analizadas y hasta una concentración inicial de Cd(II) de 10 mg/L con la montmorillonita, es posible cumplimentar los límites admisibles reglamentados a nivel nacional bajo la Resolución 336 del año 2003, que exige para colectora cloacal valores de descarga de hasta 0,5 mg/L.

Palabras clave: arcilla, adsorción, cadmio.

Introducción

En Argentina la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS), dependiente del Ministerio de Salud y Ambiente de la Nación, diseñó en 2005 la Estrategia Nacional de Residuos Sólidos Urbanos (ENGIRSU). La misma integra a todas las medidas a implementar a nivel nacional para la gestión integral de los residuos sólidos urbanos (RSU), con el fin de contribuir al mejoramiento de la salud de la población y a la preservación del ambiente. Implementada en el 2005, la ENGIRSU tiene prevista una revisión en el 2025. Además de los fines ya enumerados, contempla la disminución de los residuos generados a través de las 4 R`s del reciclaje (reducir, reutilizar, reciclar y recuperar) y la disposición final de los RSU de forma sostenible generando rellenos sanitarios y eliminando los basurales a cielo abierto[1].

Los rellenos sanitarios son una técnica ampliamente utilizada, que reduce el impacto negativo de la disposición final de residuos sobre el medio ambiente. Esto implica la disposición de RSU en celdas impermeabilizadas, la compactación de los residuos, la

captación y tratamiento de los líquidos lixiviados y gases de vertederos y la cobertura periódica de los residuos con suelo[1].

Los líquidos lixiviados y gases generados a partir de la descomposición de los residuos, son altamente tóxicos y afectan a las napas de agua, aguas superficiales, el aire y comunidades cercanas. Además su composición es muy variable, tanto de un relleno a otro como en el tiempo, ya que varía con la composición del desecho y de los procesos de degradación que dependen de procesos biológicos y fisicoquímicos[2].

Asimismo, estos efluentes contienen sustancias orgánicas e inorgánicas, siendo de especial preocupación los metales pesados. Si bien no causan peligro inmediato a la población, pueden conducir a una contaminación sostenida e irreversible del suelo circundante y agua subterránea. Dentro de los metales pesados más peligrosos se enumeran el plomo, el cadmio y el mercurio. En este trabajo, se hace foco en el cadmio, de alta toxicidad en todas sus formas, causante a largo plazo de efectos adversos para la salud, como la insuficiencia pulmonar, lesiones óseas, cáncer e hipertensión[3].

El uso de arcillas para la adsorción de estos metales ha sido ampliamente estudiado debido al bajo costo del proceso y su gran disponibilidad. Las arcillas cuentan con una gran superficie específica, una alta estabilidad química y mecánica y una estructura en capas que favorece el intercambio catiónico[4]. La capacidad de adsorción de iones metálicos varía con la composición mineralógica de las arcillas[5,6]. Por ello resulta necesario estudiar el comportamiento para las disponibles en nuestro país.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de arcillas argentinas de mediano porcentaje de mineral arcilloso disponibles en gran volumen (illita, caolinita y montmorillonita) para adsorber el Cd(II) presente en soluciones acuosas.

Materiales y métodos

Se trabajó con 3 muestras de arcilla. La primera, procedente de Buenos Aires con un contenido de 47% de illita, cuarzo y un bajo porcentaje de hematita como principales impurezas. La segunda, de Santa Cruz, con un contenido del 50% de caolinita, cuarzo y un bajo porcentaje de illita como impurezas. La tercera, de Neuquén, con un contenido de montmorillonita del 60%, cuarzo y un bajo porcentaje de feldespatos como impurezas. Todas fueron secadas y molidas hasta 100% pasante por tamiz ASTM #30.

La solución patrón de Cd(II) de concentración 100 ppm, se preparó disolviendo $Cd(NO_3)_2.4H_20$ para análisis (Stanton, Argentina) en agua bidestilada.

Se colocaron 0,2 g de adsorbente junto con 100 mL de solución acuosa de Cd(II) (concentración de 2, 5, 10, 20 y 30 mg/L) en una matraz y se agitó durante 180 minutos (Agitador de Kline Viking) a 22°C, pH 5. Para la adsorción con montmorillonita se trabajó además con concentraciones de 50, 75 y 100 ppm. Posteriormente, la mezcla se centrifugó (Rolco CM 36 R) y se filtró (papel de filtro Quanty JP42) y el Cd(II) remanente en la solución acuosa se determinó por espectroscopía de absorción atómica (Thermo iCE 3000, corriente de la lámpara 50%, llama aire-acetileno, longitud de onda 228,2 nm, paso de luz 0,5 mm).

Las isotermas de Freundlich y Langmuir han sido ampliamente utilizadas para estudiar la adsorción de metales pesados sobre superficies arcillosas[3,4]. El modelo de Freundlich considera superficie de arcillas heterogéneas con una variación de la proporción de soluto adsorbido en una masa dada de adsorbente en función de la concentración de soluto en la solución original. Mientras que el modelo de Langmuir, considera la adsorción en una monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios equivalentes y energía de sorción uniforme sobre la superficie del adsorbente.

Las ecuaciones de las isotermas de Freundlich y Langmuir (Ec. 1 y 2 respectivamente) pueden escribirse como sigue:

$$q_e = K_f * {C_e}^{1/n} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m * b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

donde: q_e es la cantidad adsorbida de Cd(II) por unidad de masa de adsorbente (mg/g); C_e es la concentración de equilibrio de Cd(II) en el seno de la solución (mg/L); K_f es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción relativa del adsorbente; 1/n es la constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción; Q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa y b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción[3].

Los parámetros de adsorción se calcularon con un programa adecuado para análisis de datos utilizando las ecuaciones anteriores.

Se caracterizaron las arcillas antes y después de la adsorción mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro (Nicolet Magna-IR 550) utilizando KBr en polvo (Merck, Alemania), escaneando la muestras 32 veces entre 4000 y 250 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1}.

Todas las medidas se realizaron por duplicado.

Resultados y discusión

La cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g) en función de la concentración inicial de Cd(II) (mg/L) se muestra en la Figura 1. Se observa que la cantidad de Cd(II) adsorbido aumenta con el aumento en la concentración inicial de Cd(II). Resultados similares fueron reportados por otros autores[3,4], atribuyéndolo a un aumento en la fuerza motriz de los iones metálicos hacia los sitios activos del adsorbente. Se determinó también la eficiencia de adsorción (porcentaje de adsorción) para cada arcilla. Se encontró que, para la illita y la caolinita, disminuye con el aumento en la concentración inicial de Cd(II), de 60 a 23% y de 68 a 28% respectivamente. Mientras que para la montmorillonita a concentraciones bajas (2-30 mg/L) aumenta de 92 a 97%, disminuyendo luego para las concentraciones más altas (30-100 mg/L), de 97 a 51%. Para la illita y la caolinita podría indicar una disminución en la disponibilidad de los sitios activos del adsorbente a medida que mayor cantidad de iones metálicos son adsorbidos[3]; mientras que para la montmorillonita se observa este comportamiento a partir de concentraciones superiores a 30 mg/L.

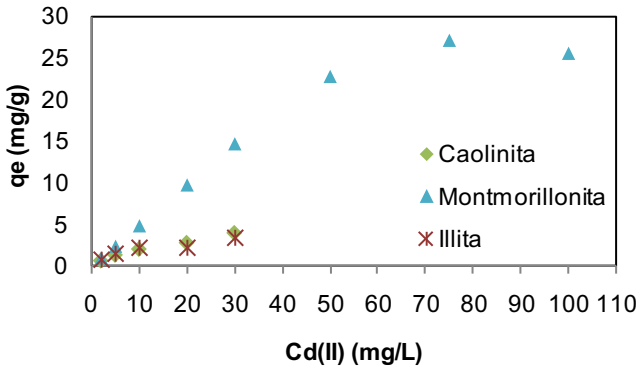


Figura 1: Cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g) en función de la concentración inicial de Cd(II) (mg/L).

En la Tabla 1 se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción según los modelos de Freundlich y Langmuir (ecuaciones 1 y 2).

Tabla 1. Coeficientes de Freundlich y Langmuir para adsorción

Arcilla	Coeficientes de Freundlich			Coeficientes de Langmuir		
	1/n	K_f	R^2	b	Q_m	R^2
Illita	2,44	0,89	0,87	0,25	3,50	0,83
Caolinita	2,08	0,85	0,97	0,14	4,82	0,91
Montmorillonita	3,70	10,56	0,74	-	-	-
Montmorillonita (concentraciones inferiores a 30 mg/L)	31,50	0,46	0,99	-	-	-
Montmorillonita (concentraciones superiores a 30 mg/L)	10,56	3,73	0,74	0,44	25,91	0,99

Tanto la illita como la caolinita muestran un buen ajuste a los modelos de Freundlich y Langmiur. La montmorillonita por su parte, se ajusta bien al modelo de Freundlich en todo el rango de concentraciones estudiadas y responde al modelo de Langmuir para concentraciones superiores a 30 mg/L. Ghorbel-Abid y col. (2010) estudiaron la retención de Cd(II) sobre illita, obteniendo resultados similares[7]. Mientras que Gupta y Bhattacharyya (2006) estudiaron la adsorción de Cd(II) sobre caolinita y montmorillonita, encontrando que las isotermas responden a los dos modelos, ajustando mejor Freundlich[4].

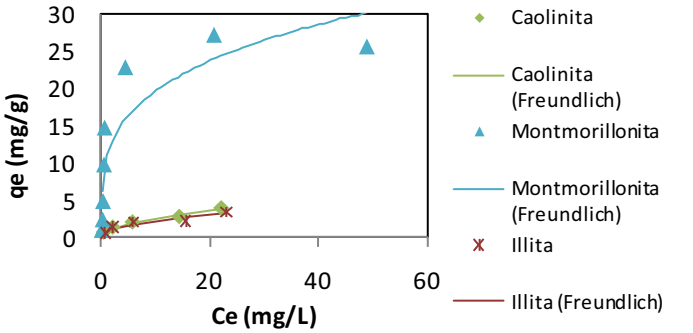


Figura 2: Cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g) en función de la concentración inicial de equilibrio (mg/L).

La Figura 2 muestra la cantidad de Cd(II) adsorbida por unidad de masa (qe) en función de la concentración de equilibrio (Ce). Además, se muestran los ajustes a la isoterma teórica de Freundlich (R^2: 0,74-0,99). Se observa que la montmorillonita posee la mayor capacidad de adsorción, coincidiendo con los resultados encontrados por Gupta y Bhattacharrya (2006)[4]. Se desprende además, que el modelo de Freundlich ajusta mejor la adsorción de Cd(II) sobre montmorillonita cuando se trabaja a concentraciones bajas (2-30 mg/L). Por otro lado, como ya se mencionó, a altas concentraciones (30-100 mg/L) la adsorción de Cd(II) con montmorillonita responde en

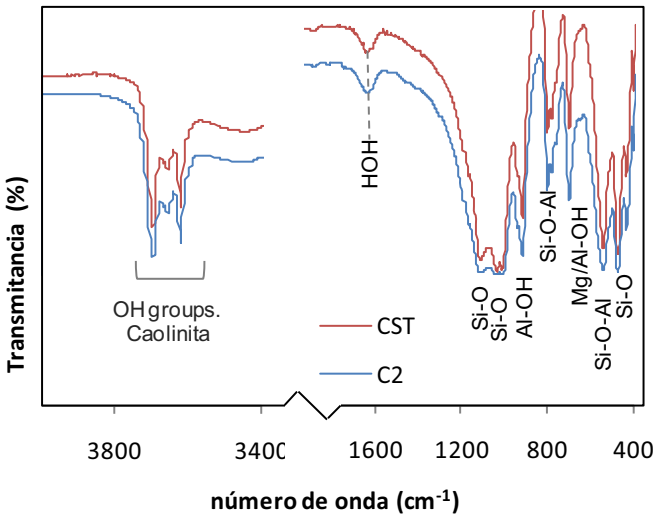


Figura 3: FTIR Caolinita antes (CST) y después de la adsorción (C2 – Concentración inicial de Cd(II) 2 mg/L).

mejor grado al modelo de Langmuir. La isoterma de Freundlich ha sido ampliamente utilizada para ajustar datos experimentales de adsorción sobre superficies de arcillas heterogéneas[8], esto está de acuerdo con lo determinado para las arcillas con caolinita e illita, lo que hace suponer que estas poseen diferencia en la actividad de los diferentes sitios. Para la montmorillonita esta característica propia de las arcillas influye en la adsorción a bajas concentraciones, mientras que a mayores concentraciones el mejor ajuste a la isoterma de Langmuir sugiere una modificación en el mecanismo de adsorción, donde la diferencia en la actividad de los sitios no es la variable más influyente y la formación de una monocapa, suposición de la isoterma de Langmuir, pasa a ser el factor más relevante[9].

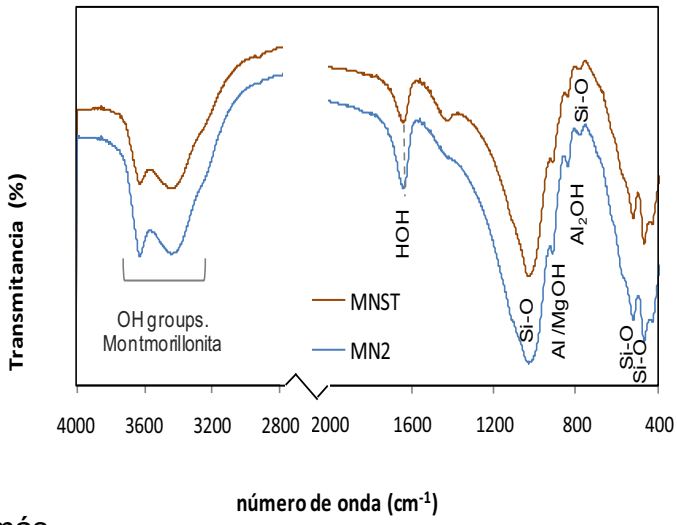


Figura 4: FTIR montmorillonita antes (MNST) y después de la adsorción (MN2 – Concentración inicial de Cd(II) 2 mg/L).

La caracterización de las arcillas antes y después de la adsorción se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La Figura 3 muestra el FTIR para la caolinita antes y después del ensayo de adsorción para una concentración inicial de Cd(II) (2 mg/L). Se identifican las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de los grupos constituyentes de la Caolinita (-OH, HOH, Al-OH, Si-O, Al-OH, Si-O-Al, Mg/Al-OH)[10]. La zona correspondiente al grupo OH característico de la caolinita se observa entre 3600 – 3700 cm^{-1}. Las Figuras 4 y 5, muestran los FTIR correspondientes a la montmorillonita y la illita, antes y después de la adsorción para la misma concentración inicial de Cd(II). En ellos se identifican las bandas adjudicadas a las vibraciones de los distintos grupos de cada arcilla. Las absorciones alrededor de los 3620 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo -OH de la Montmorillonita[11]. Para la illita, este estiramiento se observa, como en la caolinita, alrededor de los 3600 cm^{-1}. Los espectros FTIR para las tres arcillas, mostraron una modificación en la intensidad relativa de las bandas de los –OH indicando que estos grupos están involucrados en la adsorción química del Cd(II)[8].

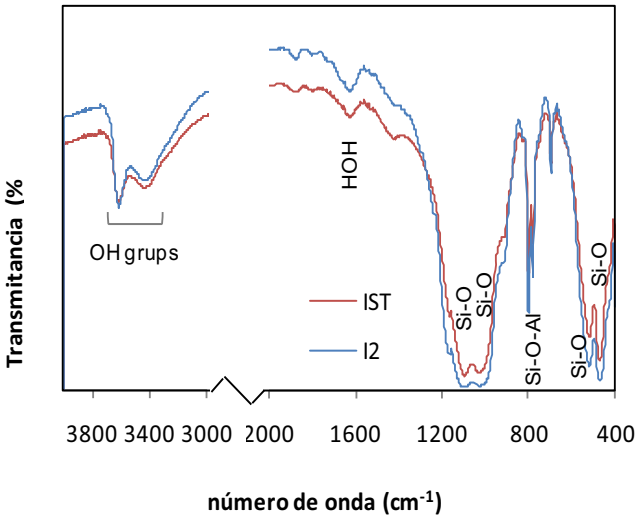


Figura 5: FTIR illita antes (IST) y después de la adsorción (I2 – Concentración inicial de Cd(II) 2 mg/L).

Conclusiones

Las arcillas de mediano grado (illita, caolinita y montmorillonita) demostraron tener un gran potencial como adsorbentes de Cd(II). La montmorillonita resultó ser más eficiente en la adsorción que la illita y la caolinita bajo las condiciones analizadas.

Se pudo demostrar que la adsorción responde en mejor medida al modelo de Freundlich, el cual considera superficies heterogéneas, que al de Langmuir, para las tres arcillas trabajas.

Se corroboró que los grupos –OH presentes en las superficies de las arcillas, están involucrados en la adsorción química del Cd(II): la modificación en la intensidad de las bandas de energía asociadas al estiramiento de los –OH, sugiere que estos están vinculados a sitios activos para la adsorción.

Por último, podemos decir que para concentraciones iniciales de Cd(II) de 10 mg/L, con la montmorillonita es posible cumplimentar los límites admisibles reglamentados a nivel nacional bajo la Resolución 336 del año 2003, que exige para colectora cloacal valores de descarga de hasta 0,5 mg/L.

Agradecimientos

Este trabajo es financiado por la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET). A. T. y C.C.W son miembros de la Carrera del Investigador Científico de CONICET

Los autores agradecen a la Lic. Micaela Magariño (Laboratorio de Servicios, Facultad de Ingeniería, UNCPBA) por su colaboración en las medidas de Absorción Atómica y a la Ing Beatriz Silverii (CPA CONICET) por su asistencia en las medidas de FTIR.

Referencias

[1]Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable, *Estrategia Nacional para la Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos*, Ministerio de Salud y Ambiente, Argetina, 2005.

[2]Ghorbel-Abid I, Trabelsi-Ayadi M. *Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay*. Arabian Journal of Chemistry (2015) 8, 25-31.

[3]Adebowale K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi B. I. *The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmiun ions on kaolinite clay*. J. of Hazardous Materials. B134 (2006), 130-139.

[4]Gupta S.S, Bhattacharyya K. G. *Removal of Cd(II) forma aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives*. J. of Hazardous Materials. B128 (2006), 247-257.

[5] Bhattacharyya K. G., Gupta S.S. *Adsorption of a few haevy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review*. Advances in Colloid and Interface Science 140 (2008), 114-131.

[6] Kashif Uddin M. *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*. Chemical Engineering Journal 308 (2017), 438-462.

[7] Ghorbel-Abid I., Galai K., Trabelsi-Ayadi, M. *Retention of chromiun (III) and cadmiun (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsrobent*. Desalination. 256 (2010), 190-195.

[8] Wu C., Wei X., Liu P., Tan J., Liao C., Wang H., Yin L., Zhou W., Cui H. *Influence of structural Al species on Cd(II) capture by iron muscovite nanoparticles*. Chemosphere. 226 (2019), 907-914.

[9] Atkins P., De Paula, J. *Physical Chemistry*, 8th edition, (2006), Oxford Press.

[10]Wilson M.J. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Chapman and Hall Publ.(1987), USA.

[11]Madejová J. *FTIR techniques in clay mineral studies: review*. Vibrational Spectroscopy 31 (2003), 1-10.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Remediación de aguas empleando catalizadores con vistas al desarrollo de un sistema integrado para la potabilización de aguas contaminadas con oxoaniones.

M.B. Peroni[a,b], M. Navas[a], M. Azaro[a,b], B. Barbero[c], M. Casella [a], **M. Jaworski**[a,b]

[a]*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N°257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina*

[b] *Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N°257. La Plata . Argentina*

[c]*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET*

**majaworski@quimica.unlp.edu.ar*

Resumen

Se estudió la eliminación de los oxoaniones NO_3^-, NO_2^- y BrO_3^- en muestras de agua sintética y de red, empleando catalizadores en polvo PdCu soportados sobre materiales con características redox a base de CeO_2 modificado con 10% ZrO_2 (10ZrCe) usando H_2 como agente reductor. Previamente se determinó por espectroscopias Raman y FTIR que este soporte posee vacancias de oxígeno lo cual favoreció la eliminación de los aniones "target". Sin embargo, la utilización de catalizadores en polvo en suspensión no es conveniente ya que su uso puede causar problemas en la recuperación del mismo, conduciendo además a la contaminación del agua a tratar. Para evitar la pérdida de material catalítico, se desarrollaron diferentes formulaciones del soporte en polvo 10ZrCe variando el tiempo de molienda para optimizar su adherencia al soporte estructurado (monolitos de cordierita). Luego de agregar la fase activa PdCu sobre los soportes estructurados conteniendo 10ZrCe, los catalizadores estructurados obtenidos se ensayaron en la eliminación de los aniones de interés en aguas. Estos catalizadores fueron activos en la eliminación de NO3- y BrO3- en aguas presentando menor actividad que el correspondiente catalizador en polvo. Muy probablemente existan limitaciones en la difusión de reactivos y productos que hace que la reacción sea más lenta en el tiempo de reacción estudiada.

Palabras clave: Remediación de aguas, Oxoaniones, Catálisis, Catalizadores estructurados

Introducción

Existe una variedad de compuestos inorgánicos que en exceso afectan la calidad del agua para el consumo. Entre ellos, se incluyen los nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-), percloratos (ClO_4^-) y bromatos (BrO_3^-). En el caso del NO_3^- pueden causar deficiencia de oxígeno en la sangre, llamada metahemoglobinemia [1]. En cuanto al BrO_3^-, es un potente carcinogénico y se forma por la ozonización del Br^- presente en el agua [2] mientras que el ClO_4^- afecta principalmente a la glándula tiroidea. Existen diferentes tratamientos conocidos para la eliminación de oxoaniones en aguas de consumo humano como la destilación, intercambio iónico y ósmosis inversa. Sin embargo, estas tecnologías concentran los iones y no los eliminan siendo además muy costosas [3]. Desde un punto de vista ambiental, la mejor técnica para remover estos aniones es aquella que los transforme en productos inocuos.

Como alternativa tecnológica, se está estudiando la reducción catalítica utilizando un agente reductor, la cual ofrece la ventaja de transformar estos aniones en productos inocuos con la generación de pocos sub-productos: NO_3^- a N_2, BrO_3^- a Br^-, ClO_4^- a Cl^- [4,5]. Durante su etapa de desarrollo, los catalizadores se evalúan como polvos dispersos en el agua a tratar. Sin embargo, para su uso industrial los catalizadores en

polvo presentan algunos inconvenientes como dificultades en su recuperación [6,7]. Para contrarrestar las limitaciones que causa el uso de formulaciones en polvo se propone usar catalizadores basados en pellets o monolitos para inmovilizar la fase activa. El uso de monolitos permitiría fijar la fase activa evitando de esta manera la contaminación del agua tratada con partículas metálicas, y además habría un mejor contacto entre los reactivos (H_2, NO_3^-, ClO_4^-, NO_2^- o BrO_3^-) y la fase activa.

En un trabajo reciente preparamos catalizadores PdCu sobre un soporte mixto a base de CeO_2 y ZrO_2 mediante un método sol-gel sencillo empleando NH_4OH como agente precipitante obteniendo resultados promisorios en la eliminación de NO_3^-, NO_2^- y BrO_3^- en aguas. De los resultados de caracterización (propiedades texturales, DRX, Raman y FTIR) se destacó que los materiales obtenidos son mesoporosos, poseen vacancias de oxígeno y que la presencia de iones Zr_4^+ en la red de CeO_2 aumenta las vacancias de oxígeno sobre el soporte 10ZrCe [11].

El objetivo de este trabajo es por lo tanto sintetizar y caracterizar catalizadores heterogéneos en polvo y estructurados para que tengan una aplicación tecnológica en la remediación ambiental de aguas contaminadas con oxoaniones. Este objetivo está en vistas de diseñar un sistema integrado donde los aniones serán primero adsorbidos y concentrados sobre materiales adsorbentes y luego reducidos a productos inocuos en un reactor conteniendo catalizadores del tipo estructurados, de manera tal de minimizar el volumen a tratar y consecuentemente, el costo operativo.

Materiales y métodos

1. Preparación de los catalizadores estructurados

1.1. Preparación del soporte en polvo 10ZrCe: el *soporte* 10ZrCe (10% p/p ZrO_2 sobre CeO_2) fue preparado mediante el método de co-precipitación, empleando $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ y $ZrOCl_2.8H_2O$ como fuente de Ce y Zr respectivamente, y NH_4OH como precipitante. Los sólidos fueron filtrados y calcinados a 600ºC.

Los soportes estructurados usados fueron monolitos cerámicos de cordierita $2MgO_2.Al_2O_3.5SiO_2$ (*Corning*), seccionados en un tamaño adecuado (longitud: 3 cm, sección transversal: 0.785 cm^2). La incorporación del soporte a la estructura monolítica se realizó utilizando el método *washcoating*. Para determinar el pH necesario para preparar la suspensión del soporte, se determinó el potencial Z (equipo Litesizer 500) utilizando soluciones de KCl, KOH y HCl.

1.2. Recubrimiento de los monolitos con el soporte 10ZrCe*:* Se molió finamente el soporte 10ZrCe empleando un molino de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette) durante distintos períodos de tiempo (5, 15, 25 y 60 min). Con el polvo obtenido se prepararon 2 suspensiones (10 y 20%p/p) a pH 3 empleando HCl. Las suspensiones se colocaron en un equipo de ultrasonido por 30 min observándose la estabilidad de las mismas. Los monolitos se sumergieron en las suspensiones por 1 min, se extrajeron y se centrifugaron (650 rpm, 1 min) para quitar el exceso de suspensión. Posteriormente los monolitos recubiertos con el soporte se secaron en estufa, calcinaron a 600ºC y pesaron. Se calculó la masa retenida del soporte 10ZrCe por diferencia de peso. Con el objeto de aumentar el cubrimiento de los monolitos con el soporte 10ZrCe, se repitió la operación inmersión-centrifugado-secado-calcinación-pesado 6 veces. Todas las preparaciones se realizaron por cuadriplicado.

1.3 Impregnación de los soportes estructurados con la fase activa: La fase activa PdCu fue incorporada a los monolitos recubiertos con 10ZrCe, colocando los monolitos

en una solución de H_2PdCl_4 y luego $Cu(NO_3)_2$ dentro de un equipo de ultrasonido por 30 min. Las etapas de secado luego de la impregnación con cada metal se llevaron a cabo en microondas por 2 min a 200 W. El catalizador estructurado posteriormente se calcinó 2h a 400℃. El proceso se repitió 3 veces h asta obtener la misma concentración de Pd y Cu que en los catalizadores en polvo.

2. Caracterización de los soportes y catalizadores en polvo y estructurados

Los catalizadores se caracterizaron por microscopía SEM-EDS, empleando un microscopio Philips SEM 50. El contenido de Pd y Cu de los sólidos se determinó por absorción atómica (AAS) en un espectrofotómetro VarianSpectra AA 55. Se determinó el contenido de Pd y Cu de la soluciones antes y después de la impregnación.

3. Actividad catalítica

Para la prueba con los catalizadores estructurados se empleó un reactor tubular (diámetro interno: 1.1cm-longitud: 3.1cm) el cual contiene dichos catalizadores en su interior (Fig. 1). Se colocaron en el sistema 50mL de solución acuosa previamente desgasificada conteniendo 100ppm de NO_3^- (o 50ppm para BrO_3^-) y se alimentó continuamente con H_2. La solución se recirculó con una bomba peristáltica a un caudal constante. La reacción se llevó a cabo por 5h a temperatura ambiente y presión atmosférica. En todas las reacciones, se tomaron muestras periódicamente para determinar NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^- y Br^- (por cromatografía iónica, equipo Metrohm 790 Personal IC) [10].

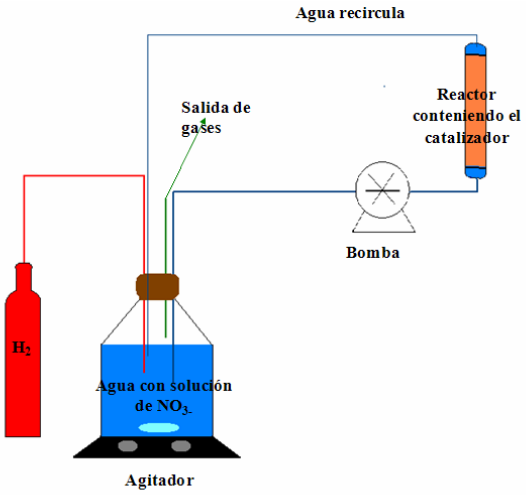


Fig 1. Esquema del sistema catalítico semicontinuo.

Se calcularon los valores de conversión de NO_3^- (X_{NO3-} %) al igual que las selectividades hacia NO_2^- (S_{NO2-} %), NH_4^+ (S_{NH4+} %) y N_2 (S_{N2} %), así como también la conversión a BrO_3^- (X_{BrO3-} %)y a Br^- (X_{Br-} %), luego de 5h de reacción para los catalizadores estudiados según las ecuaciones descriptas previamente [9].

Resultados

2.1 Caracterización de los catalizadores estructurados

Para lograr un adecuado recubrimiento de los monolitos es necesario preparar una suspensión estable del soporte catalítico 10ZrCe. Es bien conocido que la estabilidad de la suspensión depende del pH y del tamaño de partículas del sólido.

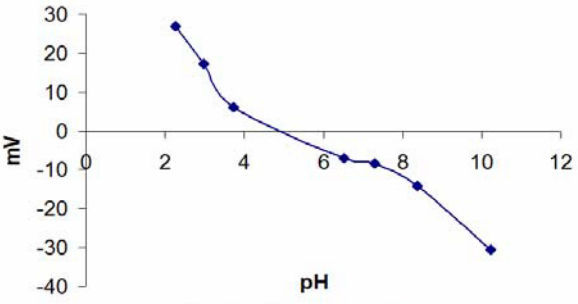


Fig 2 Gráfico potencial Z

El pH debe ser suficientemente alejado del punto isoeléctrico (PIE) del sólido como para garantizar una alta repulsión entre las partículas. Para seleccionar el pH óptimo se midió el potencial Z en función del pH (Fig. 2) y se determinó el PIE = 5.5 del sólido 10ZrCe. Entonces, se prepararon suspensiones a pH básico y ácido, obteniéndose a pH: 3 la suspensión más estable.

Con el objeto de obtener un tamaño de partícula adecuado se determinó la distribución del volumen de partículas de distintos diámetros a distintos tiempos de molienda del soporte 10ZrCe.

Se observa en la Fig. 3 que el diámetro medio de las partículas es el mismo (1µm) para todos los tiempos analizados, excepto para los 15 min de molienda en donde se puede apreciar la presencia de un segundo pico con forma irregular. Este pico puede asignarse a la aglomeración de partículas pequeñas producidas por la misma molienda. Por otra parte, puede observarse una mayor dispersión de tamaño para los 5 min de molienda (0.3 µm a 2.5 µm).

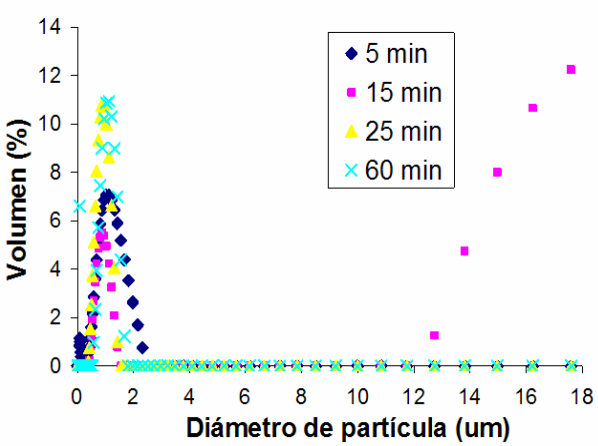


Figura 3. Volumen vs tamaño de partículas

En la bibliografía se ha reportado que se logra una buena adherencia de los óxidos mixtos ZrCe sobre soportes estructurados para tamaños de partícula entre 1-3 µm [10]. Por lo tanto, las suspensiones de 10ZrCe para recubrir los monolitos se realizaron moliendo el soporte 10ZrCe durante 25 min para asegurarnos un tamaño de partícula adecuado.

Para evaluar la eficiencia del proceso de deposición del soporte 10ZrCe sobre el monolito se estudió la masa ganada luego de cada inmersión para las dos suspensiones de soporte preparadas, 10 y 20% p/p (Fig.4). Para las dos suspensiones preparadas, se observa que la masa de soporte adherido sobre el monolito aumenta en forma lineal en función del número de inmersiones.

La masa final de soporte 10ZrCe adherida sobre los monolitos es similar independientemente del porcentaje de sólido en la suspensión, llegando a un máximo de aproximadamente 70mg de soporte por monolito.

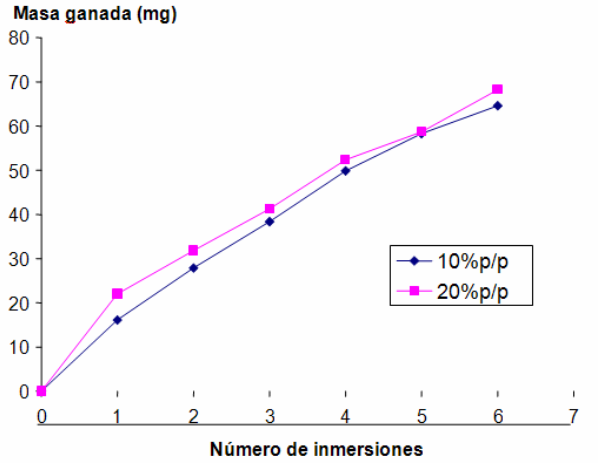


Figura 4. Masa ganada vs número de inmersiones

Para determinar si el cubrimiento del soporte 10ZrCe fue uniforme sobre los monolitos, se tomaron fotografías de los mismos antes y luego del proceso de inmersión (Fig. 5 a) y b)). Se puede observar que el monolito con el soporte presenta una coloración más amarillenta que el monolito base y una adherencia homogénea.

También se ve una diferencia de coloración antes y después del agregado de la fase activa (color anaranjado), la cual adquiere una coloración más oscura luego del proceso de calcinación por la formación de los óxidos de Cu y Pd sobre los soportes estructurados.

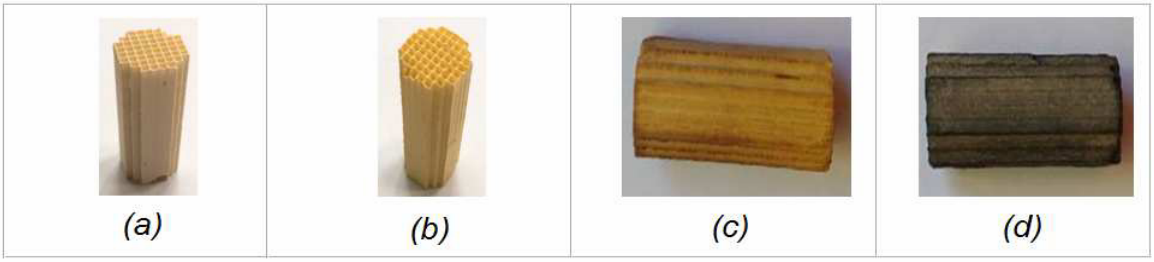


Fig 5. Fotografías de los monolitos en las distintas fases de preparación del catalizador estructurado (a) Monolito base (b) Monolito recubierto con 10%$ZrCeO_2$ (c) Monolito con PdCu/10ZrCe (d) Monolito con PdCu/10ZrCe calcinado.

Mediante microscopia SEM (Fig. 6), se aprecia un cubrimiento uniforme de las paredes del monolito con el soporte 10ZrCe. El análisis semi-cuantitativo EDS del monolito sin recubrimiento muestra la presencia de O, Mg, Al y Si, representativo de la cordierita, mientras que el otro presenta O, Zr y Ce, lo cual indica el cubrimiento efectivo del monolito por el soporte 10ZrCe.

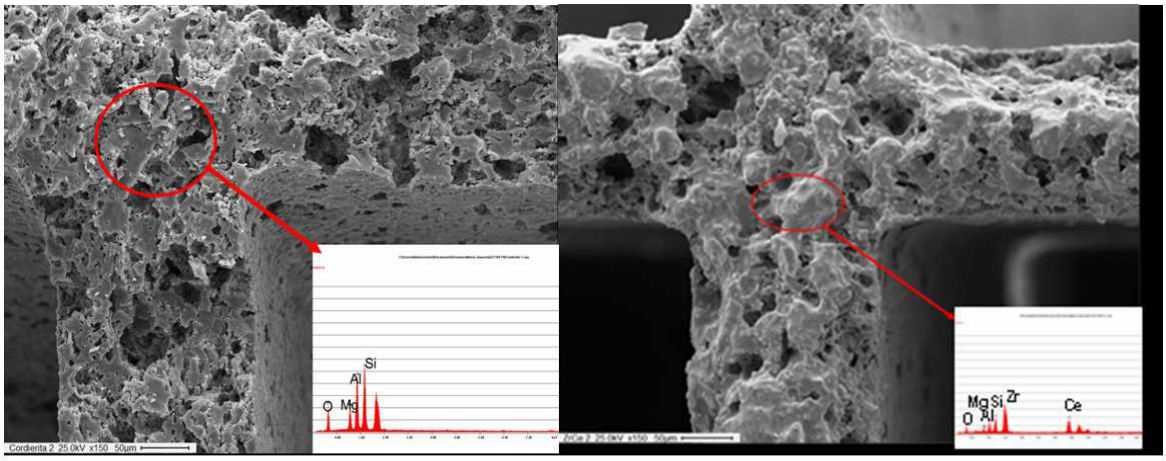


Fig 6.(a) Composición elemental del monolito**(b)** Composición elemental del monolito recubierto con Zrce

2. Resultados catalíticos

Los resultados de eliminación de los aniones NO_2^-, NO_3^- y BrO_3^- empleando el reactor de lecho fijo (Fig. 1) conteniendo los catalizadores estructurados luego de 5h de reacción se muestran en la Tabla 1. Se incluyen además a modo de comparación los resultados catalíticos obtenidos previamente con el catalizador en polvo PdCu/10ZrCe.

Tabla 1. Conversión de NO_2^-, NO_3^- y BrO_3^- y selectividades hacia los productos de reacción para los catalizadores estructurados y en polvo ensayados.

Tipo de catalizador	Eliminación NO_2^-			Eliminación NO_3^-				Eliminación BrO_3^-	
	$\%X_{NO2-}$	$\%S_{NH4+}$	$\%S_{N2}$	$\%X_{NO3-}$	$\%S_{NO2-}$	$\%S_{NH4+}$	$\%S_{N2}$	$\%X_{BrO3-}$	$\%S_{Br-}$
estructurado	85	0.7	99.3	75	0.3	0.6	99.1	44	100
polvo	100	0.06	99.94	100	-	0.07	99.93	75	100

Los resultados de la Tabla 1 mostraron que los catalizadores fueron activos en la eliminación de los aniones de interés y la mayor actividad se obtiene en la eliminación de NO_2^-. En lo referente a la selectividad a N_2 (producto deseado) la misma fue levemente inferior a las obtenidas empleando los catalizadores en polvo.

Los catalizadores fueron pesados posteriormente a su uso en reacción manteniendo la masa inicial. Por lo tanto no se evidencia una pérdida de material catalítico en los ensayos.

Conclusiones

Se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalizadores estructurados PdCu/10ZrCe soportados sobre monolitos de cordierita con el objeto de eliminar los oxoaniones NO_3^-, NO_2^- y BrO_3^- en aguas en presencia de H_2 como agente reductor. Los catalizadores evaluados fueron activos en la eliminación de estos oxoaniones aunque su actividad fue baja en comparación con el mismo catalizador en polvo. Muy probablemente existan limitaciones en la difusión de reactivos y productos que hace que la reacción sea más lenta en el tiempo de reacción estudiada.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los siguientes proyectos: PICT 1391 y 1178, Proyecto UNLP X700 y Proyecto UNLP X802, Proyecto PROICO 2-0316 (UNSL).

Referencias

1- A. Teimouri, S. G. Nasab, N. Vahdatpoor, S. Habibollahi, H. Salavati, A.N.Chermahini, Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO2 nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution, Int. J. Biol. Macromol. 93 (2016) 254–266

2- Y. Marco, E. García-Bordejé, C. Franch , A. E. Palomares, T. Yuranova ,L. Kivi Minsker, *Chem. Eng. J*. 230 (2013) 605-611

3- R. Li, B. Feng, B. Xi, N. Chen, Y. Jiang, Y. Zhao, M. Li, Q. Dang, B. Zhao, Ecol. Eng. 106 (2017) 523–531.

4- Y Kim, M. Choi, Synergistic integration of catalysis and ion-exchange for highly selective reduction of nitrate into N_2, *Chem. Eng. J*. 289 (2016) 423–432.

5- F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A. Devard, A.M. Bernardes, E.E.Miró, *Cat. Commun*. 78 (2016) 59-63

6- M-S. Jang, E. Cho, K. Koo, W. Yoon, C. HyunKo, Appl. Catal. A: General, 530 (2017) 211-216.

7- N. Labhsetwar, P. Doggali, S. Rayalu, R. Yadad, T. Mistuhashi, H. Haneda, Chinese J. Catal. 33 (2012) 1611-1621.

8- F. Marchesini, L Gutierrez, C. Querini, E. Miró, Chemical Engineering Journal,159 (2010) 203]

9- M. Jaworski, I. Lick, G. Siri, M. Casella, Appl. Catal. B: Environmental, 156–157 (2014) 53-61

10- J.L.Ayastau, N.K. Gamboa,M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz. CuO/CeO_2 washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction, Chem. Eng. J. 171(2011) 224-2

11- M.Jaworski, B. Barbero, B. Peroni, M. Casella. *Eliminación catalítica de NO_3^- en aguas empleando catalizadores PdCu soportados en polvo, pellets y monolitos de Al2O3: Influencia de la configuración del soporte estructurado*, XXI Congreso Argentino de Catálisis. Santa Fe, 2019

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Reciclado terciario de residuos plásticos: análisis de la emisión de material particulado en la pirólisis de poliestireno

C. Fuentes[a], M. Couyoupetrou[a], **D. Mellado[b]**, J.E. Colman Lerner[a], J. Sambeth[a]

[a] *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CONICET-UNLP-CICPBA)*

[b] *Centro de Investigaciones del Medio Ambiente .CIM, CONICET-UNLP.* melladodaniela11@gmail.com

Resumen

El uso masivo del plástico comenzó en la década de 1950 manteniendo un constante crecimiento, alcanzando cifras alarmantes: cada año se producen más de 300 millones de toneladas. Gran parte de los productos plástico que se consumen acaba en la basura en poco tiempo y debido a que no es biodegradable, perduran durante décadas contaminando al ambiente. A medida que aumenta la generación de este tipo de residuos se hace más evidente la necesidad de alternativas tecnológicas que permitan reducir su impacto ambiental. Este trabajo proporciona soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas, ya que se centra en la evaluación y puesta a punto de distintas técnicas de reciclado terciario de residuos plásticos. Se estudió el craqueo catalítico de poliestireno (PS) con distintos catalizadores ácidos en un reactor de lecho fijo, estudiando la corriente gaseosa y la emisión de material particulado (MP) y compuestos asociados al mismo, tales como metales e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), evidenciándose una menor emisión de MP e HAPs al utilizar catalizador en la reacción de pirolisis, sin evidenciarse emisión de metales en ninguno de los casos estudiados.

Palabras clave: reciclado, plásticos, catálisis, material particulado, química verde

Introducción

El consumo de plástico ha aumentado en todo el mundo en una tasa muy alarmante de 4% por año debido a su durabilidad, peso ligero y bajo costo[1] . En Argentina según datos de la Cámara Argentina de la Industria Plástica el consumo en el 2007 alcanzó los 41 Kg por habitante y en 2011, la producción total de residuos plásticos fue de alrededor de 280 millones de toneladas[2] y actualmente son uno de los componentes principales de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU). El plásticos espuma de poliestireno (PS) es uno de los materiales más utilizado en la fabricación de recipientes alimentarios debido a su rigidez, ligereza y buenas propiedades de aislamiento; sin embargo, algunas de las características que hacen que éstas sean comercialmente exitosas - sus precios, durabilidad y resistencia – también contribuyen a que sean perjudiciales para el medio ambiente (cuando son mal gestionadas) y que sean difíciles de reciclar. El reciclado de PS mediante la técnica de pirólisis permite gestionar sosteniblemente a sus dichos residuos ya que se producen aceites líquidos como fuente de energía, y carbón y gases como productos de alto valor agregado. El proceso térmico requiere el empleo de elevadas temperaturas (400-800°C)[3], en cambio, el proceso catalítico permite la reducción de la temperatura de reacción (400-500°C) llevando a cabo una degradación eficiente en cuanto al costo neto de energía y a la obtención de fracciones líquidas con mejor octanaje.

La quema de plásticos genera la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), material particulado (MP), compuestos asociados al material particulado, tales

como metales e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), dioxinas y furanos[4-6], siendo la mayoría de los compuestos emitidos altamente tóxicos[7-9], tales como el plomo, cadmio, benceno y benzo(a)antraceno.

Materiales y métodos

Una muestra de polietileno expandido (PS) proveniente de una bandeja de alimentos de color blanco fue analizada en el proceso de pirólisis. Para su procesamiento se realizaron lavados con agua destilada y posterior secado al aire.

Se utilizó una zeolita comercial (ZSM-5, CBV 5524G) como catalizador. El sólido fue caracterizado por análisis de la acidez mediante la adsorción de piridina y sus propiedades texturales por área superficial BET. El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo TGA (TA Instruments Q50) acoplado a un espectrómetro FTIR (ThermoScientific modelo Nicolet iS10) a través de una línea de transferencia a 300°C. La relación polímero/catalizador que se utilizó fue de 2:1 siendo la masa total (polímero + catalizador) de aproximadamente 15 mg. La rampa de temperatura utilizada fue de 20°C min^{-1} trabajándose en una corriente de N_2 de 100 mL min^{-1}

Reacciones de pirólisis

Las reacciones se llevaron a cabo en el equipo que muestra en la Figura 1. La relación polímero/catalizador que se utilizó fue de 10:1 y con la siguiente nomenclatura se indican en la figura cada una de sus partes:

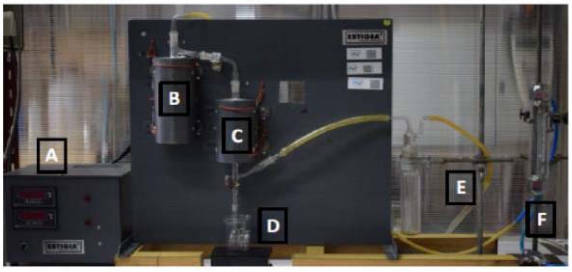


Figura 1. Equipo de pirólisis

A. Controladores de temperatura de los reactores

B. Rector tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita en plástico (temperatura de trabajo 500°C)

C. Rector tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita el catalizador. Se realiza un empaquetado con fibra de vidrio y esferas de vidrio para no perder carga (temperatura de trabajo 420°C)

D. Recolección de fracciones líquidas con baño de hielo y sal.

E. Recolección de fracciones gaseosas.

F. Controlador del flujo de N_2 (flujo de trabajo 30 cm^3 min^{-1})

El material particulado es atrapado entre los puntos D y E, utilizando filtros de fibra de vidrio de 37 mm de diámetro y un tamaño de poro de 2 µm, contenido en un soporte (holder) de plástico.

Análisis de material particulado

El filtro se pesó antes y luego de la experiencia para determinar la masa de MP recogido (Δm MP), expresando los resultados como masa de material particulado por gramo de PS (Δm MP en µg g^{-1}). Posteriormente los filtros son tratados para extraer en una primer etapa los HAPs, mediante el agregado de hexano (5 mL) y extracción asistido por ultrasonido, siendo el extracto resultante evaporado y resuspendido en 1 mL de acetonitrilo para posterior análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (UPLC) con detección UV y fluorescencia[10].

Posteriormente el filtro es digerido en medio ácido (HNO_3), en un digestor de microondas para la extracción de metales, con posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito[11,12].

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se observan los valores de acidez, entre paréntesis las temperaturas de los máximos de desorción, y superficie especifica BET de la zeolita.

Caracterización	ZSM-5
Acidez Total (μmol Py g^{-1})	479
Sitios Débiles (μmol Py g^{-1})	184 (448)
Sitios Fuertes (μmol Py g^{-1})	295 (545)
S_{BET} (m^2 g^{-1})	425

Tabla 1. Caracterización del sólido

Por otro lado, en el análisis termogravimétrico los termogramas (Figura 2) representan la variación (pérdida o ganancia de masa) en función de la temperatura del sistema; en el diseño del equipo empleado en este trabajo el fluido gaseoso se desplaza y se lleva hacia un detector (infrarrojo) con lo cual, se accede a una identificación de sustancias que evolucionan como consecuencia del tratamiento térmico. Resultan ser diferentes los puntos que corresponden a las temperaturas donde la velocidad de pérdida de masa es máxima (curvas DTG en rojo Figura 2). En el caso de PS-Z (con catalizador) hay un desplazamiento de 17°C respecto del sistema sin catalizador y la aparición de un nuevo pico (411°C). Se puede observar de los perfiles de pérdida de masa (curva TGA en negro Figura 2) que en ambos casos la descomposición térmica es en una etapa.

En el análisis FTIR de las corrientes gaseosas se observa en ambos casos que por encima de los 3000 cm^{-1} se detecta la presencia de una banda con dos máximos a 3080 y 3030 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de estiramiento CH de aromáticos. Entre 2800 y 3000 cm^{-1} se observan dos bandas una a 2927 y otra a 2860 cm^{-1}, las cuales son atribuidas a las vibraciones -CH_2- alifáticos. La zona de 1400 a 1700 cm^{-1} no se encuentra bien definida por interferencias del carrier. Cabe destacar que en la atmósfera de la pirólisis sin catalizador se detectan los picos asignados a benceno sustituido (por debajo de 1000 cm^{-1}) y estos picos no se distinguen en presencia de catalizador. Estos hechos sugieren la eliminación de los grupos fenilo de la cadena lateral y un mecanismo de escisión de la cadena principal de polímero diferente.

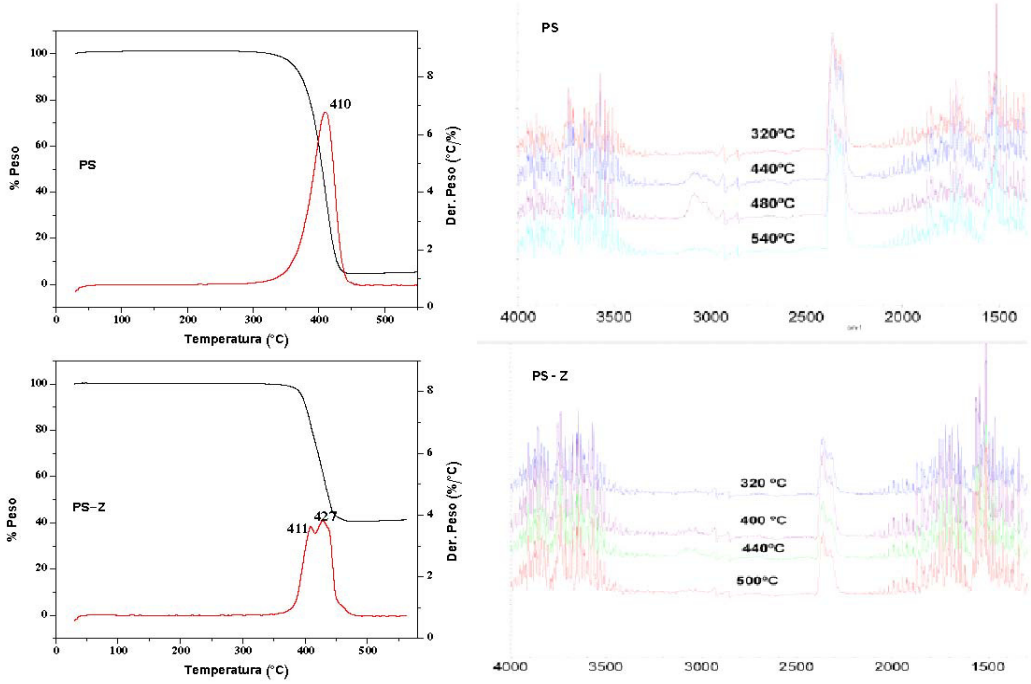


Figura 2. Análisis TGA-FTIR. A la izquierda se muestran las curvas TGA (negro) y DTA (rojo). A la derecha se muestran los espectros de las fases gaseosas.

En la tabla 2 se muestras los niveles de material particulado y contaminantes asociados al mismo. Para igual cantidad de plástico tratado se evidencia una mayor emisión de MP en la pirolisis sin catalizador (9,5%), pero la mayor diferencia en la pirólisis con y sin catalizador se evidencia en los niveles de HAPs encontrados en el MP, disminuyendo su cantidad total (∑HAPs) en un 75 %. En ninguno de los casos se encontró emisión de metales pesados.

	PS	**PS-Z**
µgMP g^{-1}	22,2	20,1
Naftaleno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Acenaftileno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Acenafteno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Fluoreno (µg g^{-1})	**0,085**	**0,154**
Fenantreno (µg g^{-1})	**0,017**	**0,095**
Antraceno (µg g^{-1})	**0,584**	**0,028**
Fluoranteno (µg g^{-1})	**0,126**	**0,016**
Pireno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Benzo(a)antraceno (µg g^{-1})	**0,053**	**0,008**
Criseno (µg g^{-1})	**0,462**	**0,036**
Benzo(b)fluoranteno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Benzo(k)fluoranteno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Benzo(a)pireno (µg g^{-1})	**0,035**	**0,002**
Dibenzo(a,h)antraceno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Benzo(g,h,i)perileno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
Indeno(1,2,3-c,d)pireno (µg g^{-1})	<0,001	<0,001
∑HAPs (µg g^{-1})	1,362	0,339
Cd	<0,010	<0,010
Cr	<0,010	<0,010

Cu	<0,010	<0,010
Mn	<0,010	<0,010
Ni	<0,010	<0,010
Pb	<0,010	<0,010

Tabla 2. Niveles de MP emitidos y contaminantes asociados

Conclusiones

Las poliolefinas por pirólisis descomponen en parafinas y olefinas y, el PS normalmente produce estireno y oligómeros, más que todo dímeros y trímeros; el mecanismo de descomposición dependerá de los factores operacionales como así también de la presencia de catalizador. Se debe tener en cuenta que los subproductos en la pirólisis de plásticos se relacionan con la presencia de nitrógeno ya que puede formar amoniaco, cianuro y posibles compuestos orgánicos, como nitrilos y aminas; estos subproductos deben ser analizados en todas las fracciones de pirólisis (residuo carbonoso, fracción liquida y fracción gaseosa).

Del análisis de la corriente gaseosa los resultados permiten concluir que en los niveles de HAPs encontrados en el MP disminuyen su cantidad total (∑HAPs) en un 75% en presencia de catalizador. Este resultado resulta prometedor ya que al ser la fracción gaseosa un combustible de alto poder calorífico se lo podría utilizar en la fase de calentamiento del mismo proceso.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata.

Referencias

1-Miandad R., Barakat M.A., Aburiazaiza A.S., Rehan M., Nizami A.S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. Process Saf Environ Prot. 102 (2016) 822-838.

2-Sriningsih W., Trisunaryanti W., Triyono, Armunanto R., Saerodji M.G., Falah I.I. Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals. Procedia Environ Sci. 20 (2014) 215-224.

3-Auxilio A.R., Choo W.L., Kohli I., Chakravartula Srivatsa S., Bhattacharya S. An experimental study on thermo-catalytic pyrolysis of plastic waste using a continuous pyrolyser. Waste Manag. 67 (2017) 143-154.

4-Valavanidis A., Lliopoulos N., Gotsis G., Fiotakis K. Persistenet free radicals, heavy metals and PAHs generated in soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic. J Hazard Mater. 156 (2008) 277-284.

5-Li R., White R. Acide-Catalized Craking of Poliestyrene. J Appl Polym Sci 63 (1997) 1287-1298.

6-Chen K., Vyazovkin S. Mechanistic Differences in Degradation of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposites: Thermal and Thermo-Oxydative Degradation. Macromol Chem. Phys. 207 (2006) 587-595.

7-Nelin T.D., Joseph A.M., Gorr M.W., Wold L.E. Mini review. Direct and indirect effects of particulate matter on the cardiovascular system. Toxicol. Letters 208 (2012) 293–99.

8-Colman Lerner J.E. Sánchez E.Y., Sambeth J., Porta A.A. Volatile organic compounds, and particulate matter in occupational environments. Characterization and health risk assessment. *LAP LAMBERT*, Germany. ISBN: 978-3-659-17151-2. 65 pp., 2012.

9-Wichmann G., Franck U., Herbarth O., Rehwagen M., Dietz A., Massolo L., Ronco A., Müller A. Different immunomodulatory effects associated with sub-micrometer particles in ambient air from rural, urban and industrial areas. Toxicol. 257 (2008):127-36.

10-Colman Lerner JE. *Contaminación ambiental análisis y mitigación/remoción de material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs)*, Universidad Nacional de La Plata, 2013
11-NIOSH *Manual of Analytical Methods (NMAM®)*, *4th edition*. DHHS (NIOSH) Publication 94-113 (August, 1994), 1st Supplement Publication 96-135, 2nd Supplement Publication 98-119, 3rd Supplement 2003-154. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F.
12-US EPA *CFR Promulgated Test Methods (TM) METHOD 29 Determination of metals emissions from stationary sources*, 2000.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Fitotoxicidad de un abono orgánico, tipo bokashi, bajo condiciones aeróbicas y micro aeróbicas, en *Lollium perenne*

F. Gómez[a], **C. Troncoso**[a] y M. Quiroz[a]
[a] *Facultad Tecnológica, Universidad de Santiago de Chile. fabian.gomezf@gmail.com camila.troncoso.n@usach.cl*

Resumen

El uso de abonos orgánicos constituye la base para el desarrollo de la agricultura sostenible y conlleva múltiples beneficios. Sin embargo, éstos podrían presentar sustancias no deseadas, como ácidos orgánicos o sales en materiales orgánicos semi estabilizados, que podrían resultar perjudiciales para el crecimiento y rendimiento de los cultivos, resultando tóxicos para éstos. En este estudio se evaluó la fitotoxicidad de abonos, tipo bokashi, elaborados bajo condiciones aeróbicas y micro aeróbicas sobre ballica (*Lollium perenne*). Se realizaron los siguientes tratamientos: suelo más bokashi aeróbico (S+BA), suelo más bokashi micro aeróbico (S+BM) y suelo (S) como testigo y se evaluaron las siguientes variables: porcentaje de germinación relativa de semillas (GRS), índice de germinación (IG) en rabanito y pepino, materia orgánica (MO), desprendimiento de CO_2, pH, conductividad eléctrica (CE) y materia seca (MS) Los resultados indican que no existe fitotoxicidad, ya que los tratamientos cumplen con el criterio de IG>80% para ambos tipos de semillas. Respecto del pH, todos los tratamientos estuvieron dentro del rango de 6.0 y 7.5 y solo S+BA superó una CE de 0,8 dS/m. Ambos criterios fueron establecidos como óptimos para el correcto crecimiento de los cultivos en general. De igual manera, se determinó la materia seca (MS) de cada tratamiento, donde se observó una tendencia a mayores valores en el tratamiento S+BM, no obstante, no se presentaron diferencias significativas en sus medias. En cuanto al desprendimiento de CO_2, no se observaron diferencias estadísticas, a diferencia de MO, donde S+BA presentó valores inferiores a los demás tratamientos. Enfocándonos en MS, la ballica presentó mayor crecimiento tanto en S+BA y S+BM en comparación a S. De acuerdo con los resultados el uso del bokashi, elaborado bajo las condiciones mencionadas, no generaría efectos perjudiciales en ballica y favoreció su crecimiento.

Palabras clave: bokashi, fitotoxicidad, índice de germinación.

Introducción

El uso de abonos orgánicos constituye la base para el desarrollo de la agricultura orgánica[1] y conlleva múltiples beneficios. Estos mejoran la estructura del suelo, incrementan la capacidad de retención de humedad y aumentan la disponibilidad de nutrientes para las plantas[2]; además, mejoran la actividad microbiológica e incrementan la materia orgánica del suelo[3], esto hace de los abonos orgánicos un elemento crucial a la hora de mejorar la productividad agrícola[4], sin embargo, podrían presentar sustancias no deseadas, como ácidos orgánicos o sales en materiales orgánicos semi estabilizados, que podrían resultar perjudiciales para el crecimiento y rendimiento de los cultivos, resultando tóxicos para éstos.

Dichos abonos se obtienen mediante un proceso de descomposición natural de residuos orgánicos, llevada a cabo por la acción de los microorganismos existentes en el medio,

bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas[5]. Los abonos más conocidos son compost, vermicompost y bokashi[6], siendo este último uno de los menos estudiados[7].La palabra bokashi es de origen japonés y significa "materia orgánica fermentada"[8]. Es un abono orgánico obtenido mediante la fermentación de residuos vegetales y animales, que emplea ciertos elementos catalizadores que le permiten acelerar el proceso de fermentación[9], variando su tiempo de elaboración entre 1 a 4 semanas, en contraste con los más de dos meses del compost[10]. No obstante, dicho tiempo tiende a presentar inestabilidad, ya que al ser incorporado al suelo puede presentar problemas en los cultivos y su desarrollo[11]. Es por lo anterior que es necesario realizar bioensayos de germinación a modo de determinar si se tiene un abono maduro y estable, el cual genera una baja o nula fitotoxicidad[12]. Dado lo anterior es que se plantea como objetivo evaluar la fitotoxicidad de de los sustratos, tipo bokashi, elaborado bajo condiciones aeróbicas y micro aeróbicas en *Lollium perenne* (ballica), junto con caracterizar físico-química y biológicamente los tratamientos, además de determinar su potencial fitotoxicidad.

Materiales y métodos

El estudio se realizó en el invernadero ubicado dentro del estadio de la Universidad de Santiago de Chile, entre febrero y abril del presente año. Para su confección se utilizaron residuos vegetales, purines de cerdo, paja de trigo, estiércol de caballo, compost, un saco de bokashi con un año de data e inóculo microbiano. Los tipos de bokashi utilizados se elaboraron con anterioridad y en la Tabla 1 se adjunta su caracterización, junto con los parámetros exigidos por la Norma chilena del compost (Nch2880)[14]. En ella se establecen distintos criterios para determinar la calidad, madurez y estabilidad de los abonos orgánicos, por consiguiente, se puede aplicar al bokashi.

Tabla 1. Caracterización de bokashis, junto con los parámetros establecidos por la Norma chilena del compost.

Variable	NCh 2880	Bokashi aeróbico	Bokashi micro aeróbico
pH	5,5-8,5	8,1	7,9
Conductividad eléctrica (dS/m)	-	3,8	5,1
Desprendimiento de CO_2 (mg C-CO_2/g MO/día)	<8	1,4	1,2
Materia orgánica (%)	> 20	52,3	52,4
Índice de germinación pepino (%)	> 80	54,0	70,1
Índice de germinación rabanito (%)	> 80	84,3	60,5

Cada tipo de bokashi fue mezclado con suelo -obtenido del invernadero- y arena en proporción de 45, 45 y 10% respectivamente. De lo anterior se desprenden los siguientes tratamientos: suelo más bokashi aeróbico (S+BA) y suelo más bokashi micro aeróbico (S+BM), junto con suelo (S) (tratamiento testigo) los que constituyen el sustrato. Posteriormente, se sembraron 58 g. de semillas de ballica por bolsa de polipropileno (maceta) a 5 cm. de profundidad que contenían 1,3 kg de sustrato. Para cada tratamiento se utilizaron cinco réplicas experimentales y cada maceta fue regada periódicamente a capacidad de campo.

Los parámetros evaluados se llevaron a cabo en el laboratorio de Agroecología y Conservación perteneciente a la Facultad Tecnológica de la misma universidad. Para la medición de conductividad eléctrica (CE), pH y materia orgánica (MO) se empleó el método TMECC 04.10, 04.11 y 05.07 respectivamente[15]. El índice de germinación (IG) se analizó mediante la prueba de Zucconi, tanto para pepino *(Cucumis sativus)* y rabanito *(Raphanus sativus)* con el fin de determinar fitotoxicidad y para determinar la actividad biológica se usó desprendimiento de CO_2, basándose en la metodología de Anderson (1982). Los análisis mencionados anteriormente fueron realizados a los sustratos. Finalmente, se estimó la materia seca (MS) del pasto, para lo cual este se secó en una estufa a 65°C por 24 h. Cabe señalar que todas las variables anteriores se efectuaron por maceta.

Finalmente, el diseño experimental corresponde a un diseño completamente aleatorio de un factor. Los datos se analizaron mediante ANOVA, y las comparaciones de medias se realizaron de acuerdo al test de Tukey. Se usó Minitab® 16.2.3. En todos los casos el nivel de significancia fue de $p< 0,05$.

Resultados y discusión

Los análisis realizados entregaron los siguientes resultados:

Tabla 2. Resultados análisis de los tratamientos.

Variable	S+BA	S+BM	S
pH	6,5	6,7	6,2
Conductividad eléctrica (dS/m)	2,7	0,8	0,6
Desprendimiento de CO_2 (mg C-CO_2/g MO/día)	0,9	0,6	0,6
Materia orgánica (%)	21,2	12,3	13
Índice de germinación pepino (%)	89,1	82,6	100,8
Índice de germinación rabanito (%)	121,2	140,3	112
Materia seca (MS)	47,2	53,8	43,8

Respecto al pH, todos valores se encuentran dentro del rango óptimo para el crecimiento de los cultivos[16]. En cuanto a la conductividad eléctrica, una de las variables que arroja diferencias significativas (ver figura 1), los tratamientos de S y S+M se pueden clasificar como “no salino”, es decir, existen efectos casi despreciables por parte de los cultivos, y S+A se clasifica como “ligeramente salino”, lo que restringe el rendimiento de la mayoría de los cultivos[17]. Enfocándonos en la actividad microbiana, que se midió por medio de desprendimiento de los CO_2 los valores obtenidos son cercanos a 0, lo que indica que los tratamientos tienen escasa o nula actividad microbiana, por consiguiente, se consideran estables biológicamente[18]. Por el lado de la MO, la segunda variable que indica diferencia significativa (ver figura 2), sólo el tratamiento S+BA cumple con la NCh 2880, afectando positivamente la fertilidad del suelo al mejorar su aireación, retención de agua, drenaje, capacidad de intercambio catiónico y su actividad microbiana[19]. Centrándose en los IG, en el caso del pepino, se desprende que todos los tratamientos poseen una baja fitotoxicidad, pues exceden el 80%, pero, en rabanito, los resultados superan el 100%, lo que indica que los tratamientos benefician el desarrollo de la ballica, siendo S el que presenta un menor valor[20]. En resumen, los sustratos elaborados a base de bokashi son considerados maduro y biológicamente estable. Finalmente, se calculó la MS y los datos arrojan que en S+BA y S+BM el crecimiento de ballica fue superior a S, independiente de si es aeróbico o anaeróbico, aunque S+BM presentó los mayores valores. Cabe destacar que la ballica es sensible a CE>3 dS/m[21], no obstante, todos los tratamientos están por debajo de dicho valor. Con ello se concluye que el uso de bokashi, aeróbico y anaeróbico, favorece el crecimiento, lo que lo hace recomendable para aplicar a los suelos.

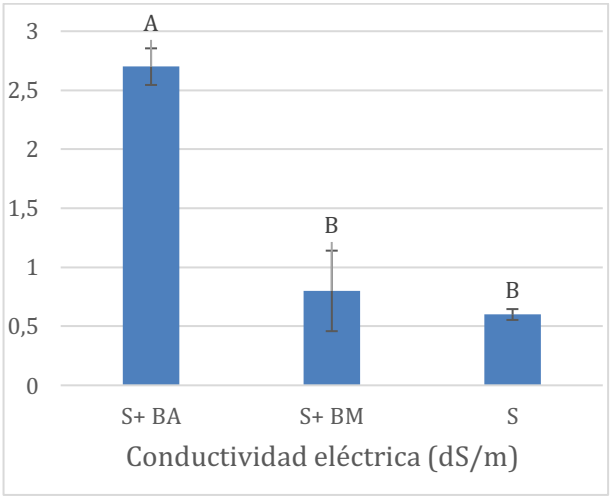


Figura 1

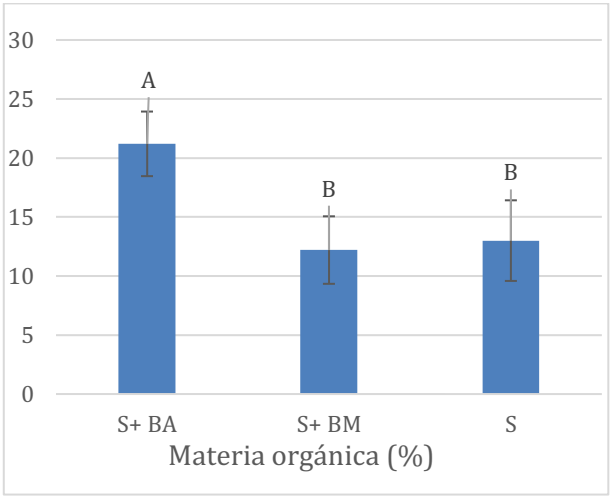


Figura 2

De igual manera, se compara la caracterización del bokashi aeróbico y anaeróbico (tabla 1) con la Nch 2880 a modo de tener un parámetro de comparación, pues no existe una normativa para el bokashi. De ello se concluye que el abono cumple con todos los parámetros, salvo en el índice de germinación de rabanito del bokashi micro aeróbico, lo cual se explica por su alta conductividad eléctrica, en otras palabras, se considera estable biológicamente, pero no maduro, por lo que presentan sustancias fitotóxicas, en cambio, el bokashi aeróbico presenta ambas características. Sin embargo, lo anterior no influyó en el crecimiento de la ballica.

Conclusiones

Se concluye que los tratamientos S+ BA y S + BM son maduros y estables para los cultivos, ya que presentan una baja conductividad eléctrica y desprendimiento de CO_2 y a pesar de que el bokashi micro aeróbico es considerado inmaduro, es decir, presenta sustancias fitotóxicas, no perjudicó el crecimiento de la ballica.

Agradecimientos

Proyecto Dicyt N° 091975QE, VRIDEI-USACH

Referencias

1-DR.C. Victor M. Paneque Pérez, MS.C. Juan M. Calaña Naranjo, MS.C. Maida Calderón Valdés, ESP. Yenia Borgues Beñítez, ESP. Tomás C. Hernández García, & ESP. Máximo Caruncho Contreras. (2010). Manual de técnicas analíticas para análisis de suelo, foliar, abonos orgánicos y fertilizantes químicos. Retrieved from http://ediciones.inca.edu.cu/files/folletos/folleto_suelos.pdf

2- Dimas López-Mtz, J., Díaz Estrada, A., Rubin, E. M., & Valdez Cepeda, R. D. (2001.). ABONOS ORGANICOS Y SU EFECTO EN PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL SUELO Y RENDIMIENTO EN MAIZ Effect of Organic Fertilizers on Physical-Chemical Soil Properties and Corn Yield. Retrieved from https://www.redalyc.org/pdf/573/57319401.pdf

3-Gómez David, V. M. (2011). ABONOS ORGÁNICOS. Retrieved from http://bvirtual.infoagro.hn/xmlui/bitstream/handle/123456789/106/Manual%20de%20elaboracion%20de%20abono%20organico.pdf?sequence=1

4-6 Instituto de Ciencia Agrícola (Cuba), D., Cuba. Ministerio de Educación Superior., E., & Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas (Cuba). (1979). Cultivos tropicales : CT. In Cultivos Tropicales (Vol. 35). Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S0258-59362014000400007&script=sci_arttext&tlng=pt

5-Kebrom, T. H., Woldesenbet, S., Bayabil, H. K., Garcia, M., Gao, M., Ampim, P., … Fares, A. (2019). Evaluation of phytotoxicity of three organic amendments to collard greens using the seed germination bioassay. Environmental Science and Pollution Research, 26(6), 5454–5462. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3928-4

7-Soto, Gabriela & Meléndez, Gloria. (2004). Cómo medir la calidad de los abonos orgánicos. Retrieved from http://www.kerwa.ucr.ac.cr/bitstream/handle/10669/318/A1909E.pdf?sequence=1&isAllowed=y

8- Dana Mae Christel. (2017). The Use Of Bokashi As A Soil Fertility Amendment In Organic Spinach Cultivation. Retrieved from https://scholarworks.uvm.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1677&context=graddis

9- Instituto de Ciencia Agrícola (Cuba), D., Cuba. Ministerio de Educación Superior., E., & Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas (Cuba). (2014). GENERALIDADES DE LOS ABONOS ORGÁNICOS: IMPORTANCIA DEL BOCASHI COMO ALTERNATIVA NUTRICIONAL PARA SUELOS Y PLANTAS. Cultivos Tropicales, 35(4), 52–59. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S0258-59362014000400007&script=sci_arttext&tlng=pt

10- SAG. Servicio Agrícola Ganadero (2013) AGRICULTURA ORGÁNICA NACIONAL Bases Técnicas y Situación Actual. Retrieved from http://www.sag.cl/sites/default/files/agricultura_org._nacional_bases_tecnicas_y_situacion_actual_2013.pdf

11- Merfield, C. N. (2013). Treating food preparation “waste” by Bokashi fermentation vs. composting for crop land application: A feasibility and scoping review Report written for Gisborne District Council. Retrieved from https://byhaver.dk/wp-content/uploads/2018/05/treating-food-preparation-waste-by-bokashi-fermentation-vs-composting-for-crop-land-application-a-feasibility-and-scoping-review-2012-ffc-merfield.pdf

12- Flores (2017). Evalucación del nitrógeno disponible en el abono tipo bokashi elaborado a partir de materias primas de distinto origen animal.

13- Varnero M, M. T., Rojas A, C., & Orellana R, R. (2007). ÍNDICES DE FITOTOXICIDAD EN RESIDUOS ORGÁNICOS DURANTE EL COMPOSTAJE. Revista de La Ciencia Del Suelo y Nutrición Vegetal, 7(1), 28–37. https://doi.org/10.4067/s0718-27912007000100003

14- INN, 2005. Norma Chilena Oficial NCh 2880. Of 2004: Compost, Clasificación y requisitos. Chile, 19p.

15-INIA. (2005). Métodos de análisis de compost. Retrieved from http://www.schcs.cl/doc/libros/Análisis de compost.pdf

16-17-18- A. Luters, y J. C. Salazar, USDA Guía para la evaluación de la calidad y salud del suelo, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de Norteamérica, Departamento de Agricultura, Servicio de Investigación Agrícola Servicio de Conservación de Recursos Naturales e Instituto de Calidad de Suelos. Retrieved from https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/stelprdb1044786.pdf

19- Labrador Moreno, J., Cabanillas, G., Lopes Benitez, L., & Reyes Pablos, J. L. (1993). La materia Organica en los sistemas Agricolas. manejo y utilizacion. I. G Saljen S. A, 1(I.S.B.N.:84-341-0801-1), 1–44. Retrieved from https://www.mapa.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/hojas/hd_1993_03.pdf

20-IVÁN ALEJANDRO GONZÁLEZ LABRA. (2011). FITOTOXICIDAD POR ALUMINIO EN SUELOS CERCANOS A UNA FUNDICIÓN DE COBRE AFECTADOS POR LLUVIA ÁCIDA. Retrieved from http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/112305/Memoria%2520de%2520T%25C3%25ADtulo_Iv%25C3%25A1n%2520Alejandro%2520Gonz%25C3%25A1lez%2520Labra_Fitotoxicidad%2520por%2520aluminio%2520en%2520suelos%2520cercanos%2520a%2520una%2520fundici%25C3%25B3n%2520de%2520cobre%2520afectados%2520por%2520lluvia%252

21- SciELO (Online service), W. M., & Hernández-Olivera, L. A. (2016). Pastos y Forrajes. In Pastos y Forrajes (Vol. 39). Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0864-03942016000400001

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Relevamiento de residuos industriales factibles de reciclar, para uso en hormigón

R. Peralta Ring[a,b,c], N.F. Ortega[b] y C. Priano[b]
[a] *Becaria doctoral UNS.* rocio.peraltar@hotmail.com
[b] *Instituto de Ingeniería, Depto de Ingeniería, UNS-CIC. Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca.*
[c] *Universidad Provincial del Sudoeste, Provincia de Buenos Aires.*

Resumen

En la actualidad, uno de los problemas de mayor relevancia para la humanidad es la generación de residuos y su afectación al ambiente. Por ello, el reciclado de los residuos se convierte en una necesidad en función de aspectos ambientales, económicos y sociales. Este trabajo se enfoca en la sustentabilidad de la industria de la construcción. Se realizó un relevamiento de los tipos, volúmenes y disposición de los desechos generados por empresas de la zona de Bahía Blanca, para analizar la posibilidad de reutilizar, reciclar o disponer esos residuos en materiales de base cementicia. En la mayoría de las empresas relevadas, los residuos encontrados son especiales, es decir, presentan riesgos a la salud y el ambiente. Por cuestiones legales es imposible que se utilicen para reciclado por la responsabilidad de las empresas generadoras. Además, se encontraron otros tipos de desechos no especiales, que pueden ser usados sin inconvenientes en mezclas cementicias. Los materiales detectados y en los que se profundizará el estudio tendiente a su reciclado son: el bagazo de la cebada cervecera, tamices moleculares usados en las torres de adsorción de una empresa de transporte de gas y el desperdicio de tóner de impresoras y fotocopiadoras. Se estudiarán las posibilidades de incorporar estos residuos en morteros cementicios y sus afectaciones al ambiente.

Palabras clave: residuos, gestión ambiental, reciclado, hormigón.

Introducción

En la actualidad, uno de los problemas de mayor relevancia para la humanidad es la generación de residuos y su afectación al ambiente. Por ello, el reciclado de los residuos se convierte en una necesidad en función de aspectos ambientales, económicos y sociales.

La ciudad de Bahía Blanca se caracteriza por ser un importante centro comercial y tener un preponderante polo petroquímico, integrado por diversas industrias que concentran el 64% de la producción nacional. Los diferentes procesos de las fábricas que se encuentran en la ciudad generan desechos, de los cuales la gran mayoría son enviados a rellenos sanitarios comunes o en caso de ser considerados peligrosos, por presentar corrosión, reactividad química, explosión, toxicidad, inflamabilidad o cualquier otra naturaleza que provoque daño, se los disponen en rellenos de seguridad. Por esta razón, es de gran relevancia tomar conocimiento de los tipos, volúmenes y disposición de los desechos generados por las industrias de la zona de Bahía Blanca, para analizar la posibilidad de reutilizar o reciclar dichos residuos en materiales de base cementicia.

Una posible solución, para la disposición final de los residuos peligrosos generados en diferentes industrias, consiste en la estabilización e inertización dentro de una matriz estructural. La metodología de solidificación-estabilización (SE) para atrapar contaminantes limitando la movilidad y disminuyendo su potencial de afectación al

medio ambiente es un tratamiento efectivo para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o el reciclado[1]. El proceso de solidificación mejora las características físicas de los residuos, para su posterior eliminación en un relleno de seguridad, mientras que la estabilización intenta reducir la toxicidad de los residuos alterando las formas químicas de los constituyentes, hacía llegar a otras menos tóxicas y/o menos solubles[2]. La utilización de la SE con cemento portland ha sido reportada como exitosa para el tratamiento de residuos tóxicos con metales, residuos de la industria siderúrgica, cenizas de incineración, lodos industriales, suelos contaminados con cromo, plomo y cobre[3]. A través del proceso de SE, el residuo es químicamente estabilizado y físicamente modificado en una matriz sólida de baja permeabilidad y alta integridad estructural, reduciéndose así, la lixiviación de sus constituyentes peligrosos al medio[4].

En este trabajo se efectuó un relevamiento de los desechos generados por diferentes empresas e industrias de la zona de influencia de la ciudad de Bahía Blanca, donde se encontraron residuos industriales con la posibilidad de ser incorporados en matrices cementiceas. Entre ellos se encuentran tamices moleculares, bagazo de cebada (y sus cenizas), residuos electrónicos y tóner.

Con relación a los tamices moleculares se puede decir que son usados en procesos industriales, para absorber gases y líquidos. A diferencia de un filtro tradicional, estos filtros operan a nivel molecular. La eficiencia de los tamices moleculares se ve afectada por las condiciones de operación, pero se estima que su vida útil en servicio es de aproximadamente 5 años. Algunos autores han reportado 106 t de residuos como desecho sólido en ese período para una sola industria[5].

Algunos estudios han demostrado que ciertos residuos producidos por la agroindustria son ricos en sílice y aluminio, y que al ser utilizados como combustibles en procesos industriales, generan una importante cantidad de cenizas, que pueden ser usadas como reemplazo parcial del cemento portland[6]. Los materiales puzolánicos, que por sí solos no presentan actividad cementante, en presencia de agua y finamente molidos pueden reaccionar con el hidróxido de sodio a temperatura ambiente, para formar compuestos con propiedades cementantes. Las cenizas de cáscara de arroz, de bagazo de caña de azúcar, de la paja del trigo, cáscaras de maní, cáscara de cebada, contribuyen a generar una reacción puzolánica y la correspondiente reducción en la permeabilidad y mejora en la durabilidad de los hormigones elaborados con la inclusión de dichos residuos[7,8].

La industria electrónica genera desechos sólidos en cantidad, denominados residuos electrónicos, existiendo procesos para recuperar parte de sus componentes. Estos residuos están formados por muy variados materiales: metales como el hierro, acero, aluminio o cobre, algunos metales pesados, vidrio de pantallas y distintos plásticos. En la actualidad, el proceso prevaleciente y práctico para obtener elementos valiosos de los desechos electrónicos es lanzar a un fuego abierto, con la intención de eliminar el plástico y el metal sin valor, a través de una combustión. El problema de este proceso es que es perjudicial al ambiente, por la emisión de gases tóxicos. Para poder utilizar los componentes de los desechos electrónicos se realiza un proceso de desmantelamiento. Se separan los equipos en distintas partes como marcos de metal, circuitos impresos, fuentes de alimentación, plásticos y otros. Los mayores problemas en el reciclado de elementos electrónicos son su alto contenido de materiales tóxicos y contaminantes, y la complejidad de las tecnologías a utilizar para realizar la adecuada separación. Sin embargo, se ha estudiado la inclusión de residuos electrónicos triturados (plásticos y vidrios separados adecuadamente de los componentes contaminantes) en hormigón como reemplazo del agregado grueso[9,10].

Como una forma de darles una disposición final, sin llegar a un vertedero, dentro de los consumibles informáticos generados con mayor frecuencia, se encuentran los cartuchos de tinta y tóner de impresoras, fotocopiadoras y faxes. El tóner es un polvo muy fino, compuesto básicamente por polímeros, hierro y carbón que por medio de atracción electrostática o magnetográfica, presión y calor se fija al papel para imprimir imágenes o textos[11]. Se ha reportado el uso de este residuo en la elaboración de mezclas asfálticas para pavimentos flexibles[12,13], no existiendo antecedentes de su incorporación en materiales de base cementicia.

Materiales y métodos

Se realizó un relevamiento de los desechos generados por diferentes empresas e industrias de la zona de influencia de Bahía Blanca, en general, empresas de tercera categoría, según ley provincial de Buenos Aires 11459. Se analizaron las distintas variables posibles de reciclado o reutilización, haciendo un mayor hincapié en desechos de productos relacionados con diferentes industrias y en particular, su aplicación dentro de la masa de hormigón. Se visitaron varias industrias pertenecientes al Polo Petroquímico de la ciudad, donde se encontraron diferentes tipos de desechos: barros mercurizados, barros de tratamiento efluente de las unidades productivas de catalizador y de PVC, barros con arsénico, guantes, envases, trapos, aguas con hidrocarburos y catalizadores.

La Ley Nacional Nº24051 determina que los generadores de residuos peligrosos deben encargarse y responsabilizarse de su disposición final. Una empresa cuya planta se encuentra a 18 km de la ciudad de Bahía Blanca, es la encargada del tratamiento de los residuos peligrosos, especiales y no especiales, generados por las industrias de la zona, para su disposición final en un relleno de seguridad. La planta cuenta con con un programa de monitoreo ambiental del agua subterránea, del suelo y de la calidad del aire acordado con las autoridades ambientales nacionales y provinciales, quienes llevan a cabo un riguroso control sobre sus operaciones. Por este motivo, no se entregaron muestras de esos residuos para estudiar su potencialidad para ser reciclados. Se pudieron conseguir registros de los desechos generados por las empresas, pero no se lograron obtener especímenes que contribuyan al estudio de la solidificación-estabilización en matrices cementiceas. Sin embargo, en otras empresas se pudieron detectar y conseguir muestras de materiales en los que se profundizará el estudio tendiente a su reciclado. Los desechos con los que se trabajan son: el bagazo de la cebada proveniente de una fábrica de cerveza artesanal, tamices moleculares usados en las torres de adsorción de una empresa de transporte de gas, que contienen hidrocarburos y desperdicio de tóner de las impresoras y fotocopiadoras, material brindado por una empresa recicladora de cartuchos y por una fotocopiadora que funciona en nuestra Universidad.

Estas investigaciones son la primera parte de una tesis doctoral en Ingeniería que aborda un proyecto basado en la sustentabilidad, evaluando la posibilidad de utilizar los principales residuos, generados en gran cantidad en la zona de Bahía Blanca, para incorporarlos en matrices cementiceas. La siguiente etapa consistirá en analizar las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas y compararlas con los patrones (sin desechos incorporados).

Resultados y discusión

En los relevamientos efectuados se encontraron los siguientes residuos industriales, que fueron estudiados para evaluar su potencialidad de uso para ser incorporados en matrices cementiceas:

Tamices moleculares

Los tamices moleculares (Figura 1) son usados en procesos industriales para absorber gases y líquidos que están en suspensión en el gas. Consisten en minerales de aluminosilicatos, arcillas, carbones microporosos, zeolitas o compuestos sintetizados que tienen una estructura abierta, a través de las cuales pueden difundir moléculas. Los tamices moleculares se usan ampliamente en la industria del petróleo, especialmente, para la purificación de corrientes de gas, y en los laboratorios de química para separar compuestos y para el desecado de reactivos.

En la ciudad de Bahía Blanca existe una empresa que tiene el objetivo de recibir el gas que llega desde el Sur Argentino para obtener Butano, Propano, Etano y Gasolina, que sirven a fábricas locales del Polo Petroquímico, a la Central Termoeléctrica Piedrabuena y al consumo domiciliario. Dentro de las plantas, se realiza el proceso de deshidratación del gas mediante torres ubicadas en el lugar, las cuales contienen tamices moleculares para retener los hidrocarburos. En ciertos períodos, las esferas soporte se recambian debido a que se genera hielo en ellos, por la baja temperatura del gas de entrada, impidiendo que las esferas cumplan su función principal.



Figura 1. Tamices moleculares

Según la información obtenida por la empresa en el relevamiento realizado, el caudal de gas a tratar por día es de quince millones de metros cúbicos. Se elige trabajar con estos residuos ya que en los períodos de recambio, que generalmente suceden cada 2 años, se obtienen 5 volquetes de $5m^3$ cada uno, con tamices ya utilizados.

En esta primera etapa, se caracterizaron los tamices moleculares mediante un análisis granulométrico[14] de una muestra representativa. El objetivo del trabajo es utilizar los residuos con hidrocarburos incorporados en mezclas cementicias como reemplazo parcial del agregado fino ya que son esferas de tamaño nominal entre 4,8 y 1,2 mm. Se realizó la determinación de densidad a granel (PU)[15], densidad relativa real (d_1) y absorción (A) de agua[16]. Los resultados se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros determinados de Tamices Moleculares

PU	880 kg/m^3
d_1	1,67
A	13,6%

Una alternativa de uso consiste en realizar hormigones livianos para contrapisos, rellenos de losas, paneles livianos aislantes, es decir usos que no tengan una demanda estructural importante. Estos se realizan mediante la mezcla de cemento, arena, agua y agregados livianos, pero en este caso, se podrían incorporar los tamices moleculares reciclados ya que tienen una baja densidad.

Bagazo de cebada

En nuestro país, en los últimos años se ha visto un incremento importante del consumo de cerveza (45 l per cápita anual). Esto genera un florecimiento importante de empresas fabricantes, muchas de elllas en forma artesanal.

Se elige trabajar con este residuo ya que existe una maltería muy importante en una localidad cercana a Bahía Blanca y porque además, muchas de las cervecerías de esta ciudad no sólo venden cervezas sino que, también las fabrican. El proceso de

fabricación comienza cuando los granos de cereal, normalmente de cebada, se sumergen en agua para que comiencen a germinar y se secan con aire caliente. La malta se muele y mezcla con agua a temperatura adecuada para extraer el azúcar del grano y obtener así un mosto dulce. Se utilizan aproximadamente, 200 kg de malta seca para este proceso. El mosto se pone a hervir, con el objetivo de eliminar las bacterias que hayan podido aparecer durante el proceso, y es en ese momento cuando se añade el lúpulo, ingrediente que aportará el aroma y amargor deseado.



Figura 2. Bagazo de cebada

En la empresa relevada, estos procedimientos se ejecutan mediante equipos especiales de 1100 l de capacidad, que logran una producción final de cerveza entre 800 y 850 l, dejando 400 kg de residuo por semana. El desecho generado por el proceso de cocción de la cerveza es un producto húmedo orgánico, llamado bagazo (Figura 2) que proviene de la malta, cuando se humedece en la etapa de maceración.

Se propone valorizar este bagazo, utilizándolo en la fabricación de ladrillos para mampostería y la incorporación de sus cenizas, como reemplazo parcial del cemento en la masa del hormigón. En el relevamiento realizado a la maltería, se pudieron recolectar bolsas de 25 kg con contenido de bagazo de cebada en estado húmedo. En el laboratorio, el bagazo se secó en el horno a 90ºC, quedando sólo el 25% en peso, del residuo.

Residuos electrónicos

Dentro de los residuos electrónicos, además de elementos plásticos, vidrios y metales, se encuentran los cartuchos que contienen el tóner en magnéticos o de teflón, compuestos por fotoconductor orgánico u Organic Photo Conductor (OPC), aleación de aluminio, selenio y arseniuro[11].



Figura 3. Tóner

En el relevamiento a diferentes locales de impresión, se recogieron más de 100 cartuchos de tóner negro, usados en impresoras láser. En promedio, se recolectaron 40 g de tóner (Figura 3) por cartucho. En la actualidad, se están realizando barras de mortero con la incorporación de este residuo, observándose que en la resistencia mecánica no se producen cambios significativos.

El Municipio de Bahía Blanca, junto con una ONG local, generó un proyecto para el tratamiento de residuos electrónicos, entre los años 2010 y 2015. Se relevaron más de 200 toneladas de artefactos electrónicos y se recuperaron cerca de 85 toneladas de distintos materiales, según la siguiente distribución: 22 t de metales no ferrosos, 8 t de plásticos, 3 t de baterías de gel y acumuladores, 21 t de residuos peligrosos, 10 t de residuos asimilables a domiciliarios, 8 t de circuitos electrónicos, 2,5 t de cables y 8 t de equipos que fueron destinados al futuro museo de la informática. Cabe acotar que según Greenpeace solamente se recupera un 2% de las 100000 toneladas que se generan en el país.

Conclusiones

En los relevamientos llevados a cabo se detectaron desechos que por tratarse de materiales peligrosos y especiales, son acondicionados y transportados a una planta de tratamiento para su disposición final en un relleno de seguridad. Además, se encontraron otros residuos industriales, catalogados como no especiales y que resultaron factibles de ser utilizados en la rama de la construcción. Existe una potencialidad importante del uso de tamices moleculares, bagazo de cebada y tóner para ser incorporados en matrices cementiceas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur, a la Universidad Provincial del Sudoeste y a la CIC de la Provincia de Buenos Aires por el apoyo brindado.

Referencias

1- Paria S., Yuet P. Solidification-Stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literatura review . Environmental Reviews, 14 (4) (2006) 217-255.
2- Galiano Y. L., *Estudio de la estabilización/solidificación de residuos industriales mediante la tecnología de geopolímeros basados en cenizas volantes procedentes de centrales térmicas*, Univer Sevilla, 2013.
3- Lara Díaz R., Melgoza Alemán R. Solidificación-Estabilización de Cromo, Níquel y Plomo en una Matriz Sólida de Hormigón Fabricada con Cemento Portland. Información Tecnológica, 20(1) (2009) 29-38.
4- Malviya R., Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 267-276.
5- Zangana M., *Study the efficiency of molecular sieve type 4ª as drying agent*. Msc thesis, Baghdad University, 2004.
6- Aprianti E., Shafigh P., Syamsul B., Farahani J. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review. Construction and Building Materials 74 (2015) 176-187.
7- Cobreros C., Reyes Araiza J., Manzano Ramirez A., Nava R. Barley straw ash: pozzolanic activity and comparison with other natural and artificial pozzolans from México. BioResources 10(2) (2015) 3757-3774.
8- Martínez M., Eliche D., Cruz N., Corpas F.Utilización de bagazo de la industria cervecera para la producción de ladrillos para construcción. Materiales de Construcción, 62 (306) (2012) 199-212.
9- Alperen Bulut H., Sahin R. A study on mechanical properties of polymer concrete containing electronic plastic waste. Composite Structures, 178 (2017) 50-62.
10- Luhar S., Luhar I. Potential application of E-wastes in construction industry: A review. Construction and Building Materials, 203 (2019) 222-240.
11-Punto Ambiental, Cartuchos de tóner laser, disponible en línea en https://www.puntoambiental.com/informes/cartuchos_toner.pdf
12- Khedaywi T. Study on utilising waste toner in asphalt cement. Road Materials and Pavement Design,15 (2) (2014), 446-454.
13- Solaimanian M., Kennedy T., Tripathi R. Performance characteristics of asphalt binders and mixtures modified by waste toner. Transportation Research Record, 1638 (1) (1998), 120–128.
14- IRAM 1505 “Agregados. Análisis granulométrico” Instituto Argentino de Normalización y Certificación (2003).
15- IRAM 1548 “Agregados. Determinación de la densidad a granel y de los espacios” Instituto Argentino de Normalización y Certificación (2003).
16- IRAM 1533 “Agregados gruesos. Método de laboratorio para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua” Instituto Argentino de Normalización y Certificación (2002).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Desarrollo de polímeros eco-compatibles con ciclodextrinas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil

M. Parra[a], L.G. Lima[b], A.L. Rossi[a], M.G. Parisi[a], A.M. Rosso[a], J.A. Rodríguez Gastón[a]

[a]*Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Luján, Buenos Aires, Argentina, micaelaparra85@gmail.com*
[b]*Departamento de Tecnología, Universidad Nacional de Luján, Luján, Buenos Aires, Argentina.*

Resumen

Las industrias textiles generan efluentes contaminantes que afectan tanto la calidad del suelo como del agua. Los colorantes presentes en estas aguas residuales se consideran contaminantes importantes ya que no son biodegradables. El índigo, un colorante hidroxi-indol de las aguas de descarte del teñido del hilado para tela de jean, está presente en efluentes de las empresas textiles de la zona de Luján, Bs.As., Argentina. Con el objetivo de desarrollar nuevos tratamientos que sean efectivos para remover colorantes se ha prestado especial atención a las ciclodextrinas (CD), moléculas cíclicas de origen natural derivadas del almidón. Debido a la solubilidad en agua de las CD, no es posible utilizarlas en remediación sin antes formar un polímero donde sean inmovilizadas. La alternativa que se plantea es la formación de polímeros eco-compatibles de CD con Sepharose, compuesto biodegradable y no tóxico. Para esto se utilizó por un lado βCD comercial y se comparó con una mezcla de α, β y γ-CD obtenidas en nuestro laboratorio por catálisis enzimática de almidón.

Los polímeros CD-Sepharose presentaron su máxima capacidad adsortiva a los 5 minutos con una relación líquido/sólido de 12 mL/4 g, permitiendo remover el colorante índigo de las aguas residuales de tintura en un 49% con los polímeros βCD-Sepharose y 52% con la mezcla de CD producidas en nuestro laboratorio a partir de almidón.

Palabras clave: Sepharose, ciclodextrina, textil, colorante.

Introducción

Ante el interés de desarrollar nuevos tratamientos que sean efectivos para remover colorantes presentes en las aguas residuales de la industria textil, se ha considerado el uso de las CD[1], moléculas cíclicas derivadas del almidón de 6, 7 y 8 unidades de glucosa, llamadas α, β y γ-CD, respectivamente. Estas moléculas tienen la capacidad de formar complejos de inclusión con una amplia variedad de compuestos, los que son alojados en su cavidad hidrofóbica. Debido a su solubilidad en agua, no es posible utilizarlas en remediación sin antes formar un polímero donde sean inmovilizadas. En estudios anteriores hemos empleado Sepharose, material eco-compatible no tóxico obtenido de polisacáridos derivados de la agarosa extraído de algas marinas. En este trabajo se propone comparar el polímero βCD-Sepharose preparado con CD comercial utilizado previamente y uno preparado con una mezcla de α, β y γ-CD obtenidas por catálisis enzimática de almidón.

Materiales y métodos

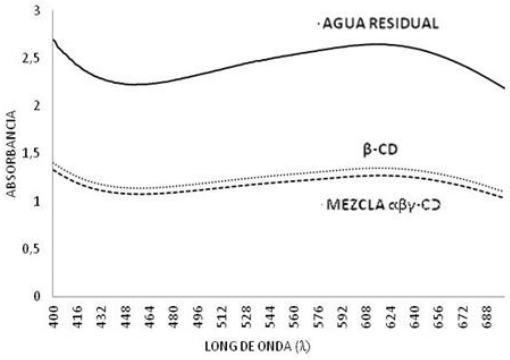
El polímero se preparó en un sistema en *batch* con Sepharose 4B activada con divinilsulfona y derivatizada de acuerdo con el método de Porath y Ersson[2] modificado, con β-CD (CAVAMAX W7) en un tratamiento y mezcla de α, β y γ-CD en el otro. El

índigo es el colorante presente en las aguas residuales de descarte del proceso de teñido del hilado para tela de jean, es un colorante hidroxi-indol que se solubiliza en medio básico (pH 10-12). Se evaluaron diferentes relaciones líquido/sólido: 12 mL/1 g, 12 mL/2 g y 12 mL/4 g para cada uno de los casos, midiendo cada 5 min durante los primeros 15 min, y luego cada 15 min durante 1 h. La eficiencia del sistema se evaluó graficando espectros de absorción entre 400-700 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV1800.

Resultados y discusión

El proceso de adsorción del colorante por los polímeros formados se evidenció por la disminución de la absorbancia que demuestra la remoción del colorante de la solución debido a la formación de los complejos de inclusión colorante/CD-polímero.

La máxima capacidad adsortiva de los polímeros βCD-Sepharose y mezcla αβγCD-Sepharose se alcanzó a los 5 min y se mantuvo durante 1 h, con una relación líquido/sólido 12 mL/4 g, permitiendo remover el colorante índigo de las aguas residuales de tintura en un 49% con los polímeros βCD-Sepharose y 52% con la mezcla de CD producidas en nuestro laboratorio.



Espectro de absorción de agua residual y agua residual tratada con β-CD y una mezcla de αβγ-CD

Conclusiones

Los polímeros CD-Sepharose desarrollados permiten remover el colorante índigo utilizado en el teñido del hilado para tela de jean de las aguas residuales de tintura en alrededor de un 50% a los 5 min de contacto, con una relación líquido/sólido 12 mL/4 g. Este proceso no sólo es útil para disminuir la contaminación de los efluentes generados, sino que también permitiría reutilizar el agua tratada para nuevos procesos de lavado y la reutilización del colorante en nuevas aguas de tintura debido a la posibilidad de liberación del colorante del CD-Sepharose.

Por otro lado, la mezcla α, β y γ-CD ofrece una importante ventaja sobre el uso solo de βCD. El polímero preparado con esta mezcla posee mayor versatilidad ya que los diferentes tamaños de las cavidades de las CD le dan la posibilidad de formar complejos de inclusión con otros compuestos.

Si bien nuestro objetivo en este trabajo fue evaluar la eliminación de los colorantes de las soluciones, la perspectiva a futuro del uso de la mezcla αβγCD-Sepharose es estudiar también la potencial capacidad de este sistema para remover otros contaminantes, ya que las CD forman complejos de inclusión con una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Agradecimientos

Al Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Luján.

Referencias

1. Semeraro, P. y col. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. Dyes and Pigments, 2015, 119:84-94.
2. Porath J, Ersson B. Proc. Symp. New approaches for inducing natural immunity to pyrogenic organisms. Robbins JB, Horton RE, Drause RM (eds.), Winter Parck, Florida, Usa, 1973, 101-108.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Remediación de aguas residuales empleando quitosano.

M. C. Pompei[a], M. I. Delletesse[a, c] y R. K. Nesprías[a, b, c]
[a] *Dpto. Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, UNICEN, Avda. del Valle 5737, Olavarría. Buenos Aires. Argentina.*
[b] *Facultad de Agronomía, UNICEN, República de Italia N° 780, Azul, Buenos Aires, Argentina.*
[c] *Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires.*

Resumen

El quitosano (QS), es el principal derivado de la quitina (componente de los exoesqueletos de invertebrados y las paredes celulares de algunos hongos y algas) y se obtiene industrialmente mediante desacetilación. Es un amino-polisacárido muy abundante en la naturaleza, con múltiples aplicaciones debido a sus variadas propiedades fisicoquímicas: actividad antibacterial, no tóxico, fácil de modificar y biodegradable[1].

El proceso de coagulación/floculación (C/F) es frecuente en el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales. Los coagulantes y floculantes más utilizados en son los inorgánicos, pero el empleo de estos productos puede generar graves problemas ecológicos. El quitosano es considerado efectivo en este proceso, además de ser amigable con el medio ambiente[2].

El objetivo del trabajo es estudiar el tratamiento de un efluente real de la industria gráfica, mediante C/F con quitosano, para que el efluente cumpla con los parámetros establecidos para la descarga. El seguimiento del proceso se hizo a través de la medición de diferentes variables tales como: sólidos totales, absorbancia UV/visible y DQO.

Se realizó la caracterización de una solución de QS comercial, empleada originalmente como agroquímico, y se determinó la densidad, pH, conductividad, sólidos totales y fijos de la solución, además se caracterizó por FTIR.

Mediante Jar Test se determinó la dosis óptima de QS, el pH que favorece el proceso a diferentes temperaturas de trabajo para diversos lotes de efluente.

La dosis de QS necesaria para la C/F, depende de la carga de sólidos totales presente. Para efluentes con baja carga, la dosis óptima se encuentra entre 7,81 y 23,4 ppm de quitosano, mientras que, para efluentes con mayor carga, la dosis óptima es de 31,3 a 62,5 ppm. El pH que favorece este proceso es 7. Además, un incremento de la temperatura (ΔT: 18 °C) mejora la C/F.
El QS genera la sedimentación de sólidos en escala de laboratorio a los 5 minutos. A los 20 minutos, se observa una reducción significativa de la absorbancia. Sin embargo, la reducción de valores de DQO y de sólidos totales no es apreciable.

Palabras claves: quitosano, efluente, coagulación-floculación.

Introducción

El tratamiento de efluentes de las industrias es una etapa importante antes de su descarga, ya que este debe cumplir con ciertos parámetros físicoquímicos establecidos por la reglamentación vigente. En una industria gráfica de la provincia de Buenos Aires, se generan 1700 L de efluente por día, provenientes del lavado de los equipos de impresión.

Generalmente, estas aguas residuales están compuestas por tintas, adhesivos, agentes de limpieza y contaminadas con emulsiones o agentes químicos de dispersión, solventes auxiliares y aditivos[3]. Las características físicoquímicas del efluente son variables, dependiendo del lote de producción.

Un tratamiento primario para este tipo de residuo es la coagulación/floculación (C/F) que permite la decantación de la mayor cantidad de sólidos posible. Generalmente, los coagulantes y floculantes más utilizados son los inorgánicos, ya que son baratos, fáciles de manejar y de obtener. Sin embargo, generan grandes cantidades de sedimentos tóxicos y un aumento de aluminio en aguas. Por eso, se estudia al quitosano (QS) como alternativa para este proceso, un amino-polisacárido con diversas aplicaciones debido a sus variadas propiedades fisicoquímicas: biodegradabilidad, biocompatibilidad, inmunogenicidad, actividad bactericida, antiviral y biocida, entre otras[1,2].

El QS, es el principal derivado de la quitina, que se obtiene desacetilándola. Genera fenómenos de coagulación-floculación ya que presenta grupos amino libres y forma un polímero policatiónico que reacciona con las cargas negativas[4].

El objetivo del trabajo es caracterizar una solución de QS comercial, para luego aplicarlo al tratamiento de un efluente real de la industria gráfica, mediante C/F, determinando la dosis óptima de coagulante/floculante, pH y temperatura óptima de trabajo. El seguimiento del proceso se realizó a través de la medición de diferentes variables tales como: sólidos totales, absorbancia UV/visible y DQO.

Materiales y métodos

Se recolectaron muestras de diferentes lotes de efluentes durante el mes de marzo de 2019. Se almacenaron en heladera hasta el momento de uso.

En cuanto al quitosano utilizado para el proceso de C/F, es una solución comercial, con una concentración informada de 2,5% m/v. Se caracterizó la solución de QS comercial, los lotes de efluentes y los clarificados con y sin coagulante/floculante, según los métodos normalizados (APHA)[5].

En QS se determinó la densidad, pH, conductividad (2510 B), sólidos totales (2540 B), fijos y volátiles (2540 E), y se realizó un análisis por FTIR sobre la muestra seca.

Sobre los efluentes reales se realizaron los análisis de sólidos totales, fijos y volátiles, demanda química de oxígeno (5520 D), pH, conductividad, mientras que los clarificados, con y sin QS, se caracterizaron con las técnicas de solidos totales, DQO y absorbancia UV-Visible.

Para la determinación de la dosis óptima de QS, se realizaron ensayos de jarras (Jar Test), que se basa en 6 vasos de 800 mL agitadas en serie. Se añaden dosis crecientes de coagulante-floculante a las muestras a ensayar. El proceso, consta de dos etapas, una de agitación rápida (200 rpm) de 5 minutos, donde en el minuto 4 de agitación se agrega el QS, seguida de una agitación lenta (60 rpm) por 20 minutos. Luego, se levantan las paletas del agitador y se considera un tiempo de sedimentación de 20 minutos. La dosis óptima es la que produce un coagulo compacto, que sedimente con suficiente velocidad. La evaluación de la mejor dosis es cualitativa (tamaño de flóculo, velocidad de sedimentación). El líquido existente (clarificado) debe ser límpido.

Una vez determinada la dosis óptima, se realiza el Jar Test variando el pH de la muestra mediante la adición de base o de ácido y la temperatura de la muestra (Tabla 1).

Tabla 1. Ensayos de Jarras.

Ensayo	Muestra	Observaciones
Optimización de dosis	Efluente 1 y 2.	Se trabajó con dosis de 0,25; 0,50; 0,75; 1; 2; 3; 4 y 5 mL de QS para efluentes con baja carga de sólidos y 0,25; 1 y 2 mL para el efluente con alta carga de sólidos
Optimización de pH	Efluente 3 y 4	Conocida la dosis óptima de QS, se trabajó a pH 3, 5, 7, 8 y 9.
Optimización de temperatura	Efluente 5	Conocida la dosis óptima de QS, se trabajó a pH natural del efluente, a una temperatura de 7°C y 25°C (Temperatura de invierno y de verano)

Para la medición de absorbancia UV-Visible, se hizo un barrido desde longitudes de onda desde 200 a 800 nm, del clarificado sin QS, para encontrar su longitud de onda máxima y luego, comparar su absorbancia máxima con la del clarificado tratado con QS.

Resultados y discusión

En primer lugar, se caracterizó la solución comercial de QS, originalmente utilizada como agroquímico. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de la solución de QS

Densidad [kg/m^3]	988,8
pH	3,28
Conductividad [mS]	6,14
Solidos totales [mg/L]	23990
Sólidos fijos [mg/L]	450
Sólidos volátiles [mg/L]	23540

Se observa que un alto porcentaje de sólidos lo constituyen los totales y volátiles. La concentración de QS que informa el fabricante de la solución es de 0,025 g/mL, valor cercano a 0,02399 g/mL medido, lo que permite inferir que la mayor parte de los sólidos totales corresponden a quitosano. A los sólidos totales de la solución de QS, se le realizó un análisis de FTIR. La comparación entre estos y

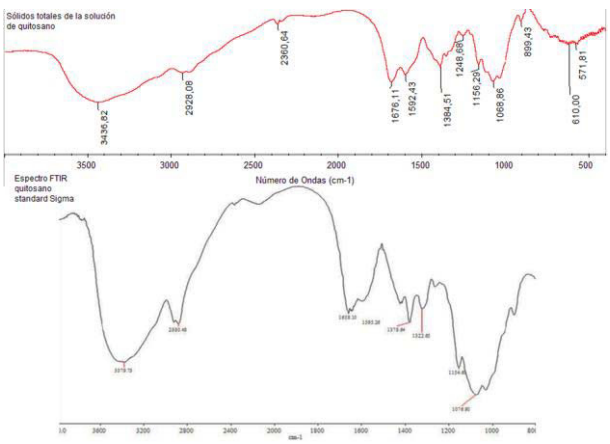


Figura 1. Espectro FTIR de solución de quitosano comercial y standard Sigma

Quitosano Standard Sigma se presenta en la Figura 1.

Se puede observar una banda a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} correspondiente a enlaces aminas (NH_2) y enlace O-H.

A 1600 cm^{-1} el enlace que representa este pico es el C=O, característico de las amidas, presente en el quitosano que no está totalmente desacetilado. 1500 cm^{-1} es la longitud de onda que se asigna al enlace N-H. Se observan en ambos espectros los mismos perfiles.

Se caracterizaron los diferentes efluentes en los cuales se ensayó la C/F con QS. Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de los efluentes

Efluente	pH	Conductividad [mS]	Sólidos totales [mg/L]	Sólidos fijos [mg/L]	Sólidos volátiles [mg/L]	Dureza [mg $CaCO_3$/L]
1	6,5	1,81	2028	752	1276	371
2	6,4	3,77	5084	2267	2817	-
3	5,48	3,38	5167	2357	2810	1913
4	6,38	1,96	3525	1657	1868	1149
5	6,5	3,24	4113	1945	2168	1526

A pesar de que la DQO es un parámetro significante en la caracterización de efluentes, ya que suele ser alta, resulta dificultosa su determinación, debido a la interferencia generada por los sólidos en suspensión.

Para el efluente 1 se determinó la dosis óptima de QS, que genera las mejores respuestas deseadas con una mayor eficiencia en el funcionamiento, en cuanto a remoción de turbidez y máxima reducción de DQO. Esta dosis es de 0,75 mL, equivalente a 23,44 ppm. Los parámetros de los clarificados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de los clarificados obtenidos del efluente 1.

Efluente 1	DQO [mgO_2/L]	Sólidos totales [mg/L]	% Reducción DQO	% Reducción sólidos totales
Clarificado sin QS	3813	1912	-	-
Clarificado con 0,5 mL de QS	1682	1582	55,88	17,25
Clarificado con 0,75 mL de QS	1352	1688	64,54	11,71
Clarificado con 1 mL de QS	2209	1664	42,06	12,97
Clarificado con 2,5 mL de QS	2451	1892	35,72	1,05

En un sistema con mayor cantidad de sólidos (efluente 2), visiblemente más oscuro, se ensayó con los 3 volúmenes de QS presentados en la Tabla 1.

El efluente tratado más límpido, se obtuvo con el agregado de 1 mL de solución de QS (31,25 ppm). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de los clarificados obtenidos del efluente 2.

Efluente 2	DQO [mgO_2/L]	Sólidos totales [mg/L]	Abs. ($\lambda_{MÁX}$ = 296 nm)	% Reducción DQO	% Reducción sólidos totales	% Reducción absorbancia máxima
Clarificado sin QS	5746	4264	1,4626	-	-	-
Clarificado con 0,25 mL de QS	4713	4180	1,4159	17,97	1,97	3,19
Clarificado con 1 mL de QS	4911	4148	1,1502	14,53	2,72	21,36
Clarificado con 2 mL de QS	5021	4162	1,0022	19,73	2,39	31,47

Se observa, que la dosis que genera una mayor reducción de sólidos totales y de absorbancia, no es la que genera la mayor reducción de DQO. Visualmente, con 1 y 2 mL de QS (31,25 ppm – 62,5 ppm) se originan clarificados más límpidos. La absorbancia es la medida que muestra una reducción significativa de sus valores. El pH de la disolución juega un papel importante en la capacidad de C/F.

Se estudió cualitativamente el efluente 3, con alta carga de sólidos y con una dosis fija de QS de 31,25 ppm. Se trabajó con tres muestras a pH 3, 5 y 7, siendo el pH natural de la muestra 5,48. Se observa que a pH 7 el proceso de C/F genera una reducción de la turbidez mayor y menos sólidos en suspensión observables.

Una vez comprobado que el pH de la muestra influencia el comportamiento del QS, se repitió el ensayo para un efluente con menor cantidad de sólidos, el efluente 4. En primer lugar, se determinó la dosis óptima de QS con Jar Test. Trabajando con volúmenes de 0,25; 0,50; 0,75; 1 y 1,25 mL, se definió 0,75 mL como la dosis óptima de QS (23,43 ppm).

Luego, se trabajó con esa dosis y diferentes pH de las muestras, informados en la Tabla 1.

Al acidificar la muestra a pH 3, se formaron coágulos sin siquiera haber agitado (Figura 2). Al comenzar la agitación lenta, a pH 7 se observaron flóculos pequeños y a pH 3 y 5 aún más pequeños. Al sedimentar, se evidenció que la muestra con pH 7 sedimenta más rápidamente que las demás y con flóculos más grandes. Si bien tanto a pH 5 y pH 7 hubo una disminución de la turbidez, a pH 5 se registraron más sólidos en suspensión.

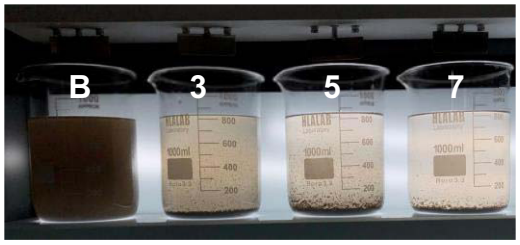


Figura 2. Jar Test con pH ácido (3, 5 y 7).

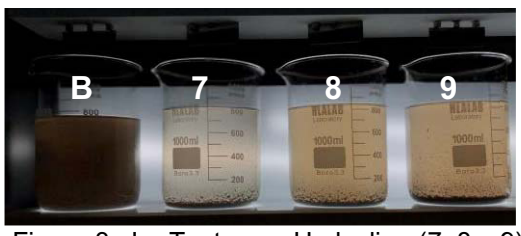


Figura 3. Jar Test con pH alcalino (7, 8 y 9)

Al alcalinizar la muestra (Figura 3), a pH 8 los flóculos observados fueron más grandes que a pH 7 y 9, pero al finalizar la sedimentación, el vaso a pH 7 se vió menos turbio que los demás, pero con sólidos en suspensión.

Una vez estudiado el efecto del pH del sistema, se analizó la influencia de la temperatura en el proceso. Se seleccionó el efluente 5, con una carga de sólidos baja. Se estudió la dosis óptima de QS sin modificar el pH de la muestra. Esta fue de 0,25 mL (7,81 ppm)

Por último, se ensayó un Jar Test con esta dosis y a dos temperaturas 25°C y 7°C respectivamente. Se comprobó que el aumento de temperatura favorece el proceso de C/F, ya que se observaron menos sólidos en suspensión en la muestra a 25°C que en la muestra a 7°C. Sin embargo, en la muestra a mayor temperatura había partículas flotando en el efluente en vez de sedimentando.

Conclusiones

Se encontró que, para efluentes con baja carga de sólidos, la dosis óptima de QS se encuentra entre 7,81 ppm y 23,43 ppm. Para efluentes más cargados, la dosis óptima de C y F asciende a valores entre 31,3 ppm y 62,5 ppm.

En cuanto al pH, se comprobó su influencia en este proceso e independientemente de la carga de sólidos, trabajar a pH 7 beneficia la C/F.

Un aumento de temperatura resultó beneficioso para este tratamiento.

La C/F no genera una disminución significativa de variables como Sólidos Totales y DQO, pero si disminuyen apreciablemente la absorbancia de la muestra, pudiéndose relacionar ésta con una reducción de la turbidez del sistema.

Es destacable que una vez alcanzada la dosis óptima de QS se logra la sedimentación completa de los sólidos en tan sólo 5 minutos en escala de laboratorio. Para estimar los tiempos industriales, es necesario recurrir a ensayos en escala piloto.

Si bien el QS es una alternativa viable, bioamigable y no tóxica para el tratamiento primario de los efluentes, sería necesario un tratamiento posterior para la descarga a la atmósfera de los mismos.

Referencias

1- Zhenzhen Dong, Hanrui Cui, Yandong Wang, Chunlei Wang, Yan Li, Caiqi Wang. Biocompatible AIE material from natural resources: Chitosan and its multifunctional applications. Carbohydrate Polymers. 227 (2020) 115338.

2- Giraldo, J.D. Propiedades, obtención, caracterización y aplicaciones del quitosano, Universidad de Concepción, 2015.

3- Noonpui, S.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Netpradit, S. Color removal from waterbased ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon. Chem. Eng. J. 162 (2010) 503– 508.

4- Jayakumar, R., Nwe, N., Tokura, S., y Tamura, H. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. International Journal of Biological Macromolecules, 40(3) (2007) 175-181.

5- Clesceri L., Greenberg A., Rhodes Trussell R, Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17ª edición, (1992).

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

O uso de materiais alternativos para a construção de equipamentos.

I.P. Corrêa[a], R.S. Santos[a],F.F.C. Tavares[a] e E. Potrich[a]

[a] *Colegiado de Engenharia Quimíca. Universidade do Estado do Amapá. correa.ingrid07@gmail.com*

Resumo

Existem vários aspectos didáticos que norteiam o ensino para transformar um acadêmico de engenharia no profissional engenheiro. Entre esses aspectos, o mais notório é a integração entre teoria e prática. Projetos de dimensionamento e construção de equipamentos podem ser destacados como uma atividade para exercer o aspecto abordado. É nesse momento que o acadêmico torna-se protagonista do seu processo de aprendizado e tem a oportunidade de interagir em um convívio produtivo e cooperativo, onde o conhecimento teórico vai sendo reforçado por novas pesquisas e compartilhado em busca de resolver uma questão prática (um equipamento operacional).

Durante a etapa de dimensionamento para a de construção, o ponto crítico é: como construir um equipamento operacional com baixo recurso financeiro? O objetivo desse artigo é mostrar como acadêmicos do curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amapá (UEAP) conseguiram solucionar esse certame, substituindo partes do equipamento por materiais alternativos, confeccionando um moinho de bolas e um sedimentador de bancada com tanque de agitação acoplado, por exemplo, reutilizando peças de madeira rejeitadas em movelaria, tubo de PVC e motores adquiridos em sucatas.

Ambos os equipamentos apresentam o máximo de componentes reutilizados, permitindo, então, a conclusão de ambos os projetos, elidindo a falta de recursos financeiros, demostrando que é possível confeccionar equipamentos laboratoriais operantes e eficientes. Esse reúso de material não anula a credibilidade do equipamento, ao contrário, eles são integrantes do laboratório de materiais (LaMat) no Núcleo Tecnológico de Engenharia (NTE) da universidade, onde são empregadas na parte experimental de trabalhos acadêmicos e/ou científicos.

Palavras chaves: moinho de bolas, sedimentador, materiais alternativos

Introdução

A moagem é a operação unitária que tem por objetivo a redução de tamanho de amostras particuladas. Para que a redução de tamanho seja feita é necessário que se aplique uma ação mecânica que desenvolva força sobre o material, até que a energia aplicada supere um determinado valor (dependente da estrutura de cada material, dureza, tamanho e outros fatores) e faça com que o material se frature.

Os equipamentos que realizam a operação de moagem são denominados moinhos. Existem diversos tipos desse equipamento, cada qual aplicado em uma situação diferente de acordo com as características do produto a ser processado. Entre os moinhos existentes, o de interesse, que foi dimensionado e construído é o moinho de bolas em escala laboratorial.

“Em sua forma mais simples o moinho de bolas comum consta de um tambor cilíndrico rotativo [...] e que em operação é parcialmente cheio de bolas. O material a moer é alimentado no tambor e, à medida que este gira, as bolas são levantadas até um certo ponto para depois caírem diretamente sobre o material a moer[1]”. Os cálculos

envolvidos para o dimensionamento do moinho são a velocidade de operação, a potência requerida e a redução de velocidade.

Já a sedimentação é um mecanismo de separação amplamente utilizado nas indústrias químicas de minérios, alimentícias e de tratamento de efluente com o propósito de separar partículas sólidas presentes na solução. É um equipamento geralmente constituído de uma parte cilíndrica e outra cônica, a fim de que o lodo possa ser retirado com facilidade.

Os sedimentadores podem ser classificados de acordo com a sua finalidade, nesse sentido podem ser denominados espessadores, quando o produto desejado for o lodo, ou clarificadores se o produto desejado for o clarificado. Tal processo depende de fatores tais como a densidade da partícula, da granulometria e do agente coagulante utilizado para que a separação sólido-líquido e a formação do corpo de fundo aconteça de maneira qualitativa e eficiente.

O dimensionamento pode ser realizado por métodos matemáticos utilizados na literatura para construção do mesmo em escala de laboratório a partir das características do efluente que será utilizado como base no estudo.

Os cálculos desenvolvidos para o dimensionamento de ambos os equipamentos foram omitidos, pois, o objetivo é mostrar como e quais materiais alternativos foram utilizados para confeccionar os mesmos. E como esse uso/reuso de material alternativo não anula a eficiência de operação.

Materiais e Métodos

Construção do moinho

O moinho é composto pelo jarro de moagem (tambor), corpo moedor (esferas), trasmissão de potência e um suporte, vide Figura 1. Abaixo serão descritos cada componente do equipamento e suas caracteristicas.

Jarro de moagem

Devido a parede interna do jarro do moinho sofrer grandes impactos e atrito durante a moagem, para evitar o desgaste foi colocado um revestimento ressitente a abrassão. Para a confecção das tampas laterais foi utilizado aço e a parede interna foi revestida de borracha. As dimensões de altura e diâmetro são iguais a 29 cm e 22cm respectivamente e massa igual a 4,90 kg.

Corpo moedor

O corpo moedor (geralmente usado esfera de aço) mas pode ser de porcelana, seixo ou qualquer outro material conveniente (desde que tenha dureza superior ao produto a ser cominuído). As esferas devem possuir uma alta densidade para criar uma força de impacto suficiente sobre o material e uma dureza e resistência elevada ao material a ser cominuído. O tamanho do corpo moedor varia conforme o tipo de material que será moído. Sendo possível a utilização de dois ou mais tamanhos, visando gerar uma maior área de atrito e impacto, melhorando a eficiência do moinho[2]. Para o equipamento, as esferas selecionadas foram retiradas de rolamentos e reutilizadas no moinho. Esses rolametos foram adiquiridos em oficinas locais. As massas e diâmetros estão na tabela 1.

Tabela 1. Especificações dos corpos moedores.

Descrição	massa (g)	diâmetro (mm)
esfera 1	27,680	18,9
esfera 2	16,268	15,8
esfera 3	8,350	12,7

Trasmissão de potência

Existem diferentes maneiras de transmitir o movimento ao moinho conforme a potência, tendo sido utilizado o sistema de correias em V. Esse modelo têm como vantagem a redução de velocidade do motor para o moinho e as correias podem funcionar como um elemento de proteção do sistema, rompendo-se em caso de travamento do mesmo[3]. O motor utilizado foi retirado de uma máquina de lavar roupas que estava descartada em uma oficina, da marca WEG, com potencia de ¼ cv e rotação de 1610 rpm. Foi utilizado também uma polia com 6 cm de diâmetro adquirida em comercio local.

As perspectivas do equipamento podem ser vistas na figura 1a, 1b e 1d e o jarro com os corpos moedores na figura 1c.

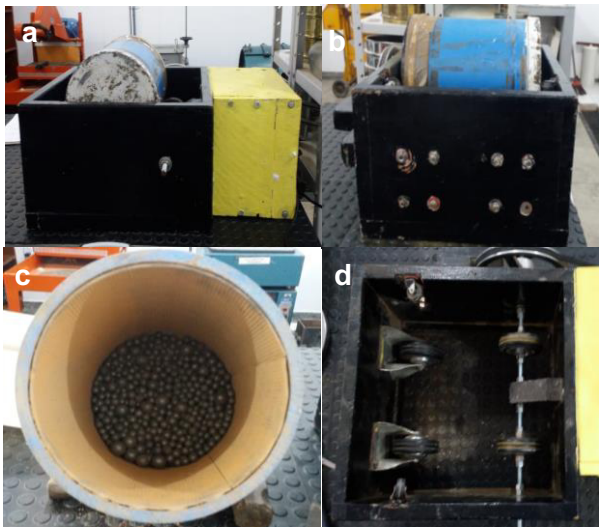


Figura 1. Imagens do moinho, (a) vista frontal, (b) vista lateral esquerda, (c) jarro com corpo moedor e (d) vista superior.

Construção do sedimentador

O modelo matemático escolhido para o caso em questão foi o proposto por Kynch, conhecido como teste da proveta e o efluente selecionado foi uma suspensão de chamote (tijolo moído). Sendo assim, o dimensionamento do tanque de sedimentação, com produto de interesse o clarificado foi realizado, o mesmo teve um tanque de agitação acoplado, este tanque é responsável pela alimentação do sedimentador/clarificador.

Os componenetes do sedimentador de bancada com tanque de agitação acolopado são compostos pelo tanque de agitação, tanque de sedimentação, painel de controle e estrutura, vide Figura 2.

Tanque de agitação

A operação de sedimentação pode ser analisada a partir da velocidade terminal de uma partícula isolada. Verifica-se que partículas esféricas, maiores em diâmetro e massa especifica, apresentaram maior valor para a velocidade terminal e, por conseguinte, decantarão mais rapidamente quando comparadas a partículas não esféricas e de diâmetro e massa específica menores[4]. Uma alternativa para buscar uma esfericidade e diâmetro maior para as partículas presente na suspensão é a promoção da aglomeração da fase particulada por meio da técnica de coagulação/floculação. Sendo assim, o tanque de agitação opera como um tanque de coagulação/floculação e as operações devem ocorrer em mistura rápida e lenta.



Figura 2. Imagem do sedimentador. (a) motor de alimentação, (b) tanque de agitação, (c) painel de controle e (d) tanque de sedimentação.

Para a confecção foi utilizado um vasilhame de água mineral de 20 L, (figura 2b) com um eixo de agitação com impelidor tipo espiral dupla, o material interno do eixo em aço inoxidável 1046 e o material

externo em aço (peça reaproveitado a partir de um eixo descartado em tornearia), o motor de alimentação (figura 2a) foi reaproveitado de um liquidificador e o sistema elétrico foi modificado para permitir o controle de velociadade na agitação. Esse controle é efetuado a partir do painel localizado na estrutura (figura 2c).

Tanque de Sedimentação

O tanque de sedimentação tem como finalidade retirar o clarificado (overflow) e o espessado (underflow), na alimentação foi utilizado uma solução de chamote (tijolo moído) proveniente do tanque de agitação. O tanque de sedimetação (figura 2d) apresenta um volume total de 19.155,3 cm^3, formado por um corpo cilíndrico construído em acetato com espessura de 1 mm e um corpo cônico construído em acrílico com espessura de 3 mm.

Anexa a parte cilíndrica tem-se a calha coletora do clarificado, confeccionada em aço inox e na parte cônica uma válvula plástica para a saída do espessado. O tanque possui dimensões de altura, diametro e raio iguais a 27,1cm, 30 cm e 15 cm respectivamente e uma inclinação de 11° na parte cônica. O mecanismo de raspagem foi motado com um eixo em aço e os rapadores em EVA, ele é movimentado por um motor de microondas reutilizado.

Estrutura dos equipamentos

As estruturas de ambos os equipamentos foram construídas reutilizando peças de madeiras rejeitadas em movelarias. O moinho consta de uma caixa retangular de dimensões 44,4 cm x 41 cm x 25,6 cm, o eixo é uma barra rosqueada de ½" acoplado a uma polia de alumínio com diâmetro de 21,5 cm, dentro da estrutura foram utilizadas quatro rodas de borracha, duas para transmissão de força e movimento ligadas ao eixo e duas para sustentação do jarro, fixadas na parede interna da estrutura. Na lateral externa foi acoplada uma caixa de proteção para o motor e o disjuntor.

A estrutura do sedimentador apresenta as dimensões 119 cm x 31 cm, composta pelo suporte para o tanque de agitação, tanque de sedimentação, motores e o painel de controle.

Resultados e Discussões

O moinho construído foi aplicado para a moagem de chamote. Para o material ser cominuído, faz-se necessário um prévio tratamento, ele é triturado em moinho de martelos para diminuir a faixa de material mais grosseiro.

Após a primeira moagem, o chamote passa para a segunda. A primeira análise granulométrica ocorre após a cominuição no moinho de martelo e a segunda após a moagem no de bolas. Para avaliar a eficiência de moagem do moinho de bolas, foi selecionado 1 kg de amostra. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico 1.

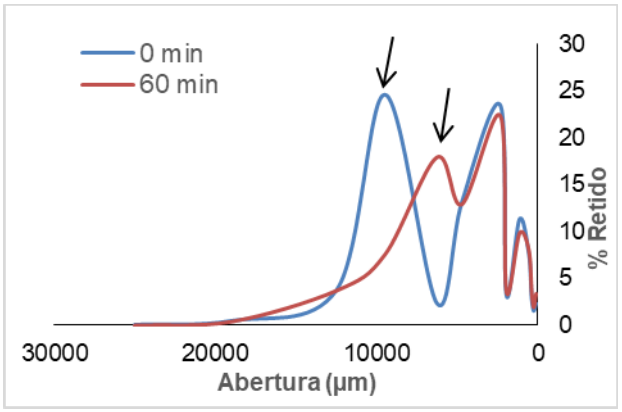


Gráfico 1. Análise do percentual de retido de chamote.

O gráfico 1 mostra a análise granulométrica nos tempos de 0 e 60 minutos, o tempo 0 minutos sendo a análise depois da moagem em moinho de martelos e 60 minutos no de bolas. O gráfico mostra o percentual de material retido pela abertura das peneiras, sendo possível observar que houve uma melhor cominuição na faixa granulométrica de 9500 µm, que migrou para a de 6300 µm conforme evidenciam as setas.

Para a eficiência de clarificação no sedimentador realizou-se um teste utilizando chamote. Para determinar a melhor dosagem de coagulante a ser utilizado, foi realizado o teste de jarro com o coagulante cloreto férrico ($FeCl_3$). A faixa granulométrica selecionada de chamote foi de 1180 µm a menor ou igual a 150 µm, sendo preparada uma solução com concentração de 1%, suas condições iniciais: pH 6,41 e turbidez de 218 NTU. O ensaio ocorreu a 300 rpm por um minuto para a coagulação, 50 rpm por dez minuto para a floculação e 10 minutos para sedimentação.

A faixa de trabalho do pH empregando como coagulante o cloreto é de 5 – 11. O primeiro teste realizado com dosagens de 15 a 30 mg apontou valor de pH fora da faixa desejada, não apresentando bons resultados. O segundo teste adotou dosagens inferiores a 15 mg que apresentaram melhora na redução da turbidez da solução. A tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2. Teste de jarro com coagulante cloreto férrico

n° jarro	Quantidade ($FeCl_3$) (mg/L)	pH após coagulação	Turbidez (NTU)
1	0,5	7,01	207,0
2	1,5	6,90	120,0
3	2,5	6,89	41,2
4	3,0	5,56	19,1
5	5,0	5,39	36,9
6	5,5	5,38	28,8

Analisando a tabela 2 percebe-se que a melhor dosagem foi de 3 mg/L, com a redução da turbidez de 218 NTU para 19,1 NTU. Tendo conhecimento da dosagem ideal de coagulante o ensaio pode ser efetuado no sedimentador nas mesmas condições.

Primeiramente a solução de chamote foi preparada e alimentada no tanque de agitação onde ocorreu a fase de coagulação e floculação, em seguida prosseguiu-se com a passagem para o tanque de sedimentação onde houve a segunda etapa do processo, a separação sólido-líquido. Nesta etapa é de fundamental importância ter-se o controle das variáveis de processo (vazões de entrada e saída do sistema) para obter-se um estado de clarificado satisfatório. Pode-se observar a etapa de sedimentação e clarificado obtido na figura 3.



Figura 3. Processo de sedimentação

Conclusão

Projetos de construção de equipamentos destacam-se como meios de provemor a melhor formação acadêmica, pois abordam aspectos práticos que o aluno pode vir a se deparar na vida profissional. Um dos pontos mais complicados na construção foram encontrar materiais que pudessem se adequar as necessidades de cada componente a ser substituído, apesar disso ambos os projetos foram realizados.

As análises e teste realizados para verificar a eficiência dos equipamentos mostraram resultados satisfatórios e comprovam a sua funcionalidade para os objetivos

desejados, no moinho a cominuição de materiais finos e/ou ultrafinos e no sedimentador a obtenção de clarificado da solução de chamote (tijolo moído).

Referências:

1. GOMIDE, R. (1983). *Operações Unitárias, vol 1.* São Paulo: Edição do Autor.
2. SPANHOLI, A. P. *Projeto de um moinho de alta energia.* Dissertação (Dissertação em engenharia mecânica) – UTFPR. Paraná, p. 42. 2016.
3. Chaves, A. P., & PERES, A. E. (2003). *Teoria e Prática do Tratamento de Minérios – britagem, peneiramento e moagem.* São Paulo: Signos editora.
4. CREMASCO, M. A. (2012). *Operações unitárias em sistemas particulares e fluidomecânicos.* São Paulo: Bluthcer.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Efecto de diversos factores sobre la precipitación del cromo(III) disuelto en el líquido residual de curtido mediante carbonato de sodio

M.S. Conconi[a], M.R. Gauna[a], B.H. Hintermeyer[b], E.L. Tavani[a]

[a] *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CCT CONICET La Plata, Camino Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar

[b] *Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Universidad Nacional de San Luis, Campus Universitario: Ruta Provincial Nº 55 (Ex. 148) Extremo Norte, Villa Mercedes, San Luis, Argentina*

Resumen

El objetivo de este trabajo fue determinar las condiciones más propicias para el abatimiento del cromo(III) contenido en el líquido residual de curtido por medio de precipitación con carbonato de sodio. Dicho efluente proviene de un proceso industrial típico realizado con sulfato de cromo(III) 33% básico ($CrOHSO_4$), ácido fórmico (HCOOH) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Los ensayos se hicieron a temperatura ambiente, con un volumen de 0,75 L, cantidad estequiométrica de álcali y tiempos variables de reacción (1, 24, 48, 72, 96 h). La caracterización fisicoquímica del sistema se llevó a cabo mediante análisis químico, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimetría. Los resultados obtenidos permitieron apreciar que es ventajoso eliminar previamente materiales proteínicos y grasas por tamizado seguido de ultrafiltración. La sal de sodio adicionada condujo a la formación de hidroxilo y este radical desplazó progresivamente al H_2O que coordinaba al cromo(III) soluble. Su concentración después de 96 h se redujo de 990 a 2 mg L^{-1}, máximo autorizado en descargas ambientales. Asimismo, se comprobó que el tamaño de partícula del sólido retenido por filtración depende de la velocidad con la cual fue agregado el reactivo. Se estableció que el cromo(III) precipitó adoptando la estructura de un hidróxido hidratado ($Cr(OH)_3.3H_2O$) con porcentajes mínimos de sodio, magnesio, calcio, cloruro y sulfato. Finalmente, la antedicha sustancia fue convertida a Cr_2O_3 cristalino por calcinación en atmósfera inerte, a 700 °C.

Palabras clave: cromo(III), líquido residual de curtido, precipitación alcalina, carbonato de sodio.

Introducción

La separación del cromo(III) presente en el líquido residual de curtido es una temática de repercusión muy amplia en sectores tanto productivos como académicos. Por cada kilogramo de piel procesada se liberan entre 3 y 5 L del efluente. Su composición varía con el tipo de cuero elaborado y la tecnología empleada para su fabricación. Los componentes mayoritarios y sus contenidos más habituales son: 0,6-2,5 g L^{-1} de cromo(III), 10-20 g L^{-1} de sulfato, 12-21 g L^{-1} de sodio, 9-26 g L^{-1} de cloruro, 1-4 g L^{-1} de materiales proteínicos y 1-3 g L^{-1} de grasas[1-2].

El cromo es un elemento de transición que tiene diferentes estados de oxidación, los de mayor frecuencia son trivalente ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) y hexavalente (CrO_4^{2-} o $Cr_2O_7^{2-}$). La especie catiónica es muy estable y los seres humanos requieren su ingesta en pequeñas dosis para cumplir satisfactoriamente ciertas funciones biológicas. Con relación al cromo(VI), puede encontrarse en varios productos comerciales y aún en bajas concentraciones es capaz de afectar la salud[3-5]. Las normas vigentes sobre el vertido de efluentes en colectoras cloacales o cuerpos de aguas superficiales no son

uniformes para todo el territorio de nuestro país. En la provincia de Buenos Aires, distrito de Argentina donde están localizadas numerosas curtiembres, los valores admisibles son 2,0 mg L^{-1} de cromo total y 0,2 mg L^{-1} de cromo(VI).

Las objeciones iniciales vinculadas con la problemática que nos ocupa fueron formuladas hace 50 años y se referían a la relativa eficacia de las técnicas aplicadas en aquel momento. Una década más tarde se debatió la posible reutilización de residuos sólidos, en principio las virutas provenientes de rebajados. Actualmente se discute la disposición de los artículos manufacturados al finalizar su vida útil. En todos los casos la controversia surge en torno a la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+}. Tal reacción sólo ocurre naturalmente bajo condiciones muy específicas[6].

Los procedimientos más citados para ejecutar la descontaminación son: precipitación alcalina[2, 7], ósmosis inversa[2, 8] y adsorción, biosorción-bioacumulación[1, 9]. El primero de la nómina es muy sencillo de implementar y no requiere una instalación costosa, pero tiene la desventaja de que la fase insoluble recuperada es impura[2]. A fin de mejorar la remoción y posterior reutilización del cromo(III) disuelto en el líquido residual de curtido, se consideró propicio examinar de modo sistémico la precipitación del catión con carbonato de sodio.

Experimental

El efluente líquido fue recolectado de un proceso fabril típico efectuado con sulfato de cromo(III) 33% básico ($Cr(OH)SO_4$), ácido fórmico (HCOOH) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). En una etapa preliminar se eliminaron materiales proteínicos (trozos de piel muy pequeños junto a proteínas desnaturalizadas) y grasas por medio de tamizado empleando tres mallas metálicas: N° 20 (840 µm), N° 200 (74 µm) y N° 325 (45 µm). A continuación fueron separadas las partículas más finas por ultrafiltración con el dispositivo Pellicon Casette (Δp = 1,5 atm), usándose para este propósito una membrana de polisulfona PTHK00005 de peso molecular nominal límite 100.000. En la Tabla 1 se indica la composición química del líquido residual de curtido logrado con dicha metodología.

Las precipitaciones se realizaron en frascos cerrados con carbonato de sodio anhidro puro y a temperatura ambiente 24 ± 3 °C. Cada experimento fue hecho con un volumen de 0,75 L y el peso teórico del álcali según el contenido de cromo(III) y pH de la muestra: 2,29 g. Cumplido el tiempo de reacción 1, 24, 48, 72 y 96 h, se filtró el líquido sobrenadante con papel Schleicher & Schuell banda roja, rango de retención 2-4 µm. Las suspensiones (sólido + líquido) fueron mantenidas en reposo y transcurridos 10 días se filtraron nuevamente. Por su parte, los precipitados fueron secados en estufa a 105 °C y conservados para su subsiguiente análisis.

La cuantificación de los iones inorgánicos se llevó a cabo por volumetría, gravimetría y absorción/emisión atómica con un instrumento Buck Scientific, 210 VGP[10]. El nitrógeno orgánico fue valorado por el método de Kjeldahl (NOK) y la suma de materiales proteínicos se calculó multiplicando NOK por el factor de proporcionalidad 5,51. Las grasas se determinaron mediante extracción con diclorometano y evaporación del solvente a 40-60 °C hasta alcanzarse un peso constante[11]. El pH fue medido con un pH-metro Radiometer PHM201 y electrodo combinado pHC3005.

El estudio por difracción de rayos X (DRX) fue ejecutado con un equipo Philips 3 kW X´Pert utilizando radiación Kα del Cu y filtro de Ni. El análisis térmico diferencial y la termogravimetría (ATD-TG) se practicaron simultáneamente en el módulo Rigaku Thermo plus EVO2, TG 8121, evaluándose la pérdida de peso (% pdp) entre 30 y 700 °C. Las condiciones de trabajo fueron: velocidad de calentamiento 10 °C min^{-1}, atmósfera dinámica de nitrógeno (inerte) y flujo gaseoso 6,0 L min^{-1}.

Tabla 1. Análisis químico del líquido residual de curtido desprovisto parcialmente de materiales proteínicos y grasas

Componente	g L^{-1}
Cromo(III)	0,99
Sodio	12,51
Magnesio	0,49
Calcio	0,27
Cloruro	11,20
Sulfato	11,53
Materiales proteínicos	0,26
Grasas	0,18
pH	3,63

Resultados y discusión

El agregado del álcali en un lapso extremadamente breve conduce a la formación de numerosos núcleos y el exiguo porcentaje de reactivo sin consumir pasa a controlar el crecimiento de los mismos. La fase sólida resultante tiene granos de tamaño pequeño, pero en cambio si la reacción ocurre lentamente se generan pocos núcleos y así el sistema no tiene un componente limitante[12]. Para comprobar esta hipótesis se efectuaron dos ensayos vertiendo igual peso total de sal de manera disímil: en el primero se volcó de una sola vez, a diferencia del segundo que se dividió en seis alícuotas similares y cada adición se hizo luego de transcurridos 10 min de la anterior. Una fracción apreciable del precipitado (> 30%) no fue retenida cuando el Na_2CO_3 se añadió sin fraccionar. Por el contrario, la separación fue superior al 95% para la prueba en que el álcali se operó de modo discontinuo. Al ser cualquiera de las rutas exploradas de muy fácil concreción a escala industrial, se recomienda aplicar la opción detallada en último término.

Es sabido que los materiales proteínicos y las grasas coprecipitan con el cromo(III)[13], razón por la cual se decidió su eliminación. Ambas sustancias orgánicas se desprenden durante la etapa de fijación del agente curtiente a la piel. La muestra original tenía 1,69 g L^{-1} de materiales proteínicos y 1,41 g L^{-1} de grasas, concentraciones que se redujeron ostensiblemente después del tamizado en combinación con ultrafiltación (Tabla 1). La comparación de los referidos valores sustenta la opinión de que el pre-tratamiento descripto mejora la pureza del precipitado.

La Tabla 2 muestra la composición química de dos líquidos filtrados de sendas reacciones (ecuaciones (1)–(2)) realizadas con la cantidad estequiométrica de álcali (sal de ácido débil y base fuerte), a temperatura ambiente, durante 1 y 96 h. La presencia de calcio y magnesio se explica por el basificante (carbonato de calcio magnesio) usado en el proceso de curtido del que fue captado el efluente líquido. Dicho carbonato ($CaMg(CO_3)_2$) se agrega para aumentar el pH del licor a ~4,0 y consecuentemente favorecer la fijación del cromo(III) al colágeno[14].

$$CO_3^{2-}\,(l) + H_2O\,(l) \rightarrow CO_2\,(g)\uparrow + 2\,OH^-\,(l) \quad (1)$$

$$Cr(H_2O)_6^{3+}\,(l) + 3\,OH^-\,(l) \rightarrow Cr(OH)_3.3H_2O\,(s)\downarrow + 3\,H_2O\,(l) \quad (2)$$

El efluente original tenía un color azul bastante intenso y los líquidos filtrados de experiencias hechas a diferentes tiempos fueron casi en su totalidad incoloros, la excepción correspondió al de 1 h que tenía una tonalidad verde extremadamente tenue

pero visible a simple vista. Dicho aspecto límpido induce a pensar erróneamente que por esta vía se logra una disminución notoria de la carga contaminante. Sin embargo, los sólidos disueltos totales exceden los 35 g L^{-1} (Tabla 2). Al prolongarse el tiempo mejora la remoción de cromo(III), 99,80% a 96 h, mientras que los rendimientos de magnesio y calcio fueron bastantes menores. La dificultad en completar la precipitación de Cr^{3+} se atribuye a que por efecto del anión formiato (agente enmascarante) el catión se mantiene soluble aún después de superarse el pH recomendado (~4,0) para llevar a cabo eficazmente el curtido[14]. En tanto, se conservaron sin cambios significativos sodio, cloruro y sulfato. Resta acotar que el contenido del metal alcalino (Tabla 2) superó al del efluente (Tabla 1) por haber sido vertido en carácter de reactivo.

Tabla 2. Análisis químico de dos líquidos filtrados a partir de precipitaciones efectuadas con la cantidad estequiométrica de álcali, a temperatura ambiente, durante 1 y 96 h

Componente	1 h	96 h
Cromo(III) (mg L^{-1})	8,90	2,00
Sodio (g L^{-1})	13,25	13,14
Magnesio (g L^{-1})	0,38	0,33
Calcio (g L^{-1})	0,19	0,18
Cloruro (g L^{-1})	10,83	10,70
Sulfato (g L^{-1})	11,21	11,01

En la Tabla 3 se exhibe la composición química, expresada en % peso/peso (% p/p), de los precipitados procedentes de ensayos ejecutados a 1 y 96 h. Ambas fases sólidas fueron examinadas por DRX y no mostraron ninguna sustancia cristalina. La ausencia de picos de difracción específicos (interferencia constructiva) puso en evidencia que todos los productos de reacción tienen un ordenamiento atómico de corto alcance, es decir son amorfos. Basándose en las cuestiones descriptas, se deduce que esta herramienta no es apropiada para conseguir tal identificación.

El análisis térmico (ATD–TG) es un procedimiento muy eficiente para evaluar los ligandos agua y hidroxilo. De los dos grupos funcionales, el más estable (menos lábil) es hidroxilo. A fines ilustrativos se menciona que el desprendimiento de dicho grupo funcional (deshidroxilación) es una reacción estudiada con cierta frecuencia para diferenciar minerales, en particular arcillas[15]. Con relación al formiato, no fue detectado en el precipitado. Este resultado confirma que el citado anión fue desplazado completamente de la esfera de coordinación del ión complejo de cromo(III) antes de obtenerse el compuesto insoluble.

Un único pico endotérmico fue observado a 143-144 °C y su origen se atribuyó al agua liberada de la especie portadora de cromo(III) (ecuación (3)). Esta conversión aparece concluida a 220-230 °C y las pdp de 30,75% (1 h)/29,01% (96 h) equivalen a 3,07/3,02 moléculas de agua por átomo de cromo(III). La antedicha hipótesis se basa en suponer que no forman parte del precipitado el sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4.2H_2O$), según lo contrastado por DRX[2], y el sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4.7H_2O$) por su alta solubilidad en agua fría (>700 g L^{-1}).

$$Cr(OH)_3.3H_2O\ (s) \rightarrow Cr(OH)_3\ (s) + 3\ H_2O\uparrow\ (g) \qquad (3)$$

Entre 220 y 700 °C no se registró ninguna señal en el ATD que indique nuevas transformaciones de la muestra, aun cuando la pdp fue importante. Esta respuesta se debería a que la volatilización no ocurre a una sola temperatura, lo cual es consistente con la ausencia de configuraciones estructurales de largo alcance. En el referido

intervalo de temperatura se produjo un reordenamiento atómico que conduce a la síntesis de Cr_2O_3 (verificado por DRX), repitiéndose la deshidratación pero en una proporción que se redujo a la mitad de acuerdo con la ecuación (4). Un cómputo basado en la concentración de Cr(III) indicada en la Tabla 3 (28,94% (1 h) y 27,71 (96 h)), refleja las siguientes pdp: 15,03% (1 h)/14,39% (96 h). Dichos valores no se corresponden con los reportados de 26,99% (1 h)/26,03% (96 h) y esto sugiere la participación de otras sustancias.

Tabla 3. Análisis químico de dos precipitados obtenidos con la cantidad estequiométrica de álcali, a temperatura ambiente, durante 1 y 96 h

Componente	1 h	96 h
Cromo(III) (% p/p)	28,94	27,71
Sodio (% p/p)	0,21	0,20
Magnesio (% p/p)	3,12	2,26
Calcio (% p/p)	4,29	4,32
Cloruro (% p/p)	0,32	0,31
Sulfato (% p/p)	0,14	0,13
pdp 200 °C (% p/p)	30,75	29,01
pdp 200-700 °C (% p/p)	26,99	26,03
Peso del precipitado (mg)	2547	2672

En la búsqueda de una explicación que posibilitara dilucidar lo ocurrido se analizó el comportamiento de los compuestos en función de sus productos de solubilidad. Los hidróxidos de magnesio y de calcio sobresalen del resto por ser más insolubles ($Mg(OH)_2 \leftrightarrow 2\ OH^- + Mg^{2+} = 8{,}9\ 10^{-12}$; $Ca(OH)_2 \leftrightarrow 2\ OH^- + Ca^{2+} = 1{,}3\ 10^{-6}$), justificándose así que puedan encontrase en el precipitado. Las pdp calculadas para sus respectivas deshidrataciones (ecuaciones (5)–(6)) alcanzarían a 2,31% (1h)/1,67% (96 h) para el magnesio y 1,93% (1h)/1,94% (96 h) para el calcio. La nómina de constituyentes que fueron descompuestos por efecto térmico (220-700 °C) se completa con materiales proteínicos y grasas que coprecipitaron con el cromo(III)[13]. Ambos componentes orgánicos fueron también valorados (IUC 4, 10)[11] y se estimó que representan cerca del 25% de cada pdp, explicándose de esta manera los datos de la Tabla 3.

$$2\ Cr(OH)_3\ (s) \rightarrow Cr_2O_3\ (s) + 3\ H_2O\uparrow\ (g) \quad (4)$$

$$Mg(OH)_2\ (s) \rightarrow MgO\ (s) + H_2O\uparrow\ (g) \quad (5)$$

$$Ca(OH)_2\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + H_2O\uparrow\ (g) \quad (6)$$

Por último, la concomitancia de los dos iones que conforman la sal cloruro de sodio (Cl^-:Na^+ = 35,5:23 = 1,54) en las muestras de 1 h (0,32:0,21 = 1,52) y 96 h (0,31:0,20 = 1,55) se expone como justificación que dichas impurezas –en oposición a magnesio, calcio y sulfato– son factibles de ser eliminadas mediante lavado con abundante agua.

Conclusiones

En una etapa previa al abatimiento del elemento metálico que nos ocupa fue eliminado el 84,62% de materiales proteínicos y 87,23% de grasas por tamizado en combinación con ultrafiltración. Estas operaciones unitarias fueron sencillas de realizar y mejoran la pureza del producto final obtenido.

Se comprobó que la velocidad de vertido del álcali controla el tamaño de partícula de la fase sólida resultante.

Un tiempo de reacción de 96 h, a temperatura ambiente, fue suficiente para disminuir el contenido inicial de cromo(III) del líquido residual de curtido desde 990 a 2 mg L^{-1}, magnitud que no debe superarse cuando el efluente es descargado en colectoras cloacales o cuerpos de aguas superficiales.

La caracterización fisicoquímica del precipitado logrado a 96 h reveló que es un sistema multicomponente: 27,71% de cromo(III); 0,20% de sodio; 2,26% de magnesio; 4,32% de calcio; 0,31% de cloruro; 0,13% de sulfato; 29,01% de pdp hasta 200 °C y 26,03% de pdp para el intervalo 200-700 °C. Asimismo, se determinó que el cromo(III) está bajo la forma de un hidróxido hidratado ($Cr(OH)_3.3H_2O$) y si dicha especie es calcinada en atmósfera inerte, a 700 °C, se convierte en Cr_2O_3 cristalino.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias– Universidad Nacional de San Luis, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el financiamiento recibido.

Referencias

1. Hintermeyer B.H., Tavani E.L. Chromium(III) recovery from tanning wastewater by means of adsorption on activated carbon and elution with sulfuric acid. Environmental Engineering Research, 22 (2), 149-156, 2017.
2. Hintermeyer B.H., Curvale R.A., Pérez Padilla A., Tavani E.L. Comparative analysis on efficiency of reverse osmosis and alkaline precipitation to remove hazardous substances contained in a tanning wastewater. Journal of Scientific & Industrial Research, 71 (1), 79-84, 2012.
3. Watts R.J. *Hazardous wastes: sources, pathways, receptors*. John Wiley and Sons, New York, 1997.
4. Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley C. *Guía de las sustancias contaminantes*. Editorial Grijalbo, México, 1995.
5. Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, *Chromium*. National Academy of Sciences, Washington DC, 1974.
6. Barlett R., James B. Behaviour of chromium in soils. III: Oxidation. Journal of Environmental Quality, 8 (1), 31-35, 1979.
7. NanjanBellie P., Sockan V., Murtaza S.I. Effect of precipitating efficiencies of magnesium oxide, alum and PAC-18 in the treatment of chrome tan liquor. International Journal of Applied Science and Technology, 4 (6), 62-67, 2014.
8. Tripathi A., Dwivedi A.K. Studies on recovery of chromium from tannery wastewater by reverse osmosis. Journal of Industrial Pollution Control, 28 (1), 29-34, 2012.
9. Hintermeyer B.H., Tavani E.L. Adsorption, biosorption and bioaccumulation used to remove chromium(III) from tanning wastewaters: a critical review. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 97 (6), 231-237, 2013.
10. Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (Editors). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed, American Public Health Association, Washington DC, 1992.
11. International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. *Determination of nitrogen and hide substance* (IUC 10)/*Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content* (IUC 4). Society of Leather Technologists and Chemists, 1996.
12. Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. Chemical Reviews, 114 (15), 7610-7630, 2014.
13. Heidemann E. Disposal and recycling of chrome tanned materials. Journal of American Leather Chemists Association, 86 (9), 331-333, 1991.
14. Heidemann E. *Fundamentals of leather manufacture*. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
15. Mackenzie R.C. (Editor). *Differential thermal analysis*. Academic Press, London, 1970.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Matrices de quitosano con iones férrico: efecto de la concentración de hierro, el pH, iones coexistentes, reutilización de matriz y temperatura sobre la remoción de Arsénico

Castellari, J[1]; **Lobo, C[1]**; Colman Lerner, E[2]; Bertola, N[1]; Zaritzky, N[3]

[a]*Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA - CONICET, UNLP, CIC).*

[b] *Centro de Investigaciones y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA-CONICET-UNLP).*

[c]*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.Calle 47 y 116- La Plata (1900) cclobo@quimica.unlp.edu.ar.*

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron matrices de quitosano con distinta proporción de iones férrico (0.7, 5.5 y 11.2% p/p Fe^{+3} en 100 g de Quitosano) para la remoción de As. Se analizó la influencia del pH (4.5-9) y la presencia de iones coexistentes (nitrato, fosfato y carbonato) para la remoción de 0.3 mg/L de As. Además se evaluó la reutilización de la matriz para distintas concentraciones de As (0.06. 0.12 y 0.3 mg/L) y se determinó el efecto de la temperatura sobre la isoterma de adsorción para matrices con 0.7% de Fe^{+3}. Las matrices pre y post adsorción fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica y Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR). Los resultados obtenidos evidenciaron que los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a pH inferior a 5.5 para 0.7% de iones férrico mientras que el incremento de ión férrico en la matriz permitió obtener valores de As finales inferiores al límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (0.01 mg/L) en todo el rango de pH analizado. Los espectros FTIR de las tres matrices post adsorción de As presentaron una disminución del pico a 1563 cm^{-1} correspondiente al grupo NH_2 de Amida II. Esto pudo deberse a la interacción electroestática entre As y NH_2 dado que en el pH analizado (pH = 5.10) el As predomina como anión. Cuando se evaluó la influencia de iones coexistentes empleando la matriz de 0.7% Fe^{+3}, la capacidad de adsorción de As fue levemente disminuida en presencia de dichos iones. Se determinó que en cuatro ciclos de reutilización la capacidad de adsorción se mantuvo aproximadamente constante para todas las concentraciones analizadas. Finalmente, la isotermas a 298 y 303 K se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Langmuir y no se observó un efecto significativo de la temperatura.

Palabras claves: arsénico, quitosano, hierro, adsorción

Introducción

La contaminación con Arsénico en aguas subterráneas puede ser provocada tanto por procesos geológicos naturales como por actividades antrópicas. En Argentina, este contaminante se encuentra distribuido en diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana. La presencia de As en aguas para consumo en Argentina ha ocasionado la existencia del hidroarsenisismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta por alteraciones dermatológicas y que puede evolucionar a patologías más graves como el cáncer. Debido a los severos efectos del As en la salud de la población, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 0.010 mg/L de As en agua apta para consumo humano. En años recientes se han analizado varios métodos de remoción de As tales como: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción. La

adsorción constituye un método atractivo para la remoción de As en términos de costos, simplicidad de diseño y funcionamiento. El empleo de materiales biológicos como por ejemplo biopolímeros como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas está ganando más atención como un medio simple, eficaz y económico. La quitina es el segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, compone paredes celulares de hongos y exoesqueleto de crustáceos e insectos. Por desacetilación se transforma en quitosano, un polielectrolito catiónico que exhibe características fisicoquímicas de notable interés. La quitina y quitosano pueden utilizarse como adsorbentes para la eliminación de As en aguas, sin embargo presentan baja capacidad de adsorción. Por ello, la inclusión de metales en el quitosano, en particular iones férricos ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As. Los objetivos del presente trabajo fueron: sintetizar matrices de quitosano con distinta proporción de iones férrico para la remoción de As, analizar el efecto del pH, la presencia de iones coexistentes, la reutilización de la matriz y el efecto de la temperatura sobre la isoterma de adsorción.

Materiales y métodos

Síntesis de matrices esféricas de quitosano con iones férrico (Q-Fe). Para la síntesis de las matrices, el quitosano se solubilizó con agitación a 50ºC en una solución de nitrato férrico, luego se añadió ácido acético para completar la disolución. Se analizaron tres concentraciones de hierro en la matriz: 0.7, 5.5 y 11.2% p/p respecto de 100 g de Quitosano. Las matrices esféricas de quitosano con hierro (Q-Fe) se formaron por gelificación ionotrópica en solución de NaOH 0.5 M; se neutralizaron mediante lavados en agua destilada y se secaron a 40°C en estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) hasta obtener peso constante.

Caracterización de las matrices Q-Fe. La microestructura y composición fue analizada en Microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, Feiquanta 200) con filamento de tungsteno en modo alto vacío y detector de electrones secundarios. Este equipo cuenta con un detector de rayos X dispersivo en energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometer Edax Apolo 40). El espectro de fluorescencia de rayos X se obtuvo a partir de la dispersión de energía de rayos X (EDX) a un voltaje de 20.0 kV. Se obtuvo el espectro de las matrices Q-Fe pre y post adsorción de As por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR Nicolet). El rango de número de onda analizado fue 500 - 4000 cm^{-1} por medio de 32 escaneos con una resolución espectral de 4 cm^{-1}.

Efecto del pH, presencia de iones coexistentes y reutilización de matrices para la remoción de As. Se analizó la adsorción de As(V) utilizando 0.3 mg/L de As inicial y una dosis de 1g/L de matriz Q-Fe de 0.7, 5.5 y 11.2% de iones férrico, en el rango de pH 4-9. Asimismo, se evaluó la influencia de iones competitivos ($PO4^{-3}$ = 658,7 ± 79,4 mg/L, $N\text{-}NO_3^-$ = 170,0 ± 23,1mg/L y HCO_3^-=827,16 ± 86,44mg/L) en la remoción de 0.3mg/L de As, pH=5.20 para la matriz Q-Fe 0.7%. Para estudiar la posibilidad de reutilización de la matriz se llevaron a cabo 4 ciclos sucesivos de adsorción empleando la misma matriz (1g/L 0.7 Q-Fe) con distintas concentraciones iniciales de As (0.06, 0.12 and 0.3 mg/L). Los ensayos fueron realizados en un shaker (Barnstead MaxQ4000) a 298 K y 200 rpm. El porcentaje de remoción (%R) se determinó como:

$$\%(R) = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i}\right) * 100 \quad (1)$$

donde C_i y C_t son las concentraciones de As (mg/L) iniciales y en el tiempo t =24h. La cantidad de As(V) (mg) adsorbido por unidad de masa de matriz (g) fue determinado como:

$$q = \left(\frac{C_i - C_t}{m}\right) * V \quad (2)$$

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h (mg As/g matriz), m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución.

Isoterma de adsorción. Se determinó la influencia de la temperatura a 298 y 303 K en la isoterma de adsorción de As a pH= 5.10 con concentraciones iniciales de As 0.06- 100 mg/L, utilizando una dosis de 1g/L de matriz 0.7 Q-Fe; los resultados se modelaron mediante diferentes ecuaciones

Métodos analíticos. La concentración de As(V) fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Shimadzu AA-7000, con generador de hidruros. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contiene As con una disolución de Borohidruro de sodio ($NaBH_4$) en medio ácido (HCl). La curva de calibración, obtenida con 2, 10, 20 y 50 µg/L, se realizó a partir de solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard).

Resultados y Discusión

Caracterización de matrices con distinta proporción de iones férricos. La microestructura y la composición elemental de las matrices Q-Fe se evidenció la presencia de As en el espectro.

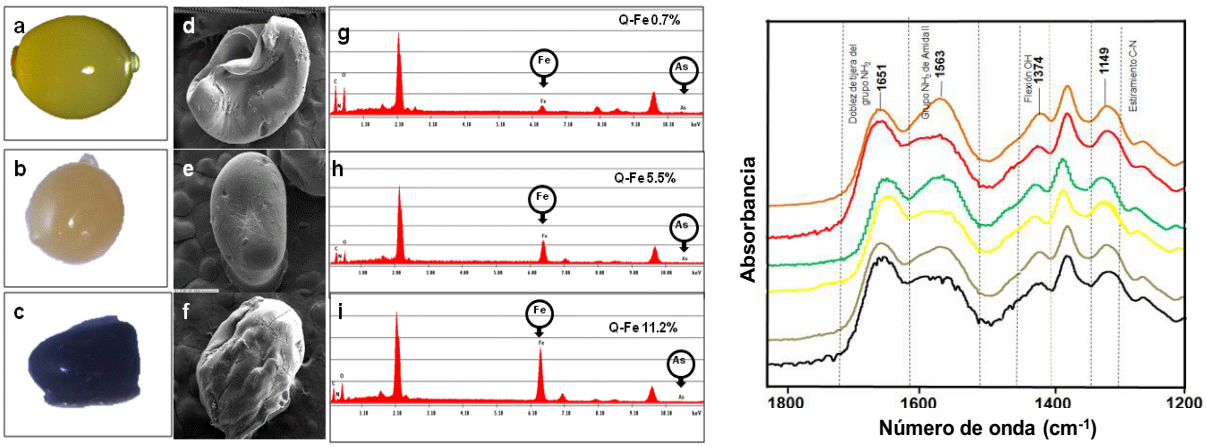


Figura 1. a, b y c. Imágenes de las matrices sintetizadas **c. d, e y f** Micrografías obtenidas por SEM para matrices Q-Fe 0.7, 5,5 y 11.2% de Fe^{+3}, respectivamente. **g, h e i,** Espectro fluorescente de rayos X obtenido mediante SEM**. j.** Espectro FTIR de matrices Q-Fe pre-adsorción y post-adsorción de As: Q-Fe 0.7%(-), Q-Fe 0.7 post adsorción de As (-), Q-Fe 5.5 (-), Q-Fe 5.5 post adsorción de As (-), Q-Fe 11.2 (-) y Q-Fe 11.2 post adsorción de As (-).

En la Figura 1j se muestra el espectro obtenido para matrices Q-Fe pre-adsorción y post-adsorción de As. Los espectros FTIR analizados se centraron en el intervalo de números de onda entre 1800 - 800 cm^{-1}. En los espectros las bandas 1651 y 1563 cm^{-1} se corresponden con el doblez tijera del grupo NH_2 y el grupo NH_2 de Amida II. Los picos a 1375 y 1149 cm^{-1} corresponden a la flexión –OH y al estiramiento C-N, respectivamente. Estas bandas son características de polisacáridos como quitosano[1]. En los espectros de todas las matrices post adsorción de As, se evidenció una disminución del pico a 1563 cm^{-1} de Amida II. Esto pudo deberse a la interacción electroestática entre As y el grupo NH_2. En las condiciones de pH empleadas (pH= 5.10) As(V) predomina como anión $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ (pKa_1 = 2.3, pKa_2 = 6.9, y pKa_3 = 11.5)[2].

Efecto del pH, presencia de iones coexistentes y reutilización de la matriz. Se evaluó la influencia de la concentración de hierro en la matriz y el pH para la remoción

de 0.3 mg/L de As (Fig. 2). Los resultados obtenidos evidenciaron que el porcentaje de remoción para 5.5 y 11.2% de Fe^{+3} se mantuvo aproximadamente constante en todo el rango de pH analizado. En cambio, para 0.7% de Fe^{+3} el porcentaje de remoción de As disminuyó para pH> 6 (Fig. 2a). Se observó que el incremento de ión férrico en la matriz permitió obtener valores finales de As inferiores al límite establecido por la OMS (0.01 mg/L) en todo el rango de pH analizado (Fig. 2b). Se seleccionó la menor concentración de iones férrico (0.7%) para analizar la influencia de fosfatos (658,7 ± 79,4 mg/L, nitratos (170,0 ± 23,1mg/L) y carbonatos (827,16 ± 86,44mg/L) sobre la remoción de As (Fig. 2c). La capacidad de adsorción de As (q) en ausencia de iones competitivos fue de 0.29 ± 0.003 mg As/g y disminuyó levemente en presencia de los iones, fosfato, nitrato y carbonato; en ese caso los valores de q disminuyeron a 0.275, 0.284 0.274 mgAs/g, respectivamente. Considerando que la concentración inicial de iones coexistentes fue marcadamente superior a la concentración inicial de As (0.3 mg/L), se puede concluir que no se observó un efecto de interferencia de los iones testeados en la adsorción de As.

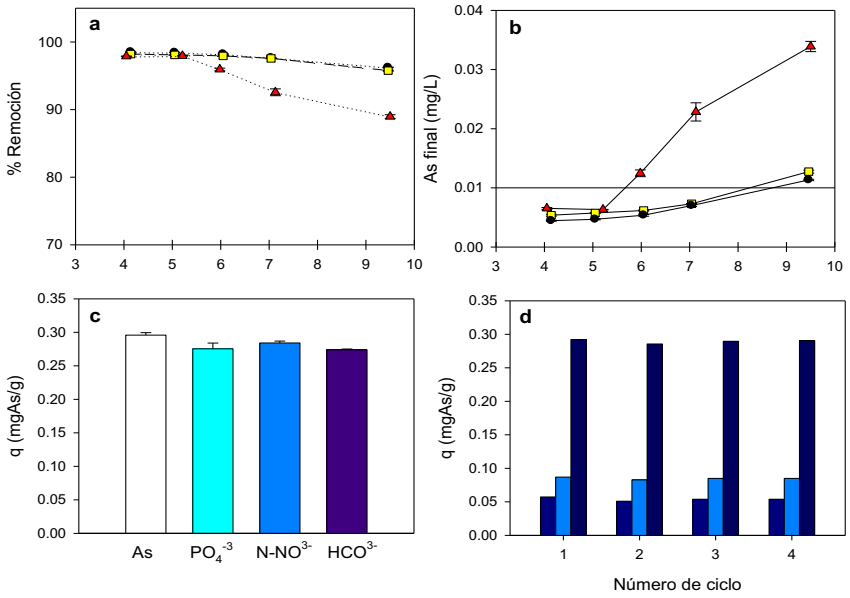


Figura 2. a. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de 0.3 mg/L de As. **b.** Valor de As final obtenido en función del pH para matrices Q-Fe de (▲) 0.7, (■) 5.5 y (●)11.2% de Fe^{+3}. **c.** Capacidad de adsorción (q) de 0.3 mg/L de As en ausencia de iones coexistentes (□), en presencia de 0.3 mg/L de As y fosfatos (■), nitratos (■) y carbonatos (■). d. Capacidad de adsorción de As en función del número de ciclos de reutilización. Concentración inicial de As: 0.06 mgAs/L (■), 0.12 mgAs/L (■) y 0.3 mgAs/L (■).

En los experimentos de reutilización de la matriz de quitosano, la adsorción de As (V) se realizó utilizando el mismo adsorbente 0.7% Q-Fe durante cuatro ciclos de adsorción sucesivos. La capacidad de adsorción inicial de As (V) fue 0.057, 0.087 y 0.292 mgAs/gmatriz para concentraciones de 0.06, 0.12 y 0.3 mg/L de As (V) inicial, respectivamente (Fig.2d). Estas capacidades de adsorción disminuyeron levemente siendo los valores finales en el ciclo número 4 de: 0.054, 0.085 y 0.290 mgAs/gmatriz para 0.06, 0.12 y 0.3 mgAs/L inicial, respectivamente. Cabe señalar que para todos los experimentos, el valor final de As en el ciclo número 4 fue inferior a 0,01 mg/L, límite máximo de As en agua de consumo recomendada por la Organización Mundial de la Salud. Asimismo, las matrices se mantuvieron íntegras, lo que indicó una buena estabilidad mecánica de la matriz biopolimérica.

Isoterma de adsorción. Se analizó la capacidad de adsorción en función de la concentración de As en el equilibrio para temperaturas de 298 y 303 K. Los resultados experimentales se ajustaron a la isoterma de Langmuir, que se describe mediante la ecuación 3:

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (3)$$

donde q_L corresponde la máxima capacidad de adsorción (mg/L), C_e es la concentración de As en el equilibrio (mg/L), y K_L la constante de Langmuir (L/mg) la cual está relacionada a la energía de adsorción-desorción y la afinidad de los sitios de unión[3]. La ecuación de Langmuir puede expresarse de forma linealizada como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_L} + \frac{1}{K_L q_L} \qquad (4)$$

Se calcularon los parámetros q_L y K_L a partir de la regresión lineal de la curva de C_e/Q_e vs C_e a partir de la pendiente y la ordenada al origen.

En la Figura 3a se observan los valores de q obtenidos en función de la concentración de As en el equilibrio. Como puede observarse no se obtuvo un efecto significativo de la temperatura. La ecuación de Langmuir ajustó adecuadamente los resultados experimentales. En la Figura 3b se presenta la distribución a lo largo de la recta de 45º de los valores de q predichos por el modelo en función de los valores de q experimentales; el valor de r^2 obtenido fue 0.994. Los valores calculados por el modelo para q_L fueron 120.7 y 122.9 mg As/g y los de K_L fueron 0.33 y 0.37 L/mg, para 298 y 303 K, respectivamente. Las capacidades de adsorción calculadas para la matriz de quitosano con 0.7% de Fe^{+3} fueron similares a las informadas para nanoesferas de quitosano encapsuladas con hierro cero valente: $q_{L=}$119 mg As/g a pH7 y 289 K[4]. Cabe destacar que estos valores de q_L fueron mayores que el valor correspondiente a la adsorción de As en quitosano (40.0 mg As/g; pH 8 y 294 K)[5], por lo cual, se puede establecer que el agregado de hierro en la matriz incrementa la capacidad de adsorción de As.

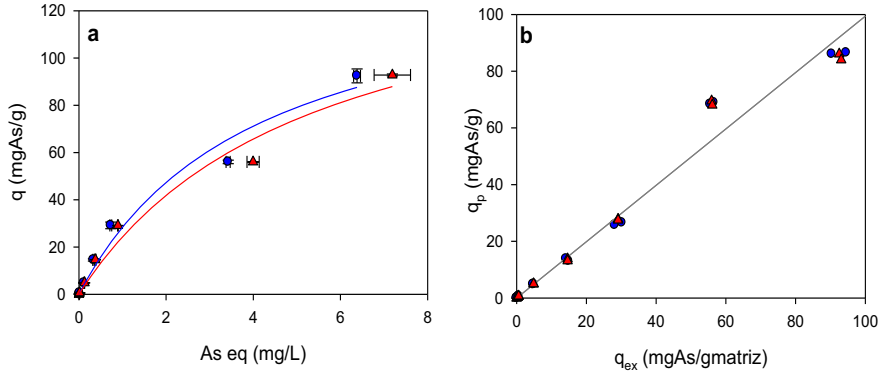


Figura 3 a. Variación de la capacidad de adsorción (mg As/g matriz) en función de la concentración de As en el equilibrio (mg/L), la línea continua corresponde al modelo de Langmuir. **b.** Capacidad de adsorción predicha por el modelo (q_p) versus capacidad de adsorción experimental (q_{ex}) representados sobre la recta de 45º; (▲) 298 y (●) 303K r^2= 0.994.

Conclusiones

Las matrices Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As en un amplio rango de pH, obteniéndose mayores porcentajes de remoción a pH inferior a 5.5 para 0.7% de iones férrico. Esto pudo deberse a la mayor interacción electroestática entre As y NH_2 presente en la matriz dado que al pH utilizado el As predomina como anión. El incremento de la concentración de ión férrico en la matriz biopolimérica permitió obtener valores de As finales inferiores al límite establecido por la OMS (0.01 mg/L) en todo el rango de pH analizado. Se observó que en presencia de iones coexistentes la capacidad de adsorción de As fue levemente disminuída. Finalmente, las isotermas de adsorción de As a 298 y 303 K se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Langmuir y no se observó un efecto significativo de la temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Fundación Bunge y Born, la Comisión de Investigaciones de la Pcia. de Bs As (CIC) y a la Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Referencias

1- Pérez-Calderón, J., M. V. Santos and N. Zaritzky (2018). "Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms." Journal of Environmental Chemical Engineering 6(5): 6749-6760.

2- Zhang, S., H. Niu, Y. Cai, X. Zhao and Y. Shi (2010). "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe2O4 and CoFe2O4." Chemical Engineering Journal 158(3): 599-607

3.- Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. Solids." Journal of the American Chemical Society 38(11): 2221-2295.

4- Wang, X., Y. Liu and J. Zheng (2016). "Removal of As (III) and As (V) from water by chitosan and chitosan derivatives: a review." Environmental Science and Pollution Research 23(14): 13789-13801.

5- Brion-Roby, R., J. Gagnon, J.-S. Deschênes and B. Chabot (2018). "Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies." Pure and Applied Chemistry 90(1): 63-77.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación del uso de lixiviados como agua de riego en plantas ornamentales con capacidad fitorremediadora: *Tagetes erecta* L.

M.G. Abrile[a], M.L.Fiasconaro [a], S. Gervasio[a] y M.E. Lovato[a]
[a] *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina. mlovato@santafe-conicet.gov.ar*

Resumen

Los lixiviados provenientes de los rellenos sanitarios constituyen una amenaza potencial para la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, el suelo, el medio ambiente y la salud humana, dado que suelen contener contaminantes orgánicos, nitrógeno, metales pesados, solidos suspendidos y en ocasiones patógenos. Existe una nueva tendencia que promueve el uso de estos efluentes como agua de riego, disminuyendo así el uso de agua dulce y a su vez promoviendo la reutilización y aprovechamiento de la materia orgánica y nutrientes presentes en ellos, de manera de reincorporarlos al ciclo del suelo-vegetación.

El objetivo de este estudio fue evaluar los efectos del riego con distintas dosis de lixiviados de un relleno sanitario regional, en plantas de *Tagetes erecta* L., analizando el desarrollo vegetal, rendimiento floral, el aprovechamiento del agua y de nutrientes. Se aplicaron cuatro tratamientos con diferentes diluciones del lixiviado en agua. Los riegos se realizaron diariamente durante 34 días coincidiendo con el período de floración y al finalizar este último se realizaron las determinaciones analíticas. Según los resultados obtenidos las plantas correspondientes al tratamiento más concentrado (T3) mostraron una menor producción de materia seca, concentración de clorofilas y azucares totales en hojas. Por otro lado, también la producción de flores, concentración de antocianinas en flores y el índice de uso eficiente del agua se vieron afectados bajo este tratamiento. Así mismo, se observó una acumulación de sodio en las plantas pertenecientes al tratamiento T3. A modo de conclusión, podemos inferir que el lixiviado estudiado es viable de ser utilizado como agua de riego, recomendando dosis de dilución inferiores al 50%.

Palabras clave: *Tagetes erecta* L., lixiviados, uso eficiente del agua.

Introducción

En la actualidad, gran parte del consumo de agua está vinculado a su uso en cultivos agrícolas, particularmente se estima que la principal limitación para la producción de plantas ornamentales es el consumo de agua[1].

El lixiviado generado durante la descomposición de la fracción orgánica de los residuos sólidos consiste en una mezcla compleja de varios contaminantes como compuestos orgánicos, sales inorgánicas, nutrientes y metales pesados. Sus características dependen de diversos factores, por lo que son específicas del sitio[2], y suele considerarse una amenaza de contaminación para las aguas superficiales y subterráneas, el suelo, el medio ambiente y la salud humana. Este efluente se puede utilizar como fertilizante líquido, principalmente en suelos calcáreos debido a la gran cantidad de materia orgánica y nutrientes. La aplicación de lixiviados en plantas genera tanto impactos positivos como negativos en su crecimiento y desarrollo[3], ya que este líquido puede contener micro y macronutrientes, metales pesados, agentes patógenos, etc., afectando además las propiedades químicas y físicas del suelo. La reutilización de

este tipo de efluentes para riego reduciría el uso de agua dulce y también el volumen de descarga en los cursos de agua.

T. erecta es una especie ornamental de la familia Asteráceas[4]. Los miembros del género *Tagetes* resultan de interés como fuentes de compuestos biológicamente activos, colorantes alimentarios naturales y, además, son plantas que producen flores de importancia comercial y que pueden cultivarse en suelos contaminados para fitorremediación y floricultura[5].

El objetivo de este estudio fue evaluar los efectos del riego con distintas dosis de lixiviados de un relleno sanitario regional, en plantas de *T. erecta*, analizando el desarrollo y el rendimiento floral y de la planta, el aprovechamiento del agua y de nutrientes.

Materiales y métodos

Caracterización de lixiviados y determinación analítica: El lixiviado utilizado provino de un relleno sanitario situado en la provincia de Santa Fe, Argentina. Se tomaron muestras a la salida de la etapa de ecualización, antes de la cloración y se almacenaron a 4 °C. Los metales se extrajeron siguiendo el Método 200.2 de EPA y luego se analizaron por espectrometría de absorción atómica (AAS)[6]. La fitotoxicidad se evaluó mediante el cálculo del índice de germinación (IG) de acuerdo con Fiasconaro et al. [7]

Diseño experimental y determinaciones de plantas: El experimento se llevó a cabo utilizando plantas de la especie ornamental *T. erecta*, en etapa inicial de floración. Se aplicaron cuatro tratamientos de riego diferentes: T1: 10% de lixiviado + 90% de agua; T2: 25% de lixiviado + 75% de agua; T3: 50% de lixiviado + 50% de agua; T0: control con solución de Hoagland. Las plantas se cultivaron en macetas con suelo en condiciones de invernadero y se regaron diariamente con diluciones de lixiviados o con la solución de Hoagland según corresponda. El potasio (K), el magnesio (Mg), el calcio (Ca) y el sodio (Na) se extrajeron según el Método 200.2 de EPA y se midieron siguiendo a Martin[6].

Las plantas se cosecharon al cabo de 34 días desde el inicio del experimento. El contenido de clorofilas de las hojas se determinó siguiendo a Fiasconaro et al.[7], mediante la extracción en etanol al 95% (v/v) a 80 °C durante 10 minutos y su concentración se cuantificó midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro (Perkin Elmer. Lambda 35 UV/ VIS). El contenido de proteínas totales (PST) en hojas y el contenido de azucares totales (AST) en hojas se analizaron según Fiasconaro et al.[7] Se determinó la materia seca (MS) de cada parte de la planta secando las muestras en estufa a 60 °C hasta peso constante. La eficiencia del uso de agua (WUE) en las plantas de *T. erecta* se calculó como la diferencia entre la masa seca de la planta MS_{planta}) al final del experimento y MS_{planta} inicial, dividida por el volumen agua de riego aplicada durante el período experimental y se expresó como g MS dm^{-3}.

Calidad y rendimiento de la flor: La calidad de las flores se analizó midiendo el contenido de β-caroteno y antocianinas. El contenido de β-caroteno se midió según Fiasconaro et al.[7] y las antocianinas se determinaron por el método de pH diferencial[8] y de acuerdo con Sutharut y Sudarat[9], con algunas modificaciones.

Análisis estadístico: Los datos se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) utilizando el Paquete Estadístico para las Ciencias Sociales (SPSS Inc., Chicago, IL,

EE. UU.). Para cada parámetro y tratamiento se calculó las medias y el error estándar (S.E.) y se evaluaron las diferencias significativas mediante el test de Tukey ($P < 0.05$).

Resultados y discusión

Propiedades del lixiviado y su uso como agua de riego: En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización del lixiviado y las diluciones utilizadas en el experimento. El lixiviado inicial mostró una alta concentración de K y Na y una baja concentración de metales pesados y nitrógeno (valores no mostrados). Por otro lado, el IG fue muy bajo expresando una alta fitotoxicidad, la cual disminuyó a medida que bajó la concentración de lixiviado en las diluciones.

El líquido presentó una alta conductividad eléctrica, CE, principalmente debido a su alta concentración de Na (Tabla 1), y un pH alcalino, representativo de una etapa madura a antigua del relleno sanitario[10].

El volumen total de agua de riego aplicada (diluciones de lixiviados y soluciones de Hoagland) durante los 34 días de experimento fue el mismo en todos los tratamientos (1.25 L^{-1} por planta).

Tabla 1. Propiedades iniciales del suelo, planta, del lixiviado y las aguas de riego

Parámetros		Suelo	Planta	Lixiviado	T1	T2	T3
pH				8.62	7.68	7.57	7.50
CE	mS cm^{-1}	-	-	8.65	1.27	2.34	4.64
IG	%	-	-	14.66	102.37	98.58	47.09
		mg Kg^{-1}		mg l^{-1}			
K		3.82	46.21	397.50	45.62	99.59	195.78
Na		8.05	5.97	626.50	63.0	157.36	314.5
Mg		65.10	57.40	52.50	4.95	14.50	27.52
Ca		7.91	28.40	104.50	11.00	27.10	51.75
Fe		2.86	8.87	0.07	0.01	0.02	0.04

CE: Conductividad eléctrica; IG: Índice de germinación.

Crecimiento de las plantas, rendimiento y calidad de las flores: Las características de crecimiento de *T. erecta* se ilustran en la Tabla 2. Los resultados mostraron que las plantas ornamentales fertilizadas con lixiviado al 50% (T3) redujeron la masa seca, con respecto a los otros tratamientos. Otros autores reportaron que el uso de lixiviados como agua de riego afectó favorablemente el crecimiento de las plantas de trigo, aumentando la longitud del brote y de la raíz, el número de hojas y el índice de cosecha[11]. En contraste, nuestros resultados mostraron que una alta concentración de lixiviados provocó una disminución del crecimiento de las plantas (Tabla 2) y el rendimiento de las flores (Tabla 3).

Tabla 2. Principales características de las plantas regadas con diferentes tratamientos

Parámetros		Control	T1	T2	T3
WUE	g MS/dm^3	3.49±0.23a	3.28±0.29ab	3.37±0.22ab	2.54±0.23b
MS planta	(g planta $^{-1}$)	4.36±028a	4.11±0.36ab	4.22±0.27ab	3.16±0.29b
Clorofilas totales	(mg g^{-1} MS)	16.29±1.30a	15.89±1.82a	14.94±2.25a	4.70±0.95b

Carotenoides (mg g^{-1} MS)	2.46±0.18a	2.48±0.24a	2.30±0.30a	0.86±0.17b
PST en hoja (mg g^{-1} MS)	6.51±1.00b	14.08±2.00a	6.97±1.08b	3.30±0.38b
AST en hoja (mg g^{-1} MS)	30.11±2.52a	22.98±1.88ab	25.54±2.97ab	18.26±1.47b

Dentro de cada parámetro, los valores medios (con n=9) seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes (p ≤0.05) según el Test de Tukey.

Durante el desarrollo del experimento las plantas estuvieron expuestas a diferentes concentraciones de sodio de acuerdo al tratamiento (Tabla 1). Aquellas expuestas a la concentración más alta de Na (T3), y coincidiendo con Villarino y Mattson[12], exhibieron una reducción en la materia seca y en la eficiencia del aprovechamiento de agua (WUE) respecto al control (Tabla 2), aunque no se detectaron diferencias significativas de los tratamientos T1 y T2 respecto a T0 y T3. El estrés salino afecta la fotosíntesis tanto a corto como a largo plazo y su respuesta es altamente compleja. El proceso fotosintético puede verse afectado por la acumulación de sal en las hojas jóvenes y la disminución de las concentraciones de clorofila y carotenoides, que participan en dicho proceso. Una disminución en la concentración de clorofila bajo estrés salino es un fenómeno reportado con frecuencia, utilizado como un indicador sensible del estado metabólico celular. Coincidiendo con lo publicado por otros autores[13], los especímenes de *T. erecta* regados con la dosis más alta de lixiviado (T3) mostraron una disminución en la concentración de clorofilas y carotenoides totales en las hojas (Tabla 3). Del mismo modo, pudimos observar que las plantas cultivadas con T3 mostraron una concentración más baja de AST que los tratamientos regados con 10% y 25% de lixiviado (Tabla 3). Este resultado, y coincidiendo con el publicado por Sami et al.[14] indicaría un daño significativo en el metabolismo de la planta ya que el azúcar juega un papel central en la osmoprotección, el ajuste osmótico, el almacenamiento de carbono y la eliminación de radicales bajo estrés salino. Cabe destacar que las concentraciones de PST en las hojas aumentaron considerablemente en las plantas ornamentales regadas con T1 respecto al resto (Tabla 2). De esta forma, la aplicación de lixiviados en bajas concentraciones, parecería influir favorablemente en cuanto a este parámetro.

Tabla 3. Rendimiento y características de las flores.

Tratamiento	Rendimiento (g MS $planta^{-1}$)	Numero de flores	Tamaño de flores (g PF $Flor^{-1}$)	β-caroteno (µg g-1 MS)	Antocianinas (mg $100g^{-1}$ PF flor)
Control	1.55±0.09a	6.33±0.44a	9.95±0.46a	200.43±20.39ab	3.09±0.52a
T1	1.41±0.12a	6.00±0.73a	8.67±0.47a	129.61±14.66b	1.03±0.18b
T2	1.76±0.16a	5.44±0.37a	10.04±0.51a	215.94±29.88a	1.84±0.33b
T3	0.86±0.17b	2.22±0.28b	1.66±0.37b	178.85±11.68ab	1.71±0.24b

MS: materia seca; PF: Peso fresco.

En cuanto a las flores, en revisiones anteriores[1] se detalla que exponer las plantas ornamentales al estrés por salinidad puede causar una disminución en el crecimiento general de la planta y una reducción del número, la calidad y la materia fresca de las flores[15]. Además, en estas condiciones, las plantas ornamentales pueden reducir la

intensidad de la floración, adelantar o retrasar la floración y acortar esta etapa[1]. Los resultados que se muestran en la tabla 3 indican que las plantas regadas con 50% de lixiviado disminuyeron significativamente el rendimiento, el número y el tamaño de las flores (expresado como g PF flores $^{-1}$).

En general, el estrés salino en la planta estimula la acumulación o disminución de metabolitos secundarios, como el de las antocianinas involucradas en la actividad antioxidante, y cuyo contenido se ve afectado negativamente bajo estrés salino[15]. Coincidiendo con Trivellini et al.[15], las plantas regadas con lixiviados mostraron aproximadamente un 50% de disminución del contenido de antocianinas en las flores (Tabla 3).

Tabla 4. Propiedades en las plantas y el suelo al final del experimento (34 d).

	Parámetro	Control	T1	T2	T3
En planta	K mg g^{-1}	23.43±2.29a	25.74±2.22a	26.60±0.26a	29.99±0.32a
	Na mg g^{-1}	5.84±0.06b	5.74±0.06b	6.57±1.08b	17.16±0.05a
	Mg mg g^{-1}	9.31±0.64a	6.97±0.14b	7.21±0.47b	6.71±0.18b
	Ca mg g^{-1}	114.66±2.91a	85.93±1.09ab	90.57±0.92b	75.27±4.59c
En suelos	K mg g^{-1}	4.90±0.91a	2.88±0.14a	2.55±0.46a	4.18±0.19a
	Na mg g^{-1}	4.95±0.84a	0.91±0.04b	1.36±0.32b	1.22±0.00b
	Mg mg g^{-1}	0.80±0.07a	0.59±0.00a	0.88±0.37a	0.61±0.02a
	Ca mg g^{-1}	5.59±1.21a	2.45±0.08b	2.75±0.06b	3.85±0.49ab

Análisis elemental en suelo y plantas. La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos del análisis de nutrientes de plantas ornamentales y suelo al final del experimento. Como puede verse de la comparación con la Tabla 1, las plantas ornamentales y el suelo retuvieron parte de todos los elementos analizados aumentando, en todos los tratamientos las concentraciones de K, Na, Mg y Ca. Munns y Tester[16] indicaron que el estrés salino podría afectar el estado nutricional general de las plantas, a través de una disminución en la absorción de nutrientes. Nuestros resultados indican que la concentración de K en plantas irrigadas con diferentes dosis de lixiviado no se vio afectada, pero sí se observó una disminución en la concentración de Mg en todos los tratamientos con lixiviado y una disminución progresiva de Ca en función de la concentración. Por otro lado, se observó un aumento sustancial en la concentración de Na en el tratamiento T3 (Tabla 4).

Conclusiones

La respuesta al estrés salino está determinada principalmente por la tolerancia de la planta a este estrés abiótico. Estará sujeta al grado y duración del estrés al que está sometida y la etapa fenológica durante la cual es expuesta. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran la sensibilidad de *T. erecta* a altas dosis de Na, afectando fundamentalmente la producción de flores. Esta particularidad es muy importante ya que se trata de una especie ornamental.

Los resultados obtenidos indicarían que es posible la reutilización de lixiviados como agua de riego de la especie *T. erecta*, siempre que se eviten concentraciones dañinas para su desarrollo. Según lo que se informó y discutió anteriormente, no se recomendaría el riego con diluciones iguales o superiores a 50% de lixiviado en estos cultivos. En dichas condiciones, se vieron afectadas características importantes del desarrollo, como la cantidad de flores, el contenido de clorofila, azúcares, entre otros. Asimismo, consideramos esencial continuar la investigación de la reutilización del lixiviado como agua de riego, con especial énfasis en las dosis y en el complemento

con diferentes sustratos para mitigar el estrés sufrido. Por otro lado, es necesario determinar criterios que permitan establecer dosis basadas en características universales, ya que existe una gran heterogeneidad en los efluentes según la procedencia.

Agradecimientos

Las autoras desean agradecer a la Universidad Nacional del Litoral por los aportes recibidos para la realización del presente estudio (Proyecto CAI+D 50020150100060LI).

Referencias

1-Fornes F., Belda R.M., Carrión C., Noguera V., García-Agustín P., Abad M. Preconditioning ornamental plants to drought by means of saline water irrigation as related to salinity tolerance. Sci. Hortic. (Amsterdam) 113 (2007) 52–59.

2-Kumar D., Alappat B.J. Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index. Clean Technol. Environ. Policy 7 (2005) 190–197.

3-Cheng C.Y., Chu L.M. Phytotoxicity data safeguard the performance of the Recipient plants in leachate irrigation. Environ. pollut. 145 (2007) 195–202.

4-Lorenzi H., Souza H.M. *Ornamental Plants in Brazil (in Portuguese). 3rd Edn.* Instituto Plantarum, Nova Odessa (2001).

5-Chitraprabha K., Sathyavathi S. Phytoextraction of chromium from electroplating effluent by Tagetes erecta (L.). Sustainable Environment Research 28 (2018) 128-134.

6- Martin T.D., Creed J.T., Brockhoff C.A. EPA method 200.2 sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1994.

7-Fiasconaro M.L., Antolín M.C, Lovato M.E, Gervasio S., Martín C.A. Study of fat compost from dairy industry wastewater as a new substrate for pepper (*Capsicum annuum* L.) crop. Sci. Hortic. 193 (2015) 359–366.

8-Giusti, M.M., Wrolstad R.E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. Current protocols in food analytical chemistry 1 (2001) F1-2.

9-Sutharut J., Sudarat J. Total anthocyanin content and antioxidant activity of germinated colored rice. International Food Research Journal 19.1 (2012) 215-221.

10-Jorstad L.B., Jankowski J., Acworth R.I. Analysis of the distribution of inorganic constituents in a landfill leachate contaminated aquifers Astrolabe Park, Sydney, Australia. Environ. Geol. 46 (2004) 263–272.

11-Singh S., Janardhana Raju N., Rama Krishna C. Assessment of the effect of landfill leachate irrigation of different doses on wheat plant growth and harvest index: A laboratory simulation study. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 8 (2017) 150–156.

12-Villarino G.H., Mattson N.S. Assessing tolerance to sodium chloride salinity in fourteen floriculture species. HortTechnology 21 (2011) 539–545.

13-Jaleel C.A., Sankar B., Sridharan R., Panneerselvam R. Soil salinity alters growth, chlorophyll content, and secondary metabolite accumulation in Catharanthus roseus. Turk. J. Biol. 32 (2008) 79–83.

14- Sami F., Yusuf M., Faizan M., Faraz A., Hayat, S. Role of sugars under abiotic stress. Plant Physiol. Biochem. 109 (2016) 54–61.

15- Trivellini A., Gordillo B., Rodríguez-Pulido F.J., Borghesi, E., Ferrante, A., Vernieri, P., Quijada-Morín, N., González-Miret, M.L., Heredia, F.J. Effect of Salt Stress in the Regulation of Anthocyanins and Color of Hibiscus Flowers by Digital Image Analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62 (2014) 6966-6974

16- Munns R., Tester M. Mechanisms of salinity tolerance. Ann. Rew. Plant. Physiol. 59 (2008) 651–681.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Adsorción de cromo en materiales arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos

V. Corne, M.S. Romano, A.J. Maskavizan, E. Centurión y M.C. García
Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. cornev@frcu.utn.edu.ar

Resumen

Los metales pesados constituyen uno de los principales contaminantes de los medios acuáticos. En particular, el cromo (VI) es uno de los elementos metálicos más tóxicos para los organismos vivos. Entre las tecnologías utilizadas para la remoción de este contaminante, la adsorción mediante el uso de arcillas naturales y funcionalizadas con compuestos orgánicos presenta como ventajas la efectividad y facilidad de operación del proceso y la disponibilidad y bajo costo de las materias primas.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que son abandonados luego de la explotación de canteras. En estudios previos, estos residuos han sido empleados como adsorbentes de cationes metálicos en solución, lográndose resultados promisorios. Continuando con esta investigación, en este trabajo se propuso analizar el aprovechamiento de estas arcillas, ya sea en su forma natural o modificadas, para la remoción de especies oxoaniónicas de cromo en solución.

El material arcilloso usado como adsorbente fue extraído de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización mediante espectroscopía IR y DRX sugirió la presencia de caolinita y cuarzo como principales componentes. Para los ensayos de sorción el material fue utilizado en su forma natural y tratado al 100 % de su capacidad de intercambio catiónico (CEC) con HDTMA-Br para generar la organoarcilla.

Los resultados obtenidos al emplear como adsorbente la arcilla natural pusieron de manifiesto bajos niveles de captación del cromo. En tal sentido, para las distintas condiciones evaluadas los porcentajes de remoción fueron inferiores al 8,9 ± 3,2 %.

Por otra parte, los niveles de adsorción mejoraron significativamente cuando se utilizó como adsorbente la organoarcilla sintetizada. Se encontró que la capacidad de remoción aumentó considerablemente al reducir el pH, alcanzándose valores hasta 79,6 ± 0,5 % para pH próximos a 1. El análisis de la variable tiempo indicó un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo estudio. Además, el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en los porcentajes de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente. Mediante el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich se concluyó que el último de ellos describiría más adecuadamente el equilibrio de sorción cromo-organoarcilla.

Finalmente, los resultados de este estudio manifestaron la potencial aplicación de los materiales arcillosos modificados, obtenidos a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Palabras clave: cromo, adsorción, arcillas funcionalizadas.

Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye un serio problema ambiental. Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede hallarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y además como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo es considerada la más tóxica para los

sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos y mutagénicos que produce[1]. A raíz de ello, existe una estricta regulación de los niveles de este elemento en agua[2].

Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple[1,3]. Entre los distintos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de cromo y otros elementos metálicos, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo de las materias primas[1,3,4,5].

Dado que la mayoría de las arcillas presentan una carga negativa neta, para mejorar la capacidad adsorción de especies aniónicas en solución como $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2}$, éstas son modificadas utilizando distintas técnicas[5]. Entre las metodologías empleadas se encuentra la funcionalización con compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas[6]. En particular, la modificación con cationes alquilamonio cuaternarios genera dominios hidrofóbicos y modifica el área específica, porosidad y cargas eléctricas superficiales de la arcilla[4,7]. Además, con el aumento de la concentración de sales de alquilamonio se puede producir una inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución[4,7,8].

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos como adsorbentes de metales divalentes en solución, lográndose porcentajes de remoción superiores al 90 % para los distintos cationes evaluados[9]. Los promisorios resultados obtenidos en estas investigaciones suscitaron el interés en evaluar la aplicación de las arcillas regionales como adsorbentes de otra familia de contaminantes, como es el caso de los oxoaniones de cromo (VI).

En base a ello, en este proyecto se propone evaluar la capacidad de remoción de cromo hexavalente en solución mediante el uso de residuos arcillosos, ya sea en forma natural o modificados. En tal sentido, se planifica realizar la caracterización de los materiales empleados como adsorbentes y llevar a cabo un análisis de los distintos parámetros que afectan el proceso de sorción de este metal.

Materiales y métodos

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización del mineral fue realizada mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21 y las muestras se midieron como dispersiones en pastillas de bromuro de potasio. Los espectros de DRX se realizaron en un difractómetro marca Shimadzu modelo XD-D1 equipado con monocromador, con radiación Cu-Kα, operado a 40 mA y 30 kV, con un barrido entre 10 y 80 ° (2Θ) y con una velocidad de barrido 2 º/min. La CEC fue determinada por el método que utiliza el complejo cobre (II)-etilendiamina[10].

El material arcilloso, tanto en su forma natural como modificado, fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cromo en solución. Para la funcionalización de la arcilla, una suspensión de la misma (relación 1,5 g arcilla/100 mL agua) fue agitada durante 24 horas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) al 100 % de la CEC. La organoarcilla así obtenida fue centrifugada, sometida a enjuagues con agua destilada, secada y triturada para ser empleada como adsorbente.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL) por triplicado, variando el pH (1 a 5), la concentración inicial del metal (5 a 200 ppm) y el tiempo de contacto (1 a 1320 minutos). En todos los casos se utilizó una relación sólido/líquido de 10 g/L. Las soluciones de Cr (VI) se prepararon a partir de $K_2Cr_2O_7$.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de cromo residual. La determinación de cromo total se realizó por espectroscopía de absorción atómica, mientras que el cromo (VI) fue cuantificado por espectrofotometría UV/Vis usando el método de la difenilcarbazida[11]. El cromo (III) se determinó por diferencias entre las medidas de Cr total y Cr (VI).

El porcentaje de remoción de Cr total se calculó según la siguiente ecuación, donde C_i y C_f son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de sorción.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\ \%$$

Resultados y discusión

Caracterización del material:

La caracterización del material se realizó por DRX y FT-IR. De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a cuarzo y caolinita. En la Figura 1 se muestra el difractograma obtenido para la arcilla natural, en el cual se identificaron los picos correspondientes a las distintas fases.

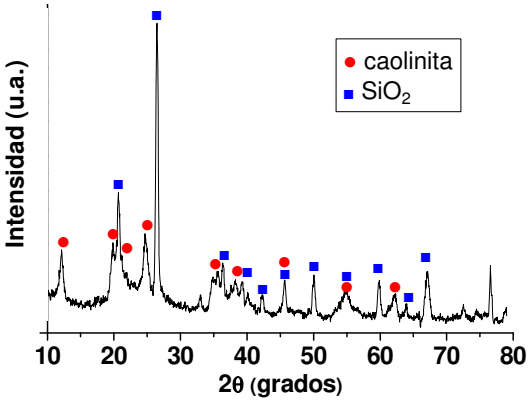


Figura 1. DRX de arcilla natural

Los espectros FT-IR de la arcilla natural, HDTMA-Br y arcilla funcionalizada se muestran en la Figura 2. El patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (3696, 3653, 3622 cm^{-1}) en la arcilla natural es característico de la presencia de caolinita[12]. Esta última es fácilmente diferenciada de otros minerales de arcilla mediante espectroscopía IR debido a su patrón único en la región espectral de los estiramientos O-H[12]. Además, las bandas a 1115, 1030 y 999 cm^{-1} se corresponden a estiramientos Si-O y las bandas a 940 y 911 cm^{-1} representan vibraciones de flexión O-H. Por otra parte, en el espectro IR del HDTMA-Br se pueden distinguir las bandas de absorción asociadas a los estiramientos C-H anti-simétricos y simétricos en la región comprendida entre 3035 y 2800 cm^{-1} [13]. Las vibraciones de flexión C-H (*scissoring*) aparecen en el rango de 1488-1384 cm^{-1}, mientras que en la región entre 1247 y 719 cm^{-1} se pueden distinguir las vibraciones de flexión (*rocking*) de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$ junto a modos de estiramiento de los enlaces C-N[14]. Finalmente, en el espectro IR de la organoarcilla se pueden visualizar tanto las bandas de absorción debidas a la arcilla como las correspondientes a la presencia del compuesto orgánico en la estructura de la misma.

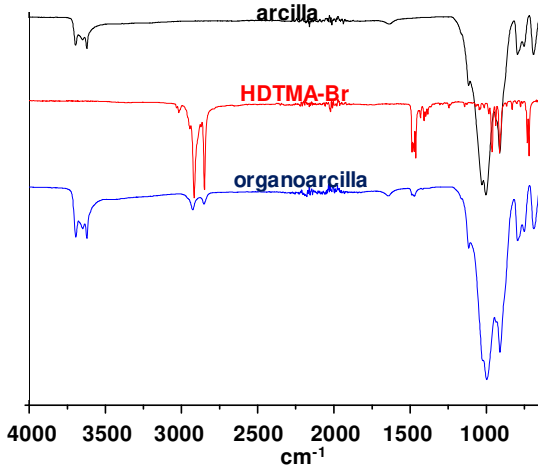


Figura 2. Espectros IR de arcilla natural, HDTMA-Br y organoarcilla.

Ensayos de sorción:

Los ensayos de sorción fueron inicialmente llevados a cabo empleando la arcilla natural. Para las distintas condiciones evaluadas (10 g arcilla/L solución, 8 horas, pH = 1 a 5, concentración Cr (VI) = 25 ppm) las remociones fueron inferiores al 8,9 ± 3,2 %.

Con el objeto de mejorar los niveles de captación del contaminante se utilizó como adsorbente la organoarcilla sintetizada. En tal sentido, se estudiaron los parámetros que afectan el proceso tales como pH, tiempo y concentración inicial de Cr (VI).

Se procedió a analizar el efecto del pH en la eficiencia de la adsorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 5. Para estos ensayos se trabajó con una relación sólido/líquido de 10 g/L, una concentración inicial del metal de 25 ppm y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Figura 3 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para la organoarcilla y para la arcilla natural al variar el pH del medio. Como puede notarse, la funcionalización del material permitió mejorar significativamente la adsorción de cromo en solución. Además, con la organoarcilla, se registró un aumento considerable en la remoción al reducir el pH del medio, alcanzándose valores hasta 79,6 ± 0,5 % para pH próximos a 1.

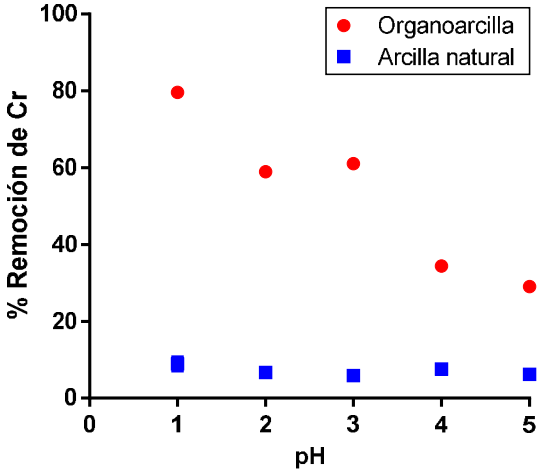


Figura 3. Efecto del pH en la remoción de cromo empleando organoarcilla (●) y arcilla natural (■).

Una posible justificación de la mayor capacidad de adsorción de la organoarcilla se basaría en el hecho de que, la modificación con cationes alquilamonio puede provocar una inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución. A los pH estudiados, el Cr (VI) se presenta predominantemente como $HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$. Consecuentemente, estas especies podrían ser retenidas electrostáticamente sobre la organoarcilla cargada positivamente, mientras que, la adsorción de estos oxoaniones sobre la arcilla natural cargada negativamente no resultaría eficiente.

También se evaluó el efecto del pH sobre los estados de oxidación del cromo en el proceso de adsorción sobre la organoarcilla (Figura 4). Como puede notarse, a pH bajos se detectó una mayor reducción de Cr (VI) a Cr (III). En la literatura, diferentes autores han propuesto que la conversión de Cr (VI) a Cr (III) se daría sobre la superficie del adsorbente con la posterior liberación del Cr (III) a la solución[4].

Posteriormente, con el objeto de evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción cromo-organoarcilla, se ensayaron tiempos comprendidos entre 1 y 1320 minutos. Para estas experiencias se trabajó con una concentración de Cr (VI) de

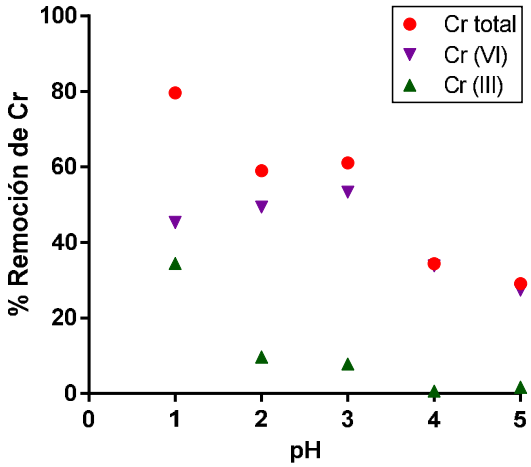


Figura 4. Estados de oxidación del cromo a distintos pH en el proceso de adsorción.

25 ppm, una relación sólido/líquido de 10 g/L y el pH ≈ 3. La elección de este pH se basó en hallar una situación de compromiso que permitiera lograr buenos niveles de adsorción sin llegar a valores de pH extremadamente bajos. En la Figura 5 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo. Como puede notarse, luego de 45 minutos no se apreciaron cambios significativos en los niveles de captación, lo cual indicaría un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo análisis.

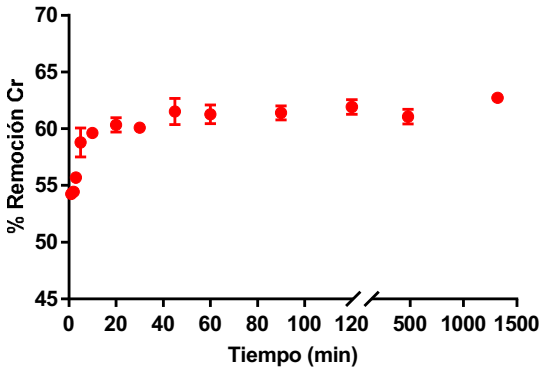


Figura 5. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de cromo.

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de cromo en la capacidad de remoción, para lo cual se ensayaron valores de concentraciones de Cr (VI) comprendidos entre 5 y 200 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación organoarcilla/líquido de 10 g/L, el pH ≈ 3 y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Figura 6 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para distintas concentraciones iniciales de cromo. Como puede notarse, en la medida que se aumentó la concentración del metal se registró una disminución en la capacidad de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente.

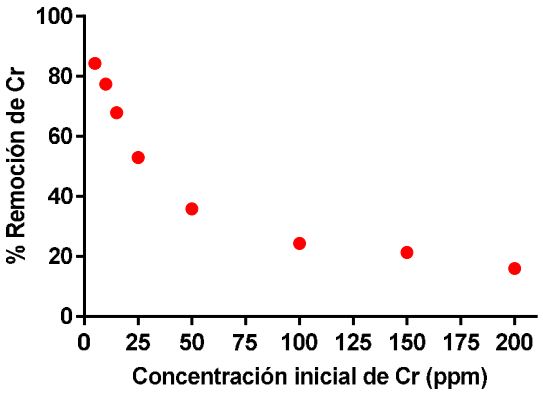


Figura 6. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en el porcentaje de remoción.

Finalmente, teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descriptos mediante modelos teóricos cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar el modelo que describe mejor la interacción cromo-organoarcilla. En este contexto, las isotermas de Freundlich y de Langmuir han sido ampliamente utilizadas para racionalizar estos fenómenos[8]. De esta manera, los datos experimentales fueron ajustados con ambos modelos y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En un caso, los parámetros K_F y n representan la constante de afinidad de Freundlich y el coeficiente de heterogeneidad respectivamente, mientras que en el otro ajuste, q_{max} simboliza la capacidad máxima de retención del adsorbente y b es la contante de Langmuir, la cual refleja la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 1. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Modelo de Freundlich			**Modelo de Langmuir**		
K_F (mg/g)	**n**	**R^2**	**q_{max}(mg/g)**	**b (L/mg)**	**R^2**
0,533	2,736	0,987	2,182	0,294	0,956

Tal como puede observarse, se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación (mayor valor del coeficiente R^2) con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión del cromo en la organoarcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia el adsorbato.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. Si bien los niveles de captación del contaminante fueron bajos al emplear la arcilla natural, los porcentajes de remoción de cromo aumentaron significativamente al utilizar como adsorbente el material funcionalizado con HDTMA-Br. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor importante que regula la eficiencia del proceso. El ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos reveló que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción del cromo sobre la organoarcilla.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio han puesto de manifiesto la potencial aplicación de las arcillas funcionalizadas, obtenidas a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Referencias

1-Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. J. Colloid Interface Sci. 395 (2013) 198-204.

2-Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Actualizado al 10/2012.

3-Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 140 (2008) 114-131.

4-Qurie M., Khamis M., Manassra A., Ayyad I., Nir S., Scrano L., Bufo S. A., Karaman R. Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. Sci. World J. (2013) Artículo ID 942703, 7 páginas.

5-Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chem. Eng. J. 308 (2017) 438-462.

6-He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. Appl. Clay Sci. 100 (2014) 22-28.

7-Bianchi A. E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R. M., Punte G. DTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. Appl. Clay Sci. 83 (2013) 280-285.

8-Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 396-405.

9-Corne V., Centurión E., Romano M. S., Eggs N. E., Azario R. R., García M. C. Adsorción de plomo, cinc y níquel en arcillas de la provincia de Entre Ríos: efecto del pH en la capacidad de remoción. En Ambiente y desarrollo sostenible desde una perspectiva multidisciplinaria. Eds. Aspromonte S., Boix A., Bosko L., Gómez L. Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental: Buenos Aires (2017) 374-379.

10-Bergaya F., Vayer M. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Appl. Clay Sci. 12 (1997) 275-280.

11-Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Asociation. Washington (1999).

12-Müller C. M., Pejcic B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. Sci. Rep. 4 (2014) 6764.

13-Tomic Z. P., Asanin D., Antic-Mladenovi S., Poharc-Logar V., Makreski P. NIR and MIR spectroscopic characteristics of hydrophilic and hydrophobic bentonite treated with sulphuric acid. Vib. Spectrosc. 58 (2012) 95-103.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Tratamiento biológico de efluentes textiles industriales por *Penicillium chrysogenum*

I. Lanfranconi[a,b], J.F. González[a,c] y I. Durruty[a,b]
[a] *Grupo de Ingeniería Bioquímica, INCITAA, Facultad Ingeniería, UNMDP. ineslan*@fi.mdp.edu.ar
[b] *CONICET.*
[c] *CIC.*

Resumen

La industria textil consume grandes cantidades de agua, lo que produce un enorme volumen de aguas residuales contaminadas con colorantes. En la ciudad de Mar del Plata esta industria genera el 32 % de los residuos industriales especiales. Estos efluentes se caracterizan por poseer un intenso color, elevado pH, elevada salinidad y alta demanda química de oxígeno (DQO); debido a la presencia de colorantes y mordientes utilizados para el teñido de las prendas. El tratamiento biológico con hongos ha demostrado ser un proceso atractivo para biodegradar efluentes textiles. En particular, *Penicillium chrysogenum* ha demostrado tener gran potencial para decolorar y degradar colorantes azoicos. Además, para los procesos que usan sistemas de hongos soportados se han reportado resultados favorables, ya que disminuyen el tiempo requerido para el tratamiento y posibilitan el reuso de biomasa. En consecuencia, esto nos ha permitido optimizar el tratamiento de efluente textil simulado por *P. chrysogenum*, para luego poder realizar ensayos utilizando efluente industrial. Para impulsar la aplicación de este tipo de procesos de biodegradación, resulta imprescindible contar con herramientas que permitan su implementación efectiva. El estudio en reactores permite evaluar la factibilidad de aplicación y escalado industrial de los estudios realizados en el laboratorio.

Por lo tanto, en este trabajo se ha estudiado la capacidad del hongo de degradar efluente textil industrial provisto por una industria local. El hongo fue crecido utilizando loofah como soporte en un medio líquido de crecimiento con colorante, luego este medio fue removido y cargado el efluente industrial suplementado con 6 g/L de almidón. Los ensayos se realizaron en una primera instancia en erlenmeyer de 250 mL, con un volumen de trabajo de 150 mL, agitación orbital (120 rpm) y 25 °C. Para luego pasar a ensayos en un reactor de banco con un volumen de trabajo de 1 L, agitación magnética (150 rpm), aireación 0.8 VVM y temperatura ambiente. En ambos casos fueron evaluadas dos cargas de efluente textil industrial.

Los resultados mostraron altas eficiencias de decoloración tanto para la primera como la segunda carga de efluente textil industrial, 87.9+/- 2.3% en los ensayos en erlenmeyer y 94.6+/- 4.2% en los ensayos en el biorreactor. Además, se evidenciaron buenas velocidades de remoción del color, mayores para el caso del biorreactor resultando el tiempo necesario para el tratamiento menor a 6 hs.

En conclusión, los ensayos en biorreactor han mostrado una buena performance del proceso de degradación de efluentes textiles industriales por *P. chrysogenum*, alentando la posible aplicación industrial del mismo.

Palabras clave: efluente textil, hongo, colorante, biorreactor.

Introducción

La industria textil, de gran importancia y desarrollo en la ciudad de Mar del Plata, genera uno de los efluentes más difíciles de tratar. Estos efluentes se caracterizan por poseer un intenso color, elevado pH, elevada salinidad y alta demanda química de oxígeno (DQO), debido a la presencia de colorantes y mordientes utilizados para el teñido de las prendas[1]. En la ciudad de Mar del Plata el 32 % de los residuos especiales provenientes de las industrias son productos de la actividad textil[2]. Como fruto de esta actividad, se han detectado casos de contaminación costera por el vertido ilegal de efluentes de una hilandería en un desagüe pluvial[3]. Esto destaca la importancia regional que tiene el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de los contaminantes previo a su vertido. Los azo-colorantes, constituyen la clase más grande de colorantes sintéticos empleados comercialmente en la industria textil[4]. Su uso como tinte para ropa, hace que deban poseer una gran resistencia a agentes externos como luz solar y productos de limpieza. Esto complica considerablemente el tratamiento de los efluentes industriales textiles que los contienen. Normalmente el color en un efluente es notorio a concentraciones mayores a 1 mg/L y en promedio han sido reportadas concentraciones de alrededor de 300 mg/L para efluentes de industrias textiles[5]. El color interfiere con la penetración de la luz solar en el agua, inhibe el crecimiento de la biota acuática e interfiere con la solubilidad de gases en los cuerpos naturales de agua[6]. Además, muchos colorantes, y especialmente la reducción de colorantes azoicos da lugar a la formación de aminas aromáticas, las cuales han sido reportadas como tóxicas y carcinógenas[8]. Debido a la complejidad y estabilidad química que presentan los efluentes de la industria textil, a lo largo de los años se han desarrollado diversos métodos físico-químicos para su tratamiento. Sin embargo, estos métodos tradicionales son caros y no suelen ser del todo efectivos[1, 4]. En los últimos años, se han estudiado y aplicado métodos biológicos que han resultado en una alternativa atractiva, debido a que son amigables con el medio ambiente, poseen alta efectividad y bajo costo[9,10]. En particular, la degradación de efluentes textiles utilizando hongos arriba a desintoxificaciones completas y evitan problemas de gestión de disposición final de barros y en consecuencia contaminación secundaria [7]. *Penicillium chrysogenum*, un hongo ascomicota, ha demostrados tener un gran potencial para el tratamiento de colorantes azoicos[11]. Un estudio paramétrico de la degradación de efluente textil simulado, nos ha permitido el diseño de un tratamiento biológico con *P. chrysogenum*, en un marco de diseño de procesos sostenibles.

Los estudios con efluentes textiles simulados, nos permiten evaluar la eficiencia en la degradación de efluentes de los microorganismos respecto a las variables de mayor impacto en el tratamiento. Los efluentes textiles contienen una variedad de colorantes azoicos de varias estructuras, muchas sales y varios iones metálicos [13, 14]. Además, se caracterizan por un pH variable y altas temperaturas. Por lo tanto, la eficiencia de degradación de varios cultivos microbianos puede suprimirse cuando se aplica a los efluentes en bruto[12]. En este trabajo, evaluamos el potencial del hongo *Penicillium chrysogenum* para el tratamiento a escala erlenmeyer y reactor de laboratorio de efluentes brutos descargados por la unidad textil.

Materiales y métodos

Las experiencias se llevaron a cabo en erlenmeyers de 250 mL, con un volumen de trabajo de 150 mL, agitación en orbital y a 25 °C en cuarto de cultivo; y en un reactor de

banco con un volumen de trabajo de 1 L, agitación magnética (150 rpm), aireación 0.8 VVM y temperatura ambiente.

Para el crecimiento de la biomasa fúngica se utilizó medio mínimo (MM) suplementado con colorante (0.2 g/L de Direct Black 22) y 6 g/L de almidón de papa industrial. Se utilizó loofah como soporte de biomasa y un 10% en volumen de inoculo (solución de conidios de *P. chrysogenum*).

Medio mínimo (MM): 0.1 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 g/L K_2HPO_4, 1 g/L $ClNH_4$, 0.1 g/L KCl, 25 µL de solución de micronutrientes y suplementado con 0.2 g/L de Direct Black 22.

La solución de conidios se preparó inoculando 6 discos de 4 mm de diámetro de micelio, previamente crecido en agar papa, en MM con 9 g/L de glucosa; incubada durante 5 días en el cuarto de cultivo a 25°C. Luego es filtrada a través de un paño de muselina.

El medio líquido de crecimiento de biomasa se descartó y se recarga el efluente crudo. Fueron tratadas dos cargas de efluente textil real, suplementadas con 6 g/L de almidón. Para el análisis del medio decolorado se tomaron muestras periódicamente y se clarificaron (se centrifugó a 7500 g durante 5 min) para separar los residuos celulares u otros residuos suspendidos. Luego, se midieron absorbancia y demanda química de oxígeno.

Para el cálculo de la eficiencia en la decoloración se utilizó la siguiente expresión[11]:

$$\%\text{Decoloración} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100$$

Donde A_0: absorbancia en tiempo 0

A: absorbancia tiempo actual

Resultados y discusión

En la Figura 1, puede observarse una alta eficiencia de decoloración para las dos cargas de efluentes industriales, tanto para los ensayos en el reactor como para los ensayos en erlenmeyer. Las aguas residuales sin procesar de la industria textil contienen una variedad de colorantes azoicos, sales y metales, junto con otros compuestos que hacen que sea muy diferente para decolorar que el agua residual simulada, que solo contiene mezclas de colorantes simples y cloruro de sodio[14, 15]. Este resultado evidencia por lo tanto, la capacidad del hongo de degradar el efluente industrial crudo.

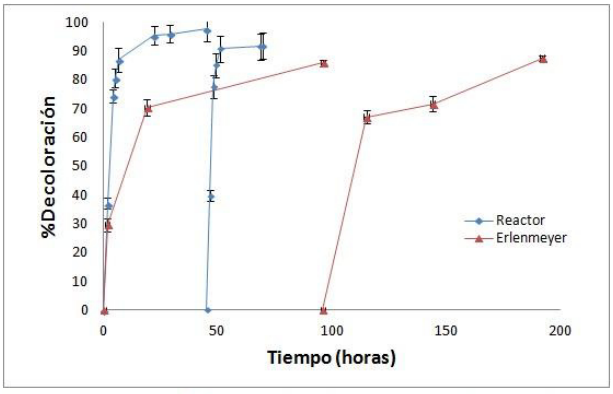


Figura 1. Decoloración del efluente (%) vs tiempo (h) durante el tratamiento de efluente textil industrial por *Penicillium chrysogenum*.

En el caso del reactor se evidencian mayores velocidades de remoción de color (Tabla 1) y un menor tiempo requerido para el tratamiento de las dos cargas de efluente industrial, arribando además a mayores eficiencias en el proceso de decoloración del efluente. Un cambio decisivo, cuando los ensayos pasaron del erlenmeyer agitado en orbital al biorreactor, fue la tasa de aireación, que es una de las condiciones operativas del proceso que puede manipularse para lograr el modelo de escalado deseado, y en este caso afecta positivamente en el oxígeno disuelto disponible para el proceso aeróbico[16].

En la Tabla 1, podemos observar que la decoloración del efluente se ve acompañada por una buena eficiencia de remoción de DQO, por lo tanto el hongo fue capaz de biodegradar la carga orgánica del efluente industrial sumada a la del almidón suplementado como fuente de carbono adicional.



Figura 2. Hongo soportado en esponja vegetal (loofah) para el tratamiento de efluente textil industrial en erlenmeyer.



Figura 3. Reactor de banco para el tratamiento de efluente textil industrial por *Penicillium chrysogenum* soportado.

Tabla 1. Parámetros de tratamiento de efluentes textiles industriales en Reactor de banco (1 L) y erlenmeyers (150 mL).

Parámetros tratamiento	Reactor	Erlenmeyer
Remoción DQO (%)	71,6±18	59,0±11
Velocidad de decoloración (%·h^{-1})	26,5±2,1	19,7±3

Por otro lado, al igual que en la decoloración, la remoción de DQO es más eficiente en el reactor de banco que en los ensayos en erlenmeyer. Como mencionamos anteriormente en el caso del reactor, debido a las condiciones de operación, los microorganismos poseen una mayor actividad metabólica que arroja estos resultados.

Conclusiones

Los ensayos en biorreactor del tratamiento de efluente textil industrial han mostrado una buena performance del proceso de degradación de efluentes textiles industriales por *P. chrysogenum*, mejorando además lo observado en los ensayos en erlenmeyer. El proceso de biodegradación de colorantes azoicos por *P. chrysogenum*, había sido estudiado y optimizado exclusivamente con efluentes simulados, por lo que estos resultados alientan la posible aplicación industrial del mismo.

Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada por la Universidad Nacional de Mar del Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT).
A los autores les gustaría Gracias Gabriela Fioramonti de Gama S. A. por amablemente proporcionar el efluente textil industrial.

Referencias

1- Sangyong, K., et al., *Advanced energy and environment research team*, K. University, Editor. (2003), Kwangwoon University, Corea.
2- Municipalidad de General Pueyrredón, *Informe anual sobre calidad de medio ambiente de la dirección general de gestión ambiental de la Municipalidad de General Pueyrredón*, 2007.
3- La Capital, *<http://www.lacapitalmdp.com/verhistorico.php?id=621>)* in *La Capital Newspaper*. 2007: Mar del Plata.
4- Singh, H., *Mycoremedation: Fungal Bioremediation*. New Jersey. USA: John Wiley & Sons. (2006)
5- O'Neill, C., et al., *Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, (1999). 74(11): p. 1009-1018.
6- Banat, I.M., et al., *Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review.* Bioresource Technology, (1996). 58(3): p. 217-227.
7- Xiao-ling Hea, et al..Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus Trichoderma tomentosum under non-sterile conditions. Ecotoxicology and Environmental Safety 150 (2018) 232–239.
8- Kariminiaae-Hamedaani, H.-R., et al., *Decolorization of synthetic dyes by a new manganese peroxidase-producing white rot fungus.* Dyes and Pigments, (2007). 72(2): p. 157-162.
9- Solís, M., et al., *Microbial decolouration of azo dyes: A review.* Process Biochemistry, (2012). 47(12): p. 1723-1748.
10- Balapure, K., et al., *Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor.* Bioresource Technology, (2015). 175: p. 1-7.
11- Durruty, I., Fasce D., Gonzalez J.F., Wolski E.A. *A kinetic study of textile dyeing wastewater degradation by Penicillium chrysogenum.* Bioprocess and Biosystems Engineering, (2015), **38**(6): p. 1019-1031.
12- Imran, M, Crowley D.E., Khalid, A., Hussain, S., Waseem Mumtaz, M., Arshad, M. *Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters*. Rev Environ Sci Biotechnol, (2014).
13- EPA, Profile of the textile industry, environmental protection agency. Washington, USA, (1997).
14- Alinsafi A, Da Motta M, Le Bonte´ S, Pons MN, Benhammou A. *Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge*. Dyes Pigment (2006)69:31–39.
15- Saratale RG. *Development of efficient microbial consortium for biodegradation of azo dyes*. (2012) PhD Thesis.
16- J.S. Crater, J.C. Lievense. *Scale-up of industrial microbial processes*. FEMS Microbiol. Lett. 365 (2018), pp. 1-5.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Potencial de biometano de dos macroalgas del Mar Argentino: *Ulva sp.* y *Codium f.*

D. G. Ibarlucía[a], V. E. Córdoba[a,b] y E.M. Santalla[a]
[a] *cTAE, INTELYMEC, Facultad de Ingeniería, UNCPBA* danielaibarlucia@gmail.com
[b] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)*

Resumen

En el presente trabajo se determinó el potencial de producción de biometano (PBM) de dos algas nativas del Mar Argentino recolectadas en la costa de Puerto Madryn (Chubut, Argentina), *Ulva sp*. y *Codium f*. Los ensayos se realizaron en base a un protocolo estandarizado para asegurar la validez y comparación de los resultados. Se emplearon reactores batch en régimen mesofílico (35°C) utilizando como inóculo lodos de depuradora previamente desgasificados y adaptados, y como sustrato, algas lavadas y picadas, ambos en una relación 3/1 en unidades de sólidos volátiles (SV).

El PBM para la especie *Codium f.* fue de 205,2 mL CH_4/g SV, 35% superior al obtenido para *Ulva sp*. de 152 mL CH_4/g SV, valor que se encuentra dentro del rango de lo reportado en condiciones similares para otras subespecies de Ulva. El análisis cinético de los datos demostró que, según los valores de la constante hidrolítica *k*, la especie *Codium f.* es un sustrato moderadamente biodegradable, mientras que *Ulva sp.* resultó ser un sustrato de lenta biodegradación.

De una evaluación preliminar del potencial energético de las algas estudiadas, asumiendo una disponibilidad anual de aproximadamente 1000 t, las mismas podrían aportar una potencia eléctrica de 50 kW. En caso de utilizar un sistema de co-digestión con lodos de depuradora, para una población de 100.000 hab., se alcanzaría un potencial cercano a 150 kW, lo que permitiría abastecer de electricidad aproximadamente 800 viviendas.

Palabras clave: Algas marinas, Digestión anaeróbica, Biogás, Metano

Introducción

Las invasiones de algas y la eutrofización se encuentran entre los impactos antropogénicos de mayor incidencia en los sistemas costeros[1]. Las invasiones de algas son consideradas como la segunda causa a nivel mundial de la pérdida de biodiversidad, alterando la estructura y función de los ecosistemas mediante la competencia por luz, nutrientes y la monopolización del espacio[2,3]. Por otro lado, las invasiones han generado graves impactos económicos en las industrias pesqueras y turísticas de las zonas afectadas[4]. A nivel mundial se han detectado problemáticas de esta índole ocasionadas por diversas macroalgas, cuya introducción y proliferación están relacionadas con actividades antropogénicas que actúan como vectores de dispersión, entre ellas la acuicultura y el transporte marítimo[5]. No sólo las especies introducidas causan este tipo de impactos, sino también las algas nativas. La proliferación de las mismas es generada en diferentes sectores debido a la contaminación proveniente del vuelco de aguas residuales tratadas deficientemente, y del creciente aporte de nutrientes a partir de la industria agropecuaria.

En el área del Golfo Nuevo en Puerto Madryn, Argentina, se producen grandes cantidades de algas que suelen desprenderse del fondo marino y llegar a las costas. La última información publicada al respecto, corresponde a Piriz et al. (2003)[6], quienes reportaron para el período 1992-1999, una variación anual de arribazones de entre

200-960 t/año (peso seco), con una composición predominante de *Codium spp*. a *Ulva spp*. durante el año, y *Ulva spp*. a *Undaria Pinnatifida* en primavera y verano. La deposición de algas en la costa interfiere con los usos recreativos de las playas, principalmente en la época estival, y debe ser periódicamente recogido y desechado, generando grandes costos económicos para el gobierno municipal.

Las algas marinas, también denominadas biomasas de tercera generación, han sido reconocidas como fuentes potenciales de energía[7,8], fundamentalmente por su composición química rica en carbohidratos, proteínas y lípidos[7]. El aprovechamiento energético a partir de la digestión anaeróbica (DA) de las algas depositadas en la costa podría representar una posible solución a la problemática generada en las zonas afectadas. Sin embargo, no se han encontrado en la literatura estudios de las algas del Mar Argentino con esta finalidad, como así tampoco sobre su cinética de degradación, de la cual se han reportado pocas publicaciones a nivel mundial[8,9].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el proceso de DA de dos algas nativas del Mar Argentino, *Ulva sp. (Ulvaceae)* y *Codium f. (Codiaceae),* recolectadas en la costa de la ciudad de Puerto Madryn, a partir de la determinación de su PBM mediante un ensayo estandarizado y el análisis de la cinética del proceso. La información obtenida fue utilizada para estimar el potencial energético de estas especies y su posible incorporación como sustratos para producción de bioenergía, en el marco del escenario argentino sobre promoción de energías renovables para proyectos de pequeña escala.

Materiales y métodos

Caracterizacion físico-química de sustrato (S) e inóculo (I)

Ulva sp. y *Codium f.* fueron utilizadas como sustratos para la DA. Las mismas se almacenaron a T=0ºC hasta su uso. Posteriormente fueron lavadas (para remover sal y arena) y picadas para facilitar la mezcla con el inóculo. Como inóculo se utilizó lodos de planta depuradora previamente desgasificados y adaptados.

La caracterizacion fisico-química de los sustratos incluyó la determinación de sólidos totales (ST) y volátiles (SV) mediante el Método 1684 de USEPA (2001)[10], nitrógeno amoniacal (N_{NH4+} en mg/L) utilizando el método APHA (1999)[11], pH y alcalinidad total (AT, en mg $CaCO_3$/L) a través del método 9045D del compilado SW-846[12]. Se determinaron N_{NH4+}, pH y AT en el inóculo utilizando una metodología basada en los métodos APHA (1999)[11].

Diseño experimental y medición de biogás

Se utilizó el protocolo propuesto por Holliger et al. 2016[13], el cual establece los criterios de aceptación para validar un ensayo de PBM. El ensayo consistió en triplicados para ambos sustratos, blanco de inóculo y control positivo (CP) con celulosa microcristalina (CAS 9004-34-6) como sustrato. Se utilizaron reactores batch de 0,5 L en régimen mesofílico (35 ± 1°C), dejando 20% de espacio libre. La relación I/S empleada fue de 3/1, ajustando el contenido de SV para asegurar un valor superior a 20 g SV/L en el reactor. El contenido de ST fue mantenido en el rango entre 5,1% y 5,4% para *Codium f.* y *Ulva sp*., respectivamente. El ensayo se consideró finalizado cuando la variación en la producción acumulada de metano durante tres días consecutivos resultó menor al 1%.

El volumen de biogás se midió mediante desplazamiento de agua acidificada de acuerdo a Córdoba et al (2016)[14]. La medición de la composición del biogás (CH_4-CO_2), temperatura y presión se realizó utilizando un equipo Landgem GA2000 con celdas infrarrojas para medir CH_4 y CO_2 (error máximo ± 0,5%) y celda electroquímica para el contenido de O_2 (error máximo ± 1%).

Validación del ensayo PBM

El valor de PBM, expresado en volumen de metano (corregido a condiciones normales de presión y temperatura) por masa de SV del sustrato (mL CH_4/g SV), se calculó como:

$$BMP_{subs/ctrol} = BMP_{average,subst/ctrol} \pm \sqrt{(SD_{blank})^2 + \left(SD_{subst/ctrol}\right)^2} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde la desviación relativa estándar (RSD), calculada como la relación entre el promedio de la producción de metano y su respectiva desviación estándar, debe ser menor al 5% para el blanco y control positivo, y menor al 10% para cada sustrato. El valor de PBM para el control positivo debe estar comprendido en el rango entre 352 y 414 mL $CH_{4,CNPT}$/g $SV_{celulosa}$[13].

Análisis de los parámetros cinéticos

El modelado cinético se utiliza para determinar los parámetros característicos del proceso de digestión de la biomasa y para predecir la evolución del sistema en el tiempo[15]. En este trabajo se utilizó el modelo cinético de primer orden (Ecuación 2), que de acuerdo a Li et al (2015)[16], asume la hidrólisis como la etapa limitante.

$$L(t) = L_0(1 - e^{-kt}) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde *L(t)* es el metano acumulado (NmL/g SV) en el tiempo *t* (d) y L_0 es el rendimiento teórico máximo de metano (NmL/g SV). Estos valores se obtienen del ajuste de los datos experimentales obtenidos en los ensayos batch. Según Da Silva et al (2018)[17], el valor de la constante hidrolítica *k* (d^{-1}) da información sobre la biodegradabilidad del sustrato: valores de *k* menores a 0,1 d^{-1} son propios de sustratos de biodegradación lenta, mientras que valores de *k* comprendidos entre 0,1-0,2 d^{-1} corresponden a sustratos moderadamente biodegradables.

Determinación del potencial energético

Para la determinación del potencial energético de las algas marinas se partió de una disponibilidad máxima de alrededor de 1000 t anuales[6] de una mezcla de algas de arribazón secas, compuestas en promedio por 50% de cada una de las especies analizadas. Se asumió un digestor de 85% de eficiencia de conversión, una instalación de generación de electricidad basada en el uso de equipos de combustión interna (eficiencia=0,30), un factor de capacidad de 0,9 y una eficiencia de funcionamiento de la instalación de 0,8. Se consideraron la densidad y el poder calorífico inferior del metano como 0,656 kg/m^3 y 11.900 kcal/kg respectivamente.

Resultados y discusión

Caracterización físico-química

La caracterización físico-química de las macroalgas y el inóculo se muestran en la Tabla 1. Los valores obtenidos resultaron dentro de los rangos recomendados para un proceso anaeróbico estable, esto es, pH entre 6 y 8, y para el inóculo AT mayor a 3000 mg/L y N_{NH4+} menor a 2500 mg NH_3-N/L.

Tabla 1. Caracterización físico-química de macroalgas e inóculo

Parámetro	*Codium f.*	*Ulva sp.*	Inóculo
ST(g ST/g)	0,077 ± 0,004	0,135 ± 0,002	0,048 ± 0,002
SV (g SV/g ST)	0,852 ± 0,005	0,861 ± 0,013	0,5515 ± 0,075
pH	6,3	6,6	7,6
AT (mg CO_3Ca/L)	50,04 ± 10,23	49,81 ± 2,56	3390,0 ± 0,3
N_{NH4+} (NH_3-N/L)	37,79 ± 3,62	22,00 ± 1,91	435,76 ± 4,95

Producción de biogás y metano

El proceso de DA para ambas macroalgas tuvo una duración de alrededor de 30 días. La producción de biogás y metano acumulada se muestran en la Tabla 2. Se observa el cumplimiento del criterio de aceptación (RSD < 10%) para ambas especies y para el blanco y CP (RSD<5%). Por otro lado, la producción de CH_4 del CP resultó en el rango (319 - 367 mL CH_4/g SV), cuyo límite superior está dentro del rango establecido por Holliger et al. (2016)[13]. De este modo, los resultados del ensayo de PBM fueron validados para ambos sustratos.

La producción de biogás y el PBM para *Codium f.* fueron 427,9 ± 20,4 mL biogás/g SV y 205,2 ± 17,8 mL CH_4/g SV, respectivamente, siendo 9% y 35% superior a los valores obtenidos para *Ulva sp*. (392,4 ± 18,4 mL biogás/g SV y 152,0 ± 13,1 mL CH_4/g SV), valores estadísticamente diferentes ($p<0,05$). Las diferencias encontradas entre los PBM no pueden explicarse en referencia al contenido de SV dado que son similares (Tabla 1), pero podrían estar relacionados a las diferencias en la composición elemental de cada especie[7,18].

Tabla 2. Producción de biogás, metano y criterios de validación

Muestra	Biogás mL/g SV	PBM mL CH_4/g SV	RSD %	CP mL CH_4/g SV	Blanco mL CH_4/g SV
Codium f.	427,9 ± 20,4	205,2 ± 17,8	8,7<10	343,1 ± 23,9	24,5 ± 1,0
Ulva sp.	392,4 ± 18,4	152,0 ± 13,1	8,6<10		

Algunos autores reportaron para *Ulva Lactuca* valores de PBM ligeramente superiores a los encontrados en este trabajo, tales como Bruhn et al. 2011[19] y Allen et al. 2013[8], que obtuvieron un PBM 12,5 y 20% superiores trabajando bajo iguales condiciones de pretratamiento de muestras. Para *Ulva sp.,* Briand and Morand (1997)[20] reportaron un PBM 16% superior. A diferencia de la especie *Ulvaceae*, para la especie *Codiaceae* no se han encontrado en la bibliografía resultados sobre el PBM; sólo un estudio desarrollado por Jard et al. (2013)[7] ha reportado un valor para *Codium Totemtosum* de 144 mL CH_4/g SV, 30% inferior al obtenido en este trabajo en similares condiciones de pretratamiento.

Análisis cinético

El modelo cinético de primer orden aplicado a los datos experimentales del PBM mostró una buena correlación para ambos sustratos (R^2>97,2%). Para las mismas condiciones de ensayo, el valor de *k* para *Codium f.* (k=0,174 ± 0,024 d^{-1}) resultó 132% superior al obtenido para *Ulva sp.* (k=0,075 ± 0,019 d^{-1}). Estos resultados evidencian que *Codium f.* presenta mayor biodegradabilidad que *Ulva sp.*, estando en el rango de sustrato moderadamente biodegradable. La Figura 1 permite observar esta diferencia donde, por ejemplo, la máxima producción de *Ulva sp*. (152 mL CH_4/g SV) fue alcanzada a los 26 días de DA, mientras que *Codium f.* la registró a sólo 8 días de inicio de la digestión.

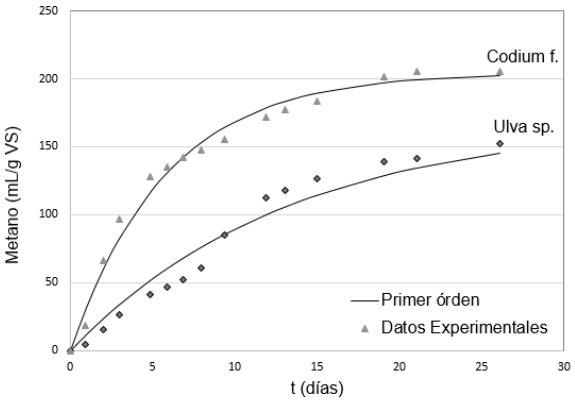


Figura 1: PBM y ajuste con cinética de primer órden

Determinación del potencial energético

Se realizó una estimación del potencial de producción de electricidad en base a asumir una disponibilidad de 1000 t/año de algas secas en iguales proporciones de ambas especies, considerando un PBM promedio de 180 mL $CH_{4\ CNPT}$/g SV. En estas condiciones se dispondría de aproximadamente 170.000 m^3 CH_4/año, considerando un digestor anaeróbico de 85% de eficiencia. Asumiendo la producción de electricidad a partir de motores de combustión interna y las eficiencias establecidas, se dispondría de una potencia eléctrica de 50 kW. Una opción para aumentar la capacidad de la planta podría ser utilizar lodos de depuradora, conociendo la capacidad de estos residuos en procesos de co-digestión anaeróbica. Según un estudio previo (Fernández y Aristarán 2019)[21], una población de 100.000 hab. genera aproximadamente 20.000 t/año de lodos con un PBM de 560 mL CH_4/g SV. La co-digestión de ambos sustratos podría alcanzar en este caso una potencia eléctrica de 150 kW, la cual podría abastecer de electricidad a aproximadamente 800 viviendas (asumiendo un consumo de 4 kWh diarios).

Estos resultados preliminares muestran que un proyecto de este tipo no alcanza la escala mínima establecida en el Programa RenovAR, MiniRen Ronda 3, que establece que la potencia ofertada de una central de generación no podrá ser inferior a 0,5 MW[22]. De todas maneras, la opción de utilizar este tipo de residuos contribuye a disponer de energía eléctrica para autoconsumo sustituyendo el uso de combustibles fósiles y disminuyendo las emisiones CO_2, además de reducir la contaminación y contribuir al desarrollo de una economía circular.

Conclusiones

La proliferación de algas tanto nativas como invasoras representan una gran problemática para algunas ciudades costeras del país desde los puntos de vista ambiental y económico. La determinación del PBM de las algas estudiadas, a partir de un protocolo estandarizado, no sólo permitió verificar los resultados obtenidos al cumplir con los criterios de aceptación de los ensayos para ambas especies, sino que permitió realizar una estimación preliminar de su aprovechamiento energético. Si bien la escala de un proyecto para el nivel de la problemática identificada en la zona de Puerto Madryn no alcanza a cumplir el mínimo de potencia establecido en la Ronda 3 del programa MiniRen, se considera que la opción de utilizar las algas recolectadas en co-digestión con lodos de depuradora para la producción de electricidad es una alternativa sustentable. Esta posibilidad reduciría el impacto provocado por los arribazones y contribuiría a utilizar residuos peligrosos como son los lodos de plantas depuradoras, además de favorecer el desplazamiento de combustibles fósiles por el uso de energía eléctrica y mitigar emisiones de CO_2.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al financiamiento parcial del proyecto de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. PICT 2016_3814 RIOMAR - Robótica Integrada en la Observación del Mar Argentino. Los autores además agradecen a la Cooperativa Eléctrica de Olavarría (Coopelectric) por el suministro de los lodos.

Referencias

1. Irigoyen, A. J., Trobbiani, G., Garlatta, M. P. & Raffo, P. Effects of the alien algae Undaria pinnatifida Effects of the alien algae Undaria pinnatifida (Phaeophyceae , Laminariales) on the diversity and abundance of benthic macrofauna in Golfo Nuevo (Patagonia , Argentina): potential implications for local f. Biol Invasions 13 (2011) 1521–1532

2. Raffo, M. P., Russo, V. Lo & Schwindt, E. Introduced and native species on rocky shore macroalgalassemblages: Zonation patterns, composition and diversity. Aquat. Bot. 112 (2014) 57–65
3. Tamburello, L. et al. Variation in the impact of non-native seaweeds along gradients of habitat degradation: A meta-analysis and an experimental test. Oikos 124 (2015) 1121–1131
4. Hu, Z. M. & Juan, L. B. Adaptation mechanisms and ecological consequences of seaweed invasions: A review case of agarophyte Gracilaria vermiculophylla. Biol. Invasions 16 (2014) 967–976
5. Casas, G., Scrosati, R. & Luz Piriz, M. The invasive kelp Undaria pinnatifida (Phaeophyceae, Laminariales) reduces native seaweed diversity in Nuevo Gulf (Patagonia, Argentina). Biol. Invasions 6 (2004) 411–416
6. Piriz, M. L., Eyras, M. C. & Rostagno, C. M. Changes in biomass and botanical composition of beach-cast seaweeds in a disturbed coastal area from Argentine Patagonia. J. Appl. Phycol. 15 (2003) 67–74
7. Jard, G. et al. French Brittany macroalgae screening: Composition and methane potential for potential alternative sources of energy and products. Bioresour. Technol. 144 (2013) 492–498
8. Allen, E., Browne, J., Hynes, S. & Murphy, J. D. The potential of algae blooms to produce renewable gaseous fuel. Waste Manag. 33 (2013) 2425–2433
9. Allen, E., Wall, D. M., Herrmann, C., Xia, A. & Murphy, J. D. What is the gross energy yield of third generation gaseous biofuel sourced from seaweed ? Energy 81 (2015) 352–360
10. USEPA. Determination of ammonia nitrogen by semi-automated office of research and development (1993) 1–15
11. APHA. APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC. (American Public Health Association) (1999)
12. USEPA. Test Methods for Evaluating solid waste, SW-846, Method 9040C, Soil and waste pH (1995) 1–5
13. Holliger, C. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Sci. Technol. 74 (2016) 1–9
14. Córdoba, V., Fernández, M. & Santalla, E. The Effect of Different Inoculums on Anaerobic Digestion of Swine Wastewater. J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 115–122
15. Velázquez-Martí, B., Meneses-Quelal, O. W., Gaibor-Chavez, J. & Niño-Ruiz, Z. Review of mathematical models for the anaerobic digestion process. In: Biogas. IntechOpen (2018) doi:https://doi.org/10.5772/intechopen.80815
16. Li, K., Liu, R. & Sun, C. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. Bioresour. Technol. 198 (2015) 133–140
17. Da Silva, C., Astals, S., Peces, M., Campos, J. L. & Guerrero, L. Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. Waste Manag. 71 (2018) 19–24
18. Akila, V. et al. Biogas and biofertilizer production of marine macroalgae : An effective anaerobic digestion of Ulva sp . Biocatal. Agric. Biotechnol. 18 (2019)
19. Bruhn, A. et al. Bioenergy potential of Ulva lactuca: Biomass yield, methane production and combustion. Bioresour. Technol. 102 (2011) 2595–2604
20. Briand, X. & Morand, P. Anaerobic digestion of Ulva sp . 1 . Relationship between Ulva composition and methanisation. J. Appl. Phycol. 9 (1997) 511–524
21. Fernández, G. & Aristarán, L. Aprovechamiento energético de los lodos de la planta depuradora de Olavarría. Proyecto Final de Carrera. Biblioteca Facultad de Ingeniería I-QUI, F397. (2019). https://biblio.unicen.edu.ar.(Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 2019).
22. Secretaría de Gobierno de Energía. Res 100/2018. Programa RenovAR MiniRen/Ronda 3 . https://www.argentina.gob.ar/energia/energia-electrica/renovables/renovar

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Biosorción de metales divalentes sobre cáscara de arroz: efecto del tratamiento químico del adsorbente

M.S. Romano, V. Corne, R.R. Azario y M.C. García.
Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. meliromano.06@gmail.com

Resumen

La contaminación por metales pesados constituye uno de los mayores riesgos para los cursos de aguas por ser estos contaminantes de difícil eliminación dada su naturaleza no biodegradable y persistente. Numerosas tecnologías han sido desarrolladas para tratar este problema ambiental, siendo la biosorción una de las alternativas más utilizadas debido a su eficiencia, bajo costo y posibilidad de utilizar materiales naturales como biosorbente. Los residuos agrícolas constituyen una fuente importante de biomasa que puede ser empleada en este tipo de proceso. En algunos casos, es necesario mejorar la capacidad de remoción de estos materiales mediante la aplicación de tratamientos químicos o físicos.

Debido a esto, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la capacidad de remoción de cationes divalentes por parte de la cáscara de arroz, residuo altamente disponible en la provincia de Entre Ríos, y el efecto del tratamiento químico básico o ácido sobre la capacidad de retención de estos contaminantes.

La modificación alcalina del biosorbente mejoró la eficiencia de retención de los metales divalentes (M^{2+}) analizados respecto al material sin tratar. Por el contrario, el tratamiento ácido de la cáscara de arroz disminuyó la remoción de los contaminantes debido a que la modificación de la carga superficial del adsorbente imposibilitaría la unión de los metales divalentes a los sitios de unión. Los estudios SEM y FTIR indicaron que la biosorción de M^{2+} se produce en la microestructura globular de la cáscara de arroz y los grupos Si-O-Si- (siloxano), -OH y >C=O podrían estar involucrados en la unión de los metales.

Palabras clave: biosorción, modificación química, cáscara de arroz, metales divalentes.

Introducción

La industrialización y el aumento poblacional han conducido a una gran demanda de productos y servicios cuyos procesos generan, entre otros, efluentes líquidos con altas concentraciones de sustancias tóxicas, no biodegradables y cancerígenas.

Los metales pesados, tales como plomo, cobre, cadmio, cinc y níquel, son considerados contaminantes ambientales prioritarios, debido a la toxicidad que los iones metálicos presentan en los organismos vivos. Tras su liberación a partir de diversas fuentes, como pueden ser las actividades industriales y agrícolas, los metales pesados no son degradados y persisten en el medio ambiente[1]. Es por esto que, los efluentes que contienen estos xenobióticos deben ser tratados adecuadamente debido a su elevada toxicidad. Para esto se han desarrollado diferentes tecnologías como la precipitación química, procesos de oxidación, intercambio iónico, separación por membrana y biosorción[2,3,4]. Entre las técnicas mencionadas, el proceso de biosorción se ha convertido en uno de los más elegidos para la remoción de metales en aguas contaminadas ya que ha demostrado ser efectivo, económico, versátil y simple[5].

Entre los diversos materiales utilizados como biosorbentes, los materiales lignocelulósicos compuestos por celulosa, hemicelulosa y lignina, son ampliamente

elegidos ya que presentan adecuada estabilidad química, resistencia mecánica y capacidad de remoción aceptable. Sin embargo, la celulosa posee un número limitado de grupos hidroxilo libres disponibles para la unión de iones metálicos. Esto se debe principalmente a que estos grupos están involucrados en la formación de una gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares[6]. Debido a esto se han llevado a cabo numerosas investigaciones para mejorar las propiedades de estos materiales utilizados como biosorbentes y aumentar su capacidad de sorción de iones metálicos por modificación química con ácidos minerales/orgánicos, bases, compuestos orgánicos y agentes oxidantes[7]. Los pretratamientos podrían modificar las características de la superficie ya sea eliminando o enmascarando los grupos funcionales o exponiendo más sitios de unión.

La cáscara de arroz constituye un material lignocelulósico que se encuentra ampliamente disponible en la región de Entre Ríos (Argentina) ya que es un subproducto de una de las principales actividades agrícolas de la zona. Esta biomasa posee gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado[8,9]. La presencia de celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice en este material con sitios de unión capaces de secuestrar metales, permiten sugerir el uso potencial de este residuo en la detoxificación de ambientes contaminados de una forma ambientalmente amigable y costo-efectiva.

En base a ello, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la capacidad de remoción de cationes divalentes por parte de la cáscara de arroz y el efecto del tratamiento químico básico o ácido sobre la capacidad de retención de metales divalentes (M^{2+}: Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+}) en solución.

Materiales y métodos

La cáscara de arroz (CA) fue lavada antes de la modificación química con hidróxido de potasio o ácido fosfórico.

Modificación química con hidróxido de potasio (CA-KOH): la cáscara de arroz se puso en contacto con KOH 1% m/m, se llevó a ebullición durante 30 minutos y se dejó en reposo durante una noche. Se filtró y se lavó con agua destilada y ácido clorhídrico al 10% para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se secó en estufa a 100 ºC.

Modificación química con ácido fosfórico (CA-H_3PO_4): la cáscara de arroz se trató con una solución de H_3PO_4 1 M y se agitó durante 24 horas. Se filtró y lavó con agua destilada y fue secada en estufa a 70 ºC.

Las características morfológicas de la cáscara de arroz natural y modificada químicamente se evaluaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips 515, con un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDS- EDAX-Phoenix).

Los grupos funcionales presentes en los biosorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Elmer 1605), utilizando discos de KBr para preparar las muestras. El rango espectral varió de 4000 a 650 cm^{-1}.

El comportamiento térmico de la cáscara de arroz se obtuvo utilizando un analizador termogravimétrico Shimadzu DTA-50, TGA-50 con analizador TA-50 WSI, utilizando velocidades de calentamiento de 1 °C/min, en el rango de temperaturas ambiente – 1000 °C. En todos los casos, se utilizaron soporte de Pt y atmósfera de aire.

Protocolo de biosorción: los experimentos de adsorción se realizaron a 22 ± 4 ºC con agitación continua. Se utilizaron erlenmeyers de 100 mL conteniendo una determinada masa del bioadsorbente (0.05 a 2.5 g) y 50 mL de la solución monometal de M^{2+} de 50 ppm preparada a partir de sulfato de cobre, cloruro de cadmio, nitrato de plomo, cloruro de níquel o sulfato de zinc. El pH se ajustó a 5 y el tiempo de contacto a 1 hora. Finalizado el tiempo de contacto se filtró y la solución resultante fue utilizada para el

análisis de M^{2+} residual en solución. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Buck 210 VCG equipado con una llama de acetileno-aire para determinar la concentración remanente de M^{2+}. El porcentaje de adsorción se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Adsorción } M^{2+}\ (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100\%$$

Donde C_0 es la concentración inicial de M^{2+} y C_e es la concentración del metal finalizado el protocolo de adsorción. Los resultados se expresan como la media ± el error standard de la media (n=3).

Resultados y discusión

El resultado del análisis químico mediante EDS de los biosorbentes se muestra en la Tabla 1. Como se puede distinguir, los elementos significativos en los materiales evaluados son carbono, oxígeno y sílice. Las activaciones químicas de la cáscara muestran una variación en los porcentajes relativos de C, O y Si y la presencia, en el caso de la activación ácida de P proveniente del método de activación.

Tabla 1. Análisis químico de los biosorbentes utilizados.

	C	O	Si	K	P	Ca	Fe	Al
CA [%]	29.7	38.4	22.3	1.9	0.9	2.1	5.6	-
CA-KOH [%]	38.9	20.7	35.8	0.2	3.2	-	0.9	0.3
CA-H_3PO_4 [%]	35.5	11.9	34.8	-	9.7	-	4.6	3.3

En la Figura 1 se observa la microestructura de la cáscara de arroz natural y activada con KOH o H_3PO_4, obtenidas mediante SEM con magnificación de 500x. Como se puede observar, la microestructura de la cáscara de arroz natural es globular, mostrando un patrón celular del epicarpio o capa más externa bien organizado y de estructura homogénea (Figura 1a). Además, se destacan estructuras alargadas aciculares, que se asemejan a “pelos”, típicas de las distribuciones fibrosas de ciertos cereales. En las muestras de CA-KOH (Figura 1b) y CA-H_3PO_4 (Figura 1c) se observa un desprendimiento de estos “pelos” desde el nacimiento de los mismos.

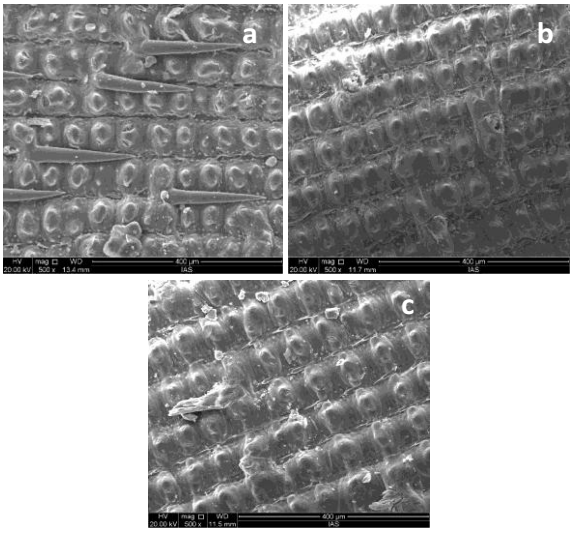


Figura 1. Imágenes SEM de (a) CA, (b) CA-KOH, (c) CA-H_3PO_4. Magnificación: 500x.

El perfil DTA-TGA correspondiente a los biosorbentes estudiados se muestra en la Figura 2. Se observan varios picos exotérmicos en la curva DTA que se han asignado a la descomposición por combustión de los biopolímeros presentes en la biomasa. La muestra CA presenta un primer pico pronunciado a 326 °C con pérdida de peso, seguido de otros picos pequeños a 332 °C, 343 °C y 356 °C, y finalmente otro pico amplio pronunciado a 441 °C, con pérdida de peso continua. Este comportamiento corresponde a la presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina. Dado que estos compuestos se encuentran íntimamente relacionados en toda la estructura, la descomposición térmica de cada una no puede

analizarse individualmente. Sin embargo, debe esperarse que la descomposición de la lignina ocurra a la temperatura más alta, mientras que la degradación de la hemicelulosa se produce a la temperatura más baja. Por lo tanto, debe considerarse que los primeros picos están asociados con la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, y el último con la degradación de la lignina. En las muestras CA-KOH y CA-H_3PO_4 se puede observar que, en ambos casos, el pico asignado a la lignina se desplaza hacia temperaturas más altas, lo que sugiere que el tratamiento químico realizado genera que la estructura del material sea más resistente.

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de los biosorbentes empleados y en la Tabla 2 se asignan las bandas correspondientes a los grupos funcionales que podrían participar en la adsorción de metales[10,11]. Como puede observarse, las modificaciones químicas no generan cambios significativos en los grupos funcionales presentes en la biomasa.

El grupo Si-OH que aparece a 3300 cm^{-1} juega un papel importante en el intercambio de cationes. Otros grupos funcionales que podrían participar en la biosorción de M^{2+} son los restos -Si-O-Si, -OH y carbonilo[12].

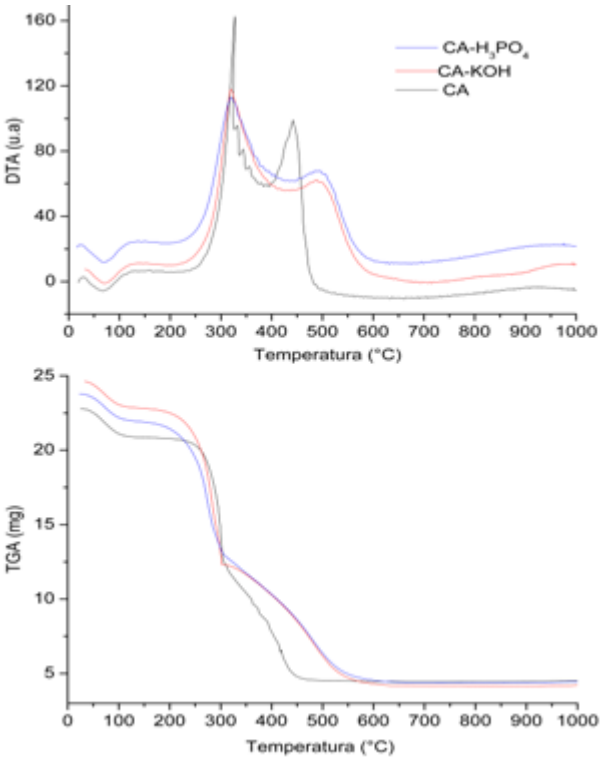


Figura 2. DTA-TGA de los biosorbentes empleados

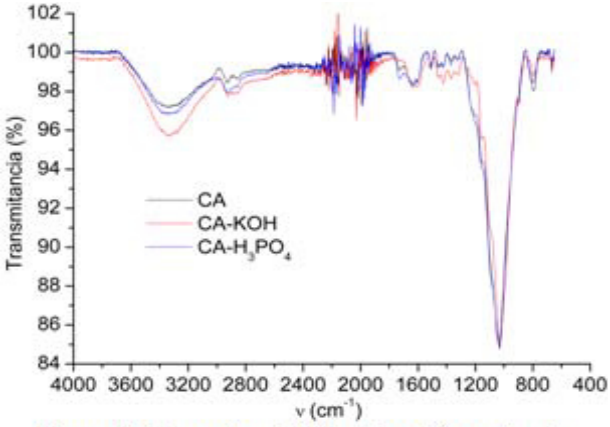


Figura 3. Espectros FTIR de los biosorbentes analizados.

Tabla 2. Grupos funcionales presentes en la superficie de los biosorbentes.

ν (cm^{-1})	**Grupos Funcionales**
~3330	-OH estiramiento debido al grupo -Si-OH
~2930 a ~2850	C-H estiramiento alifático de grupos metilo y metileno presentes en lignina.
~1730 a ~1630	>C=O frecuencias de estiramiento debido a restos de cetonas y aldehídos.
~1030 a 790	-Si-O-Si- estiramiento y flexión de siloxano

En la Figura 4 se presenta el efecto del pretratamiento químico sobre la adsorción de M^{2+} para distintas masas de biosorbentes. Si bien los resultados observados han demostrado que la cáscara de arroz es un adsorbente eficaz para la eliminación de iones Cd, Pb, Ni, Cu y Zn en soluciones acuosas, un tratamiento previo con KOH

mejoró su capacidad de adsorción natural. El tratamiento alcalino (CA-KOH) causó un aumento de 60.21 ± 4.46% a 97.45 ± 0.29%, 30.76 ± 2.40% a 95.57 ± 0,40%, 26,09 ± 2.58% a 95.35 ± 0.09%, 51.40 ± 2.10% a 98.30 ± 0.50% y 29.89 ± 1.74% a 93.58 ± 0.12% en la adsorción de Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} y Cd^{2+} respectivamente, a temperatura ambiente y una masa de 0.5 g. Esto podría deberse al hecho de que a altas concentraciones de KOH, puede tener lugar la exfoliación de los grupos terminales, la hidrólisis alcalina, la degradación y descomposición de los polisacáridos disueltos de la biomasa. Esta exfoliación mejora el proceso al liberar nuevos sitios para la adsorción. Además, durante el tratamiento con álcalis, las primeras reacciones son la solvatación y la saponificación que generan un crecimiento de la pared celular de la estructura lignocelulósica que mejora la difusión de los contaminantes y modifica los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Otro aspecto importante del tratamiento alcalino es el cambio de la estructura de celulosa a una forma que es más densa y termodinámicamente más estable que la celulosa nativa[7,13].

Para el caso de la activación ácida de la cáscara (CA-H_3PO_4), no se lograron resultados promisorios que superen los valores de remoción obtenidos para el uso de CA. Esto se debe a que la activación ácida modifica la carga superficial del adsorbente imposibilitando la unión de los cationes divalentes a los sitios de unión.

Al analizar el efecto de la masa del biosorbente utilizado, los valores obtenidos para CA-KOH muestran que para masas superiores a 0.5 g no se produce mejora en la adsorción de los metales estudiados. Para el caso de CA, el porcentaje de remoción aumenta para el rango de masas estudiadas, excepto el plomo, en cuyo caso la remoción máxima se obtiene para 0.5 g. Cuando se analiza la opción CA-H_3PO_4, la remoción aumenta al aumentar la masa de sorbente en todo el rango propuesto.

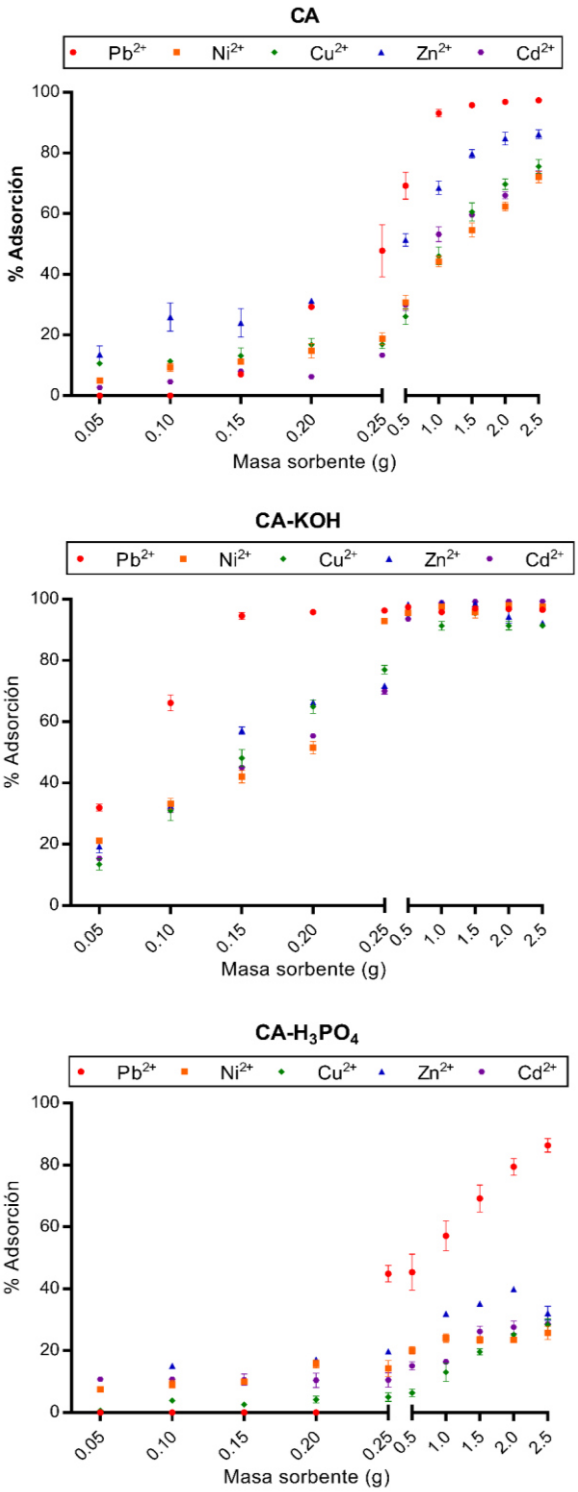


Figura 4. Efecto del tratamiento químico en la adsorción de M^{2+} a diferentes masas de biosorbente

En general, se observa que al incrementar la masa de biosorbentes se obtienen mayores eliminaciones de los contaminantes. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando aumenta el número de sitios de adsorción o el área de superficie activa del

material. En este sentido, el aumento de la dosis de adsorbente proporciona una mayor área de superficie y, por lo tanto, se encuentran disponibles mayor cantidad de sitios.

En el caso del plomo, los porcentajes de adsorción más altos se obtuvieron con el uso de masas más pequeñas, lo que sugiere una mayor afinidad por parte de los adsorbentes hacia este metal. El porcentaje de adsorción de M^{2+} para las alternativas estudiadas se puede ordenar de la siguiente manera $Pb^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}\approx Ni^{2+}\approx Cd^{2+}$.

Conclusiones

El tratamiento alcalino de la cáscara de arroz mejoró significativamente la retención del metal, alcanzando valores cercanos al 98% para bajas dosis de biosorbente modificado mientras que, la activación ácida de la cáscara no produjo mejoras en el proceso respecto a la cáscara al natural en todo el rango de masas estudiado.

Los resultados presentados permiten proponer a la cáscara de arroz al natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio como un biomaterial potencialmente útil en la remoción de ambientes contaminados con metales pesados. Otros estudios ayudarán a evaluar las implicaciones económicas del uso de este biosorbente ya sea en su forma natural o modificada químicamente.

Referencias

1-Tseveendorj E., Enkhdul T., Lin S., Dorj D., Oyungerel S., Soyol-Erdene T. Biosorption of lead (II) from an aqueous solution using biosorbents prepared from water plants. Mong. J. Chem. 18 (2017) 52–61.

2-Carolin C., Kumar P., Saravanan A., Joshiba G., Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 2782–2799.

3-Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J. Environ. Manage. 92 (2011) 407–418.

4-Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. Curr. Pollut. Reports. 1 (2015) 167–176.

5-Bhattacharya A., Naiya T., Mandal S., Das S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. Chem. Eng. J. 137 (2008) 529–541.

6-Šoštarić T., Petrović M., Pastor F., Lončarević D., Petrović J., Milojković J., Stojanović M. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. J. Mol. Liq. 259 (2018).

7-Velazquez-Jimenez L., Pavlick A., Rangel-Mendez J. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. Ind. Crops Prod. 43 (2013) 200–206.

8-Schiewer S., Wong M. Metal Binding Stoichiometry and Isotherm Choice in Biosorption. Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 3821–3828.

9-Lata S., Samadder S. Removal of Heavy Metals Using Rice Husk : A Review. Int. J. Enviroment Res. Dev. 4 (2014) 165–170.

10-Vieira M., De Almeida Neto A., Carlos Da Silva M., Nóbrega C., Melo Filho A. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. Brazilian J. Chem. Eng. 29 (2012) 619–633.

11-Basnet P., Amarasiriwardena D., Wu F., Fu Z., Zhang T. Investigation of tissue level distribution of functional groups and associated trace metals in rice seeds (Oryza sativa L.) using FTIR and LA-ICP-MS. Microchem. J. 127 (2016) 152–159.

12-Alexander S., Ellerby R., Hernandez A., Wu F., Amarasiriwardena D. Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. Microchem. J. 135 (2017) 129–139.

13-Miretzky P., Cirelli A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. J. Hazard. Mater. 180 (2010) 1–19.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Estudio de la capacidad de remoción de As (V) y As (III) mediante tierra de diatomeas del yacimiento "Renqueña", Pcia. De Neuqén.

M. Cuéllar[ab], A. Bohé[bc]
[a]*Universidad Nacional del Comahue-CRUB.*cuellarmaru@gmail.com
[b]*CONICET.*
[c] *Dep. de Fisicoquímica y Control de Calidad- Complejo Tecnológico Pilcaniyeu. DFC-CNEA.*

Resumen

El arsénico está frecuentemente presente en aguas profundas, como las aguas de consumo que se extraen de pozos. En la legislación argentina el límite permitido para As es de 50 ppb, mientras el OMS recomienda llegar a 10 ppb; para alcanzar este valor en el contenido de As se propone utilizar adsorbentes de origen natural como la tierra de diatomeas. En este trabajo se modificaron tierra de diatomeas con $FeCl_3$ (DNQ-Fe). La estructura y morfología fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (SEM-EDS), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FTIR). Se estudió la eficiencia de remoción de As (V) y As (III) que presenta DNQ-Fe. Se logró una eficiencia de remoción del 95,3 % para As (V) y del 96,3 % para As (III) habiendo partido de concentraciones de 100 µg/L para ambas especies. Por otra parte, se estudió el efecto de una matriz compleja de aguas de pozo de la estepa patagónica, compuesta por los siguientes aniones y cationes: Cl^-, F^-, PO_4^{3-}, NO_3^- y SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, K^+ y Na^+, logrando un 95 y 98 % de eficiencia de remoción para As (V) y As (III) respectivamente. El material en estudio: DNQ-Fe tiene potencial como adsorbente eficiente para la eliminación tanto de As (V) como As (III).

Palabras clave: Arsénico; Adsorción, Remoción, Tierra de diatomeas.

Introducción

El arsénico es un elemento químico altamente tóxico presente en el ambiente [1–4]. Como componente natural del medio ambiente, ingresa a los sistemas acuosos por lixiviación de suelos y minerales, causando un riesgo para la salud en muchas regiones del mundo [5]. Dicho elemento se encuentra en concentraciones variables, tanto en el aire, el agua y el suelo, como también formando parte de la biota [3,4,6].

El arsénico es una preocupación mundial ya que más de 100 millones de personas viven bajo la amenaza de sus efectos nocivos [2,4]. Por este motivo es que diversos organismos relacionados con la salud, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), recomiendan límites de referencia de 10 µg/L para la exposición a este metaloide [1,7–9]. En la Argentina el nivel máximo de As permitido para agua potable es de 50 µg/L según la regulación del Código Alimentario Argentino (CAA)[10].

El arsénico en el agua, está presente principalmente en dos formas: arseniato (As (V)) y arsenito (As (III)). Encontrándose predominantemente en las formas aniónicas, H_2AsO_4, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} para As (V) y para As (III): $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} . Los aniones que predominan en el agua superficial son los del arseniato, mientras que el arsenito existe en el agua subterránea anaeróbica [1,3]. La toxicidad de los compuestos de arsénico depende en gran medida de su composición química y su estado de oxidación y sigue la secuencia: As orgánico < As(V) <As(III) [4,11,12].

En las últimas dos décadas se han desarrollado técnicas y tecnologías para la eliminación de los distintos estados del arsénico [6,13,14]. Una de las técnicas utilizada es la adsorción del metaloide con óxido de hierro, carbón activado, alúmina activada, materiales naturales, cenizas y óxidos de tierras raras [4,9,12,13,15,16].

La adsorción se considera uno de los enfoques más prometedores para eliminar el arsénico del agua, debido a su simplicidad, alta eficiencia y rentabilidad [12]. Un adsorbente ideal debe ser no tóxico, mostrar buena resistencia a agentes oxidantes y reductores, ácidos y bases, y muy baja solubilidad en agua [2].

La tierra de diatomeas es uno de los materiales naturales de particular porque es inodora, no tóxica, presenta alta porosidad y permeabilidad, partículas de tamaño pequeño, gran área superficial específica, baja conductividad térmica e inercia química [17,18].

El objetivo de este trabajo es estudiar la eficiencia de remoción de las especies más abundantes de As, en agua, que presenta la tierra de diatomea proveniente de la mina Renqueña, provincia de Neuquén, Patagonia Argentina.

Materiales y métodos

Reactivos

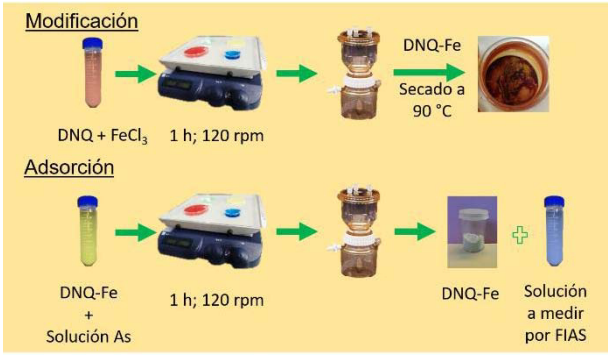
Las sustancias químicas utilizadas fueron de grado analítico y todas las soluciones se prepararon diariamente con agua desionizada. Las soluciones madre de arsénico fueron preparadas disolviendo cantidad apropiada de Na_2HAsO_4 (Tetraedro) o As_2O_3 (Cicarelli). La modificación de tierra de diatomeas fue realizada con $FeCl_3.6H_2O$ (Anedra). La solución piraña utilizada fue preparada de la siguiente manera: 1 parte de H_2O_2(Anedra) y 3 partes de H_2SO_4 (Chemlab).

En este estudio se utilizó tierra de diatomeas naturales provenientes de la mina Renqueña, Zapala, Neuquén, Argentina.

Modificación de Tierra de Diatomeas

La tierra de diatomeas (DN) fue calcinada durante 1 h a 950 °C (DNQ). Después de la calcinación, DNQ se trató con una solución de $FeCl_3$ 0,1 M en una proporción de 1 g por 15 mL de solución, la suspensión se mezcló en un agitador orbital a 120 rpm durante 1 h para asegurarse de que el material quede saturado con la solución de cloruro férrico. El material modificado (DNQ-Fe) se filtró y se secó a 90 ° C durante 24 h. Después de secar DNQ-Fe, se lavó el material con 1 L de agua desionizada hasta que la conductividad fue cercana a la del agua de lavado y se secó a 60 °C durante 24 h.

En el esquema 1 se resume la metodología de trabajo para el tratamiento de las muestras.



Esquema 1: Metodología de trabajo

Ensayo de Adsorción de Arsénico

Los experimentos de adsorción de arsénico se llevaron a cabo a temperatura ambiente (21 °C). Para cada evaluación, una vez modificado el material en estudio, DNQ-Fe se puso en contacto con soluciones de Na_2HAsO_4 o As_2O_3 en una proporción de 0,5 g por 20 mL durante 1 h, mezclándose en un agitador orbital a 120 rpm. Una vez transcurrido este tiempo, se filtró la suspensión con filtro de poros de 0,45µm y se determinó la concentración final de As en esa solución mediante Espectrómetro de Absorción Atómica con sistema generador de hidruros y vapor frío de mercurio (AAnalyst 200- FIAS 400 Perkin Elmer).

Ensayo de Desorción de Arsénico

Los experimentos de desorción de As se llevaron a cabo agitando 0,5 g de muestra de DNQ-Fe con 25 ml de solución que contenía NaCl al 2% y NaOH al 2% durante 1 h según lo indicado en el trabajo de Daniel Ocinski y Col.[19].

Para la exposición de DNQ-Fe, una vez tratado con la solución de desorción, se enjuagó el material con agua desionizada y se trató como los experimentos de adsorción.

Este ciclo desorción-adsorción se realizó dos veces consecutivas con el objetivo de conocer el rendimiento de reutilización del material en estudio.

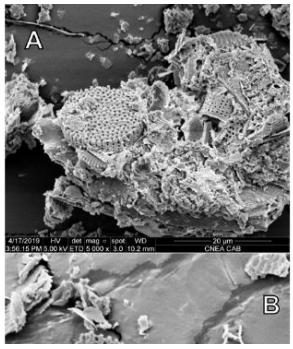
Caracterización del Material

El material en estudio se caracterizó por diferentes técnicas que incluyen microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (SEM-EDS - FEI Inspect S50), difracción de rayos X (XRD – Bruker D8 Advance), fluorescencia de rayos X (XRF – Bruker S8 Tiger) y espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FTIR).

Resultados y discusión

Caracterización de Tierra de Diatomeas

Como puede observarse, en la Figura 1 A, en la muestra DNQ se encuentran conglomerados de frústulas con diferentes morfologías. En las Figuras 1 B y C se muestran con más detalle la diferencia en la morfología de las frústulas, la misma se debe a la presencia de diferentes especies de diatomeas.



La composición elemental de DNQ se obtuvo mediante FRX, la cual expresada como óxidos es la siguiente: SiO_2 (80,82%); Al_2O_3 (8,58%); Fe_2O_3 (4,96%); MgO (1,73%); CaO (1,56%) y Na_2O (1,23%). El análisis por DRX permitió determinar que DNQ se trata de un material amorfo. El FTIR fue utilizado para la determinación de presencia de grupos funcionales particulares. Los espectros FTIR de la tierra de diatomeas y la tierra de diatomeas modificada en el rango infrarrojo medio y lejano se muestran en la Figura 2. La presencia del pico a 1630 cm^{-1} se debe a la deformación O–H del agua, el pico 1230 cm^{-1} en el material se asigna al estiramiento C–H y C–C, los picos a 1090 cm^{-1}, 806 cm^{-1} y 467 cm^{-1} se deben al estiramiento y deformación de Si–O. El cambio en los picos en la región de 803 cm^{-1} y 461 cm^{-1} y el pico en 665 cm^{-1} se asignan al enlace metal-oxígeno, estos cambios aparecen después de la modificación y exposición lo que daría un indicio que ha ocurrido la adsorción de arsénico.

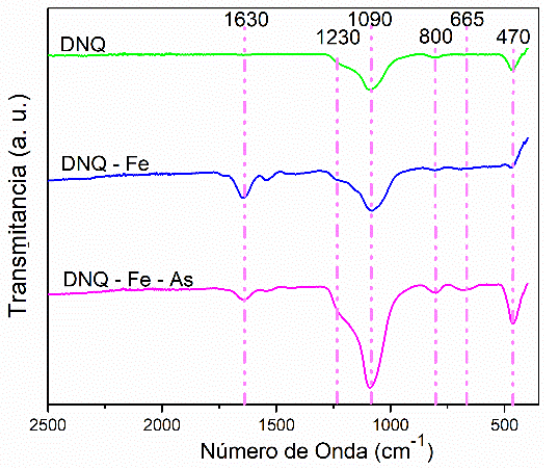


Figura 2: Espectro FTIR

Tratamiento Previo y Modificación de Tierra de Diatomeas

La capacidad de remoción fue estudiada mediante la eficiencia de remoción del material. La eficiencia fue calculada de la siguiente manera:

$$Ef\ (\%) = \left(\frac{[As]_i - [As]_f}{[As]_i}\right) * 100 \qquad \text{Ec 1.}$$

Donde $[As]_i$ es la concentración a la que fue expuesto el material y $[As]_f$ es la concentración de la solución luego de ser expuesta al material en estudio.

Se determinaron las eficiencias para distintas modificaciones del material, como también para éste sin ningún tratamiento previo.

Las modificaciones fueron: material sin modificar (DN); DN expuesta a 950 °C (DNQ),tratamiento con solución piraña[20] por 1 h (DN-P y DNQ-P); modificación de la superficie con $FeCl_3$ 0,1 M durante 1 h con agitación orbital (DN-Fe y DNQ-Fe). Como cuarto tratamiento se trató a tierra de diatomea con solución piraña durante 1 h, y luego se expuso a la solución de $FeCl_3$ 0,1 M.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos al exponer el material, con los distintos tratamientos, a una concentración de As (V) de 60 µg/L.

A partir de los tratamientos realizados al material en estudio, se logra una mayor eficiencia de remoción en las tierras de diatomeas tratadas con $FeCl_3$, ya sea tratada previamente con solución piraña (93 %) o sin este tratamiento previo (93 %).

Los resultados obtenidos permiten concluir que es necesario tratar las tierras de diatomea con $FeCl_3$ 0,1 M, pero no es necesario realizar el tratamiento previo con solución piraña.

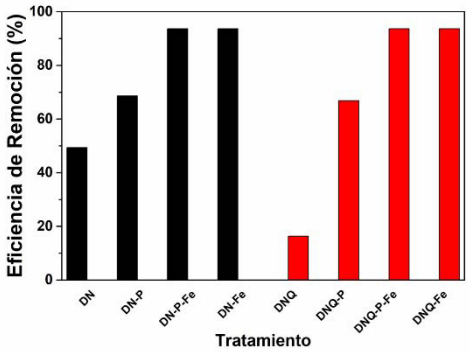


Figura 3: Eficiencia de Remoción de As para diferentes tratamientos previos

Estudio de adsorción de As (V) y As (III)

El material modificado con $FeCl_3$ 0,1 M (DNQ-Fe) fue expuesto a soluciones de As preparadas con las dos especies más abundantes, en solución, presentes en la naturaleza: As (V) y As (III).

En este ensayo se trabajó con concentraciones de 100 µg/L para ambas especies y se logró una eficiencia de remoción del 95,3 % para As (V) y del 96,3 % para As (III).

Este mismo estudio se repitió utilizando una muestra real como matriz compleja para la adsorción de ambas especies de As, las soluciones que se estudiaron fueron de 100 y de 250 µg/L para ambas especies.

En la tabla 1 se muestran algunos aniones y cationes determinados en la muestra real.

Del estudio de adsorción de As con matriz compleja se obtuvieron las eficiencias de remoción de 95 y 98 % para As (V) y As (III) respectivamente. Se puede concluir, al igual que en otros estudios [21], que los aniones presentes en la muestra real no interferirían en la adsorción de ambas especies de As, al menos en la proporción en la que se encuentran. Lo mismo ocurre con los cationes detectados en la muestra real.

Las muestras de agua (250 µg/L As (V) o As (III)) tratadas con DNQ-Fe presentaron como concentración final valores de As menor a los niveles permitidos por CAA y OMS para ambas especies.

Tabla 1. Concentración de aniones y cationes presentes en la muestra real.

Aniones	(mg/L)	Cationes	(mg/L)
Cl^-	91	Ca^{2+}	64,0
F^-	0,98	Zn^{2+}	0,0119
PO_4^{3-}	<1	Sr^{2+}	0,43
NO_3^-	1,7	Mg^{2+}	13,68
SO_4^{2-}	1,95	K^+	7,12
		Na^+	146

Ensayo de Desorción de Arsénico

Se realizó el ciclo desorción-adsorción dos veces consecutivas con el objetivo de conocer sobre el rendimiento de reutilización del material en estudio.

Los resultados logrados indican que DNQ-Fe mantiene la eficiencia de remoción enun valor de 82,5 %, en ambos ciclos desorción-adsorción.

En el segundo ciclo, durante la desorción se determinó que del As que quedó adsorbido se pudo desorber un 80,1 %.

Con los resultados obtenidos a partir de este ensayo se podría concluir que es una metodología a aplicar para limpiar el material, una vez que esté saturado, para la reutilización del mismo.

Conclusiones

Los diferentes ensayos realizados en este trabajo indican que la tierra de diatomeas provenientes de la mina de Renqueña, modificada con $FeCl_3$ 0,1 M, tiene potencial como adsorbente eficiente para la eliminación tanto de As (V) como As (III). Se logró bajar la concentración de As en solución, para ambas especies, a valores menores que 10 µg/L, cumpliendo con las recomendaciones de CAA y OMS. Por otra parte, se pudo determinar en el agua de pozo utilizada en este trabajo que tanto los aniones: Cl^-, F^-, PO_4^{3-}, NO_3^- y SO_4^{2-} como los cationes: Ca^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, K^+ y Na^+ no afectan la remoción de ambas especies de As. Además, el material podría reutilizarse al eliminar el As que adsorbió con la metodología planteada en este trabajo.

Agradecimientos

Las autoras agradecen el financiamiento del CTP-CNEA, del CONICET y de la UNCo para la realización de este trabajo.

Bibliografía

1. Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S. & Arqueropanyo, O. anong. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on leonardite. *Chem. Eng. J.***240**, 202–210 (2014).
2. Chaudhry, S. A., Zaidi, Z. & Siddiqui, S. I. Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): Modelling and process optimization. *J. Mol. Liq.***229**, 230–240 (2017).
3. Xiong, Y. *et al.* Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. *Appl. Surf. Sci.***416**, 618–627 (2017).
4. Sigdel, A., Park, J., Kwak, H. & Park, P. K. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *J. Ind. Eng. Chem.***35**, 277–286 (2016).
5. Ociński, D., Jacukowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczyk, J. & Kociołek-Balawejder, E. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water - Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chem. Eng. J.***294**, 210–221 (2016).
6. Hokkanen, S., Repo, E., Lou, S. & Sillanpää, M. Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose. *Chem. Eng. J.***260**, 886–894 (2015).
7. EPA. National Recommended Water Quality Criteria. *United States Environ. Prot. Agency, Off. Water.* 36 (2004). doi:820-F-12-058
8. Canadian Environmental Quality Guidelines. *SUMMARY TABLE - Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines*. (2003).
9. OMS. Guidelines for Drinking-water Quality. *Atención Primaria***23**, 7 (2006).
10. Argentino, C. A. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. *Código Aliment. Argentino* 7–21 (2007).
11. Danil de Namor, A. F. *et al.*Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J. Hazard. Mater.***241**–**242**, 14–31 (2012).
12. Qi, J., Zhang, G. & Li, H. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresour. Technol.***193**, 243–

249 (2015).
13. Lee, C. G. *et al.* Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *J. Hazard. Mater.***325**, 223–229 (2017).
14. A. Saleh, T., Sari, A. & Tuzen, M. Chitosan-modified vermiculite for As(III) adsorption from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Mol. Liq.***219**, 937–947 (2016).
15. Mishra, T. & Mahato, D. K. A comparative study on enhanced arsenic(V) and arsenic(III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water. *J. Environ. Chem. Eng.***4**, 1224–1230 (2016).
16. Vieira, B. R. C., Pintor, A. M. A., Boaventura, R. A. R., Botelho, C. M. S. & Santos, S. C. R. Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds. *J. Environ. Manage.***192**, 224–233 (2017).
17. Yuan, P. *et al.* Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: The effects of heating pretreatment. *Microporous Mesoporous Mater.***170**, 9–19 (2013).
18. Nosrati, A. *et al.* Polyethyleneimine functionalized mesoporous diatomite particles for selective copper recovery from aqueous media. *Int. J. Miner. Process.***166**, 29–36 (2017).
19. Ociński, D., Jacukowicz-Sobala, I., Raczyk, J. & Kociołek-Balawejder, E. Evaluation of hybrid polymer containing iron oxides as As(III) and As(V) sorbent for drinking water purification. *React. Funct. Polym.***83**, 24–32 (2014).
20. Uthappa, U. T. *et al.* Nature engineered diatom biosilica as drug delivery systems. *J. Control. Release***281**, 70–83 (2018).
21. Nekhunguni, P. M., Tavengwa, N. T. & Tutu, H. Investigation of As(V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite. *J. Environ. Manage.***197**, 550–558 (2017).

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Análisis de sustentabilidad de dos vías de aprovechamiento de restos de poda de olivo

A. Mamaní[a,b], S. Acosta[b], S.M Udaquiola[b] y C. Deiana[b], F. Sardella[b]

[a] *CONICET- San Juan.* armin7mamani@gmail.com

[b] *Instituto de Ingeniería Química UNSJ, Argentina.*

Resumen

Los residuos lignocelulósicos son polímeros renovables de las paredes celulares de madera y células vegetales, considerados precursores potencialmente sustentables. La sustentabilidad no es un estado estable sino un proceso de construcción constante, es la capacidad que tiene una sociedad para hacer un uso consciente y responsable de sus recursos, sin agotarlos o exceder su capacidad de renovación, y sin comprometer el acceso a estos por parte de las generaciones futuras [1]. El bioetanol y sus mezclas son los líquidos más utilizados como biocombustibles para el transporte debido a sus grandes ventajas ambientales. El bioetanol lignocelulósico despierta aún más interés pues la materia prima no está destinada a ser fuente de alimentos, es ecológico y tiene índices de conversión elevados. Por otro lado, los supercapacitores, como dispositivos de almacenamiento de energía, son considerados una fuente de energía de alta potencia, prometedora para vehículos eléctricos híbridos, sistemas de telecomunicación digital, etc. Los carbones activados son considerados uno de los candidatos más prometedores para constituir electrodos de supercapacitores debido a su gran superficie específica y buenas propiedades electroquímicas.

La industria olivícola forma parte de las principales actividades económicas de la Región de Cuyo con alrededor de 70.000 hectáreas cultivadas. El cultivo de los olivares en la región genera grandes cantidades de restos de poda, con una producción media de unos 2.000 kg/ha.año, por lo que se estima que anualmente se generan cerca de 140.000 toneladas de este residuo. Esta gran cantidad de material lignocelulósico genera expectativas sobre su empleo en una variedad de alternativas de aprovechamiento que, a la vez, mitiguen los problemas de disposición final y de contaminación ambiental.

El objetivo de este trabajo es analizar la sustentabilidad a escala industrial de dos vías de aprovechamiento de los restos de poda de olivo: la obtención de bioetanol por vía fermentativa y la producción de materiales porosos para su aplicación en supercapacitores. Se analizó el cambio de escala para el análisis de sustentabilidad de ambos procesos industriales a través de una “matriz de análisis de indicadores principales”, en la que se plasmaron los principales indicadores ambientales, económicos y sociales.

A partir del análisis de cada proceso, se identificaron las operaciones unitarias principales y realizaron los balances de masa y energía correspondientes. Se identificaron los impactos en forma cualitativa y cuantitativa, desde el punto de vista ambiental, económico y social, construyendo los indicadores correspondientes.

A partir de la aplicación de la metodología mencionada se pudo concluir que obtener materiales porosos a partir de restos de poda de olivo y destinarlos a la producción de supercapacitores es la elección que tiene más perspectivas de ser un camino sustentable de valorización.

Palabras claves: Análisis de Sustentabilidad. Poda de Olivo. Bioetanol. Supercapacitores.

1. Introducción

La biomasa y su aprovechamiento en estado sólido ha sido desde tiempos inmemoriales la fuente principal de energía para la vida de la humanidad. La vulnerabilidad derivada del paulatino agotamiento de los recursos fósiles frente a una demanda creciente de energía ha provocado grandes cambios en la última década. Se han buscado y utilizado en forma creciente fuentes alternativas de energía, que

suplanten a las reservas de recursos fósiles. La bioenergía se presenta como una alternativa capaz de complementar otras fuentes no convencionales, logrando que gradualmente se pase de una economía basada en combustibles fósiles a otra basada en un abanico de fuentes energéticas.

La generación de residuos agrícolas aumenta año a año, juntamente con la demanda de las cosechas de las cuales derivan, contribuyendo con una alta tasa de contaminación debido a la problemática de su disposición final. Estos residuos representan una fuente importante de materiales lignocelulósicos que poseen características de alta renovabilidad y producción, por lo que se vislumbran como una alternativa a las fuentes derivadas del petróleo, consiguiendo efectos positivos sobre el medio ambiente, agricultura y economía. Así, se incrementa la ayuda para satisfacer las crecientes demandas de energía y de materias primas de la sociedad, de una manera sustentable.

La industria olivícola forma parte de las principales actividades económicas de Cuyo con alrededor de 70.000 hectáreas cultivadas. El cultivo de los olivares en la región genera grandes cantidades de restos de poda, con una producción media de unos 2.000 kg/ha/año, por lo que se estima que anualmente se generan cerca de 140.000 toneladas de este residuo. Esta gran cantidad de residuos lignocelulósicos posee variedad de alternativas de uso que disminuyen los problemas de su disposición final, además de la contaminación ambiental.

Las nuevas reglamentaciones que condicionarían el futuro comercio de los biocombustibles hacen especial hincapié en promocionar alternativas de productos que provengan de residuos de todo tipo dentro de los cuales los agrícolas conforman un grupo importante. La Unión Europea como uno de los principales mercados mundiales se prepara para cambiar su legislación desalentando los biocombustibles provenientes de cultivos y promoviendo aún más aquellos derivados del uso de residuos y partes no comestibles de las plantas [2]. La sustentabilidad no es un estado estable sino un proceso de construcción constante, es la capacidad que tiene una sociedad para hacer un uso consciente y responsable de sus recursos, sin agotarlos o exceder su capacidad de renovación, y sin comprometer el acceso a estos por parte de las generaciones futuras [3].

El objetivo de este trabajo es analizar la sustentabilidad a escala industrial de dos vías de aprovechamiento de los restos de poda de olivo: la obtención de bioetanol por vía fermentativa y la producción de materiales porosos para su aplicación como supercapacitores. Para la comparación de las dos vías se usaron los indicadores más influyentes desde el punto de vista económico, ambiental y social.

2. Materiales y Métodos

La mayoría de los métodos y herramientas de análisis de sostenibilidad y de ciclo de vida disponibles actualmente están diseñados para respaldar el proceso de toma de decisiones basado en una perspectiva macroeconómica, evaluando la etapa de producción. Para el caso de tecnologías prospectivas aún no disponibles comercialmente, como las planteadas en este trabajo, se evalúa la sostenibilidad ambiental y económica de la etapa de producción, ya sea con modelos que pueden no proporcionar datos precisos o datos del proceso a escala laboratorio. Se han propuesto varios enfoques basados en principios de ingeniería de procesos, que intentan superar este problema. Cada uno de estos métodos define sus categorías de indicadores de acuerdo con diferentes criterios. En este trabajo se eligió trabajar con “Análisis de indicadores principales” [4].

En este método las etapas de cada proceso pueden relacionarse claramente con las partes interesadas que reciben los impactos del proceso de producción, se considera los tres dominios de sostenibilidad y se los identifica cualitativa y cuantitativamente. En

el dominio social se hizo una identificación cualitativa del impacto y no cuantitativa pues se consideró que las dos vías de aprovechamiento generan puestos de trabajo y mejoras económicas en la región por igual.
A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio sobre la obtención de bioetanol y materiales porosos, se analizó el cambio de escala para el análisis de sustentabilidad de ambos procesos a través de una "matriz de análisis de indicadores principales", donde se plasmaron los principales indicadores ambientales y económicos. Del análisis comparativo de ambos procesos se pudieron extraer conclusiones acerca de los impactos generados y la sustentabilidad asociada a cada uno de ellos.
Se identificaron las operaciones unitarias principales de cada uno de los procesos bajo estudio, procediendo de la siguiente manera:

1. Identificación de las *operaciones unitarias* de cada proceso de producción.
2. Elaboración de *diagramas de flujo* del proceso.
3. Realización de *balances de masa y energía*.
4. Identificación de los *impactos* principales.
5. Análisis comparativo. Determinación de la vía de valorización más sustentable.

La figura 1 muestra los diagramas de procesos correspondientes a de cada una de las propuestas de aprovechamiento de los restos de poda de olivo, donde se han identificado cada una de las operaciones unitarias principales. Sobre cada una de estas operaciones se aplicaron balances de masa y energía, teniendo en cuenta los ingresos y egresos tal como se muestran en el esquema de la figura 2.

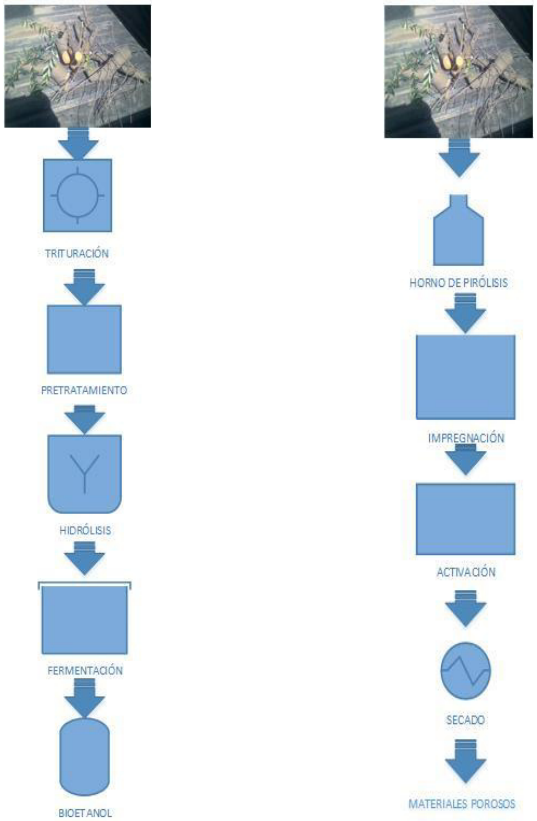


Fig 1. Diagramas de los procesos de obtención de bioetanol y materiales para partir de restos de poda de olivo.

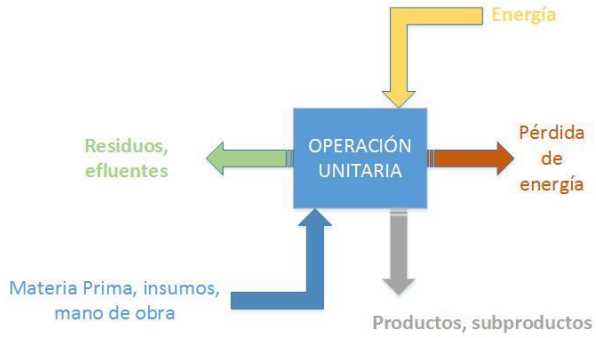


Fig 2. Esquema de una operación unitaria-Ingresos y egresos.

Identificación de impactos

A continuación, se identifican los impactos de cada una de las etapas de ambos procesos productivos. La Tabla 1 muestra esta información de forma resumida.

Tabla 1. Impactos en cada etapa de ambos procesos productivos.

IMPACTOS	PROCESO BIOETANOL	PROCESO MATERIAL POROSO	
Consumo de agua	En la etapa de pretratamiento	En la etapa de impregnación y lavado	AMBIENTAL
Consumo de energía	Molienda Pretratamiento Hidrólisis Fermentación Destilación	Horno pirolisis Impregnación Activación Secado	
Emisiones gaseosas	CO_2 (fermentación)	Etapa de pirólisis	
Efluentes líquidos	Liquido post fermentación	Lavado y etapa de pirólisis	
Residuos sólidos	Sólidos agotados	-	
Costo de traslado de MP	Recolección de restos de poda	Recolección de restos de poda	ECONÓMICO
Rentabilidad	Mercado creciente	Tecnología en desarrollo	
Reactor	Diseño y operación complejo	Diseño y operación simple	
Mantenimiento de las instalaciones	Complejo	Complejo	
Efectos económicos	El reactor es difícil de diseñar	El reactor fácil de diseñar	
Nuevos proveedores	Se generan	Se generan	SOCIAL
Requerimiento de mano de obra calificada	Si	Si	
Beneficio industrial	Fortalecimiento de las industrias existentes	Nueva industria	

El líquido agotado que sale de la etapa de fermentación puede ser reutilizado en el proceso, por lo que este impacto no se tuvo en cuenta.

Cálculo de indicadores

Los indicadores fueron construidos calculando, a partir del balance de masa y energía, las cantidades requeridas o emitidas por unidad de masa de restos de poda de olivo. El análisis del indicador consistió en examinar las métricas de cada uno, compararlas entre tratamientos e inferir conclusiones sobre sus impactos.

Índice 1 (I_1): Rendimiento de producto:

$$I_1 = I_{PRODUCTO} = \frac{unidad\ comercializable\ de\ producto\ (m^3 o\ tn)}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 2 (I_2): Rendimiento de subproductos:

$$I_2 = I_{SUBPRODUCTO} = \frac{unidad\ comercializable\ de\ subproducto\ (m^3 o\ tn)}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 3 (I_3): Inversión de capital:

$$I_3 = I_{CAPITAL} = \frac{compra\ de\ equipos\ en\ pesos}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 4 (I_4): Costo de insumos:

$$I_4 = I_{INSUMOS} = \frac{costo\ de\ insumos\ en\ pesos}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 5 (I_5): Consumo de agua:

$$I_5 = I_{CONSUMO\ AGUA} = \frac{volumen\ de\ agua\ consumida\ por\ el\ proceso\ (m^3)}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 6 (I_6): Consumo de energía eléctrica:

$$I_6 = I_{CONSUMO\ DE\ E,E} = \frac{energia\ eléctrica\ consumida\ por\ el\ proceso(kWh)}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Índice 7 (I_7): Emisión de gases:

$$I_7 = I_{EMISIÓN\ DE\ GASES} = \frac{masa\ de\ gases\ emitidos\ por\ el\ proceso\ (tn)}{toneladas\ de\ materia\ prima}$$

Resultados y discusión

La tabla 2 muestra la comparación entre los indicadores principales de cada proceso. Se valoraron como bueno (+) o malo (-) de acuerdo con los siguientes criterios: en el dominio económico se tomó como positivo al mejor rendimiento, menor costo y menor costo de capital. Respecto al criterio ambiental se consideró bueno al menor daño ambiental, esto es menos emisiones y menos consumo de agua y energía eléctrica. La opción con mejor evaluación respecto de estos dos criterios se seleccionó como la más sustentable.

Tabla 2. Indicadores principales de cada proceso y su influencia en el medio.

Indicadores	**Obtención de bioetanol**		**Obtención de materiales porosos**	
	Valor	**Influencia**	**Valor**	**Influencia**
I_1	0,02	-	0,21	+
I_2	0,49	+	0,25	-
I_3	58500	-	5800	+
I_4	$2{,}16.10^6$	-	$1{,}90.10^6$	+
I_5	18,4	-	2,7	+
I_6	221285	+	360112	-
I_7	14,98	-	0,45	+

Del análisis de la matriz de impactos principales se concluye que la obtención de materiales porosos para supercapacitores resulta ser la vía de aprovechamiento más sustentable. La obtención de materiales porosos tiene 71 % de impactos positivos y 29

% de impactos negativos mientras que la de bioetanol un 29% y un 71% respectivamente.

Conclusiones

A partir de la metodología utilizada para comparar dos vías de aprovechamiento sustentables de un residuo lignocelulósico se pudo establecer cuál sería la mejor ruta de producción. A fin de evaluar cada proceso, se identificaron las operaciones unitarias principales y se realizaron los balances de masa y energía en cada una de ellas. Luego se pudieron distinguir los impactos de forma cualitativa y cuantitativa. Obtener materiales porosos a partir de restos de poda de olivo y destinarlos a la producción de supercapacitores es la elección que tiene más perspectivas de ser un camino sustentable de valorización.

Los análisis permiten generar cadenas de valor a los residuos de la región cooperando con la toma las decisiones al sector productivo que los genera. Se necesita más vinculación de la investigación hacia una etapa de mayor escala para poder mejorar los valores a escala real.

Referencias:

1. De Bhowmick, G., A.K. Sarmah, and R. Sen, *Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products.* Bioresour Technol, 2018. **247**: p. 1144-1154.
2. Hilbert Jorge Antonio, L.L.N.C., Guerra Valeria Inés, *Evolución de la percepción pública de los biocombustibles en Argentina*. 2014, INTA.
3. Wehbe M. B, M.A.M., R. A. Seiler, A. M. Vianco, A. M. Baronio y A. J. Tonolli, *Evaluación de la sustentabilidad de sistemas productivos locales: Una propuesta basada en la participación colaborativa y en la resiliencia de los sistemas socio-ecológicos*. 2015.
4. Sanchez, A., et al., *Bi-dimensional sustainability analysis of a multi-feed biorefinery design for biofuels co-production from lignocellulosic residues and agro-industrial wastes.* Chemical Engineering Research and Design, 2016. **107**: p. 195-217.

Eje C. Ambiente y Sociedad

Coordinador: Dr. Pablo J. Schamber (UNLa- UNAJ).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

La hegemonía ecológica en el contexto internacional de la problemática ambiental

F. M. di Pasquo[a], D. Del Castillo[a], T. E. Busan[a], E. H. Rodríguez[a], G. Klier[a].
[a]*Grupo de Filosofía de la Biología, Conicet, Argentina.* dipasquof@yahoo.com.ar

Resumen

Sostenemos que en el contexto internacional de la problemática ambiental se presenta una concepción hegemónica de naturaleza mediada por la noción de <<ecosistema>>. En este respecto, nos proponemos en primer lugar, mostrar el modo en que esta concepción <<ecosistémica>> de naturaleza "satura" el contexto de la problemática ambiental. Y señalamos, que esta "saturación" responde a una producción de sentido hegemónica derivada de la ecología. En segundo lugar, destacamos tres aspectos que se asignan a esta unidad de estudio (propia de la ecología) que explican, parcialmente, su carácter hegemónico.

Palabras clave:naturaleza, ecología, objetividad, Marc Angenot

Introducción

En este trabajo sostenemos que, en el contexto internacional de la problemática ambiental (PA), se presenta una concepción hegemónica de naturaleza. Indicamos que esta hegemonía viene mediada por la noción de <<ecosistema o sistema ecológico>> desarrollada originalmente por la ecología (rama de la biología). Consideramos esta hipótesis basándonos en el período que va desde el 2005 hasta el presente. Este recorte encuentra su justificación en la publicación del programa internacional "*The Millennium Ecosystem Assessment"*(2005)[1], el cual dio una importante visibilidad a la noción de <<ecosistema>>.De esta manera nos proponemos, en primer lugar, mostrar el modo en que esta concepción <<ecosistémica>> de naturaleza "satura" el contexto internacional de la problemática ambiental. Para ello, revisamos una serie de programas internacionales, entre los que se destacan: *The Millennium Ecosystem Assessment*; *The Intergovernmental Panel on Climate Change*; *International Union for Conservation of Nature*; *Community Conservation Research Network*; *United Nations Environment Programme* y *International Council for Science*. En segundo lugar, destacamos que esta "saturación" responde a una producción de sentido hegemónica derivada de la ecología. En este caso, reparamos en la noción de "hegemonía" desarrollada por Marc Angenot[2,3]para ilustrar la relación dominante de la concepción <<ecosistémica>> dentro del contexto especificado. Por último, destacamos que esta hegemonía pude ser explicada mediante tres aspectos: El <<ecosistema>> es considerado como una unidad sin dimensión espacio-temporal definida (1); el <<ecosistema>> es considerado como una unidad que permite incorporar a la especie humana (2) y el <<ecosistema>> es considerado como una unidad que pre-existe a la experiencia de sus investigadores (3).

Desarrollo: naturaleza y hegemonía<<ecosistémica>>

El contexto internacional de laPA puede ser parcialmente delineado a través de un conjunto de organismos, tales como: la Organización de las Naciones Unidas, ONG, empresas multinacionales y también, los Estados-Nación que al igual que muchas ONG pueden tener tanto injerencias locales como internacionales[4]. Los organismos

mencionados encuentran diferentes modos de “expresión”, entre estos los programas internacionales (ej. *The Millennium Ecosystem Assessment*; *The Intergovernmental Panel on Climate Change*; *International Union for Conservation of Nature*; entre otros). Limitamosnuestro análisis a estos programas, en pos de “rastrear” el modo en que se expresa la concepción de naturaleza en el contexto internacional de la PA. O dicho de otra forma, analizamos mediante qué “instrumento conceptual” se genera una idea de naturaleza para estos organismos. Para ello, a continuación, presentamos una serie de fragmentos donde destacamos este “instrumento” o “marca conceptual”. Resulta oportuno señalar que esta “marca” rastreada en los diferentes fragmentos es siempre la misma, independientemente del programa que se trate. Este “instrumento conceptual” es: el <<ecosistema o sistema ecológico>>. Finalmente, destacamos que nuestra aproximación es cualitativa (y no cuantitativa). Básicamente se trata de visibilizar cómo este modo de representar la naturaleza mediante el concepto de <<ecosistema>> es común a los diferentes programas internacionales. Presentamos a continuación algunos ejemplos (los *subrayados* nos pertenecen):

- Todas las personas del mundo dependen por completo de los *ecosistemas* de la Tierra y de los servicios que éstos proporcionan. (p. 5)[1]
- El bienestar de la población en todo el mundo depende de los bienes y servicios suministrados por los *ecosistemas* […] El objetivo de esta serie de Manejo Ecosistémico es […] ayudar a cumplir con la visión de la UICN de tener un mundo justo y conservar la naturaleza. (p. ii)[5]
- La conservación no se trata solo de los recursos naturales, sino de la relación entre el *ecosistema* y el sistema socio-político-económico, donde el poder es un factor importante. (p. 7)[6]
- El PNUMA reconoce […] que la salud del *ecosistema* sustenta el bienestar humano […] y que el futuro de la humanidad está indisolublemente vinculado a los sistemas de soporte vital del planeta, a través de la provisión de bienes y servicios ambientales. (p. 2)[7]

Al comparar los diferentes fragmentos presentados se puede ver que la “marca conceptual” de <<ecosistema>> permanece invariante entre los diferentes programas. Es decir, permite “trazar una diagonal” que interconecta a los distintos programas analizados en el modo en que “marcan” la naturaleza[4].

Habiendo revisado el modo en que diferentes programas internacionales conceptualizan la naturaleza y reconociendo efectivamente esta “saturación” dada por el concepto de <<ecosistema o sistema ecológico>>, podemos avanzar a partir de algunos lineamientos de Marc Angenot[2,3], sobre la idea de hegemonía.

Hegemonía – La noción de hegemonía debe entenderse aquí como compulsión o también, incitación. Es decir, esta noción debe ser leída en clave productiva más que prohibitiva. Por lo tanto, no se trata aquí de un poder que reprima o que someta, sino más bien se trata de un poder que produce, que fabrica[4,8]. En este sentido, se mencionaba: “…la censura no es sólo prohibición, sino sobre todo compulsión, imposición de hablar según la doxa: ‘la lengua es, esencialmente fascista; porque el fascismo, no es impedir decir, es obligar a decir’.” (p. 32)[2]. Siguiendo esta línea argumental, la hegemonía censura en tanto promueve una producción de sentido específica que, simultáneamente, niega otros posibles. Finalmente, si para un contexto determinado la hegemonía efectivamente tuvo lugar “…implica que, más allá de la diversidad de los lenguajes, de la variedad de las prácticas significantes, de los estilos y de las opiniones, el investigador puede identificar […], las maneras de conocer y de significar lo conocido que son lo propio de una sociedad…” (p. 28)[3]. De aquí que las

maneras de conocer y de significar lo conocido no son, necesariamente, fortuitas. Por el contrario, pueden ser deliberadas es decir, que se encuentran dirigidas por un sentido determinado (o característico) que puede ser identificado en la medida en que "es lo propio" de un contexto previamente delimitado.

Habiendo precisado la noción de hegemonía podemos reconocer, entonces, una manera particular o peculiar de significar la naturaleza, que se encuentra "mediada" por la noción de <<ecosistema>>. Recordemos que la noción de <<ecosistema>> emerge de la ecología, y más específicamente de una de sus principales disciplinas: la ecología de ecosistemas[9]. Resulta interesante notar, que al seno de la ecología no se reconoce una definición técnica para el término de <<naturaleza>>, justamente, ella es "traducida" a los términos del <<ecosistema>>[10]. Cabe señalar que la caracterización original que ha recibido esta unidad de estudio (sugerida por Tansley en 1935)[11] se mantiene con una vigencia notable[12]. Recordemos que el <<ecosistema>> es usualmente caracterizado cómo:

> ...una comunidad o conjunto biótico y su entorno físico asociado en un lugar específico. Debido a que Tansley quería enfatizar los vínculos entre los componentes bióticos y abióticos del ecosistema, eligió un término de la física, "sistema", que subrayaba las interacciones. Además, presentó ambos componentes, el abiótico y el biótico como complejos. (p. 2)[13]

Alcanzado este punto, podemos insinuar una hegemoníade la concepción <<ecosistémica>> de naturaleza. Sugerimos que la misma, derivo de una producción o fabricación de sentido que emergió unidireccionalmente desde la ecología de ecosistemas. Finalmente, señalamos que esta producción de sentido que "satura" el contexto internacional de la PA, implícita o explícitamente, censura otros sentidos posibles.

Discusión

A continuación, analizamos tres aspectos de esta unidad de estudio (propia de la ecología) los cuales consideramos esenciales para explicar (al menos parcialmente) la hegemonía arriba presentada. Estos aspectos son: El <<ecosistema>>es considerado como una unidad sin dimensión espacio-temporal definida (1); el <<ecosistema>>es considerado como una unidad que permite incorporar a la especie humana (2) y el <<ecosistema>>es considerado como una unidad que pre-existe a la experiencia de sus investigadores e investigadoras (3).

1. Una unidad sin dimensión espacio-temporal definida

Como mencionamos, el <<ecosistema>> fue definido por dos componentes en interacción, la comunidad biótica y el medio abiótico que la contiene. Resulta interesante destacar que esta caracterización no se compromete *a priori* con una dimensión espacio-temporal determinada. En este respecto, se mencionaba:

> La definición tiene otras características importantes. Primero, es escala independiente. Un ecosistema puede ser de cualquier tamaño, siempre y cuando los organismos, el entorno físico y las interacciones puedan existir dentro de él. Dada esta primera característica, los ecosistemas pueden ser tan pequeños como un parche de suelo que soporta plantas y microbios; o tan grande como toda la biosfera de la Tierra. Sin embargo, en todos los casos los ecosistemas tienen una extensión espacial explícita. La extensión debe ser especificada y acotada. (p. 2)[13]

Acorde con la última cita, la caracterización dada de <<ecosistema>> habilita a que esta unidad de estudio pueda ser tratada como un pequeño parche de suelo o bien, como una región de grandes dimensiones espaciales. En todo caso, habiéndose determinado cuál es ese "escenario" en función de las preguntas de la investigación (sea un parche o una región) se procede *a posteriori* a especificar su dimensión espacio-temporal. De aquí que esta unidad de estudio, inicialmente, no restringe las dimensiones físicas del "escenario" sobre el cual puede ser aplicada su caracterización.

2. Una unidad que permite incorporar a laespecie humana

Otro aspecto saliente de esta unidad de estudio de la ecología es que habilita la incorporación de los y las humanas en sus análisis. En este sentido, Edward Wilson en la introducción del libro "Fundamentos de Ecología" de Odum y Barrett, mencionaba:

Además, en la actualidad la ecología no sólo se considera como una ciencia biológica, sino también como ciencia humana. El futuro de nuestra especie depende de lo bien que logremos comprender esta visión y aplicarla hacia un manejo más sabio de nuestros recursos naturales […] Nada de esto debería sorprendernos; después de todo, somos una especie dentro de un ecosistema, adaptada a las condiciones peculiares de la superficie de este planeta y sujeta a los mismos principios de ecología que todas las demás especies. (p. xi-xii)[9]

Esta idea señalada por Wilson, de que los y las humanas somos una especie más dentro del <<ecosistema>>, entendemos ha sido un paso capital para comprender la expansión y la hegemonía actual de esta noción de naturaleza en el contexto internacional de la PA. Vale agregar, que hoy se destacan matices sobre esta idea de que, simplemente, seamos una especie más entre otras. En efecto, se reconocen importantes diferencias en el modo en que humanos y humanas se insertan en los <<ecosistemas>> (Véase por ej.: *Evaluación de los Ecosistemas del Milenio*, 2005). Con todo, reconocida las diferencias con el resto de los organismos, nada impide que la especie humana sea pensada y tratada como una especie "dentro" del ecosistema. Asimismo, la incorporación de la especie humana, ha derivado a partir de la década de 1980 en el estudio de sistemas socio-ecológicos o socio-ecosistémicos[14]. En estos estudios se puede leer:

> En este sentido, proponemos una nueva concepción ontológica, que promueve la necesidad de una re-conceptualización de la relación entre el hombre y el ambiente, que conciba al ser humano como parte y artífice del ecosistema […] Es decir, que contemple a los sistemas sociales humanos como parte constitutiva e indisoluble del entorno natural y, por tanto, de los socio-ecosistemas. (p. 154)[15]

De lo mencionado hasta aquí se puede notar que, el <<ecosistema>>, en tanto unidad de estudio no solo incorpora los componentes abióticos (el medio físico) y bióticos (la comunidad de especies) sino que además, este modo de concebir la naturaleza, no encuentra restricciones para incorporar a la especie humana. Sobreponiéndose así, a cualquier tipo de diferencia socio-cultural que pueda ser concebida entre distintos grupos humanos[1].

3. Una unidad que pre-existe al humano

---

1 Se debe señalar aquí que ciertas estrategias, como la dirigida a los servicios ecosistémicos, incorporan (mediante la categoría de "valoraciones culturales") diferencias socio-culturlaes (MEA, 2005). Con todo, estas diferencias valorativas no se dirigen a cuestionar la noción de <<ecosistema>> sino que se "montan" sobre él[10].

El tercer aspecto sobre el que nos detendremos es tal vez, uno de los más importantes y más tratados sobre las ciencias naturales: la objetividad epistémica[10,16,17,18]. La objetividad a la que nos referimos, podría resumirse aquí mediante la siguiente formulación: "existiendo independientemente de nosotros y nosotras"[10,19,16,18]. Es decir, la objetividad vendrá dada por el reconocimiento de que "algo" (sea lo que fuere) existe independientemente del observador u observadora y a la vez, pre-existe a su señalamiento[19]. Ahora bien ¿cómo se traduce este aspecto epistémico al seno de la ecología? Respuesta: ecólogos y ecólogas actúan como si su unidad de estudio (el <<ecosistema o sistema ecológico>>) fuese algo independiente de su experiencia como científicos y científicas. En este respecto, hablan del <<ecosistema>> afirmando su existencia más allá de la presencia humana:

> En resumen, los procesos que realizan los seres humanos agrupados en sociedades implican la apropiación de unidades-totalidades: los *ecosistemas* […] De este modo, es posible llegar a una clasificación y tipología de productos y servicios proporcionados por la naturaleza y que los humanos se apropian, que se derivan de *funciones ecosistémicas preexistentes o existentes, independientemente de la presencia humana*. (p. 73)[20].

Como se puede notar, en la cita presentada, el <<ecosistema>> es tratado como si fuese "una porción del mundo real" que pre-existe a la presencia humana y por tanto, que pre-existe a la intervención de la ecología. En esta situación, ecólogos y ecólogas son tratadas como los y las "descubridoras" de ciertas funciones y procesos básicos *de* la naturaleza. Entendemos, que esta pretendida "objetividad" resulta central para comprender la hegemonía de la concepción <<ecosistémica>> de la naturaleza antes señalada.Dado que bajo esta perspectiva epistémica, donde la unidad de estudio es tratada como "algo del mundo real", se habilita a que sus "descubridores" salgan a la indagación de un mundo que "ya estaba allí". En esta línea argumental, los <<ecosistemas>> ya estarían esparcidos por el mundo y por lo tanto, serían considerados como el "sustrato natural" –independiente y pre-existente– que subyace a cualquier territorio y a cualquier civilización humana.

Conclusiones

Habiendo indagado en la concepción de naturaleza concebida en el contexto internacional de la PA, sugerimos: (i) Que el contexto internacional de la PA se encuentra "saturado" por una concepción <<ecosistémica>> de naturaleza. (ii) Que esta "saturación" responde a una producción de sentido hegemónica derivada de la ecología. Y (iii) que la hegemonía registrada puede explicarse (en parte) por tres aspectos: (1) el <<ecosistema>> es considerado como una unidad sin dimensión espacio-temporal definida; (2) es considerado como una unidad que permite incorporar a la especie humana y (3) es tratado como una unidad que pre-existe a la experiencia de sus investigadores e investigadoras.

En resumen,cuandoel<<sistema ecológico>>estratado como unidad sin dimensión espacio-temporal definida, no se encuentran restricciones espaciales para este. De aquí que cualquier parche, región, continente o incluso el planeta Tierra pueden ser abordados como un <<sistema ecológico>>. Pero además, en la medida en que esta unidad de la ecología permite incorporar a los y las humanas, tampoco encuentra (esta unidad) restricciones socio-culturales. Ya que el <<sistema ecológico>> puede potencialmente incorporar a humanos y humanas de cualquier "signo" cultural en tanto pertenecen a la especie humana. Finalmente, son tratados como unidades que existen de forma independiente a sus "descubridores", es decir, son considerados el "sustrato

natural" que subyace a cualquier superficie del planeta. Todo esto hace de la concepción <<ecosistémica>> una concepción "nómade", que atraviesa barreras geográficas y socio-culturales deviniendo hegemónica. Resta agregar que la PA involucra una variedad de naturalezas en disputa y que la hegemonía <<ecosistémica>>las niega o bien,las obtura.

Referencias

1-*The Millennium Ecosystem Assessment* (2005). Ecosystems and Human Well-Being. Washington DC.: Island Press.
2-Angenot, M. (1998). *Interdiscursividades. De hegemonías y disidencias*. Argentina: Editorial Universidad Nacional de Córdoba.
3-Angenot, M. (2012). *El discurso social: Los límites históricos de lo pensable y lo decible*. Buenos Aires: Siglo Veintiuno Editores.
4-di Pasquo, F.; Klier, G y Busan, T. (2018). "Orden mundial, Hegemonía y Problemática ambiental". *Sociedad y Ambiente*, 7(18): pp. 95-116.
5-Shepherd, G. *"*El Enfoque Ecosistémico*"*(2006). Suiza: IUCN, *International Union for Conservation of Nature.*
6-Berkes F., y Col. (2016). "Analysis of Social-Ecological Systems for Community Conservation". *Community Conservation Research Network*, Halifax Canada.
7-*United Nations Environment Programme*. "Proposed medium-term strategy for the period 2014–2017" (2013). Nairobi: United Nations.
8-Deleuze, G. (2008) *Foucault*. Buenos Aires: Paidós.
9-Odum, E. y Barrett, G. (2006). *Fundamentos de Ecología*. México: Cengage Learning Editores.
10-di Pasquo, F.; Klier, G.; Busan, T. y Castillo, D. (2019) "Objetividad, Ecología y Problemática ambiental". *CUHSO*, 29(1): 1-24.
11-Tansley, AG. (1935). "The Use and Abuse of Vegetational Concepts and Terms". *Ecology*, 16(3), 284-307.
12-Gignoux, J. y Col. (2011). "The ecosystem in practice: interest and problems of an old definition for constructing ecological models". *Ecosystems*, 14: 1039-1054.
13-Pickett, S. y Cadenasso, M. (2002). "The ecosystem as a multidimensional concept: meaning, model, and metaphor". *Ecosystems*, 5: 1-10.
14-Anderson, C. B.; Pizarro, J. C.; Estévez, R.; Sapoznikow.; Pauchard, A.; Barbosa, O.;A - Muñoz, A. M.; 10 y Valenzuela, A. E. J. (2015). ¿Estamos avanzando hacía una socio-ecología? "Reflexiones sobre la integración de las dimensiones "humanas" en la ecología en el sur de América". *Ecología Austral*, 25: 263-272.
15-Uribe, T. O; Mastrangelo, M. E; Torrez, D. V.; Piaz, A.; Vallejos, M.; Ceja, J. S.; Gallego, F.; Soler, M. F.; Peña, L. C.; Mellado, N. E.; Flores, J. F.; Mairhofer, L. G.; Espino, Z. G.; Salguero, B M. L.; Martinez-Peralta, C. M.; Ochoa, O.; Volkow, L. P.; Sala, J. E.; Sánchez-Rose, I.; Weeks, M.; García, D. A.; García-Reyes, I. B.; Carmona, A.; Videla, F. C.; González, C. S. F.; Buss, M. E.; Carapia, G. B.; Cruz, M. N.; Hermoza, R. T.; Benet, D.; Venegas, Y.; Balvanera, P.; Mwampamba, T. H.; Chavero, E. L.; Noellemeyer, E. y Maass, M. (2014). "Estudios transdisciplinarios en socio-ecosistemas: reflexiones teóricas y su aplicación en contextos latinoamericanos". *Investigación Ambiental*, 6(2), 151-164.
16-Gómez, R. (2014). *La dimensión valorativa de las ciencias*. Bernal: Universidad Nacional de Quilmes.
17-Longino, H. (1998). "Values and Objectivity". En M. Curd y J. Cover (eds.), *Philosophy of Science. The Central Issues*. Nueva York: W. Norton. & Co. Pp: 170-191.
18-Lloyd, E. (1995). "Objectivity and the Double Standard for Feminist Epistemologies". *Synthese*, 104(3): 351-381.
19-Maturana, HR. (2015). *La objetividad. Un argumento para obligar*. Buenos Aires: Granica.
20-Molina, MG. y Toledo, VM. (2014) *The Social Metabolism*. London: Springer.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Utilización de macroalgas de agua dulce en el tratamiento de aguas residuales urbanas y como cosustrato en la biodigestión anaeróbica de purines de cerdo

M. Astorga[a], **M. Cesano[b,c]** S. Bartucci[d], S. Otaño[e], A. Camacho [a, e] y M. N. Gatti [c, e]
[a]*Facultad Regional del Neuquén, Universidad Tecnológica Nacional.*
[b]*Facultad Regional de Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional.*
[c]*Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue. margarita.cesano@gmail.com*
[d] *Instituto de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la Agricultura Familiar Región Patagonia.*
[e] *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.*

Resumen
Durante la última década, la densidad poblacional en la región norte de la Patagonia ha ido en aumento. Debido a esto y a la inadecuada gestión ambiental, se observa contaminación en fuentes de agua dulce, que se manifiesta por el crecimiento de macrófitas acuáticas, incluidas las macroalgas. Paralelamente, el desarrollo de la producción porcina tiene como consecuencia la generación de purines de cerdo que, en general, no son debidamente tratados y provocan un efecto nocivo para el ambiente.

En vías de mitigar el impacto antrópico sobre los recursos naturales de la zona y abordar ambas problemáticas, se evaluó el uso de macroalgas para dos casos: el tratamiento primario y secundario de efluentes urbanos, y como cosustrato en la digestión anaerobia de purines de cerdo.

Los resultados mostraron la gran capacidad de la macroalga para cumplir con los dos objetivos propuestos. La metodología utilizadaresulta por lo tanto una alternativa viable para el ciclado y valorización de contaminantes presentes en aguas residuales y purines de cerdo.

Palabras clave: macroalgas,digestión anaeróbica, periurbano, degradación.

Introducción
Las aguas residuales son insuficientemente tratadas en plantas depuradorasy lagunas. Cuando se vierten a ríos y lagos, aún contienen una importante concentración de materia orgánica, nitrógeno y fósforo. De forma similar,desde la zona periurbana,el aporte de dichos nutrientes se ve potenciado debido a la aplicación excesiva de purines al suelo en forma de abono. Esto contribuye a la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas[1, 2], generando así un enriquecimiento importante de los mismos en las zonas receptoras.

Las algas (micro y macroalgas) son una alternativa práctica para el tratamiento de aguas residuales [3] debido a su capacidad natural para eliminar los nutrientes, especialmente nitrógeno y fósforo. Se ha demostrado la viabilidad de utilizar la macroalga del género*Spirogyra*para depurar nutrientes de múltiples fuentes de agua residual, con la producción simultánea de biomasa energéticamente atractiva dada su composición en proteínas, carbohidratos y lípidos [4].Informes previos describen el crecimiento de la especie*Spirogyrasp.*-y de otras macroalgas y plantas acuáticas- en los ríos de la zona[5]. Estastapizan las orillas y zonas poco profundas del río Limay,

generando un deterioro significativo del lugar para usos recreativos y un incremento en el costo de potabilización del agua. En la zona del Comahue ya se estudian las macroalgas como valiosos co-sustratos en la digestión de purines de cerdo[6, 7].

En el presente trabajo, se plantean metodologías a escala de laboratorio que permitan, por un lado, evaluar la capacidad de *Spirogyrasp*. para depurar aguas residuales, y por el otro, seleccionar las combinaciones de purín y macrófitas que maximicen la producción de biogás, evaluando en cada caso el potencial bioquímico de metano como principal indicador.

En la regiónno se han abordado estudios que den solución a la problemática asociada a la contaminación de suelos y fuentes de agua receptoras y al mismo tiempo revaloricen dichos residuos mediante su conversión a biogás; es el objetivo del presente trabajo realizar un aporte en dicho sentido.

Materiales y métodos

Macroalgas en el tratamiento primario y secundario de efluentes urbanos:

La recolección de macroalgas se realizó en zonas poco profundas de las orillas del río Limay. Estas fueron llevadas al laboratorio y lavadas con agua destilada con el fin de remover macro y micro contaminantes.

El agua residual urbana fue muestreada de una planta de tratamiento de efluentes local, donde se tomaron dos muestras integradas: agua de entrada (E), correspondiente al agua residual urbana cruda, luego de haber atravesado las etapas del desbaste de sólidos y remoción de arenas; y agua de salida (S), luego del tratamiento con fangos activados.

A continuación, se pesaron las macroalgas para ser transferidas a dos recipientes de 500 ml cada uno: al reactor 1 (R1) se le agregó 44.6 gr de macroalga y se lo alimentó con agua de entrada; al reactor 2 (R2) se le agregó 45.7 gr de macroalga y se lo alimentó con agua de salida.

El cultivo se realizó en modalidad continua durante 93 días, con recambios semanales de agua, procurando respetar un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 10 días. Se utilizó un temporizador para controlar en ciclos intermitentes de 1 hora tanto la iluminación como la aireación. La plataforma de iluminación LED proporciona espectros de luz adecuados para el crecimiento de macroalgas en el rango de (380-440) nm y (650-670) nm, con una intensidad de luz de (50-85) µmol/ m^2s [4].Semanalmente se determinó y registró la temperatura, pH, Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitrógeno como amonio ($N\text{-}NH_4$) y nitrato($N\text{-}NO_3$) y fósforo como fosfato ($P\text{-}PO_4$)[8].

Macroalgas como cosustrato en la digestión anaerobia de purines de cerdo:

Se procedió a determinar el Potencial Bioquímico de Metano (PBM)[9] para tres cosustratos: *Spirogyrasp.,* una mezcla de *Salviniasp*. y*Azollasp*.(plantas acuáticas) y *Pronusarmeniaca* (restos de poda).

En primer lugar, se sometió a los cosustratos a un pretratamiento mecánico, donde fueron triturados en pedazos lo más pequeños posible empleando un cuchillo y un cutter. La determinación se llevó a cabo en condiciones mesofílicas, a 35°C; cada cosustrato se ensayó por triplicado, con su respectivo blanco, e inóculo. La digestión ocurrió en biodigestores de vidrio de 250 ml de capacidad total, con un TRH de 40 días. El volumen de biogás generado se determinó con una jeringa, y el contenido de metano mediante el burbujeo del biogás en una solución de NaOH. La caracterización de los cosustratos incluyó la determinación de sólidos totales, sólidos volátiles y pH [8].

Resultados y discusión

Cultivo de macroalga

Cuando se cultivó a *Spirogyrasp.*en agua residual urbana los porcentajes de eliminación de materia orgánica (DQO), nitrógeno amoniacal y fósforo fueron 87.8%, 96.6%, y 65.1%, respectivamente, y cuando se las cultivó en el efluente de una planta de fangos activados de la zona los porcentajes fueron 39.4%, 79.1%, y 60.1%, respectivamente (Tabla 1).

	DQO	$N\text{-}NH_4$	$P\text{-}PO_4$
Agua residual urbana	87.8	96.6	65.1
Efluente de planta	39.4	79.1	60.1

Tabla 1: Porcentajes de eliminación de materia orgánica, nitrógeno amonical y fósforo por parte de *Spirogyra sp*.

A continuación se muestra cómo fue la disminución progresiva de DQO, $N\text{-}NH_4$ y $P\text{-}PO_4$ durante el período ensayado (figuras 1, 2 y 3).

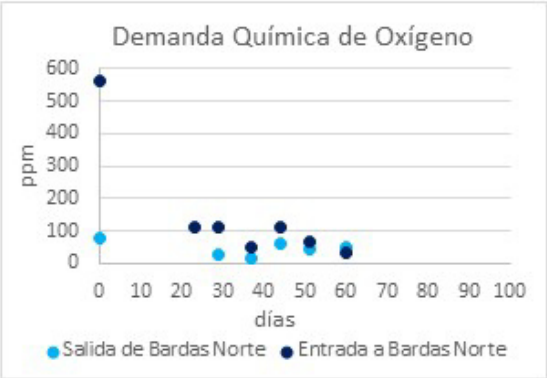


Figura 1: Eliminación de materia orgánica (DQO)

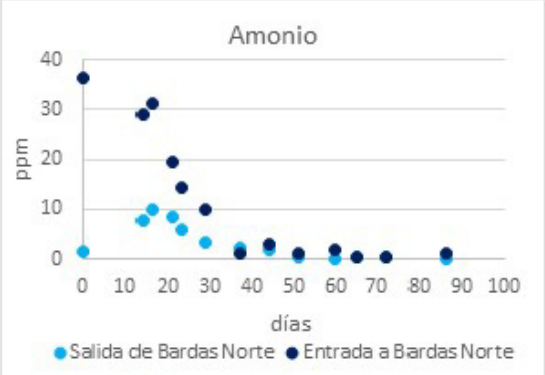


Figura 2: Eliminación de nitrógeno como amonio (N-NH4)

Se observó que la presencia de piedras del río colocadas en el fondo de los reactores favoreció el anclaje y crecimiento de la macroalga. El desarrollo fue más abundante en R1 dado el mayor contenido de nutrientes del agua de entrada. Las imágenes que se muestran a continuación corresponden a fotografías tomadas en un microscopio óptico, donde se observa el crecimiento de *Spirogyra* tanto en R1 (fig. 4) como en R2 (fig. 5).

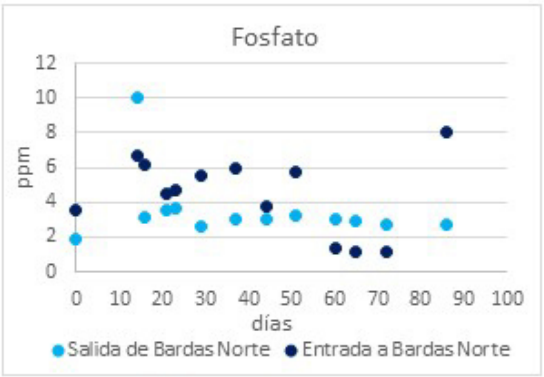


Figura 3: Eliminación de fósforo como fosfato (P-P04)

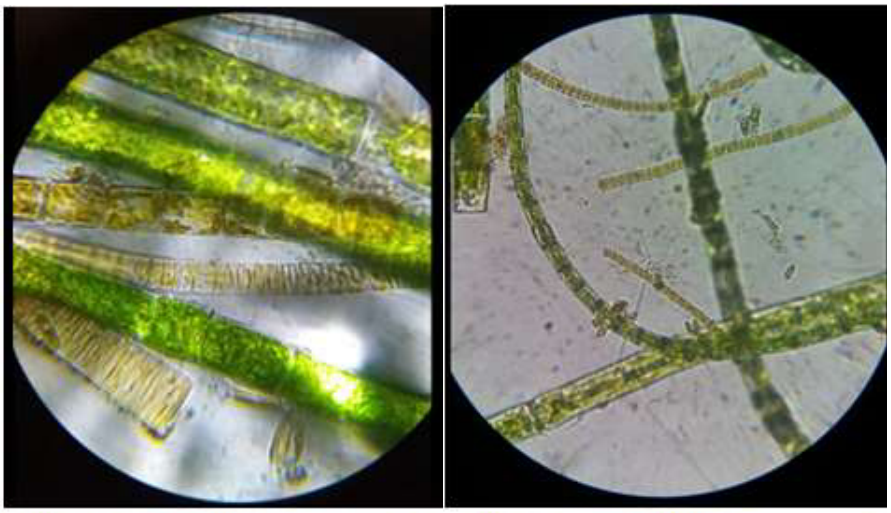


Figura 4: Desarrollo de *Spirogyra sp.* en R1. Aumento seleccionado: 100X

Figura 5: Desarrollo de *Spirogyra sp.* en R2. Aumento seleccionado: 40X

Conociendo los requerimientos nutricionales de nitrógeno y fósforo de *Spirogyrasp.*podría estimarse la biomasa que potencialmente podría generarse en función de un volumen de efluente depurado determinado.

Digestión anaeróbica

El PBM para *Spirogyrasp.*en la codigestión anaeróbica con purines de cerdo mostró 152,7 ± 66,1 ml CH_4/g SV, triplicando la producción respecto a la digestión con purines como único sustrato (blanco). En los ensayos testeados con restos de poda y plantas acuáticas como cosustrato, no se observauna contribución significativa de los mismos en la producción de metano. Las características bioquímicas de la macroalga, especialmente el contenido de hidratos de carbono, la convierten en un sustrato apropiado para su conversión a biogás[4] (figura 6).

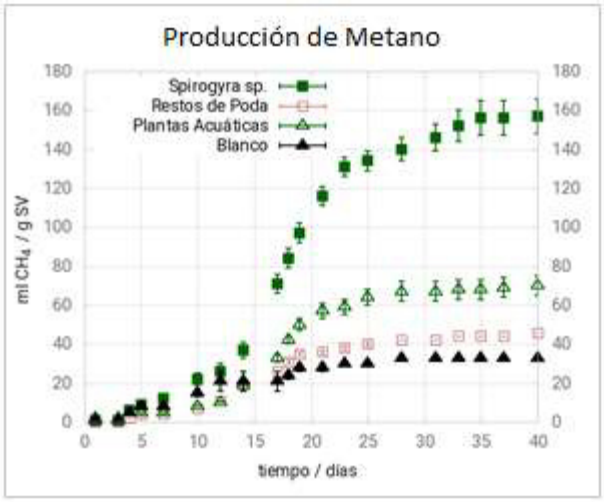


Figura 6: Metano acumulado en base a sólidos volátiles agregados

Conclusiones

La macroalga ensayada*Spirogyrasp.* ha mostrado una gran capacidad para cumplir con los dos objetivos propuestos: se pudo determinar un elevado grado de remoción de materia orgánica, especies nitrogenadas y fosfatos enambos tipos de efluentes, y también se logró determinar la efectividad que tiene la macroalga para potenciar la generación de metano en un bioproceso de codigestión anaerobia.

En función de estos resultados, puede pensarse en una gestión integral de residuos líquidos y sólidos, donde en primera instancia, las macroalgas se implementen como una etapa de post-tratamiento en plantas de depuración convencionales de fangos activados o lagunas, y que luego esa biomasa obtenida sea gestionada mediante digestión anaeróbica con purines u otros sustratos orgánicos, cerrando el ciclo.

Por lo tanto, la metodología implementada es una alternativa viable para el ciclado y valorización de contaminantes y biomasa, que además permite resolver la problemática de la estacionalidad de los residuos generados por las industrias de la zona a la hora de pensar en el desarrollo biodigestores que funcionen de manera continua para el abastecimiento energético zonal.

Referencias

1. Scotford IM, Cumby TR, Richards PA, Keppel D, Lenehan JJ. Development of an in-line nutrient sensing system for livestock slurries. *J Agric Eng Res*. 1999;74(3):303-316. doi:10.1006/jaer.1999.0467
2. Moral R, Perez-Murcia MD, Perez-Espinosa A, Moreno-Caselles J, Paredes C. Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Manag*. 2005;25(7):719-725. doi:10.1016/j.wasman.2004.09.010
3. Neori A, Shpigel M, Chopin T, et al. Integrated aquaculture: Rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture. *Aquaculture*. 2004. doi:10.1016/j.aquaculture.2003.11.015
4. Ge S, Madill M, Champagne P. Use of freshwater macroalgae Spirogyra sp. for the treatment of municipal wastewaters and biomass production for biofuel applications. *Biomass and Bioenergy*. 2018;111:213-223. doi:10.1016/j.biombioe.2017.03.014
5. Barrionuevo, M.E.; Copes, W. J.; Flores, L. B., Dussi; M.C., Correa, M.J.; Daga GA. Caracterización de restos vegetales acuáticos para su uso en agricultura. In: De SA de C y TA, ed. *Libro de Resúmenes Del III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental.* Santa Fe; 2017. doi:ISBN: 978-987-46096-2-5
6. Astorga M.; Gatti M.; Camacho A. Incrementando la producción de metano en procesos de digestión anaerobia de purines de cerdo mediante el empleo de macroalga como co-sustrato. In: *Quinto Congreso Del Foro de Universidades Nacionales Para La Agricultura Familiar*. Cinco Saltos, Argentina; 2019.
7. Astorga M.; Gatti M.; Camacho A. Co-digestión anaerobia de purines de cerdo con macrófitas acuáticas de la cuenca neuquina y residuos orgànicos derivados de la agroindustria patagònica. In: - AV-1a ed., Buenos Aires : Asociación Química Argentina 2019., eds. *XXXII Congreso Argentino de Química*. Buenos Aires, Argentina; 2019:2-3.
8. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition. *Am Public Heal Assoc Am Water Work Assoc Water Environ Fed*. 2012. doi:10.1520/E0536-16.2
9. Holliger C, Alves M, Andrade D, et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci Technol*. 2016;74(11):2515-2522. doi:10.2166/wst.2016.336

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación de la Sostenibilidad Territorial: Caso de estudio en la Zona de Reúso Agrícola Pescara del departamento de Guaymallén, provincia de Mendoza

J. Reta[a], y B. Faro[a]
[a] *Instituto Nacional del Agua, Argentina.* josereta.damore@gmail.com

Resumen

El área de estudio se ubica en el municipio de Guaymallén, provincia de Mendoza. Se trata de un área de 3.000 ha que cuenta con características muy particulares por tratarse de una porción central del Cinturón Verde Hortícola, que ocupa el segundo lugar en importancia a nivel nacional. El avance urbano desordenado y la proliferación de usos del suelo no compatibles con la actividad agrícola han puesto en jaque la sostenibilidad de un área agrícola. La zona tuvo una intervención ambiental decisiva en el año 2002 con el desarrollo de una zona de riego de reúso agrícola de efluentes industriales proveniente de 62 industrias, como solución ambiental a un problema de larga data. La escasez de agua obligó a diseñar una solución ambiental basada en la reutilización de esas aguas con destino a riego de cultivos mayormente hortícolas.

Los intensos procesos de transformación territorial devenidos en los últimos 20 años han resultado en un incremento sustancial de los grados de urbanización, fraccionamiento rural e interferencia en la red de riego y en la infraestructura productiva. La reciente sanción de la ley 8.999 del año 2017 que da vigencia al Plan Provincial de Ordenamiento Territorial permitió hacer una valoración de sostenibilidad del área rural, en especial del Cinturón Verde como fuente de alimento, empleo y servicios ecosistémicos.

Para evaluar la sostenibilidad se utilizó una metodología desarrollada por FAO, denominada Evaluación de la sostenibilidad de los sistemas alimentarios y agrícolas (SAFA).

Palabras claves: Agua, Reuso, Ordenamiento Territorial.

Introducción

La presente investigación se inscribe en el marco de un proyecto interinstitucional entre el municipio del departamento de Guaymallén de la Provincia de Mendoza, INTA, INA e INTI para realizar “Aportes para el ordenamiento territorial de las áreas rurales (cinturón verde) del municipio de Guaymallén”. El objetivo es fijar pautas y criterios de manejo desde el Ordenamiento Territorial Rural (OTR) a través de directrices y lineamientos, que contemplen una visión integral y sistémica para la zona de reúso agrícola del sistema Pescara y que contribuyan a mejorar las condiciones de manejo del área, aseguren la conservación de los recursos naturales y del ambiente, así como condiciones seguras de producción y hábitat de los vecinos. Así también que promocionen un modelo de desarrollo territorial equilibrado y sostenible y sitúen y reglamenten las actividades socioeconómicas que se desarrollan dentro de la zona de reúso agrícola.

Para tal efecto, el presente estudio se propone evaluar la sostenibilidad del sistema Pescara como herramienta para la toma de decisiones políticas, respecto de su utilidad, funcionalidad, sostenibilidad y posibilidad de afectar dicha área mediante un cambio de uso del suelo de rural a urbano, por la proximidad, infraestructura y servicios.

Guaymallén es un Departamento que está inmerso en procesos de cambio de gran relevancia para la vida rural. Frente a esos retos, el desafío se centra en las capacidades del Municipio para absorber en su interior y de manera positiva, dichos cambios impulsados por factores internos y externos que se acumulan en una especie de olla a presión (cambio de uso del suelo) que la zonificación por si sola, no puede contener.

Hay un creciente deterioro de los términos de intercambio del campo respecto de la ciudad, del suelo rural versus el urbano y de los servicios urbanos sobre los ecosistémicos. Esto obliga a los territorios rurales a incorporar una importante y creciente economía no agrícola. Los intensos procesos de transformación territorial han resultado en un incremento sustancial de los grados de urbanización, con la consecuente formación de cinturones de miseria, proliferación de la informalidad y polarización social.

Queda claro que el principal problema del OTR es de origen político-institucional. El Municipio deberá combinar un enfoque de desarrollo desde la visión del territorio como sujeto de acción política e institucional y promover la constitución de una nueva institucionalidad proactiva que beneficie al campo y a la población que lo habita.

El sistema Pescara funciona con dos subsistemas descoordinados y un tanto independientes uno del otro. El primero, que llamaremos industrial, que inicia en el departamento de Maipú y finaliza en el departamento de Guaymallén, está compuesto por el conjunto de industrias que vierten sus efluentes (de un total inicial de 61 empresas, en la actualidad vierten sus efluentes 45), el ducto entubado, las perforaciones y la cámara de mezcla, todo ello bajo el control de la Inspección de Desaguantes Pescara y cuyo objeto principal es garantizar un vertido acorde a los parámetros de la Resolución 461/98. El segundo, al que llamaremos reúso, está compuesto por la red de riego, red de drenajes, perforaciones y las casi 3.000 ha que se riegan con las aguas provenientes de la Inspección de Desaguantes. Este subsistema cuenta con tres áreas de riego: las dos primeras corresponden al objeto de estudio de este proyecto y se encuentran dentro de los límites del departamento de Guaymallén, y la tercera zona de riego se ubica en el departamento de Lavalle mediante la mezcla de aguas que se produce por la descarga del colector Pescara al Canal Auxiliar Tulumaya. El sistema Pescara es el único que concentra industrias de variados procesos en un ducto y tratamiento conjunto.

Los efluentes en su mayoría son de origen agroindustrial y son reutilizados en un área de riego sin restricción de aproximadamente 3.000 ha dentro del departamento de Guaymallén. Dicha zona ha sido objeto de fraccionamientos sucesivos convirtiendo buena parte de fincas productivas en suelo urbano. Esta transformación de los usos del suelo se encuentra próxima a zonas de expansión urbana y en el marco del Plan Municipal de Ordenamiento Territorial (PMOT), el Municipio debe decidir medidas de regulación del área rural.

El cambio climático ha impactado generalmente de forma negativa, acrecentando las causas del déficit hídrico sistemático. Esto conlleva a una baja disponibilidad de agua para riego, generando periodos de corta extensos, frecuencias de turnos más largos y/o aletargo de días entre turnos.

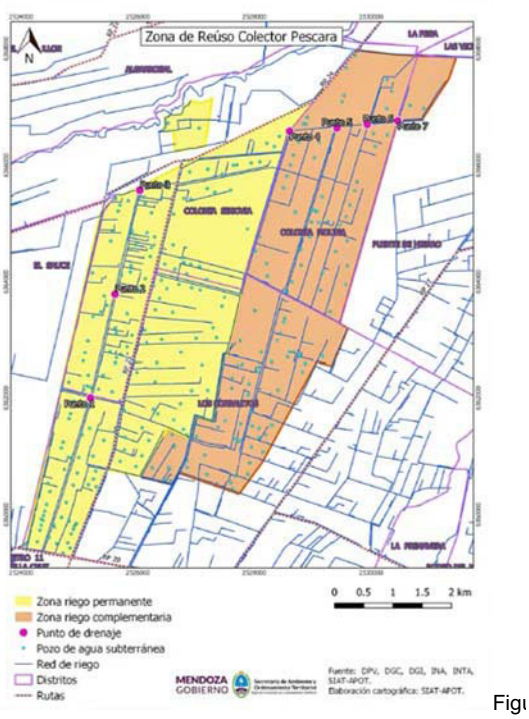
En las visitas de campo se observaron notables problemas de manejo, ya que los drenajes de riego, y peor aún, los drenes de freática se conectan con las hijuelas de riego, recargando con salinidad las aguas previamente tratadas o diluidas en la cámara de mezcla. Como consecuencia de esto se ha incrementado la carga salina en los canales de riego. Se genera un proceso de recirculación y saturación salina de la cuenca media. Esto se debe no solo a la baja profundidad y pobre mantenimiento de estos, sino por la reabsorción de sales en el riego, producto de la mezcla.

El sistema Pescara como tal tiene un amplio impacto territorial y alta dispersión, y como en todos los sistemas, las variaciones de uno de sus elementos terminan por afectar el funcionamiento del resto. El mapa intenta reflejar la complejidad del sistema Pescara y su impacto territorial atravesando tres departamentos y haciendo uso del agua subterránea como principal soporte ambiental para la dilución de los efluentes.

El área de reúso está determinada por el número de hectáreas que reciben los efluentes como agua de riego. Existen dos zonas: una que constituye el perímetro de riego permanente durante todo el año y otra que recibe agua de forma esporádica dependiente de la demanda de los cultivos y la oferta hídrica, por lo que su riego es intermitente.

A los fines del ordenamiento territorial y ambiental del área de estudio se recomienda establecer un perímetro de amortiguación en la periferia mediante una franja de entre 50 a 100 metros no urbanizable.

El sistema opera de forma estable y evoluciona hacia una mejora de la calidad general de los vertidos. En los últimos años, permanece invariable el número de industrias como desaguantes mientras crece la demanda de agua por los requerimientos hídricos de los cultivos. Es esperable que los volúmenes de descarga aumenten conforme entren en proceso las industrias agroalimentarias (frutas y hortalizas). No se observan conflictos relacionados por el uso del agua ni reclamos puntuales vinculados al recurso hídrico, salvo, la permanente tensión entre la actividad agrícola y el avance urbano.



Figu 1. Zona de reúso colector Pescara.

No obstante, el avance urbano desordenado, la crisis económica del sector agrícola y la especulación inmobiliaria, han conspirado para que al menos un 1/5 de la superficie de riego se encuentre abandonado, según relevamiento realizado por la Asociación Tercera Zona de Riego.

Materiales y Métodos

Con el objeto de analizar el impacto territorial sobre la zona de reúso agrícola Pescara, se realizó una selección de las acciones estructurales y no estructurales del sistema Pescara. Así mismo, se realizó la comparación de la situación actual con la línea de base del año 1998, cuando se puso en funcionamiento el proyecto de saneamiento.

La metodología utilizada, surge de una adaptación de la Evaluación de la Sostenibilidad de los Sistemas Alimentarios y Agrícolas (SAFA)[1] , a partir de la cual se identificaron cuatro dimensiones de sustentabilidad del área de reúso: Recursos Hídricos ▪ Ordenamiento Territorial y Usos del Suelo ▪ Gobernanza Ambiental ▪ Resiliencia Económica.

1 http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/nr/sustainability_pathways/docs/SAFA_Factsheet_Spanish.pdf

SAFA constituye una referencia internacional para un ordenamiento territorial sostenible de las áreas rurales. La metodología SAFA ha sido adaptada en sus dimensiones con el objeto de ajustarla al objetivo del estudio del Área de Reúso Pescara.

El análisis de la sustentabilidad se realiza incluyendo 4 dimensiones de análisis, con 13 temas, 29 subsistemas y 52 indicadores. La metodología SAFA da lugar a un "polígono de la sostenibilidad" que expone el desempeño de cada una de las cuestiones cruciales asociadas a las dimensiones: hídrica, ambiental, social, económica, usos del suelo y de gobernanza de la sostenibilidad. Es un "semáforo" que indica en qué ámbito, el rendimiento de una actividad es INACEPTABLE (color rojo), LIMITADO (color naranja), MODERADO (color amarillo), BUENO (verde claro) o el MEJOR (verde oscuro). En el gráfico, la línea negra gruesa conecta los valores de puntuación entre las cuestiones de sostenibilidad y revela las áreas débiles. Gracias a este perfil, el municipio de Guaymallén podrá ordenar los usos del suelo en la UIT Pescara y establecer en el corto plazo un Código de Usos del Suelo Rural (CUSR).

Resultados y discusión

De este primer diagnóstico se concluye que el sistema Pescara, sin lugar a duda es el área de reúso más compleja de la Provincia. Los principales elementos que definen la complejidad son: □Efluentes de origen industrial variado□La estacionalidad de algunos vertidos □El canal Pescara actúa como desagüe pluvial, de drenaje de riego, receptor de descarga de plantas potabilizadoras, refuerzo de dotación mediante perforaciones, además de los vertidos clandestinos de camiones cisterna y otros vuelcos domiciliarios □Es el segundo colector aluvional en importancia del Gran Mendoza□El avance urbano disperso afecta la superficie disponible de infiltración y la red de drenaje dentro del área de riego□Existe una verdadera ausencia de estrategias de OTR□Es una importante área de servicios ecosistémicos como receptor de agua de reúso□Presenta problemas de mantenimiento e inversión en obras dentro del subsistema de riego□Resulta difícil dimensionar los radios de influencia de los impactos hídricos ambientales□Durante los últimos 10 años se evidencia un abandono progresivo de fincas por problemas de rentabilidad, vandalismo o bien especulación inmobiliaria□Los mayores niveles de contaminación se dan en los meses de invierno y primavera, probablemente asociados a los bajos volúmenes de agua disponibles para actuar en la dilución□Se observa un bajo nivel de mantenimiento de los drenes, lo que compromete la eliminación de la salinidad dentro de la zona de estudio□No existe un adecuado manejo de las aguas de riego ya que se produce una constante mezcla de aguas tratadas con aguas de freáticas por la interconexión de la red de riego□Crecimiento de las urbanizaciones, que exige una nueva organización territorial e implica: el reemplazo de la red de drenaje por una red de descarga aluvional, el reemplazo de la red de riego por una red de agua potable, aumento de la inseguridad, abandono de la infraestructura de riego, aumento del costo de oportunidad del recurso agua por la disponibilidad de surgencia, impacto en la matriz productiva, pérdida de fuentes de trabajo, aumento de la contaminación, problema de malos otros, etc.



Figura 2. Polígono de Sustentabilidad Integrado de la UIT Pescara. Fuente: Elaboración Propia Equipo. 2019.

En la imagen del Polígono de Sustentabilidad Integrado de la UIT Pescara se refleja con claridad que el mayor número de amenazas sobre la sostenibilidad del Área de Reúso se encuentran en la evidente incompatibilidad de actividades como: el crecimiento urbano, el tipo de urbanización y el uso recreativo de efluentes para riego. La sumatoria de estos tres indicadores da lugar a un elevado número de conflictos que comprometen la gobernanza del área.

El Ordenamiento Territorial del sistema Pescara debe concebirse como un proceso político, técnico y administrativo orientado a la organización, planificación y gestión del reúso del agua, en asociación con la ocupación del territorio, en función de las características y restricciones biofísicas y productivas. En este marco se proponen una serie de directrices y lineamientos para impulsar el proceso político- administrativo sobre la base de criterios científicos-técnicos. A continuación se mencionan algunas:

Directrices:

□Creación del A.C.A.R.: mediante ordenanza municipal se establecerá la zonificación de dicha área□El DGI deberá acordar un instrumento normativo para garantizar la sostenibilidad de la actividad agrícola, al tiempo que se prohíba otorgar nuevos empadronamientos de riego mediante la figura de usos recreativos □ "Integrar la política hídrica en sus distintos usos a la gestión del Ordenamiento Territorial"[2] □Declarar a los asentamientos urbanos como uso incompatible con el área de riego con efluentes industriales □Para los asentamientos existentes se deberán adoptar medidas de mitigación tendientes a minimizar los impactos□Prohibir la impermeabilización de los drenes existentes y planificar nuevos en áreas perimetrales a suelos impermeabilizados como barrios, fábricas y espacios públicos □Elaborar un Código de Usos del Suelo Rural (CUSR) □El sistema Pescara debe ser concebido como un Sistema Socio-Productivo en el cual las actividades humanas dependen de los recursos y servicios que provee el ecosistema y en donde la dinámica de este ecosistema no debe ser impactada negativamente por las actividades humanas que allí se desarrollan, etc.

Lineamientos:

□ "Los PMOTs deberán tener en cuenta la Gestión Integrada del Recurso Hídrico (GIRH) como aspecto indisociable del ordenamiento territorial y la gestión ambiental"[3],□Identificar, jerarquizar y mapear los conflictos dentro del área □Conformar el Consejo Municipal de Ordenamiento Territorial (CMOT) con la participación de las Inspecciones de Cauces del Sistema Pescara, Mercados de Concentración, Industriales, etc..□Establecer un Programa Integral de Trazabilidad Sistema Agua-Suelo-Planta-Sangre □Programa Anual por Resultados □Articular políticas sectoriales y de gestión territorial entre los distintos niveles buscando sinergias □Fomentar el arraigo de la población rural, etc.

Conclusiones

▪Dimensión Recursos Hídricos: las condiciones de cantidad y calidad de agua hacen a la UIT Pescara completamente sostenible en el tiempo. Incluso el desplazamiento de la

2 Ley 8.999 pag, 46
3 Ley 8.999 pag, 47

actividad rural convirtiendo fincas en urbanizaciones significaría la pérdida de recursos estratégicos de agua y suelo, imposible de reemplazar por cualquier eventual zona de relocalización.

▪Dimensión Ordenamiento Territorial y Usos del Suelo: el uso agrícola representa la mejor forma de sostenibilidad, aunque sea deficiente el mantenimiento de los drenes, afectando la concentración salina en los suelos. La gestión territorial representa los indicadores más insostenibles, demandando un rediseño del marco legal y administrativo. De igual modo, la superficie abandonada y la creciente actividad comercial significan un imán para catalizar la especulación inmobiliaria y continuar empujando los niveles de insostenibilidad del área rural.

▪Dimensión Gobernanza Ambiental: desde el esquema legal no se observan incumplimientos, sino más bien vacíos o ausencias que deberán ser corregidos en el PMOT. Pero este cuerpo legal solo regula el componente agua, sin considerar el suelo, sus usos, ni las incompatibilidades entre ellos.

▪Dimensión Resiliencia Económica: todos los indicadores muestran altos niveles de sostenibilidad por las inversiones tanto públicas como privadas intraprediales realizadas en la zona. El único indicador que tracciona la insostenibilidad agroproductiva es el valor de conversión de la tierra.

Para el resto de los temas, subtemas e indicadores, en general la UIT Pescara muestra altos niveles de sostenibilidad, lo que nos permite aseverar que el Área de Reúso debería ser sostenida por parte del DGI y el Municipio, adaptando instrumentos de regulación propios a los requerimientos del área. La importancia de los servicios ecosistémicos que sostiene y los volúmenes de agua que ofrece una provincia que se encamina a la emergencia hídrica permanente frente a los impactos del cambio climático, no dejan más opciones que sostener la actividad agrícola, complementarla con usos industriales compatibles y congelar cualquier futura ocupación residencial.

Referencias

1-Convenio de Cooperación Técnica INTA-INTI-INA Y Municipalidad de Guaymallén – Proyecto “Aportes para el Ordenamiento Territorial de Guaymallén”. Unidades Territoriales de Integración del Área de Estudio, 2019

2-Convenio de Cooperación Técnica INTA-INTI-INA Y Municipalidad de Guaymallén – Proyecto “Aportes para el Ordenamiento Territorial de Guaymallén”. Calidad del Recurso Hídrico en el Cinturón Verde, 2019

3-Convenio de Cooperación Técnica INTA-INTI-INA Y Municipalidad de Guaymallén – Proyecto “Aportes para el Ordenamiento Territorial de las áreas rurales (Cinturón Verde) del municipio de Guaymallén. Evaluación de la Sostenibilidad de la zona de reúso agrícola Pescara”, 2019.

AA2019 - IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación de dos alternativas de zonificación para el ordenamiento territorial rural bajo enfoques productivos contrastantes

L. Jatar[a], **M. Gomez Trevijano[a]**, C. Grunauer[a], E. Lago[a], M. Romero[a], J. Zaballa[a], P. Geretto[a] y E. Astrada[a, b].
[a] Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM. martugezt@gmail.com [b] IIIA, CONICET.

Resumen

El Ordenamiento Territorial Rural es un proceso político-técnico-administrativo orientado a la organización, planificación y gestión del uso y ocupación del territorio, en función de las características y restricciones biofísicas, culturales, socioeconómicas y político-institucionales. El objetivo de este trabajo es proponer una metodología de análisis que permita valorar alternativas de zonificación del territorio de la provincia de Formosa, bajo enfoques diferentes en función del destino de la producción (exportación y consumo interno). Se plantearon dos planificaciones productivas contrastantes: A) Promoción de producciones de alta rentabilidad para industria y exportación; B) Fortalecimiento de los sistemas de producción para el consumo interno (local y regional). En ambas se definieron criterios y reglas que permitieron la identificación de áreas homogéneas aptas, desde el punto de vista de la oferta ambiental, para el desarrollo de un conjunto de usos (agricultura, producción pecuaria, aprovechamiento forestal, conservación o actividades de relativo bajo nivel de intervención). Se superpusieron mapas temáticos en el marco de una aproximación paisajística, empleando el software libre QGIS 3.8.0 para el manejo de información geográfica. Se establecieron distintos usos a realizar en las planificaciones A y B. Se analizaron sus ventajas y desventajas desde los aspectos ambiental, social y económico. En base a ello, se definió el balance de cada planificación (positivo, neutro o negativo) en cada uso y aspecto, considerando la superficie impactada negativa o positivamente. La comparación de las alternativas de zonificación en base a los resultados obtenidos indica que la planificación B presenta las condiciones más favorables para los aspectos evaluados. En cambio, la planificación A presenta resultados variados: negativo en el aspecto ambiental, neutro en el social y positivo en el económico. Se concluye que la planificación enfocada hacia el consumo interno posee un mejor balance en términos ambientales y sociales que la opción que incluye productos de exportación, siendo ambas económicamente equivalentes. Es importante destacar que la primera propuesta posee como objetivo el fortalecimiento de los sistemas de producción para el consumo local y regional que conlleva a mejoras en los aspectos ambientales y sociales. Los resultados globales obtenidos sugieren que las actividades extractivas cuyo objetivo principal es alcanzar una alta rentabilidad pierden de vista los impactos socio-ambientales que las mismas generan.

Palabras claves: Gestión territorial - Formosa - Exportación - Consumo interno.

Introducción

El territorio rural es el espacio en el que la sociedad desarrolla sus actividades primarias y del cual obtiene servicios y recursos naturales[1]. Las actividades productivas que la sociedad despliega sobre el territorio rural incluyen posibles conflictos. El fracaso en la búsqueda de acuerdos que minimicen estos conflictos lleva al deterioro de los recursos,

los sistemas productivos y de la calidad de vida de la sociedad[2]. La gestión del territorio puede estar fuertemente influenciada por las visiones del mundo y los juegos de poder, por lo que comprender mejor estos aspectos y cómo afectan a los procesos de planificación del uso de la tierra puede contribuir a mejorarlos[3]. Un análisis histórico muestra que el sector privado se ha caracterizado por intervenir en el territorio con una capacidad operativa espacio-temporal que en general prevalece sobre las regulaciones de los controles del Estado, el que frecuentemente interviene sobre hechos consumados. Las consecuencias o externalidades a la sociedad y el ambiente no son asumidos por aquellos que actúan sobre el territorio con situaciones de hecho. Esto finalmente deviene en demandas o reclamos al estado, por ausencia u omisión. En este contexto la planificación es fundamental y el ordenamiento territorial (OT) puede resultar una opción claramente muy efectiva[4].

El Ordenamiento Territorial Rural (OTR) es un proceso político- técnico- administrativo orientado a la organización, planificación y gestión del uso y ocupación del territorio, en función de sus características y restricciones biofísicas, culturales, socioeconómicas y político-institucionales[1]. Es un proceso que requiere de la participación de diversos actores (estado- sociedad- científicos- técnicos). Durante el OTR se deben examinar detalladamente la dimensión ambiental, económica y social de los distintos usos del suelo y de las formas de ocupación del territorio. A partir del análisis de alternativas de intervención y de los objetivos del proceso, se generan escenarios de ocupación del territorio que son evaluados por los actores involucrados e incorporados al proceso de toma de decisiones[1].

El objetivo de este trabajo es proponer una metodología de análisis que permita valorar diferentes alternativas de zonificación del territorio de Formosa, bajo enfoques contrastantes en función del destino de la producción (exportación y consumo interno).

Materiales y métodos

El área de estudio se corresponde con la provincia de Formosa, la cual se encuentra en la región del Chaco argentino. La subregión oriental tiene excesos hídricos, una red fluvial autóctona y suelos arcillosos con ambientes herbáceos o sabánicos anegables; la occidental presenta déficit hídrico, cursos alóctonos y bosques nativos de maderas duras. El área central es de transición semiárida[5].

Se plantearon dos tipos de propuestas productivas contrastantes: la Planificación A: Promoción de producciones de alta rentabilidad para industria y exportación; y la Planificación B: Fortalecimiento de los sistemas de producción para el consumo interno (local y regional). En ambas propuestas se definieron criterios y reglas que permitieron la identificación de áreas homogéneas aptas, desde el punto de vista de la oferta ambiental, para el desarrollo de un conjunto de usos (agricultura, producción pecuaria, aprovechamiento forestal, conservación o actividades de relativo bajo nivel de intervención). La metodología que se utilizó involucró la superposición de mapas temáticos en el marco de una aproximación de tipo paisajística. Se empleó el software QGIS para el manejo de información geográfica. Los mapas temáticos utilizados fueron obtenidos de distintas bases de datos (IGN, INTA, SMN). Las capas vectoriales utilizadas fueron: Límites provinciales; Red vial y ferroviaria; Centros poblados; Precipitaciones anuales; Cursos y cuerpos de agua; Usos y cobertura del suelo.

Se seleccionaron distintos usos teniendo en cuenta el objetivo de cada planificación. Los correspondientes al enfoque A fueron: cultivos de soja, arroz y algodón, cría intensiva

de animales (feedlots), aprovechamiento forestal maderero de algarrobo (*Prosopis alba*) y conservación. Para el enfoque B se planteó cultivar pomelo, maíz y mandioca, realizar aprovechamiento forestal maderero para leña y carbón de bosques secundarios de vinal (*Prosopis ruscifolia*), así como también desarrollar actividades de bajo nivel de intervención (recolección de mieles silvestres y caza de subsistencia) y conservación. Para ambas planificaciones se priorizaron aquellas actividades que tuvieran asociado un mayor valor económico, destinando a conservación aquellas tierras que no cumplieran esto último, incluyendo al Bañado de la Estrella y los humedales ubicados al este de la provincia. Luego, se analizaron los requerimientos ambientales y de infraestructura básica de cada uso. A continuación, se consideraron los mapas a utilizar y se definieron sus respectivas variables estableciendo reglas de decisión. Por último, se superpusieron los mapas generados y se caracterizaron las unidades resultantes, teniendo en cuenta la superficie de cada uso.

Las ventajas y desventajas de cada uso se analizaron para tres aspectos, a través de cuatro variables para cada uno: Ambiental: conservación de suelo, demanda de agua, cambio de ecosistema original y contaminación de agua, aire y/o suelo; Social: necesidad de mano de obra altamente calificada, generación de empleo, afectación a la salud de la población y provisión de servicios ecosistémicos; Económico: demanda insatisfecha, costo de inversión inicial, costo de mantenimiento y rentabilidad económica. En función de las ventajas y desventajas de cada uso, para ambas planificaciones, se realizó un balance asignándole a cada aspecto dentro de cada uso las siguientes categorías: positivo, neutro o negativo. Luego se consideró la superficie de cada uso, agrupándolas en función de su balance (negativo, positivo y neutro). Se comparó la superficie impactada negativamente respecto de la positiva, para cada aspecto dentro de cada planificación. Por ejemplo, si los usos ambientalmente negativos ocuparon un área menor que los positivos, se consideró que el ordenamiento territorial de dicha planificación fue ambientalmente positivo.

Resultados y discusión

El análisis de cada uso arrojó una serie de ventajas y desventajas, en base a las cuales se asignó el balance en los tres aspectos considerados (Tablas 1 y 2). A modo de ejemplo se presenta el detalle de uso SOJA: Este cultivo tiene, como ventaja ambiental, requerir solo 500 mm de precipitación anual y como desventajas, respecto de la conservación del suelo, tener una baja reposición de nutrientes extraídos (14%), cambiar en forma completa el ecosistema original y producir contaminación del agua, aire y suelo por uso de herbicidas. Socialmente, aunque no requiere mano de obra altamente calificada, genera escaso empleo y afecta la salud de la población cercana por la aplicación de herbicidas. Económicamente, si bien tiene la desventaja de un alto costo de inversión inicial, el costo de mantenimiento es bajo, la demanda y la rentabilidad son altas. Resultan así balances ambiental negativo, social negativo, económico positivo.

Tabla 1. Planificación A. Balance global de cada aspecto para cada uso: 1-Soja, 2-Feedlot, 3-Arroz, 4-Algodón, 5-Forestal (algarrobo) y 6-Conservación. +: positivo; 0: neutro; -: negativo

Aspecto	1	2	3	4	5	6	Balance por aspecto
Ambiental	-	-	-	-	+	+	Negativo
Social	-	-	+	0	0	+	Neutro
Económico	+	+	0	+	+	-	Positivo
Balance por uso	-	-	0	0	+	+	

Tabla 2. Planificación B. Balance global de cada aspecto para cada uso: 1-Pomelo, 2-Pastoreo extensivo, 3-Maíz, 4-Actividades de bajo nivel de intervención, 5-Mandioca, 6-Forestal (vinal), 7-Conservación. +; positivo; 0; neutro; -: negativo

Aspecto	1	2	3	4	5	6	7	Balance por aspecto
Ambiental	+	+	0	+	0	+	+	Positivo
Social	+	0	+	+	+	+	+	Positivo
Económico	+	+	+	+	+	+	-	Positivo
Balance por uso	+	+	+	+	+	+	+	

Las áreas aptas para los usos propuestos en la planificación A, que promueve las producciones de alta rentabilidad para industria y exportación, y los de la planificación B, para el fortalecimiento de los sistemas de producción para el consumo interno (local y regional), se encuentran en la Figura 1.

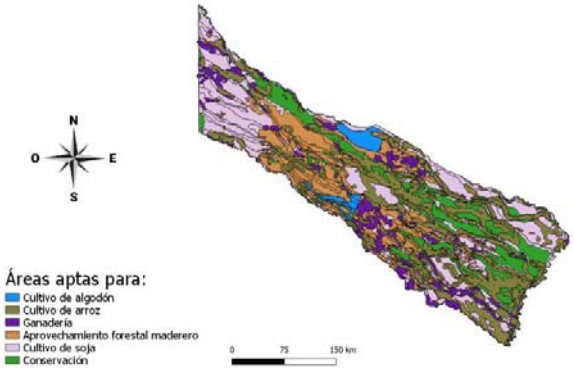


Figura 1. Mapa de las áreas aptas para los usos propuestos para la planificación A

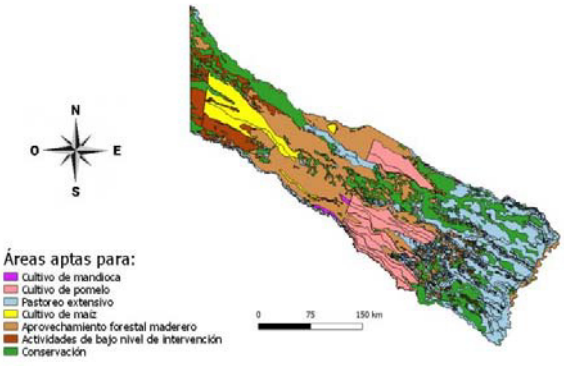


Figura 2. Mapa de las áreas aptas para los usos propuestos para la planificación B

Integrando los usos seleccionados según cada planificación, los balances globales para cada uso y aspecto muestran que:

- En la Planificación A, tanto el cultivo de soja como el feedlot derivaron en un resultado negativo, mientras que la explotación forestal de algarrobo y la conservación resultaron positivos para el territorio analizado. Por otro lado, el cultivo de arroz y el uso de algodón dieron resultados neutros, al compensarse los impactos negativos y positivos ocasionados por los mismos. En relación con los balances globales obtenidos para cada aspecto y considerando las superficies de cada uso, se obtuvo resultado negativo para el aspecto ambiental, neutro para el social y positivo para el económico.
- En la Planificación B, aun habiendo algunos usos con aspectos evaluados como neutros y negativos, todos los balances globales resultaron positivos.

La comparación de las diferentes alternativas de planificación en base a los resultados obtenidos (Tabla 3) permite concluir que la planificación B presenta los resultados más favorables para los aspectos evaluados. En cambio, la planificación A presenta resultados variados: negativo en el aspecto ambiental, neutro en el social y positivo en lo económico.

Tabla 3. Comparación entre los balances globales por aspecto de ambas planificaciones.

Planificación	Balance general por aspecto		
	Ambiental	Social	Económico
A	Negativo	Neutro	Positivo
B	Positivo	Positivo	Positivo

Conclusiones

Se han considerado los aspectos detallados (ambiental, social y económico) para comparar las propuestas que los potenciarían. A la hora de optar por la mejor planificación, no se debería perder de vista el objetivo principal de un OT, siendo este: contribuir a mejorar las condiciones de vida, proteger y conservar los recursos naturales y el ambiente (los servicios ecosistémicos y los sistemas productivos, a los que proveen, regulan y sostienen), promover un modelo de desarrollo territorial equilibrado y sostenible, así como situar y reglamentar las actividades socioeconómicas que se desarrollan en un determinado territorio[2]. Es menester tener en cuenta las demandas cambiantes en el uso de la tierra y los recursos naturales, siendo esencial que los valores ecológicos, socioculturales y económicos del paisaje se tengan plenamente en cuenta en la planificación y la toma de decisiones[6].

En base a los resultados presentados se concluye que la planificación enfocada hacia el consumo interno posee un mejor balance en términos ambientales y sociales que la opción que incluye productos de exportación, siendo los balances de ambas económicamente positivos. Es importante destacar que la primera propuesta posee como objetivo el fortalecimiento de los sistemas de producción para el consumo local y regional que conlleva a mejoras en los aspectos ambientales y sociales. Los resultados globales

obtenidos sugieren que las actividades extractivas cuyo objetivo principal es alcanzar una alta rentabilidad pierden de vista los impactos socio-ambientales que las mismas generan.

Una gran cantidad de estudios evidencian que los beneficios económicos del uso sostenible y multifuncional de los ecosistemas y paisajes naturales y seminaturales generalmente exceden a las ganancias de su conversión a tipos de uso de la tierra con un solo propósito. A pesar de ello, continúan avanzando las fronteras agropecuarias por sobre los paisajes de gran integridad ecosistémica[6]. Es por ello que este estudio apunta a evidenciar la posibilidad de realizar distintos tipos de ordenamientos que cuenten con diversos usos productivos y conservación, presentando beneficios no sólo económicos, sino también sociales y ambientales.

Referencias

1-MAGyP, Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. (2012). *Bases para el Ordenamiento Territorial Rural Argentino*. p.39.

2-Paruelo, J. M., Jobbágy, E. G., Laterra, P., Dieguez, H., García Collazo, M. A. & Panizza, A. (2014). *Ordenamiento Territorial Rural: Conceptos, métodos y experiencias*. Buenos Aires: FAO, MAGyP y FAUBA www.fao.org/3/a-i4195s.pdf

3-Seghezzo, L., Volante, J.N., Paruelo, J.M., Somma, D.J., Buliubasich, E.C., Rodríguez, H.E, Gagnon, S. & Hufty, M. (2011). *Native Forests and Agriculture in Salta (Argentina): Conflicting Visions of Development*. Journal of Environment & Development, 20(3): 251-277. De https://journals.sagepub.com/home/jed Base de datos.

4-Biasatti, R. & E. F Seguro (2017). *Fortalezas y debilidades en los procesos de Ordenamiento Territorial. Provincia de Santa Fe, Argentina*. RASADEP 7(2): 12- 22.

5-Morello, J. H. & Rodríguez, A. F. (2009). *El Chaco sin bosques: la Pampa o el desierto del futuro*. Buenos Aires: Orientación Gráfica Editora.

6-De Groot, R. (2006). *Function-analysis and valuation as a tool to assess land use conflicts in planning for sustainable, multifunctional landscapes*. Landsc Urban Plan 75:175–186

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Expertocracia en la gestión ambiental: el caso de los Servicios Ecosistémicos

D. del Castillo[a, b], F. di Pasquo[a], G. Klier[a], E. Rodriguez[a] y T. E. Busan[a]
[a] *Grupo de Filosofía de la Biología, Conicet, Argentina.* dld.castillo@gmail.com
[b] *Instituto de Ecología, Genética y Evolución, UBA, Argentina.*

Resumen

En este trabajo nos proponemos indagar algunos aspectos vinculados al lugar que ocupan los denominados actores sociales "expertoas/os" dentro del enfoque de Servicios Ecosistémicos (SE). En particular, analizaremos i. El lugar que se da a los y las expertos/as y su conocimiento, y ii. Algunas características que se asignan al conocimiento experto. Encontramos que el enfoque de SE considera a los y las expertos/as científicos/as como aquellas personas autorizadas para abordar problemáticas ambientales, dejando en un lugar menor a los actores sociales locales. Además, el conocimiento experto es caracterizado como un tipo de conocimiento universal y objetivo. Problematizamos el lugar privilegiado que se da al conocimiento experto, así como las características que se asignan a dicho conocimiento, dejando abiertos interrogantes en torno a qué conocimiento consideramos legítimo para hablar acerca de problemáticas ambientales. Entendemos que cualquier conocimiento contiene, además de detalles técnicos, presupuestos –explicitados o no– del tipo: así queremos vivir, que no pueden soslayarse.
Palabras clave: Servicios ecosistémicos, conocimiento experto, gestión ambiental.

Introducción

El enfoque de Servicios Ecosistémicos (SE), ha adquirido un lugar central en el abordaje de problemáticas ambientales dentro y fuera del ámbito académico en las últimas dos décadas. Este enfoque pretende analizar los vínculos entre las personas y su ambiente[1,2,3], haciendo foco en cuánto dependen las personas de los ecosistemas y sus procesos[4]. Durante las décadas de 1980 y 1990 la perspectiva de SE fue ganando popularidad dentro de la academia, hasta que en 1997, después de dos publicaciones muy influyentes[1,5], los artículos que utilizan este enfoque aumentaron de manera exponencial[6]. Más tarde, la publicación de la Evaluación de Ecosistemas del Milenio (EEM) en 2005[2], que tuvo como objetivo explícito conectar la información científica con la toma de decisiones ambientales fue otro hito en la historia reciente de los SE.

Si bien se mantienen discusiones al respecto de la definición de SE[4,6], la mayoría de las investigaciones académicas acepta que los SE son "los beneficios que los ecosistemas brindan a los humanos, que contribuyen a hacer que la vida humana sea posible y valga la pena."[2]. La literatura sobre SE destaca la importancia de integrar aspectos sociales, ecológicos y monetarios en la valoración de los mismos[3,7], reconociendo la importancia de estas tres "esferas". Así, la literatura académica reconoce la potencialidad del enfoque para conectar el sistema ambiental con la gestión y la toma de decisiones[8].

Consideramos relevante aclarar dos nociones que resultarán centrales. Por un lado, aquí entenderemos a los y las expertos/as de acuerdo a la perspectiva presentada por Roszak[9] (p. 224):

"*Un experto, decimos nosotros, es alguien a quien nos dirigimos porque controla un conocimiento digno de confianza de algo que nos concierne. (...) pero ¿qué es un conocimiento digno de confianza? ¿Cómo lo conocemos cuando lo vemos? Respuesta: un conocimiento digno de confianza es un conocimiento científicamente cabal, puesto que la ciencia es eso a lo que el hombre acude en busca de una explicación definitiva de la realidad*."

Esta visión de las personas expertas, que consideramos vigente en el campo de la investigación y gestión ambiental, se basa en una epistemología en la cual se asume que la ciencia obtiene representaciones objetivas de su objeto de estudio. Además, esta posición epistémicamente privilegiada de los expertos-científicos frente a otros tipos de conocimientos (p. e. conocimientos locales, indigenas) redunda en una autoridad de orden social y está profundamente vinculada con la cientificización de la gestión ambiental durante las últimas décadas[10].

Por último, usualmente son considerados "actores sociales" aquellas personas, grupos o instituciones que son afectadas o afectan el desarrollo de determinadas actividades y comparten el interés en un proyecto o programa[11,12,13]. Así, por ejemplo, la EEM define a los actores sociales como "actores que tienen una participación o interés en un recurso físico, un servicio del ecosistema, una institución o un sistema social, o alguien que está o puede verse afectado por una política pública."[14]. De estas definiciones se desprende que los actores sociales se definen en relación a una cuestión en particular, es decir, que no pueden definirse independientemente del contexto, sino en función de un asunto sobre el cual tienen una acción concreta.

A partir de lo mencionado, en el contexto ambiental actual y considerando la importancia de la perspectiva de SE para abordar la problemática ambiental (p. e. en nuestro país se encuentra presente en leyes, planes de manejo, acuerdos internacionales, etc.[15]), nos proponemos indagar, dentro de la perspectiva de SE: i. Qué lugar se da a los y las expertos/as y su conocimiento y ii. Algunas características que se adjudican al conocimiento experto.

Materiales y métodos

Elegimos dos fuentes bibliográficas de relevancia dentro del contexto de SE: (1): "Nature's Services"[1], (2): "Millennium ecosystem assessment"[2].

El libro "Nature's Services"[1], editado por Gretchen Daily en 1997 contó con la contribución de varios científicos muy influyentes del momento. El libro aportó una definición de SE (muy bien recibida en el ámbito académico), a la vez que enfatizaba su importancia para la humanidad y la necesidad de vincular el estudio de SE con la toma de decisiones políticas. Así, desencadenó una ola de investigación sobre SE, principalmente estudios enfocados hacia valoraciones monetarias de los mismos[16] y ayudó a ubicar a los SE en el centro de la investigación académica. Más adelante, la EEM[2] fue un estudio de 4 años encargado por las Naciones Unidas, que involucró a más de 1300 científicas/os[17]. La evaluación analizó el estado de los SE del mundo y ofreció recomendaciones para los y las responsables de la generación y aplicación de políticas ambientales. Después de su publicación, los SE se establecieron firmemente en la agenda de política ambiental internacional[17]. A continuación, tomaremos algunos párrafos de las fuentes mencionadas, con el fin de identificar aquello que las mismas expresan en relación a: i. El lugar que se da a los y las expertos/as y su conocimiento, y ii. Algunas características que se adjudican conocimiento experto.

Resultados y discusión

Con el fin de analizar el lugar que se da a las personas expertas en la perspectiva de SE, comenzamos citando un fragmento de la introducción del libro libro "Nature's services"[1]:

"*Los científicos que han contribuido a los Servicios de la Naturaleza representan una impresionante variedad de disciplinas y experticia. Igualmente importante, los contribuyentes comparten el compromiso de aplicar sus conocimientos para resolver nuestros problemas ambientales más graves (…). Este libro presenta contribuciones de un grupo diverso de científicos naturales y sociales con experiencia en diferentes aspectos de estos temas (...) por diferentes caminos han llegado a la conclusión de que la sociedad está pobremente equipada para evaluar los compromisos ambientales, y que su resolución continua sobre la única base de las fuerzas sociales, económicas y políticas que prevalecen hoy amenaza la seguridad ambiental, económica y política (...). Se sabe muchísimo sobre la importancia y el valor de los sistemas naturales que sustentan la economía humana, pero esta información no se ha sintetizado ni transmitido de manera efectiva a los responsables de la toma de decisiones ni al público en general (...). Sin embargo, debido a que pocas personas entienden la importancia más amplia de estos sistemas, su valor a menudo se expresa solo en el sentido económico más limitado (...). A menos que se reconozca su verdadero valor social y económico en términos que todos podamos entender, corremos el grave riesgo de sacrificar la supervivencia a largo plazo de estos sistemas naturales a nuestros intereses económicos a corto plazo*."

Por otro lado, en el sitio web de la EEM, se lee:

"*Iniciado en 2001, el objetivo de la EEM fue evaluar las consecuencias del cambio del ecosistema para el bienestar humano y la base científica para la acción necesaria para mejorar la conservación y el uso sostenible de esos sistemas y su contribución al bienestar humano. La EEM ha involucrado el trabajo de más de 1360 expertos en todo el mundo. Sus hallazgos (...) proporcionan una evaluación científica de vanguardia de la condición y las tendencias en los ecosistemas del mundo y los servicios que proporcionan (...) y las opciones para restaurar, conservar o mejorar el uso sostenible de los ecosistemas*."

A partir de los dos últimos fragmentos, vemos la idea de que los y las expertos/as son aquellos cuyo conocimiento es adecuado para comprender y resolver problemáticas ambientales. Los y las expertos/as, científicos/as naturales y sociales, son aquellas personas que pueden comprender la importancia de los ecosistemas, y su "verdadero" valor social y económico, dado que la sociedad estaría pobremente equipada para evaluar cuestiones ambientales.

Veamos a continuación como es caracterizado ese conocimiento experto. Consideramos indispensable analizar las características que se le adjudican al conocimiento experto, ya que estas se vinculan directamente con el hecho de que se le otorgue un lugar central. En este sentido, en el prefacio de la EEM[2], puede leerse:

"*Su objetivo principal [EEM] es proporcionar a los encargados de la toma de decisiones, los administradores del ecosistema y otros usuarios potenciales con información objetiva y análisis de tendencias históricas y dinámicas de la interacción entre el cambio del ecosistema y el bienestar humano.*"

En el mismo sentido, el texto de Daily citado anteriormente hace referencia a los riesgos que se corren si no se reconoce el "verdadero valor social y económico" de los ecosistemas. Pero, ¿qué es el "verdadero" valor? Entendemos que aquí subyace la idea de un conocimiento científico "objetivo".

Para discutir otra característica del conocimiento experto que propone esta perspectiva, nos centraremos en la EEM[2]. Tomaremos como ejemplo, la sección de la evaluación que refiere a bosques. Aquí se resumen los SE provistos por los bosques

para diversos "usuarios" de esos servicios. Así, definen grupos de usuarios como por ejemplo: comunidades locales, comerciantes de madera, ciudades, agricultura, etc. Por otro lado, definen SE provistos por bosques tropicales tales como: almacenamiento de carbono, combustible, entretenimiento, etc. Por último, los autores del capítulo (expertas/os) establecen una escala de importancia que va desde 0 (no uso) hasta 5 (uso crucial). Así, estiman, por ejemplo, que las "comunidades locales" hacen uso "crucial" de combustible, pero uso "moderado" de biodiversidad. Es decir, son los y las expertos/as los que estiman cómo "comunidades locales" (comunidades de todo el planeta) usan y valoran diferentes SE. Aquí es el/la experto/a, el que tiene la voz autorizada, y las condiciones para referirse a "todos" los bosques. De aquí que las decisiones particulares que se proponen para cada bosque, dependerían de un tipo de conocimiento que parecería descansar en cierta "universalidad" que en nuestro caso, se dirige los bosques. Por el contrario, las voces de los habitantes de cada bosque no tienen lugar dentro de este esquema.

Por último, la EEM[2] se refiere al Conocimiento Ecológico Tradicional (CET) de la siguiente manera:

"*Se ha señalado repetidamente que si el CET es integrado, debe comprenderse dentro de su ubicación histórica, socioeconómica, política, ambiental y cultural.*"

Esta aclaración presenta un llamado de atención ante la decisión de integrar CET a las investigaciones. La integración de este conocimiento en las investigaciones parece ser optativa (no necesaria), y, en caso de elegir considerarlo, debe tomarse en cuenta el contexto en que el conocimiento es producido.

Nos detendremos primero en el lugar que se da a los/as expertos/as dentro de la pespectiva de SE. Tomaremos la discusión de Roszak acerca de la tecnocracia[10]. El autor describe la tecnocracia como una sociedad en la cual los que gobiernan justifican sus acciones según criterios técnicos, los cuales, a su vez, se justifican porque se remiten a formas científicas de pensamiento (volveremos sobre esto más adelante). Según Roszak, en sociedades tecnócratas, la envergadura y la complejidad de todas las actividades humanas trascienden la competencia de personas "amateur" y exigen la atención de expertos/as especialmente capacitados que puedan comprenderlas. En este sentido, la perspectiva de SE parece posicionarse dentro de este esquema tecnócrata, concibiendo al conocimiento experto como central e indispensable para abordar problemáticas ambientales.

Los textos que citamos sugieren que lo que separa a los/as expertos/as de las demás personas es conocimiento científico y técnico, y es eso mismo lo que los habilita a abordar problemáticas ambientales. Siguiendo esta lógica, si esos conocimientos cietífico-técnicos se logran transmitir de manera clara, las demás personas podríamos comprender el "verdadero valor" de los SE, y actuar en consecuencia. Siguiendo las ideas de Beck en su reflexión acerca de la sociedad de riesgo[18], a juicio de los/as expertos/as – así como de los gobiernos e instituciones de poder, agregamos nosotras/os- el resto de la población es ignorante. Sólo hay que darle un atracón de detalles científico-técnicos y entonces, se unirán a los criterios y valoraciones de las y los expertas/os. Beck se opone a esta apreciación, sosteniendo que el conocimiento experto contiene, además de detalles técnicos, presupuestos –estén o no explicitados– del tipo: así queremos vivir. Tomando esta idea, nos preguntamos ¿Queremos valorar nuestros ecosistemas en términos monetarios? ¿Queremos concebir a la naturaleza como un ecosistema?

Los y las expertos/as cuestionan las visiones portadas por las fuerzas sociales, políticas y económicas por desoír la información científica sobre los sistemas ecológicos. Así, los y las expertos/as, como actores jerárquicos, imponen un sentido sobre la naturaleza que requiere de su estudio, planificación y regulación en términos que exclusivamente ellos/as pueden brindar, legitimando su posición en esta disputa y negando, a la vez, toda autoridad al conocimiento local. De acuerdo a lo expuesto por Mary Douglas[20] vemos cómo una forma particular de comprender la naturaleza, como también las soluciones propuestas de cara a la problemática ambiental, justifican el estilo de vida y estatus del grupo del que surgen estos argumentos.

La caracterización del conocimiento experto que encontramos en las fuentes analizadas –pretendidamente universal y objetivo– parece olvidar que detrás de cualquier conocimiento hay ideas, elecciones de formas de cómo queremos vivir que subyacen, estén o no explicitadas. Según Pestre[19],durante el siglo XIX se desarrolló, al seno de instituciones académicas un discurso de "ciencia pura" que consideraba a los "intelectuales" como personajes "desinteresados", desligándolos de responsabilidades asociadas a sus investigaciones. La visión del conocimiento científico como una descripción puramente fáctica de la naturaleza es discutida por la filósofa Vandana Shiva[21]. La autora sostiene que no hay nada como un hecho neutral, independiente de los valores formados por la actividad cognitiva y económica de las personas. Según ella, las propiedades que se perciben en la naturaleza dependen de cómo se las mire, y su aspecto depende del interés económico que se tenga en los recursos naturales. Los valores económicos de un tipo particular generan percepciones y usos de la naturaleza que refuerzan esos valores. El valor de la maximización del beneficio, por ejemplo, determina una forma particular de mirar la naturaleza. La autora se opone también a la figura del experta/o, objetando que los y las expertos/as sean las únicas personas autorizadas a buscar y justificar el conocimiento. Así, sostiene que el monopolio del conocimiento científico resulta en violencia en diferentes sentidos. Por un lado menciona la violencia hacia el sujeto de conocimiento. Aquí, la violencia es infringida socialmente a través de la diferencia tajante que existe entre expertos/as y no-expertos/as, una división que convierte a la gran mayoría de no-expertos/as en "no-conocedores/as". Según la autora, en una sociedad libre, los y las expertos/as serían solo una tradición entre otras. No deberían tener ningún derecho especial y sus puntos de vista no deberían tener ningún interés que prime por sobre otros intereses. Los problemas deberían ser resueltos no por expertos/as, sino por las personas involucradas, de acuerdo con las ideas que ellas valoren y según los procedimientos que consideren más apropiados.

En cuanto al conocimiento científico "universal" reconocido en la literatura sobre SE, y a partir de la dicotomía planteada en las fuentes respecto del conocimiento experto-no experto, universal-situado, nos preguntamos ¿el conocimiento científico no debe ser conisiderado con su contexto histórico, socioeconómico, político, ambiental y cultural particular? Nos parece acertado abordar esta pregunta a través de la propuesta de conocimientos situados de Donna Haraway[22]. La noción de conocimientos situados sostiene que una postura de observador/a distante, que observa desde "ninguna parte" –que reconocemos aquí en "expertos/as" con saberes universales– no es posible en ningún tipo de investigación académica. La autora sostiene que todo conocimiento es parcial y está vinculado a los contextos en los que se crea. Es decir, pese a la pretensión universal del conocimiento experto, no podemos olvidar que este es también parcial, situado y local.

Conclusiones

A partir de las reflexiones planteadas, creemos que es central preguntarnos acerca de qué conocimiento consideramos legítimo para hablar acerca de cuestiones ambientales. Consideramos problemática la perspectiva de SE ya que propone que el conocimiento experto "universal" y "objetivo" es el principal (cuando no el único) conocimiento necesario y adecuado para abordar la crisis ambiental actual.

Referencias

1- Daily GC (ed.). Nature's Services. Washington D.C, USA: Island Press, 1997.
2- MEA. Millennium Ecosystem Assessment: Ecosystems and Human Well-being, Washington D.C.: Island Press, 2005.
3- De Groot RS, Wilson MA, Boumans RM. A typology for the classification, description v and valuation of ecosystem functions, goods and services. Ecological economics 41:393-408, 2002.
4- Kull CA, de Sartre XA, Castro-Larrañaga M. The political ecology of ecosystem services. Geoforum 61:122-134, 2015.
5- Costanza R, et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital. Nature 387:253-260, 1997.
6- Fisher B, Turner RK, Morling P. Defining and classifying ecosystem services for decision making. Ecological economics 68:643-653, 2009.
7- Farber SC, Costanza R, Wilson MA. Economic and ecological concepts for valuing ecosystem services. Ecological economics 41:375-392, 2002.
8- Costanza R, Kubiszewski I. The authorship structure of "ecosystem services" as a transdisciplinary field of scholarship. Ecosystem Services 1:16-25, 2012.
9- Roszak T. El nacimiento de una contracultura: reflexiones sobre la sociedad tecnocrática y su oposición juvenil. Barcelona: Kairós, 1981.
10-Litfin KT. Framing science: Precautionary discourse and the ozone treaties. Millennium, 24:251-277, 1995
11- EC-FAO. "Stakeholders Analysis", Annex I to lesson "understanding the Users' Information Needs", Food Security Information for Action Programme, FAO-EU, 2006.
12- Quetier F, Tapella E, Conti G, Cáceres D, Díaz S. Servicios ecosistémicos y actores sociales. Aspectos conceptuales y metodológicos para un estudio interdisciplinario. Gaceta ecológica 84:17-26, 2007
13- Alcamo J. Ecosystems and human well-being: a framework for assessment. Washington, DC, USA: Island Press, 2003.
14- Chaudhary S, McGregor A, Houston D, Chettri N. The evolution of ecosystem services: a time series and discoursecentered analysis. Environmental Science & Policy 54:25-34, 2015.
15- Laterra P, Martín López B, Mastrangelo ME, Garibaldi L A. Servicios Ecosistémicos en Latinoamérica: De la investigación a la acción, 2017.
16- Dempsey J, Robertson MM. Ecosystem services: Tensions, impurities, and points of engagement within neoliberalism. Progress in Human Geography 36:758-779, 2012.
17- Gómez-Baggethun E, De Groot R, Lomas PL, Montes C. The history of ecosystem services in economic theory and practice: from early notions to markets and payment schemes. Ecological economics 69:1209-1218, 2010.
18- Beck U.La sociedad del riesgo: hacia una nueva modernidad. Paidós ibérica, 1998.
19- Pestre D. Ciencia, dinero y política. Buenos Aires: Nueva Visión, 2003.
20- Douglas M. Estilos de Pensar. Barcelona: Gedisa, 1996.
21- Shiva V. Reductionist science as epistemological violence. En: Ashis Nandy (ed.), Science, Hegemony and Violence: A Requiem for Modernity. Oxford: University Press, 1988.
22- Haraway DH. Ciencia, cyborgs y mujeres: la reinvención de la naturaleza. Madrid: Cátedra, 1991.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembrede 2019

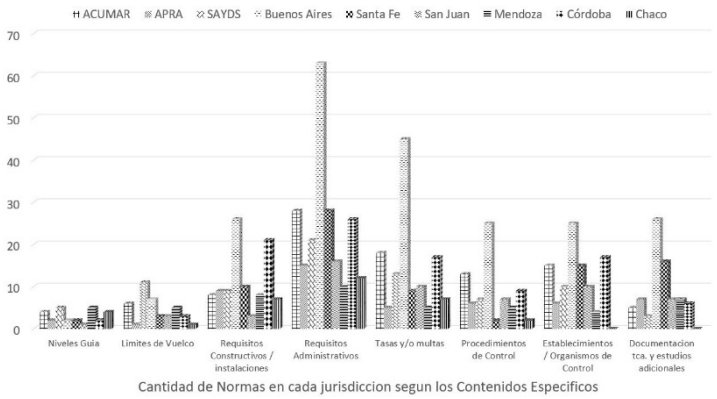
Análisis de la normativa aplicable al control de vertidos de establecimientos industriales en ocho jurisdicciones de Argentina

N. Rodriguez Bormioli[a]., S. Hanela[a], M. Reale[a], Y. El Kassisse[a],M. Á. Davico[b], A. Duek[b], E. A. Comellas[b], D. Tagliavini[c], C. E. Gomez[a].
[a]*Centro de Tecnología del Uso del Agua, Instituto Nacional del Agua*nbormioli@ina.gob.ar
[b]*Centro de Economía, Legislación y Administración del Agua, Instituto Nacional del Agua*
[c] *CONICET/INA*

Resumen

El cuerpo normativo ambiental de Argentina es sumamente complejo. El carácter federal de nuestro país, la facultad de cada provincia para ejercer el control y la regulación sobre sus recursos naturales y laexistencia de comités de cuencas que cuentan con normativa propia, han incidido en la conformación de un entramado de normas y organismos de difícil comprensión para los sujetos de control.

El presente trabajo consistió en elrelevamiento, análisis y sistematización de la normativa relacionada al control de vertidos líquidos, a fin de facilitar su futura accesibilidad por parte de los usuarios y promover el análisis crítico del cuerpo normativo vigente. El alcance del mismo abarcó la normativa Nacional, la de las provincias de Buenos Aires, Mendoza, Córdoba, Chaco, Santa Fe y San Juan, la de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y la propia de la Cuenca Matanza Riachuelo.



El análisis radicó en la síntesis de 585 normas emitidas por más de 52 organismos mediante la elaboración de fichas en una base de datos específicamente creada con este fin. Se elaboró una ficha por cada norma, incluyendo sus principales contenidos, clasificados por área temática para facilitar la búsqueda de información.

Se observóque enel área metropolitana de Buenos Aires se presentauna importantesuperposición de cuerpos normativos y autoridades de control con jurisdicción sobre un mismo territorio. Pudieron apreciarse diferencias significativas en la cantidad de normas de cada jurisdicción, siendo Buenos Aires el caso con mayor número y Mendoza el opuesto, así como un número significativo de normas referidas a requisitos netamente administrativos. También se detectaron diferencias en los esquemas organizacionales, terminología, límites de vertido, criterios de control y alcances de los diferentes cuerpos normativos relevados.

Los resultados ponen de manifiesto la necesidad de revisar, ordenar y actualizarlas regulaciones, promoviendo la articulación entre cuerpos normativos con injerencias superpuestas. Se destaca la necesidad de promover acciones que faciliten la interpretación del plexo normativo por parte de los sujetos de control. De esta forma se optimizarían los recursos gubernamentales de control y se promovería un mayor cumplimiento de la normativa a fin de mejorar la preservaciónde los recursos hídricos.

Palabras clave: Normativa, Efluentes líquidos, Industria, Base de Datos.

N. Rodriguez. Bormioli, S. Hanela, M. Reale, Y. El Kassisse,M. A. Davico, A. Duek, E. A. Comellas, D. Tagliavini, C. E. Gomez

Introducción

La normativa ambiental argentina es extensa, compleja y puede resultar de difícil interpretación para los responsables de establecimientos sometidos a control(Hanela et al., 2016).Son muchas y variadas las causas que dieron como resultado el entramado actual de normas aplicadas por organismos que frecuentemente superponen sus jurisdicciones y competencias.La complejidad propia del régimen federal dificulta en Argentina la regulación de los recursos hídricos (Iglesias; Martínez, 2011).La potestad de las provincias sobre sus recursos naturales les permiteregular de modo diferente la protección de sus recursos hídricos, con la limitación que asigna a la Nación la facultad para el dictado de normas de presupuestos mínimos en materia de ambiente que aún no han sido dictados en cuanto a calidad de agua ni vertidos líquidos. Asimismo, la presencia de cuencas hidrográficas que atraviesan dos o más provincias plantea la problemática de su regulación y jurisdicción interviniente.La creación de Autoridades de Cuenca que aplican regulaciones en sus jurisdicciones que pueden abarcar parte de una provincia y/o atravesar más de una de ellas, como es el caso de ACUMAR, aumentan la complejización. Por otro lado, los diversos cambios en los modelos de gobernabilidad y regulación de los servicios públicos y en las facultades del Estado en su provisión y control, derivaron en la creación de organismos nuevos con normativas propias que aumentaron esa complejidad.

En particular, los responsables de comercios e industrias de pequeño y mediano porte cuyos efluentes líquidos resultan objeto de control ambiental, afrontan normativas que en muchos casos resultan poco claras, sumamente complejas y a menudo contradictorias y aplicadas por diferentes organismos con criterios distintos, como así también se encuentra muy dispersa y con una importante falta de coordinación (Di Paola; Nápoli. 1999). Una discusión específica sobre los límites máximos de vertido regulados por cada organismo de control, fue presentado en un trabajo previo (RodríguezBormioli et al, 2018) dando cuenta de diferencias en criterios que resultan aplicables sobre un mismo sujeto de control.Esta situación ocasiona dificultades para el cumplimiento de dicha normativa por parte de los establecimientos, pero también genera una ineficiente fiscalización y control por parte los organismos competentes, que en ocasiones superponen esfuerzos entre sí.

Dicho trabajo se enmarca dentro del Proyecto interno del Instituto Nacional del Agua (INA) denominado “Sistematización de la normativa Argentina relacionada con el control de la contaminación hídrica, aplicable a establecimientos industriales y comerciales”. El mismotiene por objetivo relevar la normativa ambientalaplicable a establecimientos industriales, comerciales y de servicios en diferentes regiones de la República Argentina e incorporarla de forma sistematizada en una base de datos diseñada para facilitar su accesibilidad,resaltando los principales requerimientos que deben cumplir los establecimientos y sometiendo a discusión el esquema normativo vigente. El presente trabajo analiza aspectos cuantitativos relacionados a la cantidad de normas existentes en cada jurisdicción y a su tipificación en función del tipo de contenidos que estas abarcan.

Materiales y Métodos

Se relevaron, analizaron y se sintetizaron 585 normas que fueron emitidas por más de 52 organismos estatales de diferentes niveles jurisdiccionales. Las mismas fueron registradas en una base de datos diseñada en una plataforma MySQL con una interfaz en PHP, en la cual se estableció un diseño de ficha que contiene los principales contenidos de cada norma (área temática, contenidos, si modifica o es modificada por

otra norma, entre otros) y se estableció un sistema de filtros para facilitar su búsqueda.Un detalle de los principales campos considerados para la base de datos fue presentado en un trabajo anterior (Hanela et al., 2016).Como herramienta complementaria se desarrollaronmapas georreferenciados en MapHub,los cuales cuentan con polígonos enlazados con las normas correspondientes a dicha región. De esta forma, un usuario podrá filtrar fácilmente las normas que resulten de aplicación en una determinada localización geográfica.

Resultados y discusión

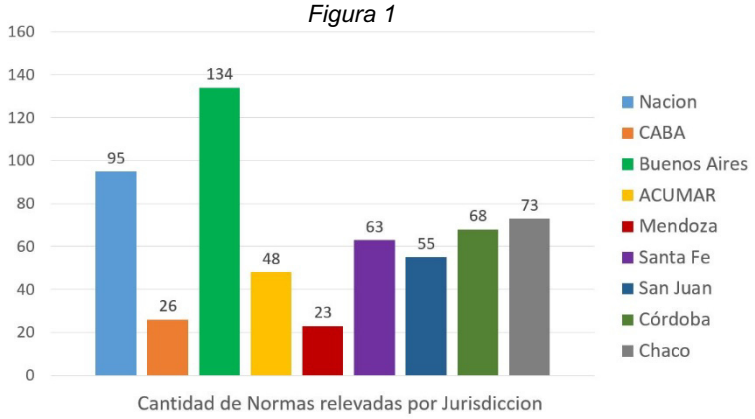
En las Jurisdicciones de AMBA y Mendoza, no se encontraron modificacionesen relación al trabajo publicado previamente (Hanela, *et al.* 2016) en cuanto a los organismos de control, aunque se vio incrementado el número de normas.

En la Provincia de Santa Fe, el Ministerio de Medio Ambiente es el organismo encargado de la fiscalización y el control de industrias en la Provincia. Además, en dicha provincia, se encuentra el Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS) el cual es un ente autárquico de regulación y control de los servicios públicos de provisión de agua potable y del saneamiento, el cual cuenta con normativa que regula vertidos industriales a las redes cloacales.

En la Provincia de San Juan se encuentra la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable como organismo que dicta reglamentos ambientales y realiza controles ambientales diversos. Por otro lado, el Departamento de Hidráulica es el encargado de la Fiscalización y el control de los efluentes industriales, mientras que en la Provincia de Córdoba el organismo encargado de dicha tarea es la Dirección General de Recursos Hídricos.

En la Provincia de Chaco es el Ministerio de Planificación, Ambiente e Innovación Tecnológica el organismo encargado de implementar acciones de la fiscalización y el monitoreo de la actividad industrial. Además, se encuentra en la provincia del Chaco la Administración Provincial del Agua (APA), el cual es la única autoridad del agua de la Provincia del Chaco y el organismo encargado, entre otras funciones, de ejercer la fiscalización y control en forma independiente de las industrias de la Provincia.

Figura 1



A continuación se presentan diversas tablas y figuras con el objetivo de sintetizar la complejidad del cuerpo normativo analizado. En la Figura 1 se observa la cantidad de normas analizadas en cada jurisdicción. En el Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) se observa una gran cantidad de normas y una gran superposición entre ellas, ya que en esta región interactúan normativas nacionales, provinciales, de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y de la Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo(Hanela et al., 2016).

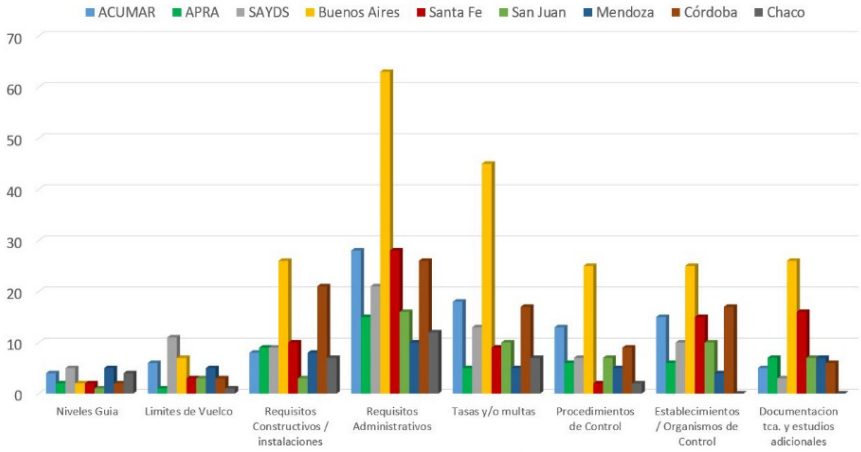
La Jurisdicción con mayor cantidad de normas analizadas es la Provincia de Buenos Aires, seguida de Nación. Luego se encuentran con una cantidad de normas relativamente similares las Provincias de Santa Fe, San Juan, Córdoba y Chaco. También se relevaron 48 normas de ACUMAR y 26 de CABA. Por último, 23 normas de

la Provincia de Mendoza. Cabe destacar que las Jurisdicciones de CABA y ACUMAR se encuentran entrelazadas con las normas Nacionales y de la Provincia de Buenos Aires, sumando entre las cuatro jurisdicciones un total de 303 normas en el AMBA.

La cantidad de normas relacionadas a cada uno de los temas abordados resulta bastante extensa. Muchas veces la multiplicidad de normas que regulan determinado tema, aún dentro de un mismo organismo, se origina en la corrección o modificación parcial de una determinada norma inicial.

Uno de los conceptos analizados en las normativas relevadas son los contenidos específicos de las mismas. En la Figura 2 se presenta la cantidad de normas relevadas en cada jurisdicción según los contenidos específicos que integra cada norma.

Figura 2



Cantidad de Normas en cada jurisdiccion segun los Contenidos Especificos

En primer lugar se encuentra la cantidad de normas que establecen o están relacionados con los Niveles Guía y los Límites de Vuelco, cabe destacar que si bien dichos requisitos no son los de mayor número normativo, los límites de vuelco resultan de gran importancia para las industrias que vuelcan sus efluentes. En lo que respecta a Niveles Guía, que determinan la calidad deseable en los cursos de agua, se observa un número de normas similares en todas las jurisdicciones analizadas. El mayor número de normas que establecen límites de vuelco se encuentran dentro del AMBA, las provincias de Santa Fe, San Juan, Mendoza y Córdoba contienen una cantidad de normas similares, mientras que la Provincia de Chaco cuenta con solo una norma de Límites de vuelco (al igual que APrA, que se incluye dentro del AMBA).

Otros requisitos relevados fueron los constructivos e instalaciones y administrativos. Tal como sucede con las normas de límites de vuelco, sobre las que paulatinamente se han ido modificando los valores límite de parámetros particulares, pero sin haber derogado la norma original, esto también ocurre con frecuencia, con las normas que establecen requisitos administrativos y constructivos. Se encuentra una gran carga de requisitos que se deben presentar en AMBA, contabilizando un total de 52 normas que establecen requisitos constructivos y unas 127 normas de requisitos administrativos en esta región. Estos requisitos abarcan presentaciones, inscripciones, manifiestos, declaraciones juradas, procedimientos para tramitación de permisos y realización de diversas presentaciones y tramitaciones. A esta complejidad se le adiciona el hecho de que en ciertas localizaciones pueden superponerse las jurisdicciones de control de hasta 5 organismos, elevando significativamente la cantidad de normas que recaen sobre cada establecimiento. Los establecimientos, a menudo deben realizar presentaciones conteniendo la misma información, ante diferentes organismos de control. En cada caso, deben afrontar el pago de las tasas y gastos asociados.

Sobre las demás jurisdicciones, se observa en la provincia de Córdoba una gran cantidad de normas paralos requisitos tanto constructivos como administrativos,al igual que en Santa Fe. En las provincias de San Juan, Mendoza y Chaco se encontraron una menor cantidad de normas en relación con las demás jurisdicciones.

Las columnas de Tasas y/o multas muestran, al igual que en la mayoría de las columnas, a la Provincia de Buenos Aires como la jurisdicción con mayor cantidad de normas, seguido por ACUMAR y Córdoba. Las columnas con menor cantidad de normas corresponden a APRA y la provincia de Mendoza.

En lo que respecta a las normas que contienen Procedimientos de Control, también la provincia de Buenos Aires es la de mayor cantidad. Luego ACUMAR, seguido de las demás jurisdicciones, siendo Santa Fe y Chaco las de menor cantidad de normas.

Dentro de los diversos análisis llevados a cabo y volcados en la base de datos se encuentran diversas áreas temáticas en las cuales se categorizaron las normas a medida que se iban analizando.

En la Tabla 1 se observa que en el AMBA, en donde se superponen los organismos de Nación, ACUMAR, APRA, OPDS y ADA, se encuentra la mayor cantidad de áreas temáticas analizadas con amplia diferencia sobre las otras jurisdicciones, a excepción de las temáticas deproducción limpia y minimización, y remediación de sitios que se observan en mayor cantidad en la Provincia de Córdoba.

Analizando la Tabla 1, se observa que el mayor número de normas corresponden con las áreas temáticas de Tramitación de permisos, seguido por las de residuos peligrosos/ especiales, efluentes líquidos, y rubros/ actividades específicas. El área temática con menor cantidad de normas relevadas corresponde con las emisiones gaseosas, seguido por seguros ambientales, remediación de sitios, extracción subterránea / superficial, pago, y reconversión / adecuación de procesos.Cabe destacar que en algunos casos se identificó más de un área temática por norma.

Contabilizando la cantidad de normas analizadas por organismo de aplicación encontramos que el ADA es el organismo con mayor cantidad de normas, seguido por el OPDS y la SAyDS. Luego continúa ACUMAR y el APrA. Los 5 organismos con mayor cantidad de normas ejercen su autoridad de aplicación dentro del AMBA.

Tabla 1-Cantidad de normas por áreas temáticas según cada organismo de aplicación

Jurisdiccion	Efluentes liquidos	Extraccion subterranea / superficial	Residuos Peligrosos / Especiales	Emisiones Gaseosas	Instalaciones nuevas	Rubros / actividades especificas	Tramitacion de permisos	Presentaciones periodicas	Reconversion / adecuacion de procesos	Produccion Limpia y Minimizacion	Remediacion de sitios	Estudios de Impacto / Factibilidad	Seguros Ambientales	Radicacion Industrial / Empadronamiento	Incentivos al uso racional	Pago
SAYDS	21	1	23	1	9	3	11	10	2	2	2	1	8	3	1	5
ACUMAR	12	1	4	5	3	6	7	4	11	4	3	3	8	7		
APRA	4	2	10	1	5	4	8	4	5	4	4	7		5		
OPDS	1		23	1	14	12	19	10	4	5	1	6	3	15		1
ADA	40	24	1	2	21	9	29	7	5	1	3	12		6		4
Santa Fe	6	1	17	2	3	14	15	7	1	2	2	13	2	5	3	8
San Juan	3	2	8			12	7	5	1		2	6				8
Mendoza	9		7		2	7	3		1	5		2	1	1		
Córdoba	13	5	16	4	11	22	37	12	11	25	17	14	8	3	1	2
Chaco	3	4	7	2	6	22	13	13		3	1	4		20	2	13

Conclusiones

Se observó que en el área metropolitana de Buenos Aires se presenta una importante superposición de cuerpos normativos y autoridades de control con jurisdicción sobre un mismo territorio, a diferencia de las demás jurisdicciones

analizadas en las que no se hallaron superposiciones y si observó un cuerpo normativo más ordenado. Pudieron apreciarse diferencias en el número de normas de cada jurisdicción, siendo Buenos Aires el caso con mayor número y Mendoza el opuesto, así como un número importantede normas referidas a requisitos netamente administrativos, constructivos, tasas, multas o pagos de canon. También se detectaron diferencias en los esquemas organizacionales, terminología, límites de vertido, criterios de control y alcances de los diferentes cuerpos normativos relevados.

Cabe mencionar la dificultad de encontrar las normas vigentes debido a que no todas se encuentran en internet, mientras que las que sí, algunas no se encuentran fácilmente accesibles debido a que no todos los organismos de control poseen en sus sitios web las normas con las que controlan a los establecimientos. Por otro lado, la mayoría de las normas han sido modificadas más de una vez o vetadas parcialmente, mientras que en algunos casos se encontraron normas que ya no cumplen su función, aunque se encuentran en vigencia.

Se espera que la base de datos elaborada se constituya como una herramienta practica de suma utilidad para facilitar el acceso de los usuarios a los requerimientos normativos.

Los resultados ponen de manifiesto la necesidad de revisar, ordenar y actualizarlas regulaciones, promoviendo la articulación entre cuerpos normativos con injerencias superpuestas. Se destaca la necesidad de promover acciones que faciliten la interpretación del plexo normativo por parte de los sujetos de control. De esta forma se optimizarían los recursos gubernamentales de control y se promovería un mayor cumplimiento de la normativa a fin de mejorar la preservación de los recursos hídricos

Referencias

1- Di Paola, M. D; Nápoli, A. M, 1999. *La Regulación del Agua en la Ciudad de Buenos Aires*. https://farn.org.ar/wp-content/uploads/2014/06/agua.pdf

2-Hanela, S. D; Duek, A; Tagliavini, D; Gómez, C. E; Reale, M; Russian, Y; Comellas, E. A; Salinas, M. B, 2016. *Sistematización de la normativa argentina relacionada con el control de la contaminación hídrica, aplicable a establecimientos industriales y comerciales.* https://www.ina.gob.ar/ifrh-2016/trabajos/IFRH_2016_paper_61.pdf

3-Iglesias, A. N; Martínez, A. N, 2011. *Significado del recurso hídrico para el ordenamiento territorial en un país federal.* Revista Geográfica de América Central. Número Especial EGAL, 2011- Costa Rica, pp. 1-17.

4-Rodriguez Bormioli, N. 2018. *Estudio comparativo de límites de vertido para efluentes industriales en cinco regiones de la República Argentina.* https://www.ina.gov.ar/ifrh-2018/pdf/IFRH_2018_paper_70.pdf.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Disponibilidad y accesibilidad a los espacios verdes públicos de la ciudad de Tandil, provincia de Buenos Aires

M.V Nuñez[a], A.C. Ulberich[a], L.M. Delgado Vazquez[b], L.M. Cazaux[b]
[a] *CINEA, FCH, UNICEN.* nzmariana@yahoo.com.ar
[b] *Dto. Ciencias Ambientales. FCH, UNICEN.*

Resumen
Los espacios verdes públicos (EVP) constituyen áreas de importancia en las ciudades y sus funciones ecológicas y sociales contribuyen con el normal desarrollo de la vida cotidiana. Los mismos han sido definidos como un "espacio público que ofrece a los usuarios óptimas condiciones, tanto a la práctica de los deportes o juegos como a paseos, momentos de esparcimiento y reposo, donde el elemento fundamental de composición es la vegetación". La disponibilidad y la accesibilidad cotidiana a los mismos constituyen dos de las principales características de los espacios verdes.

La Ley 8912/1977 de Ordenamiento Territorial y Usos del Suelo de la provincia de Buenos Aires, establece que debe existir un mínimo de 10m^2 de estos espacios por habitante; en ese sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS) plantea un mínimo de 10m^2 y un óptimo de 15m^2 de EVP por habitante. La accesibilidad cotidiana a un EVP implica que los usuarios puedan llegar a ellos sin mayores dificultades; de esta forma, la zona de accesibilidad se reduce así al entorno de los 350m a partir del límite externo del EVP. Contemplando estos aspectos se abordó el estudio de los EVP de Tandil, centrando su análisis en la disponibilidad de los mismos (EVP/habitante) y en la accesibilidad cotidiana en los últimos 5 años.

La disponibilidad se calculó en base a la relación entre el área ocupada por los 112 EVP de la ciudad de Tandil y su población urbana (114.944 habitantes); y la accesibilidad cotidiana se estimó sobre encuestas realizadas en las que se consultó distancia en cuadras al EVP más cercano (una cuadra: 130m).

El área ocupada por EVP en el año 2019 es de 1.630.000m^2, lo que implica una disponibilidad de 14m^2 EVP/habitante. El 64% de los encuestados estarían provistos de EVP de accesibilidad cotidiana y el 36% se encontraría desprovisto de los mismos.

Si bien Tandil posee una disponibilidad de EVP suficiente en relación a la reglamentación vigente, la accesibilidad a los mismos no es equitativa. En este contexto se debería planificar a corto plazo la creación de áreas verdes públicas en aquellas zonas donde la oferta y accesibilidad de estos espacios es baja.

Palabras clave: espacio verde público; disponibilidad; accesibilidad; ciudad de Tandil.

Introducción
Las formas en que la sociedad se relaciona con la naturaleza, como la urbanización, las redes de transporte y los diferentes e innumerables procesos y construcciones humanas, conforman sistemas ambientales. Según Gallopin (1982), el ambiente puede ser analizado como "un campo de relaciones entre dos esferas, la social y la natural, que se integran aportando estructuras y procesos específicos". Las ciudades constituyen un tipo específico de relación sociedad/naturaleza, siendo que las mismas pueden ser comprendidas en términos de ambientes urbanos. Tal como lo expresa Moro (2011), las ciudades evidencian distintos procesos de transformación que afectan la vida de las personas, de esta manera surge la necesidad de considerar al espacio público como un elemento que contribuye a mejorar la calidad de vida de la población al ser consideradas amortiguadoras ambientales dentro de las áreas urbanas.

Rodríguez Avial (1982), define los espacios verdes como un “espacio público o privado que ofrece a los usuarios óptimas condiciones, tanto en lo que se refiere a la práctica de los deportes o juegos como a paseos, momentos de esparcimiento y reposo, donde el elemento fundamental de composición es la vegetación”. Por su parte, Leon Balza (1998), define a los espacios verdes públicos (EVP) como “Espacios Abiertos Públicos accesibles a todos los ciudadanos que completan una serie de objetivos de calidad de vida, cumpliendo las siguientes funciones: recreación, rol estructurador de la forma urbana, rol estético, contemplación, planificación de vistas, uso social y cultural, uso educacional, y función ecológica, incluyendo en este último punto también la regulación de variables ambientales”.

Tal como lo expresa Gorojovsky (2000) es importante aclarar dos cuestiones: i. no toda área con vegetación es un “espacio verde” y ii. los espacios verdes pueden ser de carácter público o privado. En ese sentido, los espacios verdes públicos, son aquellos espacios libres de edificación edilicia –excepto equipamiento recreativo y de servicios- con predominio de cobertura vegetal, con acceso libre y gratuito (Santanelli et. al. 2006).

La Ley 8912/77 de Ordenamiento Territorial y Usos del Suelo de la provincia de Buenos Aires, establece que debe existir un mínimo de 10 m^2 de estos espacios por habitante. En ese sentido, la OMS plantea un mínimo de 10 m^2 y un óptimo de 15 m^2 de espacios verdes públicos por habitante.

La accesibilidad cotidiana, constituye una de las principales características de los espacios verdes. Entre las definiciones de accesibilidad, una de las más aceptadas es la de Goodall (1987), quien propone que “accesibilidad es la facilidad con la que se puede alcanzar un cierto sitio (destino), desde otros puntos en el territorio (orígenes), por lo que sintetiza las oportunidades de contacto e interacción entre determinados orígenes y destinos”. Los espacios verdes sólo son de acceso cotidiano para aquellos usuarios que pueden llegar a ellos todos los días sin mayores dificultades. Los usuarios básicos de los espacios verdes definidos, son esencialmente la población de menos de 14 años, siendo que esta franja de la población no se desplaza diariamente en automóvil, la zona de accesibilidad cotidiana a un espacio verde se reduce así al entorno de los 350 metros a partir del límite externo del espacio verde. La población que reside fuera de estos entornos debe considerarse, de hecho, desprovista de espacios verdes de accesibilidad cotidiana (Gorojovsky. 2000).

En base a lo expresado en los párrafos anteriores se asume que la disponibilidad y la accesibilidad cotidiana a los EVP constituyen dos de las principales características de los espacios verdes.

En ese sentido, el presente estudio se centrará en el análisis de la oferta de EVP y su relación con el número de habitantes (disponibilidad) y la accesibilidad de los habitantes de la ciudad a estos espacios en los últimos 5 años.

Metodología

El área ocupada por los EVP fue estimada en base a la consulta realizada a responsables de la Dirección Municipal de Parques y Paseos (DPyP) o mediante herramientas informáticas (Google Earth). En algún caso también se recurrió a fuentes bibliográficas, ordenanzas y medición en terreno. Una vez actualizada el área que ocupa cada espacio verde de la ciudad de Tandil, se calculó el área total de EVP. Este valor fue relacionado con la población que reside en el área urbana del Partido de Tandil, de esa forma se obtuvo el área de EVP por habitante en la ciudad de Tandil y se lo relacionó con lo indicado en las diferentes disposiciones legales en cuanto a la oferta de EVP por habitante.

En una segunda instancia, se zonificó la ciudad en base a la disponibilidad de EVP por habitante, tomando como base la zonificación realizada por la por la Secretaría de

Desarrollo Social y el Centro de Investigaciones Geográficas (CIG) de la Facultad de Ciencias Humas de la UNCPBA (Municipio de Tandil, 2008), la cantidad de habitantes de cada zona y la oferta de EVP.

Para facilitar la comprensión de la disponibilidad de EVP por habitante se diseñó una escala en la que se diferenciaron tres categorías: i. Baja: cuando la disponibilidad de EVP por habitante se encuentra entre 0,1 y 5,9 m2/hab.; ii. Media: cuando la disponibilidad de EVP por habitante se encuentra entre 6,0 y 9,9 m2/hab. y iii. Adecuada: cuando la disponibilidad de EVP por habitante es igual o mayor a 10 m2/hab. Posteriormente, se realizó un mapa de Zonificación de la ciudad de Tandil en base a la clasificación descripta anteriormente.

La accesibilidad a los EVP de la ciudad se estimó sobre encuestas realizadas en las que se consultó distancia en cuadras al EVP más cercano (una cuadra: 130m).

Resultados

La ciudad de Tandil se localiza en el Cuartel I del Partido homónimo, siendo sus coordenadas geográficas 37° 19´ de latitud Sur y 59° 08´ de longitud Oeste. Las principales vías de acceso son la Ruta Nacional N° 226 y las Rutas Provinciales N° 30 y N° 74.

En el presente estudio se contemplaron aquellos espacios verdes que cumplían con las siguientes condiciones: *i.* ser de carácter libre, público y gratuito; *ii.* poseer como función y destino la práctica de deportes o juegos, paseos, momentos de esparcimiento y/o reposo; *iii.* poseer una estructura libre de edificaciones (excepto equipamiento recreativo, de servicios, obras de arte, monumentos, etc.); *iv.* poseer como elemento de composición fundamental y característico la vegetación; *v.* ofrecer a los usuarios adecuadas condiciones de desplazamiento, seguridad y bienestar; es decir, ofrecer condiciones físicas adecuadas para el público y que no atente contra su seguridad; sean niños, ancianos o personas con capacidades diferentes y *vi.* responder a una administración pública y/o privada responsable de su cuidado y mantenimiento.

Un informe de la Dirección de Parques y Paseos (DPyP) del año 2008, afirmaba que entre los años 2003-2007 los sitios verdes disponibles para los vecinos tandilenses se habrían triplicado, siendo que hacia fines del 2007 la ciudad contaba con alrededor de 80 EVP[1]. En un relevamiento realizado por Nuñez et al. (2010) fueron contabilizados 93 espacios verdes públicos que ocupaban un área de 1.492.586 m^2, siendo que hacia el año 2014 la cantidad de EVP alcanzaba los 105 y representaba un área de 1.594.516m^2 (Nuñez et al., 2016). Actualmente, la ciudad cuenta con 112 espacios verdes con una superficie total de 1.630.000m^2.

La disponibilidad se calculó en base a la relación entre el área ocupada por los 112 EVP de la ciudad de Tandil y su población urbana que alcanza los 114.944 habitantes (INDEC, 2010), siendo que la misma es de 14m^2 EVP/habitante.

Es evidente que la disponibilidad de EVP por habitante es adecuada en la ciudad de Tandil, siendo muy próxima al valor óptimo sugerido por la OMS. El carácter esquemático del valor estimado no refleja la forma en que se distribuye la población en el área urbana, siendo conveniente apreciar la disponibilidad de EVP a nivel de cada una de las zonas identificadas en la ciudad. Por esta razón, en el presente estudio, se realizó un análisis desagregado de la distribución de los EVP en las 14 zonas de la ciudad (Municipio de Tandil, 2008).

La Tabla 1 presenta la disponibilidad de EVP por habitante en los últimos 5 años en las 14 zonas, la Figura 1 presenta la distribución espacial de los resultados presentados en la Tabla 1. La Figura evidencia que en el centro y norte de la ciudad

[1] Publicado el 02/01/2008 en el Sitio Web oficial del Municipio de Tandil. Dicho artículo puede consultarse en la siguiente dirección: http://www.tandil.gov.ar/cultura/news.php?newsid=2885

predomina una baja disponibilidad de EVP's, en tanto que en el sector sur y suroeste la disponibilidad es adecuada.

Tabla 1. Clasificación de zonas según disponibilidad de EVP/hab.

Zona	m^2 EVP/hab.	Categoría	Zona	m^2 EVP/hab.	Categoría
1	2,98	Baja	8	10,80	Adecuada
2	3,40	Baja	9	7,11	Media
3	3,69	Baja	10	6,13	Media
4	57,60	Adecuada	11	2,90	Baja
5	12,99	Adecuada	12	3,63	Baja
6	17,89	Adecuada	13	20,14	Adecuada
7	34,01	Adecuada	14	7,78	Media

Elaboración personal

La accesibilidad cotidiana se estimó sobre un total de 332 encuestas realizadas en las que se consultó distancia en cuadras al EVP más cercano (una cuadra: 130m). Considerando que la zona de accesibilidad cotidiana a un espacio verde se reduce al entorno de los 350 metros a partir del límite externo del espacio verde (Gorojovsky. 2000) en la ciudad de Tandil, una distancia de 3 cuadras o más implica que la persona debe considerarse, de hecho, desprovista de espacios verdes de accesibilidad cotidiana. A nivel de la ciudad, las encuestas arrojaron que el 64% de los encuestados estarían provistos de EVP de accesibilidad cotidiana y el 36% se encontraría desprovisto de los mismos. En la Figura 2, se aprecia la distancia de los encuestados a los EVP según su pertenencia las distintas categorías de disponibilidad de EVP. En la misma, se aprecia que las zonas con media y baja disponibilidad de EVP evidencian una accesibilidad limitada a los mismos.

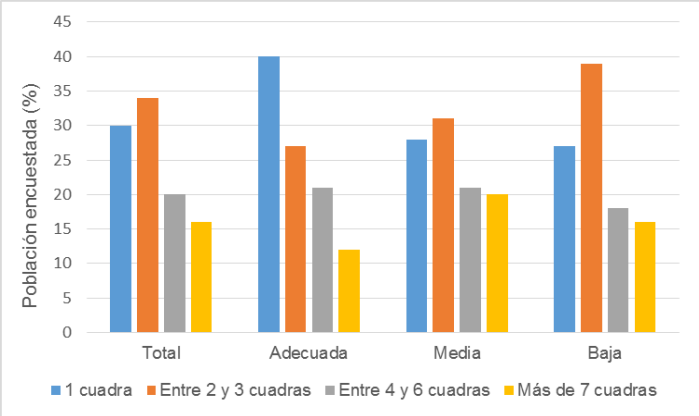


Figura 2. Distancia de la residencia del encuestado al EVP más cercano

Conclusiones

Los resultados obtenidos responden a expectativas de la Dirección de Parques y Paseos de la Municipalidad de Tandil, para gestionar la planificación de acciones conducentes a mejorar los EVP's de la ciudad.

Si bien, en el total de la ciudad la disponibilidad de m^2 de EVP/habitante es adecuada, a nivel de las 14 zonas en las que ha sido desagregada la ciudad se observa una cierta heterogeneidad. Hacia el centro y norte de la ciudad predomina una baja disponibilidad de EVP's, en tanto que en el sector sur y suroeste la disponibilidad es adecuada.

Si bien Tandil posee una disponibilidad de EVP suficiente en relación a la reglamentación vigente, la accesibilidad a los mismos no es equitativa. En este contexto se debería planificar a corto plazo la creación de áreas verdes públicas en aquellas zonas donde la oferta y accesibilidad de estos espacios es baja.

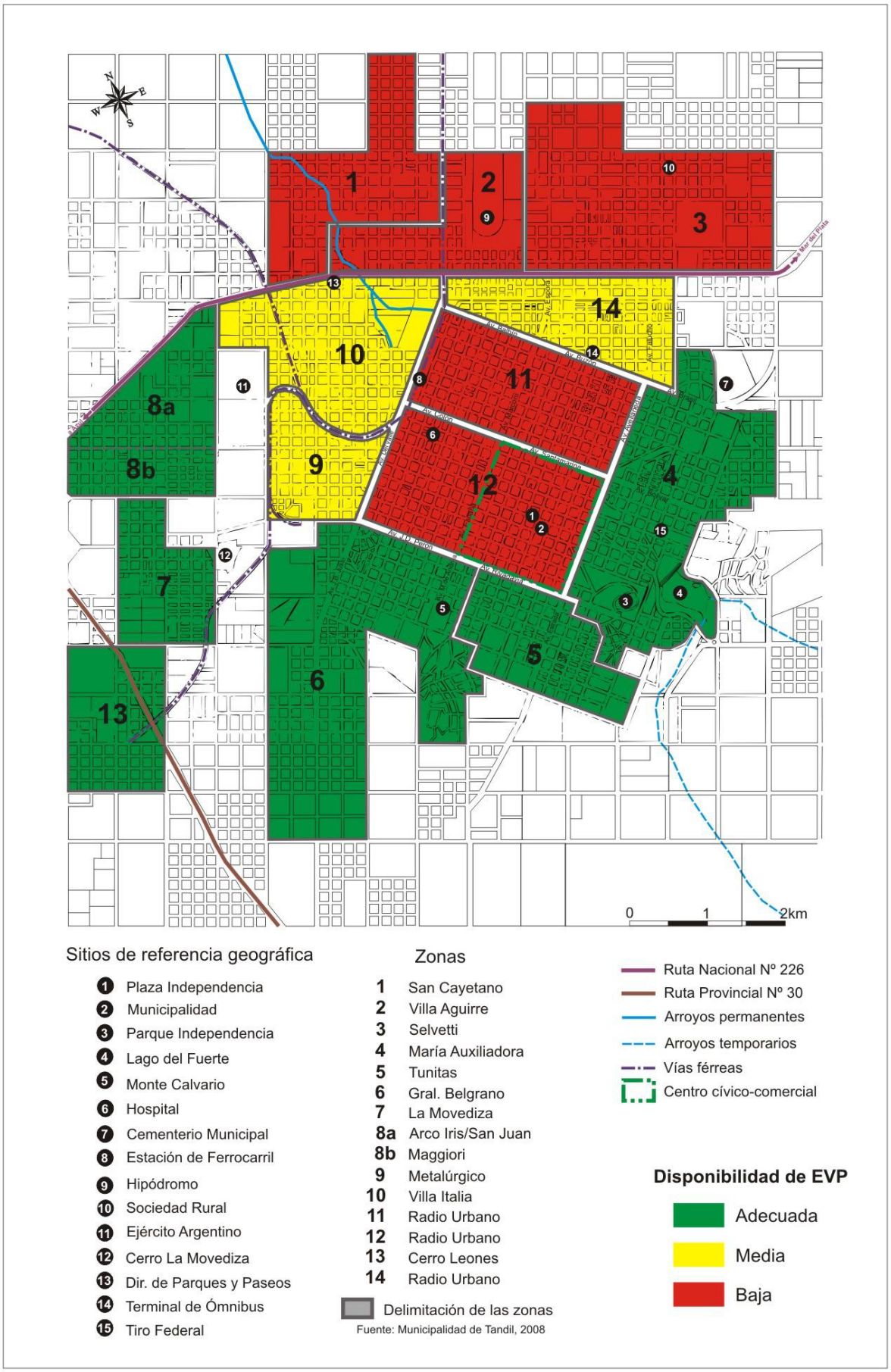


Figura 1. Disponibilidad de Espacio verde público por zona

Referencias bibliográficas

Gallopin, G.C. 1982. *Tecnología y sistemas ecológicos.* Pp. 17-29. En: Seminario sobre Tecnología e Meio Ambiente. Informativo del Instituto Nacional de Tecnología. Río de Janeiro, Brasil.

Goodall, B. 1987. *The Penguin Dictionary of Human Geography*. Penguin USA.

Gorojovsky. N. M. 2000. *La accesibilidad de los espacios verdes en la Cuidad de Buenos Aires.* Capítulo 2. Pp. 58-63. En El arbolado de la ciudad de Buenos Aires. Situación y estado actual. Metodología para su estudio. Pautas para su manejo racional. Filipini, L.A. Edit. Santísima Trinidad. Buenos Aires.

INDEC. 2010. *Censo Nacional de Población y Vivienda*. Provincia de Buenos Aires.

León Balza, S. F. 1998. *Conceptos sobre espacio público, gestión de proyectos y lógica social: reflexiones sobre la experiencia chilena*. EURE (Santiago), 24(71), 27-36.

Moro, S. 2011. *Una metodología sistemática para el análisis de los espacios públicos. El caso de la ciudad de La Plata*. Question, 1(30). Recuperado a partir de https://perio.unlp.edu.ar/ojs/index.php/question/article/view/1072

Municipalidad de Tandil. 2008. *Tandil, de cara a la próxima década 2008-2011.* Secretaria de Desarrollo Social. Tandil. Secretaría de Desarrollo Social. Independencia Gráfica & Editora. Tandil.

Nuñez, M.V.; Tapia, M.A. y Bazán, G.A. 2010. *Oferta de Espacios Verdes Publicos en la ciudad de Tandil (Provincia de Buenos Aires).* Contribuciones Científicas GAEA. Vol 22. Pags. 385-395. ISSN: 03283194

Nuñez, M. y M. Tapia, A. Ulberich, L. Cazaux. 2016. *Disponibilidad y uso de los espacios verdes públicos en la ciudad de Tandil.* I JIA y III JNA. Tandil: FCH, UNICEN. 2016.

Provincia de Buenos Aires. 1977. *Decreto Ley 8.912. Ley de Ordenamiento Territorial y Uso de Suelo de la Provincia de Buenos Aires*. La Plata.

Rodríguez Avial Llardent, L. 1982. *Funciones exigibles a los espacios verdes en la ciudad actual y futura*. Capítulo 2. Pp. 57-117. En Zonas verdes y espacios libres en la ciudad. Instituto de Estudios de administración Local. Madrid.

Santanelli, S. Campos M. y Pérez, M. I. 2006. *El nexo teoría – métodos – técnicas en el estudio de los espacios verdes. Experiencias de investigación y docencia*. Pp. 257-264. “Contribuciones Científicas”. GAEA (Sociedad Argentina de Geografía), Volumen 67. ISSN: 03283194. San Salvador de Jujuy. Jujuy. Argentina.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Metodología de análisis para el diagnóstico urbano- ambiental. Ciudad de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

J. Esparza[a]
[a] *Instituto de Investigaciones y Políticas del Ambiente Construido, Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Universidad Nacional de La Plata / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)*

Resumen

Este trabajo presenta el desarrollo de una metodología para el diagnóstico urbano-ambiental, profundizando en el ajuste de las herramientas teóricas y metodológicas para la obtención de resultados en diferentes escalas espaciales a partir de distintos tipos de análisis. Asimismo, se remarcan los aportes en cuanto a su flexibilidad y pertinencia para abordar la complejidad del tema tratado. La misma, se basa en el análisis de la dinámica urbano-ambiental y aquellas problemáticas surgidas del desarrollo urbano y poblacional de las últimas décadas. Organizada a partir de un sistema de integración, permite identificar áreas homogéneas urbano-ambientales, las cuales constituyen el insumo para realizar un análisis detallado y, en consecuencia, plantear cuestiones generales tendientes a mejorar la calidad de vida de la población.

Se analizó la ciudad de La Plata, capital de la provincia de Buenos Aires, Argentina, la cual se ha desarrollado a partir de una planificación que no concibe integralmente aspectos relacionados al ordenamiento urbano y ambiental. En tal sentido, la población ha quedado expuesta a ciertas problemáticas urbano ambientales como son, la falla del sistema de saneamiento urbano, contaminación aérea y sonora, inundaciones y proliferación de basurales en áreas habitadas y/o falta de accesibilidad a transporte, salud y educación, entre otras. En tal sentido, dicha metodología ha permitido: i. Reconocer específicamente el origen, trascendencia y afectación de cada problemática urbano-ambiental estudiada; ii. Territorializar sus características por medio de sistemas de información geográfica, es decir, cómo, por qué, con qué variabilidad se generan y/o suceden y; iii. Identificar las áreas afectadas para su posterior mitigación y/o erradicación.

Como resultado de trabajos anteriores, se obtuvieron 4 (cuatro) áreas homogéneas urbano-ambientales, referidas a: i. Áreas inundables; ii. Basurales; ii. Contaminación aérea y; iv. Contaminación sonora, de las cuales se desarrolló aquella que nuclea las áreas inundables de mayor afectación. En consecuencia, se presentan los resultados obtenidos en cada escala espacial de la metodología propuesta, así como un resultado final e integral, determinando el sector de mayor afectación, así como las causas y consecuencias de dicha afectación.

Palabras clave: metodología, escalas espaciales, tipos de análisis, áreas inundables.

Introducción

En la actualidad, la situación de crisis social y territorial que atraviesa no solo nuestra región, sino Latinoamérica en su conjunto, han intensificado niveles de inequidad y han producido un incremento de la población con necesidades básicas insatisfechas. Consecuentemente, esta situación ha provocado ciertos cambios en el ámbito urbano, donde la ciudad se ha visto modificada tanto en su morfología como en su funcionamiento institucional [1]. El crecimiento urbano, impulsado por el asentamiento

formal e informal de los habitantes, ha provocado numerosas problemáticas respecto a las condiciones urbano-ambientales.

Por otro lado, aunque el estudio de la relación entre crecimiento urbano, degradación y riesgo ambiental se encuentra en boga hace ya un tiempo, la necesidad de que se convierta en objeto de estudio en Latinoamérica -y por lo tanto, en Argentina- es algo reciente. Los procesos de ocupación del territorio ha incrementado la presión sobre los recursos naturales, donde una población cada vez más vulnerable, queda expuesta a inmanejables riesgos ambientales. En Argentina, los grandes problemas de carácter urbano-ambiental provienen, en su mayoría, de la inadecuada ocupación del territorio, regida por un marco regulatorio sin gestión clara. En el caso de ciudades como La Plata -con un crecimiento urbano con una planificación urbana que no concibe integralmente aspectos relacionados al ordenamiento urbano y ambiental-, los nuevos asentamientos formales e informales no son regulados por el ente municipal, y por lo tanto, no garantiza óptimas condiciones habitacionales. Esto, ha provocado un proceso de transformación hacia parámetros de inequidad, lo que hace necesario plantear conceptual y empíricamente las dimensiones que participan directa o indirectamente en las problemáticas mencionadas. Por lo tanto, plantear y desarrollar una metodología de análisis para el diagnóstico urbano-ambiental, en la que intervienen datos cualitativos y cuantitativos que describen la situación actual, permitiría conocer el estado y la calidad de vida de la población.

En tal sentido, la continuidad de reuniones cumbres referidas a los problemas ambientales, permitieron consolidar el reconocimiento de la problemática actual y promover algunas acciones orientadas a evaluar las responsabilidades de cada Estado. En este sentido, los procesos de gestión relacionados con la planificación deben tender a preservar la calidad de vida de la población, como objetivo primordial de toda acción. En esta búsqueda, se entiende que la situación urbana y la calidad ambiental en el ámbito urbano forman parte de los componentes fundamentales para llevar a cabo dicha acción. Lungo y Baires (Op. Cit., 1996), exponen al respecto: “Los riesgos ambientales urbanos son aquellos que se generan como producto de la interacción entre una gama de amenazas naturales (temporales, inundaciones, deslizamientos, etc.) y antrópicas (la forma de urbanización y construcción, el no tratamiento de los desechos, etc.), con el aumento de la vulnerabilidad social y económica”[2].

En tal caso, el concepto de Calidad de Vida -CV-, integra desde un carácter social en el marco histórico, geográfico y político, y desde el holístico que le es propio, es decir, la resultante de los factores objetivos y subjetivos, el bienestar de las personas en un determinado ambiente. La CV se encuentra estrechamente relacionada a la satisfacción de los habitantes, reflejada en el conjunto de necesidades que deben ser cubiertas por parte del Estado hacia lo colectivo [3]. Por lo tanto, se entiende que si las necesidades básicas de los habitantes (acceso a los servicios básicos de salud, educación, saneamiento, recreación, entre otros) no se encuentran satisfechas, sería una sociedad carenciada y vulnerada. Si se adapta este concepto a esta investigación, en palabras de Luis Ainstein (Op. Cit., 2000). “…el equilibrio entre los aspectos Urbano-Ambientales influye directamente sobre el concepto de calidad…” [4], las problemáticas involucradas, tomarían un papel primordial en el estudio de la situación urbana-ambiental.

En paralelo a este concepto, se considera a la Calidad de Vida Urbana -CVU- como la construcción teórica-conceptual que debe ser abordada a través de la interpretación del conjunto de necesidades y condiciones de satisfacción social en el ámbito urbano. Estas, dependerán del contexto que se analice, las cuales pueden ser sustituibles

según la situación particular, necesitando en consecuencia ser actualizadas, analizadas e interpretadas de forma sistemática en cada caso de estudio.

En la ciudad de La Plata, se puede mencionar el trabajo desarrollado por el grupo de investigación de pertenencia ([1]), cuya instrumentación se realiza en el marco de un Modelo de Calidad de Vida Urbana -MCVU- [5]. Este interpreta e integra los sistemas urbano-edilicios, los recursos críticos, el medio ambiente, los aspectos que interactúan en el concepto de calidad de vida urbana de los habitantes y su localización en el territorio.

Materiales y métodos

La metodología expuesta plantea un abordaje desde diferentes escalas espaciales y distintos tipos de fuentes y análisis. La misma, es flexible en cuanto al tipo de información utilizada y permite ajustar distintas fuentes de información, así como los mecanismos para sistematizarlas. Por ello, es conveniente identificar y precisar el tipo de escala y análisis en correspondencia a cada requerimiento, entendiendo que este tipo de metodología posibilita la integración de la información *en* y *entre* cada uno de los niveles de estudio.

Como antecedente para la elaboración de este trabajo, se adaptó el MCVU mencionado anteriormente, como metodo de aproximación al estudio urbano ambiental y como insumo metodologico e informacional respecto a los indicadores utilizados. A tal efecto, se analizó el complejo urbano descrito desde tres escalas de aproximación. A continuación se presenta un Cuadro que expone sinteticamente lo antes mencionado, asi como la herramienta utilizada para su procesamiento y los resultados obtenidos en cada escala. (Ver Cuadro 1)

En trabajos anteriores[6] (Esparza, J., 2015) se han desarrollado 4 (cuatro) variables contempladas en el MCVU antes mencionado, por contar con información y desarrollo en el equipo de pertenencia. Como resultado, se obtuvieron áreas homogéneas urbano-ambientales que muestran la realidad actual de dichas problemáticas en la ciudad de La Plata.

flujo	escala urbana	an.	variable	fuente	herramienta	resultado	flujo
DESCENDENTE	URBANO-REGIONAL 	Global	- Aspectos urbano-ambientales (AU-A)	i. MCVU ii. CISAUA (2006)	Sistema de información geográfica (SIG)	**Áreas homogéneas urbano-ambientales (AHU-A)**	ASCENDENTE
	SECTORIAL 	Particular	Sectores con Riesgo Hídrico (inundaciones)	iii. Matriz de afectación iv.Recortes periodísticos v.Noticias periodísticas "on-line"	- Planilla estadística (EXCEL) - Sistema de información geográfica (SIG)	**Sector o punto de afectación**	
	PUNTUAL 	Detallado	Áreas inundables	vi. Contornos de interpolación resultantes vii. Encuestas puerta a puerta viii. Entrevistas a actores calificados	- Sistema de información geográfica (SIG)	**Resultados detallados para la integración de información gráfica y estadística y reformulación de áreas afectadas**	

Cuadro 1. Escalas espaciales y tipos de análisis
Fuente. Elaboración propia

De esta manera, la escala urbano-regional se utiliza como "insumo" de aproximación para la detección e identificación de las áreas homogéneas urbano-ambientales -AHU-A-. Una vez identificadas y analizadas, es en la escala puntual donde se realiza el análisis detallado de las problemáticas observadas. La información producida en el nivel superior, actúa como insumo del nivel inferior donde éste genera información característica que determina al nivel superior y que está contenido en él [7]. En consecuencia, las estrategias de resolución deben responder a la escala tratada y al tipo de análisis requerido. Es pertinente mencionar, que la metodología planteada se presenta como una estructura replicable a cualquier y posible caso de estudio. En tal sentido, sería necesario establecer las escalas espaciales pertinentes y necesarias para su estudio, así como las problemáticas puntuales del mismo. Esto permitiría establecer, a partir de la definición de las mismas, un orden de prioridades para su estudio, definición y resolución (diagnóstico) de las mismas.

[1] Instituto de Investigaciones y Políticas del Ambiente Construido (IIPAC), Facultad de Arquitectura y Urbanismo (FAU), Universidad Nacional de La Plata (UNLP)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

El procesamiento de la información, su geo-referenciación y la obtención de los resultados gráficos y estadísticos, se realiza a partir de un programa de información geográfica -SIG-. En este caso, se ha utilizado el QGIS Versión 3.4, un software de acceso público y gratuito. El mismo, permitió trabajar con bases de datos alfanuméricos que se encuentran asociados por un identificador común a los objetos gráficos de un mapa digital. Se basa en el método de la construcción de áreas como sistema clasificatorio en base a la homogeneidad interna en cuanto a la combinación de variables (capas temáticas) y permite determinar áreas de influencia geométrica. A modo de ejemplo metodológico, se presenta el desarrollo, los resultados y las conclusiones obtenidas del estudio de las áreas inundables.

Resultados y discusión

El conglomerado del Conurbano Bonaerense y su extremo sudeste, donde se encuentra la ciudad de La Plata, constituye un escenario de suma fragilidad ante fenómenos de lluvias torrenciales. La misma, se asienta sobre un sistema hidrológico de llanura donde el casco urbano y las áreas periféricas se encuentran atravesados por arroyos subsidiaros del Río de La Plata. Entre las áreas urbanas de Ensenada y Berisso y la planicie alta donde se localiza la ciudad de La Plata, existen grandes extensiones de bañados, que actúan como buffers naturales. La zona presenta un período de lluvias por encima de la media histórica secular, persistente desde inicios de la década de los '70. La dificultad del relieve plano para evacuar volúmenes importantes de agua suele concurrir, junto a otros factores, a la ocurrencia de inundaciones y anegamientos.

Resultados en la Escala Urbano-Regional

La **escala urbano-regional** actúa como insumo de resultados e información de la escala subsiguiente. Para ello, se analizó la información proveniente del MCVU, donde se identifican aquellos sectores con riesgo hídrico. Esta información es sistematizada luego en el QGIS y superpuesta con aquella proveniente del análisis particular y detallado. A partir de dicho procesamiento, se obtuvieron áreas homogéneas de mayor afectación respecto a las áreas inundables En la Figura 1 se observan las áreas inundables mencionadas.

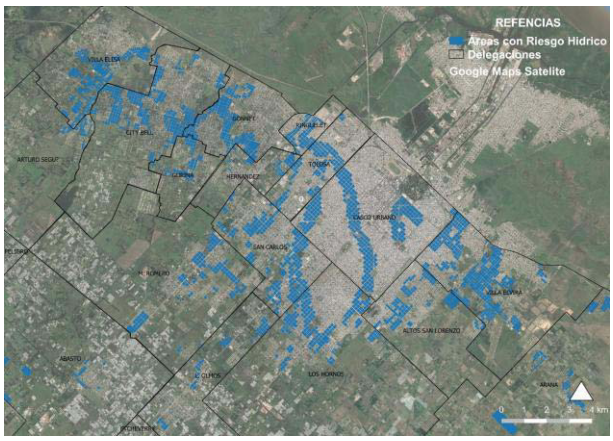


Figura 1. Áreas con Riesgo Hídrico. Escala Urbana-Regional.
Fuente: Elaboración propia en base a MCVU

Resultados en la escala Sectorial

En la **escala sectorial** se superpone la información de la escala urbano-regional con la proveniente del rastreo de prensa (recortes periodísticos). La base de datos que se construye a partir del mismo, se realiza a partir de la geo-referenciación de las opiniones respecto a inundaciones percibidas por los habitantes, las cuales

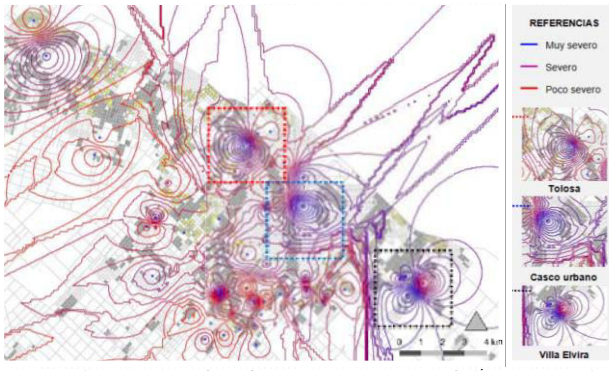


Figura 2. Grados de afectación según los contornos de interpolación (Áreas Inundables)
Fuente: Elaboración propia

quedan representadas por medio de "puntos" que contienen dicha información. Para la delimitación de las áreas se utilizó el soporte SIG haciendo hincapié en el método de interpolación IDW (Gravitacional o Inverso de la distancia) perteneciente a las extensiones incluidas en el mismo. Esto, ha permitido obtener contornos de interpolación e identificar si los puntos mencionados presentan iguales o similares caracteres de información. (Ver Figura 2) Los contornos de color azul, presentan aquellos valores con mayor severidad (áreas donde ocurren las inundaciones de mayor gravedad y afectación). En tal sentido, el estudio geo-referencial ha permitido concluir que las áreas afectadas son: i. en la delegación de Tolosa es de 195 ha. (recuadro rojo); ii. en el casco urbano es de 180 ha. (recuadro azul), y; iii. en la delegación de Villa Elvira es de 414 ha. (recuadro negro), de mayor extensión.

Resultados en la Escala puntual

En la **escala puntual**, se desarrolla el análisis y verificación del área homogénea afectada por inundaciones a partir del procesamiento de las encuestas realizadas ([2]). A partir del mismo, se ha concluido que: i. El 89% de los encuestados, perciben "*áreas inundables";* ii. De ese porcentaje, el 55% considera que las inundaciones son "*muy graves*"; iii. Es una problemática que los afecta en una "*frecuencia corta*" de sucesión. Por otro lado, respecto a las causas que generan las inundaciones, en primer lugar se encuentra la *falta y/o falla en los sistemas de la red pluvial* (48%), que junto con aquella relacionada a la *falta y falla de zanjas y desagües* -como zanjas o bocas de tormenta- (32%) complementan las principales causas de dichas inundaciones. Por último, el 16 % de los encuestados, percibe que la razón por la que ocurre esta situación es por el estado de las calles y avenidas, y su consecuente anegamiento los días de lluvia. El 4% restante, no considera ninguna de las anteriores, como razones para la generación de inundaciones. En la Figura 3, se observa la distribución territorial de las encuestas realizadas, donde se distingue dos sectores: uno, en color verde, hace referencia a las falencias en la limpieza del sistema de drenaje y desagüe y el otro, en color azul, al estado de la infraestructura vial (calles, avenidas, calzadas y acequias)

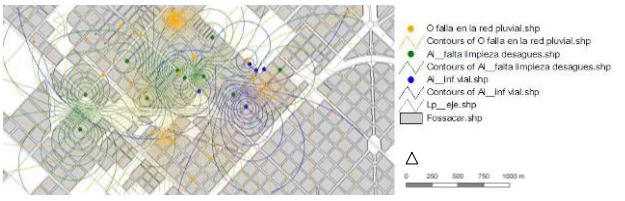
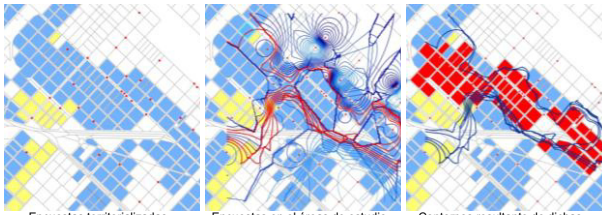


Figura 3. Resultado grafico de la sistematización de las encuestas. Puntos y contornos
Fuente: Elaboración propia

Resultados de la integración de la información de las diferentes escalas

A partir del resultado de las encuestas, se ha podido determinar cuál es el área de mayor afectación. En tal sentido, se determinó que la extensión de la misma es de 5,7 ha. y se ubica en el sector norte de la periferia platense (Delegación de Tolosa -Ver Figura 2). El Cuadro 2 expone las encuestas realizadas en el área, los contornos resultantes de las mismas y la redefinición del área de mayor afectación.



Encuestas territorializadas | Encuestas en el áreas de estudio | Contornos resultante de dichas encuestas

Cuadro 2. Contornos que delimitan el área de afectación por inundaciones en el área de estudio.
Fuente: Elaboración propia.

A modo de sintesis, es necesario recalcar que este tipo de metodologia, que involucra tanto información objetiva como subjetiva, requiere de un trabajo de sistematización actualizado, ya que la opinion se utiliza como modo de correción de los

[2] **Calculo de la muestra censal:** Nivel de confianza del 75% y un error muestral del 4%.
Fuente: https://www.fisterra.com/mbe/investiga/9muestras/9muestras2.asp

datos estadisticos. Por lo tanto, a partir de la opinión de las personas, se ha determinado él área de mayor afectación, su extensión y cuales son las causas y consecuencias de las inundaciones, parametros que permitiran en trabajos posteriores, definir lineamientos de mitigación y/o mejoramiento en correspondencia con la afectación que perciben los habitantes.

Conclusiones

La metodología planteada, permite abordar problemáticas urbano-ambientales de manera integral, con el objeto de verificar, ajustar y/o fundamentar el análisis global de la escala urbano-regional. En el análisis particular se obtuvo el área homogenea urbano-ambiental en relación a la ocurrencia de inundaciones y por ultimo, con el análisis detallado se pudo determinar, de manera especifica, las causas y consecuencias de las mismas. Este tipo de estudio, donde se integra información de diferentes aspectos, escalas y fuentes, ha permitido reconocer tanto en la escala urbano-regional (ciudad) como puntual (barrio), el área de mayor afectación. Se considera que éste tipo de diagnóstico integral, debe constituir un compendio de información de carácter sustantivo para el desarrollo y planificación de las ciudades actuales y futuras.

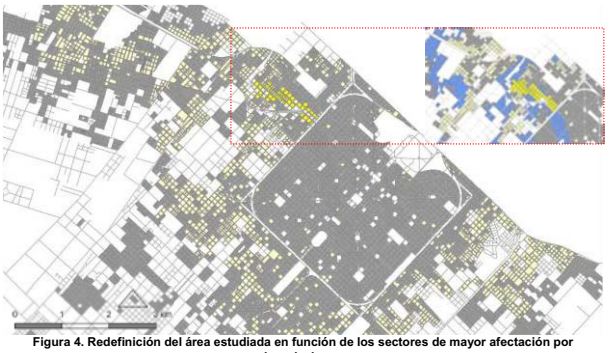


Figura 4. Redefinición del área estudiada en función de los sectores de mayor afectación por inundaciones
Fuente: Elaboración propia

Agradecimientos

Esta investigación fue realizada gracias al financiamiento de Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) en el marco de un proyecto de investigación personal.

Referencias

1- Clichevsky, N. *Urbanizaciones Exclusivas en Buenos Aires. Ciudad y Territorio.* Estudios Territoriales, Vol. XXXIV, Nº 133-134, pp.503-527, Madrid, 2002.
2- Lungo, M.; Baires, S. *El Salvador: Crecimiento urbano, riesgos ambientales y desastres.* En: Ciudades en riesgo. Degradación Ambiental, Riesgos urbanos y Desastres en América Latina. María Augusta Fernández (compiladora). El Salvador, 1996.
3- Leva, G. Indicadores de Calidad de Vida Urbana. Teoría y Metodología. Universidad Nacional de Quilmes. Argentina, 2005.
4- Ainstein, L.; Karol, J.; Lindenboim, J. *Modelos de análisis y gestión de redes y componentes urbanos.* Centro de estudios sobre Población, Empleo y Desarrollo. Instituto de Investigaciones Económicas. Facultad de Ciencias Económicas, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2000.
5- Discoli, C.; San Juan, G.; Martini, I.; Barbero, D.; Dicroce, L.; Ferreyro, C.; Viegas, G.; Esparza, J. Calidad de Vida en el Sistema Urbano. Una aproximación teórica y metodológica. Editorial Universitaria de La Plata. La Plata, Buenos Aires, Argentina. 2013.
6- Esparza, J. *Diagnostico Urbano Ambiental en las distintas escalas espaciales de la ciudad. Su aplicación en la ciudad de La Plata.* Tesis Doctoral. Facultad de Arquitectura y Urbanismo, UNLP. La Plata, Buenos Aires. 2015.
7- Samaja, J. "*Epistemología y metodología. Elementos para una teoría de la investigación científica"*. Editorial EUDEBA. Buenos Aires, Argentina. 1993.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Agua embotellada y regulación de arsénico

Cáceres, Verónica L.[a] y **Minaverry, Clara M**.[b]
a Doctora en Ciencias Sociales. Investigadora Asistente del CONICET. Inst. de Invest. Jurídicas y Soc. Ambrosio Gioja. Profesora Adjunta Inst. del Desarrollo Humano UNGS y UNLu. vcaceres@ungs.edu.ar
[b] Doctora en Derecho. Investigadora Adjunta del CONICET. Instituto de Ecología y Desarrollo Sustentable. Profesora Adjunta Ordinaria de Derecho Ambiental UNLu. cminaverry@mail.unlu.edu.ar

Resumen
El trabajo centra la atención en la regulación jurídica que alcanza al mercado de aguas embotelladas en Argentina, en especial en lo referido a los niveles de arsénico que contienen. Metodológicamente se ha utilizado la observación documental de normas jurídicas y de políticas sectoriales y el análisis comparativo-descriptivo. En primer lugar, se presenta una caracterización del mercado de aguas embotelladas en Argentina; en segundo un debate actualizado respecto de los niveles de arsénico recomendados y la situación de las aguas embotelladas, y, por último, se realizará una propuesta de adecuación de los niveles que demanda acompañamiento legislativo. El agua embotellada forma parte de la industria alimenticia y puntualmente del mercado de bebidas sin alcohol, que se encuentra en pleno crecimiento a nivel mundial. Se trata de un mercado altamente concentrado en dos grupos empresariales franceses Aguas Danone y Nestlé Waters. En Argentina se ubican las marcas líderes asociadas a estos grupos, reconocidas en el mercado, a las que se adicionan las de Coca Cola y Pepsico, y segundas marcas en expansión. Los parámetros del agua para consumo humano se regulan mediante el Código Alimentario que incluye regulaciones de los alimentos y establecimientos productores, elaboradores y comercializadores de dichos productos, envases, aparatos y accesorios para alimentos y técnicas analíticas afines. El arsénico conforma uno de los desafíos más relevantes, en términos de calidad, que tiene la gestión del agua en Argentina. Se trata de un elemento natural distribuido en la corteza terrestre que se encuentra en cantidades pequeñas en rocas, suelos, agua y aire, y se caracteriza por no ser perceptible por el olor, color, aunque es muy tóxico en su forma inorgánica. La toxicidad puede ocurrir de forma aguda tras la ingesta de cantidades importantes en un período breve, o de forma crónica dado el consumo de pequeñas cantidades en un período mayor (Garzonio y Núñez, 2012)). La Organización Mundial de la Salud ha recomendado niveles máximos admisibles en el agua para consumo humano que han pasado de 0,2 mg/l en 1958, a 0,05 mg/l en 1963, para reducirse a 0,01 mg/l en 1993 en la medida que se ha acumulado conocimiento sobre el arsénico. En Argentina, en 2007, mediante Resolución conjunta dictada por agencias estatales (Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca y Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias), se fijó la adecuación al límite de 0,01 mg/l. Desde entonces el límite entró en un campo de debate para su adecuación con solicitudes de prórrogas y la intervención de la Corte Suprema de Justicia de la Nación en 2014.

Palabras claves: Regulación, arsénico, aguas embotelladas.

Introducción
El agua es indispensable para la sostenibilidad de la vida de los seres humanos y del planeta en su conjunto, tiene un valor social y cultural vinculado a derechos humanos básicos, y también se transforma en un bien económico para un conjunto de

actividades. El agua que se envasa o embotella y comercializa se transformó en una mercancía, al igual que ocurrió a nivel mundial.

La calidad del agua envasada y comercializada en Argentina se regula mediante una norma jurídica nacional, el Código Alimentario Argentino Ley 18.284, que diferencia entre los tipos de aguas que se comercializan: aguas minerales, mineralizadas, envasadas o de mesa. El agua envasada o de mesa refiere al "agua de bebida envasada o agua potabilizada envasada a un agua de origen subterráneo o proveniente de un abastecimiento público, al agua que se comercialice envasada en botellas, contenedores u otros envases adecuados, provistos de la rotulación reglamentaria y que cumpla con las exigencias del presente artículo" (artículo 983, Ley 18.284). Esta agua se denomina en el mercado como "Agua de bebida embotellada (o envasada)", "Agua potable embotellada (o envasada)", "Agua tratada embotellada (o envasada)", "Agua potable embotellada (o envasada)", "Agua tratada embotellada (o envasada)", "Agua de Mesa embotellada (o envasada)", "Soda en botellas". El agua mineral se define como "un agua apta para la bebida, de origen subterráneo, procedente de un yacimiento o estrato acuífero no sujeto a influencia de aguas superficiales y proveniente de una fuente explotada mediante una o varias captaciones en los puntos de surgencias naturales o producidas por perforación", que tiene como características su tenor en minerales y sus respectivas proporciones relativas, oligo-elementos y/u otros constituyentes; su pureza microbiológica original; y la constancia de su composición y temperatura en la captación que deberán permanecer estables en el marco de las fluctuaciones naturales (Artículo 985, Ley 18.284). En este sentido, se denominará con expresiones como "Agua mineral natural de manantial de mesa" o "Agua mineral natural de manantial" o "Agua mineral natural de mesa" o "Agua mineral natural" (Artículo 988, Ley 18.284).

Por lo señalado, el agua embotellada envasada puede tener un origen amplio que incluye al acuífero Puelche, de donde es extraída mediante perforaciones, hasta agua de manantiales de la cordillera de Los Andes. Las características, requisitos de los envases, la calidad, pureza y el rotulado se encuentran establecidos, también, en el Código Alimentario argentino.

El agua envasada forma parte del mercado de bebidas sin alcohol el cual se encuentra diversificado en Argentina, tiene más de 200 empresas con marcas, y diferentes tipos y sabores, que incluyen desde pymes que distribuyen el producto en algunas provincias del país, como Agua Nuestra en Entre Ríos y Santa Fe, Ivess Hogar, Panizza o Nihuil que recorren la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y la provincia de Buenos Aires, hasta empresas ligadas a grandes operadores internacionales del sector como Villa del Sur. Más allá de lo cual está liderado, claramente, por las compañías internacionales, principalmente, por Danone que tiene a Villavicencio, Villa del Sur y Ser y Nestlé con las marcas Eco de los Andes, Nestlé Pureza Vital y Glaciar. Se trata de un mercado cuya producción y distribución demanda especialización (Correa, 2011), y tiene como componente central a la publicidad. La Encuesta Nacional de Gastos de los Hogares 2017-2018 del Instituto Nacional de Estadística y Censos, señala que el 22,8% del gasto de consumo de los hogares a nivel nacional se destina a alimentos y bebidas no alcohólicas (INDEC, 2019).

Un estudio del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (2011) sobre aguas envasadas analizó 15 marcas comerciales con la normativa vigente en relación con las siguientes sustancias inorgánicas: As (máx. 0,01 mg/L), Cd (máx. 0,01 mg/L), Cl- (máx. 350 mg/L), Cr (máx. 0,05 mg/L), F- (máx. 2 mg/L), nitrato (máx. 45 mg/L), nitrito (máx. 0,10 mg/L), Pb (máx. 0,05 mg/L), sólidos disueltos totales (SDT, máx. 1500 mg/L) y sulfato (máx. 500 mg/L). Además, relevó la información que se le ofrece al consumidor, el resultado de los análisis microbiológicos y parámetros como conductividad, pH, alcalinidad total, dureza total y contenido neto. El estudio dio cuenta que sólo un 40% de las empresas cumplían con las exigencias normativas actuales.

Materiales y Métodos

Se trata de una investigación de carácter exploratorio. Se ha utilizado la observación documental de normativa jurídica y de políticas sectoriales, y el análisis comparativo-descriptivo.

Resultados y discusión

El arsénico es un elemento natural distribuido en la corteza terrestre que se encuentra en cantidades pequeñas en rocas, suelos, agua y aire, y se caracteriza por no ser perceptible por el olor, color, aunque es muy tóxico en su forma inorgánica. La toxicidad puede ocurrir de forma aguda tras la ingesta de cantidades importantes en un período breve, o de forma crónica dado el consumo de pequeñas cantidades en un período mayor. La contaminación del agua con niveles elevados de arsénico afecta a varias provincias del territorio argentino. La presencia tiene un origen natural, se relaciona con algunos procesos geológicos que han afectado a algunas regiones, especialmente a las aguas subterráneas (Garzonio y Núñez, 2012). A la par que se difunde información respecto a la situación, en algunas áreas afectadas la población ha comenzado a reclamar a los estados provinciales, que en la legislación argentina poseen el "dominio originario de los recursos naturales" (artículo 124 de la Constitución Nacional), y que son responsables de la prestación, regulación y control del servicio público de agua por red. Esto sucede en varios municipios de la provincia de Buenos Aires (Cáceres, 2019; Cáceres y Minaverry, 2019), donde se observa como distintos actores reclaman por el derecho al agua mediante procesos políticos y judiciales.

A nivel internacional, las "Guías para la calidad del agua potable" de la Organización Mundial de la Salud (OMS) conforman un instrumento que apunta a contribuir a la generación de estándares de calidad del agua. Estas explican los requisitos necesarios para garantizar la inocuidad del agua, incluidos los procedimientos mínimos y valores de referencia. Los parámetros que acuerdan constituyen una referencia para la regulación de la calidad del agua de red o envasada, e incluyen aspectos microbiológicos, químicos, y radiológicos.

Como señalamos en la sección anterior, en Argentina, los parámetros del agua para consumo humano se regulan mediante el Código Alimentario, que establece las disposiciones higiénicas, bromatológicas y de identificación del Reglamento Alimentario. El Código incluye regulaciones de los alimentos y establecimientos productores, elaboradores y comercializadores de dichos productos, envases, aparatos y accesorios para alimentos y técnicas analíticas afines.

Una de las enfermedades conocidas en Argentina, hace más de un siglo, es el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), que se manifiesta progresivamente con lesiones en la piel y en distintos órganos y no tiene tratamiento curativo. Se trata de una enfermedad que se conoce desde 1913 y fue detectada en habitantes de Bell Ville, provincia de Córdoba. La prevención demanda la reducción de la exposición a aguas contaminadas. La OMS ha recomendado niveles máximos admisibles en el agua para consumo humano que han pasado de 0,2 mg/l en 1958 a 0,05 mg/l en 1963, para reducirse a 0,01 mg/l en 1993 en la medida que se ha acumulado conocimiento sobre el efecto del arsénico (Cáceres y Minaverry, 2019). La OMS reconoce "las dificultades prácticas para eliminar el arsénico del agua de consumo humano, sobre todo en pequeños sistemas de abastecimiento, y de alcanzar el límite práctico de cuantificación", por lo que "mantiene el valor de referencia de 10 µg/l como una meta y se designa como provisional" (OMS, 2011: 374). El carácter de la recomendación como provisional se vincula con la incertidumbre sobre los efectos en la salud de la población, y con las dificultades de remoción del arsénico en el agua potable y la medición de concentraciones tan bajas (Red de Seguridad Alimentaria del CONICET, 2018).

La adecuación de Argentina a la recomendación que realiza la OMS ha transitado y aún transita un proceso complejo, de resistencia por parte de los actores de la industria del agua. En 2007 la, por entonces, Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias del Ministerio de Salud de Nación y de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos del Ministerio de Economía y Producción mediante Resolución conjunta acordaron la adecuación al límite de 0,01 mg/l (Resoluciones 68/2007 y 196/2007). Hasta entonces el Código Alimentario establecía un máximo de 0,05 mg/l. En 2012 se autorizó una prórroga de cinco años para su adecuación en el caso que la composición del agua de la zona lo requiriera o existiera imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección, y se incorporó en la Resolución una nueva aclaración indicándose que "el valor adoptado sería determinado después de la finalización del estudio —Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina – Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas cuyos términos fueron elaborados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal y la Coordinación de Políticas Socioambientales del Ministerio de Salud". Sin embargo, al presente, este estudio aún no se ha finalizado, y en el año 2018 el Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda ha comenzado un proceso de licitación para la contratación de trabajos de consultoría financiado por el BID. En el estudio se realizará una evaluación epidemiológica del impacto sanitario del consumo de aguas arsenicales en poblaciones de las regiones afectadas (Red de Seguridad Alimentaria del CONICET, 2018).

Cumplido el plazo en el año 2017, no se prorrogó la última Resolución quedando el caso en un "limbo normativo", en donde indirectamente se volvió a autorizar la distribución de agua con mayores niveles de arsénico que lo recomendado por la OMS.

De un relevamiento realizado de una muestra de diez empresas que se desempeñan en el sector (tablas 1 y 2) con distintos tipos de agua (mineral, mineralizada y de mesa), sólo en uno de los casos, Agua Polar, ubicada en la provincia de Buenos Aires en el Partido de Moreno, informó que el nivel de arsénico en agua es menor a 0,01 mg/l. El Código Alimentario obliga a informar en los rótulos en el caso de agua de mesa, la marca registrada, razón social, domicilio de la planta, fecha de duración, indicación, entre otra información relevante (Artículo 983, inc. a). Así también sostiene que "se podrá informar *optativamente* datos referidos a la composición química o el resultado de análisis efectuados por la autoridad sanitaria competente en el momento de autorizar el producto y/o los resultados del análisis microbiológico o mencionar que la calidad microbiológica cumple con las normas oficiales" (Artículo 983, inc. e). Respecto de las aguas minerales, las empresas están obligadas a informar, además, la "clasificación correspondiente de acuerdo con el grado de mineralización, a la composición y al contenido gaseoso" (Artículo 988, inc. e), y se les prohíbe en los envases y en los rótulos utilizar publicidad que sugiera o atribuya "a un agua mineral natural propiedades de prevención, tratamiento o cura de cualquier tipo de enfermedad" (Artículo 989, inc. 2).

El mercado de consumo de agua embotellada es dinámico, existen diversos tipos de aguas, y se brinda información que no siempre es clara para los consumidores y que puede generar confusión. Un informe reciente sostiene que las procedencias de las aguas minerales implican diferentes composiciones químicas. Se suele decir que son saludables simplemente porque son naturales, pero este concepto es erróneo porque justamente, las fuentes principales del As en el agua son naturales y provienen de aguas subterráneas, que son las fuentes de aguas minerales o de "fuente". Aguas que provienen de localizaciones que se pueden considerar prístinas por excelencia, como las aguas endoglaciales, presentan una notable toxicidad, probablemente como resultado del efecto sinérgico de diferentes agentes. Por otra parte, existen aguas mineralizadas artificialmente que también podrían contener niveles elevados de As. (Red de Soberanía Alimentaria del CONICET, 2018).

A su vez, desde el ámbito de la protección de los consumidores, el artículo 42 de la Constitución Nacional, la ley 24.240 de 1993 y la ley 26.994 (en adelante Código Civil y Comercial de la Nación) de 2015, incorporaron diversos derechos fundamentales. Por ejemplo, en el artículo 4 de la ley 24.240 se establece que el proveedor está obligado a suministrar al consumidor en forma cierta, clara y detallada todo lo relacionado con las características esenciales de los bienes y servicios que provee, y las condiciones de su comercialización, y algo similar se establece en el artículo 1100 del Código Civil y Comercial de la Nación, en contraposición a lo regulado por el Código Alimentario de la Nación.

Tabla 1: Información brindada por las etiquetas de aguas embotelladas

EMPRESAS	**Eco de los Andes**	**Glaciar**	**Nestlé Pureza Vital**	**Villavi-cencio**	**Villa del Sur**
Tipo de agua	Mineral de manantial termal	Minerali zada	Minerali zada	Mineral Natural de Manantial Termal	Agua Mineral Natural
Fuente	Tunuyán Mendoza	Tunuyán Mendoza	Tunuyán Mendoza	Sierras de Villavicencio, Mendoza	Chascomús Buenos Aires
Minerales	Cálcio Magnesio Sodio Flúor Potasio Bicarbona to Sulfato	Calcio magnesio cloruros y Sodio	Bicarbona to, calcio sodio, fluoruro, sulfato y cloruro	Calcio, magnesio, sodio, potasio, bicarbonato, cloruros, fluoruros sulfatos y Sílice	Calcio, magnesio, sodio, potasio, fluoruro y bicarbonato

Fuente: Elaboración propia, 2019

Tabla 2: Información brindada por las etiquetas de aguas embotelladas

EMPRESAS	**Sierra de los Padres**	**Nihuil**	**Kin**	**Ivess**	**Agua Polar**
Tipo de agua	Mineral Natural	Agua de mesa	Agua de mesa	Agua de mesa	Agua de mesa
Fuente	Sierra de los Padres, provincia de Buenos Aires	Bella Vista, provincia de Buenos Aires	Ciudad Autónoma de Buenos Aires	Isidro Casanova Provincia de Buenos Aires	Moreno, Provincia de Buenos Aires

Minerales	Cloruros, calcio, magnesio, flúor, hierro, sodio, potasio	Cloruros, flúor, mangane-so	No informa componentes	Nitratos, calcio, magnesio, sodio, sulfato, cloruros, alcalinidad dureza total, sólidos totales	Calcio, magnesio, sodio, cloruro, nitrito, nitrato, cloro, sulfatos, plomo, cromo, **arsénico**, cianuro, hierro, fluoruros y bromato

Fuente: Elaboración propia, 2019

Por último, se considera que deberían apoyarse las propuestas relevadas, entre las cuales pueden destacarse diversos proyectos de leyes y/o resoluciones que proponen reconocer el derecho humano al agua, dejar sin efecto las disposiciones que han otorgado prórrogas al cumplimiento de la adecuación de los niveles de arsénico en agua, o solicitar pedidos de información respecto a la población afectada con HACRE (1838-D-2018, 0271-D-2017, 1788-D-2015 y 5088-D-2012).

Conclusiones

El agua embotellada es consumida por una amplia población, y en las áreas donde los distintos actores sociales y económicos acceden a la información respecto de los altos niveles de arsénico existentes en el servicio público o en sus perforaciones domésticas, el consumo de agua embotellada adquiere relevancia.

Actualmente, las empresas que embotellan agua cumplen con los lineamientos establecidos por el Código Alimentario, que no obliga a las mismas a informar respecto de la concentración de arsénico, y que va en contra del derecho a la información de los consumidores. Se plantea el caso de dos normas jurídicas que regulan aspectos opuestos y que poseen la misma jerarquía legal. El vacío legal en relación con la normativa sobre arsénico produce la desprotección de la salud pública, y debería ser subsanado de acuerdo con los lineamientos expuestos en los estudios científicos actuales.

Referencias

1- Cáceres, V. y Minaverry, C. El arsénico en el servicio público de agua en la provincia de Buenos Aires: vulneración de derechos, En Minaverry, C. y Cáceres, V. *Dinámicas sociales, ambientales y turísticas en torno al agua*, UNGS, Los Polvorines, 2019.

2- Cáceres, V. El desafío de la calidad del agua en el interior bonaerense: el caso del arsénico en 9 de Julio. 4° *Congreso Latinoamericano de estudios urbanos*. Eje temático 7 Políticas territoriales, Estado y relaciones intergubernamentales. UNGS, 2019.

3- Correa, M. El mercado del agua mineral en la Argentina" en Correa, A. *Recopilación de textos*. Edición TOCTUMI, 2011.

4- Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC) (2019). Encuesta Nacional de Gastos de los Hogares 2017-2018. Resultados preliminares. 1° edición. Ciudad de Buenos Aires: INDEC.

5- Garzonio, O. y Núñez, J. *La vida sin construcción. Sector Agua y Saneamiento*. Cámara Argentina de la Construcción, Área de Pensamiento Estratégico, 2012.

6- Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). *Programa Pruebas de desempeño de productos. Aguas de mesa*, 2011. Disponible en: https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/images/5/5c/Aguas_de_mesa2011.pdf.

7- Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable. Cuarta edición, 2011. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1

8- Red de Seguridad Alimentaria Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Informe Final. Arsénico en el agua, 2018. Disponible en https://rsa.conicet.gov.ar/wp-content/uploads/2018/08/Informe-Arsenico-en-agua-RSA.pdf.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de diciembre de 2019

Nanomateriales activos para inhibir el crecimiento fúngico.

F. Yarza[a], N. Bellotti[b], C. Fernández Morantes[a], M.L. Montes[c] y R.M. Torres Sánchez[a]

[a]*CETMIC, CONICET, CIC-CCT- La Plata, Camino Centenario y 506 (CP 1897) M.B. Gonnet., Argentina.* yarzaflorencia@gmail.com

[b] *CIDEPINT Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET-UNLP) La Plata, Argentina*

[c] *Instituto de Física La Plata - CONICET CCT-La Plata, Dep. de Física, Facultad de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Argentina.*

Resumen

Los avances en el campo de los materiales antimicrobianos han llevado al desarrollo de alternativas ecológicas para controlar el crecimiento fúngico, a través de rellenos nanoestructurales, materiales funcionalizados, arcillas modificadas, entre otros[1].

En este trabajo, se obtuvieron 4 nanomateriales por intercambio de cloruros de cetilpiridinio (CP), de benzalconio (BKC), de bencetonio (BZT) y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) en una montmorillonita (Mt) nacional: al 100% de la capacidad de intercambio catiónico de Mt, con el fin de evaluar su actividad antifúngica frente a *Alternaria alternata* y *Chaetomium globosum*. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), termogravimetría y potencial zeta. La actividad antifúngica de los materiales se realizó mediante el método de difusión en agar, en dos cepas previamente aisladas de pinturas biodeterioradas[2].

Los resultados evidenciaron para todos los materiales, la efectividad de los intercambios y una relación directa entre inhibición de crecimiento fúngico y el % de amina en la superficie externa. Estos resultados indican que podrían proponerse estos materiales para su incorporación en pinturas y así obtener productos que permitan inhibir el crecimiento fúngico en interiores.

Palabras claves: Montmorillonita, nanomateriales, cepas fúngicas.

Introducción

La exposición al moho, desarrollado en superficies de interiores, puede provocar problemas en la salud del ser humano a través de tres mecanismos diferentes: infección, alergia y toxicidad[3]. Los avances en el campo del material antimicrobiano han llevado al desarrollo de alternativas ecológicas para controlar el crecimiento microbiano a través de rellenos nanoestructurales, materiales funcionalizados, arcillas modificadas con Ag^+ y / o amonio cuaternario, entre otras[1]. Entre estos potenciales materiales, se encuentran las montmorillonitas (Mt) modificadas con cationes de amonio cuaternario (hexadeciltrimetil amonio o cetilpiridinio)[4]. Las sales de amonio cuaternario basan su actividad antimicrobiana en la interacción de los grupos amonio con carga positiva con las membranas que generalmente tienen carga negativa, generando su mayor permeabilidad y desestabilización celular[5,6].

En este trabajo, se intercambió una montmorillonita (Mt) nacional al 100% de su capacidad de intercambio catiónico con cloruros de cetilpiridinio (CP), de benzalconio (BKC) y de bencetonio (BZT) o bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). Los productos fueron caracterizados por diversas técnicas y se evaluó su actividad antifúngica frente a *A. alternata* y *C. globosum,* por ser hongos característicos de ambientes interiores en nuestro país.

Materiales y métodos

La bentonita (Mt) utilizada en este trabajo proviene de la provincia de Río Negro, Argentina y fue proporcionada por Castiglioni Pes y Cía. Con capacidad de intercambio catiónico (CIC)=0,873±0.008 mmol/g de arcilla, conteniendo Na-montmorillonita en 88.2%, con un 5.2% de cuarzo, 5.0% de feldespato y 1.6% de yeso como fases menores, determinadas con la metodología según Magnoli[7]. Su fórmula estructural es $[(Si_{3.81}Al_{0.19})(Al_{1.40}Fe^{3+}_{0.27}Mg_{0.32})\ O_{10}(OH)_2]\ (Na_{0.37}Ca_{0.06}K_{0.02})$.

El cloruro de cetilpiridinio monohidrato (CP), cloruro de benzalconio (BKC), cloruro de bencetonio (BZT), y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), provienen de Sigma Aldrich. Los intercambios de la Mt con las respectivas aminas, se realizaron al 100 % de la CIC de la Mt, y se identificaron como: CP 100, BZT 100, etc. Los sólidos se separaron por centrifugación (15.000 rpm), se lavaron con agua destilada y desionizada, se secaron a 80 ºC y se molieron manualmente para su posterior caracterización.

Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por DRX, análisis termogravimétrico y medidas de potencial Zeta. Los patrones de difracción de DRX se obtuvieron a partir de muestras en polvo, utilizando un equipo Bruker, desde 3 a 70° (2θ), con condiciones de trabajo: 40 kV y 35 mA, CuK_α, filtro de Ni, con un ancho de paso de 0,02 °, y 1,0 s/paso. Las medidas de potencial zeta se determinaron utilizando un equipo zetameter Brookhaven 90Plus/Bi-MAS, en suspensiones de 40 mg de Mt por mL, de solución KCl 10^{-3} M, y tratadas con ultrasonidos (10 min). Los análisis termogravimétricos (TG) se realizaron utilizando un equipo Rigaku 8121 con alúmina como referencia. Se colocaron muestras de 20 mg en crisoles de alúmina y se calentaron de 24°C a 1000°C, con una rampa de 10 °C min^{-1} y en atmósfera de aire.

La cantidad real incorporada de cada amina en la Mt (X) se determinó a partir de los valores de pérdida de masa entre 150 ºC y 1000 ºC (ec. 1), con base en el trabajo previo[8], y las siguientes modificaciones: se corrigieron los valores en seco, con el factor (f) definido en la (ec. 2). Este factor tiene en cuenta el porcentaje de pérdida de masa por el proceso deshidroxilación de la Mt y en las muestras cargadas con amina es proporcional al residuo inorgánico al final de la etapa de calentamiento.

$$X = \frac{1000 \times (S_{ot} - (Mt_{rt} \times f))}{CEC \times MW} \quad \text{ec. 1} \qquad f = \frac{(100 - S_{ot})}{(100 - Mt_{rt})} \quad \text{ec. 2}$$

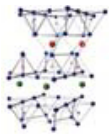
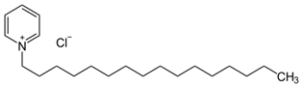
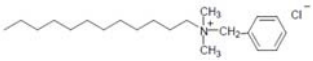
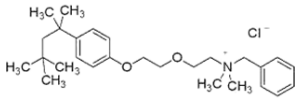
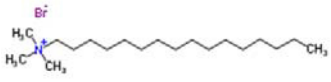
Donde S_{ot} representa el porcentaje de pérdida de masa correspondiente a la amina intercambiada en cada nanomaterial en el rango de temperatura indicado, y Mt_{rt} es el porcentaje de pérdida de masa en la Mt en el mismo rango de temperatura, que tiene en cuenta la deshidroxilación estructural. Los picos de la primera derivada del TG (DTG) correspondientes a la descomposición de amina (de 150 ºC a 400 ºC) se obtuvieron por deconvolución matemática ajustando la señal a funciones gaussianas.

La actividad antifúngica, se evaluó en los nanomateriales mediante el método de difusión en agar (Kirby-bauer) frente a cepas utilizadas : *A. alternata* (KU936229) y *C. globosum* (KU936228), las cuales fueron aisladas de pinturas biodeterioradas en un trabajo previo[2].

Resultados y discusión

Los resultados de DRX (Tabla 1) indican un aumento del espaciado interlaminar en el siguiente orden: BKC 100 <HDTMA 100 ≤ CP 100 << BZT 100, coherentes con el largo y la estructura de las aminas cuaternarias incorporadas.

Tabla 1. Estructura molecular de las aminas cuaternarias, valores de d001 en nm de las muestras y sus correspondientes espaciados interlaminares, teniendo en cuenta un valor de lámina de Mt seca de 0.97 nm.

Muestra	Estructura	d001(nm)	espaciado interlaminar
Mt		1.23	0.26
CP 100		1.82	0.85
BKC 100		1.76	0.79
BZT 100		2.07	1.10
HDTMA 100		1.81	0.84

La cantidad real de amina incorporada en todos los casos fue menor al 85% (Tabla 2). Las deconvoluciones matemáticas realizadas en los picos de DTG permitieron diferenciar los % de amina real incorporado, interaccionando por mecanismo de Van del Waals o iónico. En los valores del % de amina asociada por interacción iónica (Tabla 2), se mantiene la tendencia similar a la indicada por DRX (Tabla 1), en acuerdo a la coincidencia de mecanismo que ocurre en la intercapa de la Mt. La única diferencia encontrada es con el BZT 100, donde su alto valor de d001, se le asigna a su mayor tamaño molecular.

Por otra parte, los % de amina incorporados con interacción de VdW, están en acuerdo con el cambio de signo del potencial zeta (Tabla 2) originado por la carga eléctrica en la superficie externa. Los % de amina asociada a dicha superficie por mecanismo de VdW indicó la siguiente tendencia: BZT 100 < CP 100 $\leq$ HDTMA 100 << BKC 100 (Tabla 2).

Tabla 2. % de amina correspondiente a la CEC real incorporado en cada muestra y sus % correspondientes a cada interacción (VdW o iónica) y potencial zeta a pH 5,5.

Material	% CIC real cargada	% de amina int. V. der Waals	% de amina int. iónica	Pot. zeta (mV), pH 5,5
Mt	n.c.	n.c.	n.c.	-35.0 ± 1,0
HDTMA 100	84.04	36.57	47.47	32.2 ± 0,4
CP 100	81.89	34.42	47.47	17.3 ± 0,9
BKC 100	82.35	43.76	38.59	18.6 ± 0,4
BZT 100	73.81	29.97	43.84	32.2 ± 1,1

Las curvas DTG y sus respectivas deconvoluciones matemáticas de los nanomateriales evaluados se presentan en las Figuras 1-4, en todos los casos el ajuste $R^2 \geq 0{,}985$.

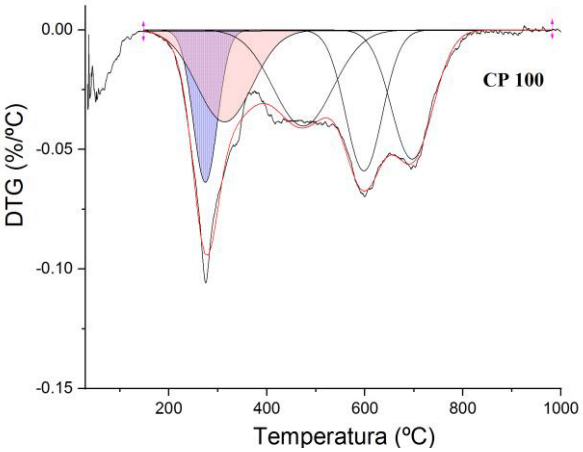


Figura 1. Áreas de integración del DTG para la muestra CP 100.

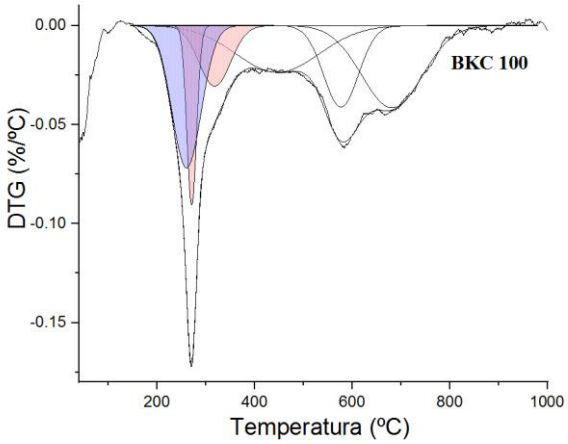


Figura 2. Áreas de integración del DTG para la muestra BKC 100.

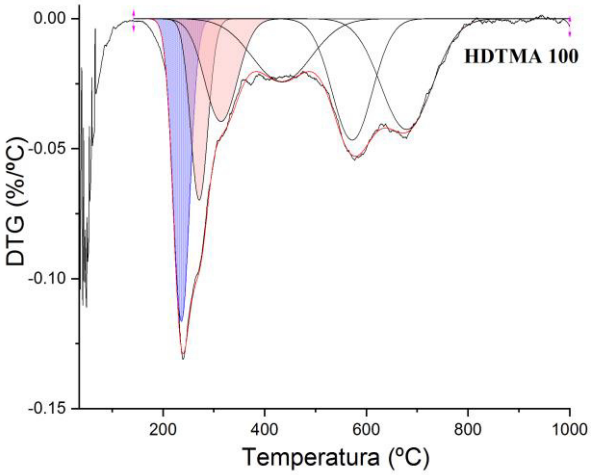


Figura 3. Áreas de integración del DTG para la muestra HDTMA 100.

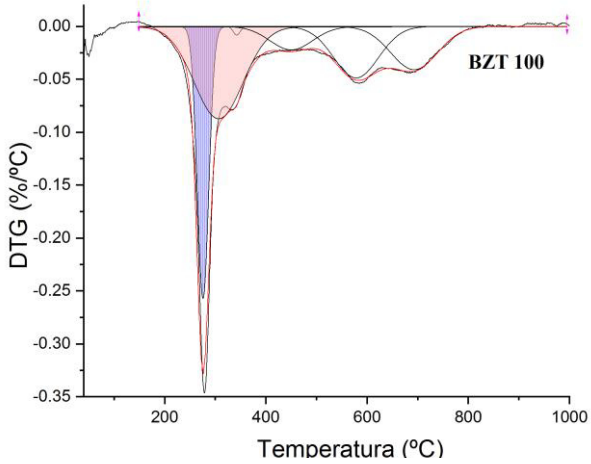


Figura 4. Áreas de integración del DTG para la muestra BZT 100.

La Mt natural presentó los picos DTG clásicos asociados con los procesos de deshidratación del agua adsorbida, a 99.5 °C un primer pico y a 108.7 °C un segundo pico relacionado posiblemente con el contenido de Ca^{2+} y su proceso de deshidratación (He et al., 2005). El proceso de deshidroxilación de la estructura octaédrica se encontró entre 650–700 °C.[9] Las muestras intercambiadas con aminas mostraron una disminución significativa de la intensidad del pico de deshidratación respecto al de la muestra de Mt, evidenciando el intercambio por las aminas correspondientes. Los picos en el rango entre 150 °C y 400 °C se asignaron a la descomposición de los cationes amonio,[10] lo cual permitió identificar las diferentes interacciones o mecanismos de adsorción con distintas fuerzas entre la Mt y la amina correspondiente.[11]

Los picos a temperaturas mayores, sombreados en rosa en las figuras 1-4, alrededor de 300 °C, se asignaron a las interacciones más fuertes del proceso, correspondiente al intercambio iónico entre la amina y los iones Na^+ o Ca^{2+} de la intercapa de la arcilla. Mientras, que aquellos a temperaturas más bajas, sombreados en azul en las figuras 1-4, alrededor de 240 °C, se relacionaron a las interacciones de VdW entre las cadenas de

carbono de las aminas adsorbidas en la superficie externa de la Mt[12]. Finalmente, para todos los productos con aminas, el pico alrededor de 650 °C se asignó, a la deshidroxilación que ocurre en la muestra Mt.

Los diámetros obtenidos del ensayo de difusión en agar expresados como media ± desviación estándar determinados por los ensayos realizados por triplicado, se presentan en la Tabla 3. Se colocó en todos los casos un diámetro de muestra igual a 7 mm, por lo que la actividad antifúngica contra ambas cepas fue nula en la Mt. Sin embargo, el resto de los nanomateriales presentaron actividad antifúngica. En algunos la actividad inhibitoria se limita a la superficie de la muestra, impidiendo el crecimiento de las cepas sobre el material con halos igual a 7 mm y en otros con halos ≥ 7 mm, no solo se impide el crecimiento sobre el material sino que también difunde inhibiendo el crecimiento a su alrededor. En estos ensayos el cultivo (MEA) se encuentra a pH de 5.5, teniendo en cuenta que en general, los hongos toleran mejor las condiciones ácidas que otros microorganismos. En general, *A. alternata* fue más susceptible a los nanomateriales con diámetros de zona de inhibición más altos que la *C. globosum*.

Tabla 3. Ensayo de difusión en agar a pH 5,5.

Material	**Halo de inhibición (mm)**	
	C. globosum	*A. alternata*
Mt	<7	<7
CP 100	=7	9,7 ± 0,6
BKC 100	12,2 ± 0,9	13,0 ± 0,4
BZT 100	=7	=7
HDTMA 100	8,9 ± 0,3	10,6 ± 0,5

Conclusiones

Todas los nanomateriales resultaron activos frente a las cepas utilizadas. Los difractogramas evidenciaron la entrada de las aminas en la intercapa de la Mt, coincidiendo con los resultados de % de amina asociados por mecanismo iónico a través de las deconvoluciones de los picos de DTG correspondientes. Además, los % de amina asociados por mecanismo VdW, indicaron una disponibilidad en la superficie externa, con la siguiente tendencia: BZT 100 < CP 100 < HDTMA 100 < BKC 100.

Esta tendencia coincide con la activa inhibición (halos de inhibición) encontrada para ambas cepas utilizadas, indicando una relación directa entre inhibición de crecimiento fúngico y % de amina en la superficie externa. BKC 100 y HDTMA 100 mostraron mayor actividad antifúngica por presentar halos de inhibición frente a ambas cepas. BZT 100 sólo pudo inhibir el crecimiento de ambos hongos sobre el mismo material por lo cual se podría inferir que el agente activo se encuentra más retenido.

Con lo cual, comprender la eficacia de los nanomateriales y el mecanismo involucrado en la actividad antifúngica ayudará a diseñar productos que permitan inhibir el crecimiento fúngico en interiores.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia de Argentina, ANPCyT- PICT 585/2014. N. Bellotti y M.L. Montes son miembros del Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICET). C. Fernández Morantes y F. Yarza reconocen sus becas al CONICET.

Referencias

1 - Siedenbiedel, F.; Tiller, J. C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. Polymers 2012, 4 (1), 46–71. https://doi.org/10.3390/polym4010046.

2 - Bellotti, N.; Salvatore, L.; Deyá, C.; Del Panno, M.; Del Amo, B.; Romagnoli, R. The Application of Bioactive Compounds from the Food Industry to Control Mold Growth in Indoor Waterborne Coatings. Colloids Surf. B Biointerfaces 2013, 104, 140–144.

3 - Burge, H. A. The Fungi. In Indoor Air Quality Handbook; Engineering Handbks; Mcgraw-hill, 2000; pp 45.1–45.33.

4 - Karasa, J.; Nikolajeva, V.; Kostjukovs, J. Organoclays–a Promising Antibacterial and Antifungal Additive to Building Materials; 2014.

5 - Falkiewicz-Dulik, M.; Janda, K.; Wypych, G. Industrial Biocides. Handb. Mater. Biodegrad. Biodeterior. Biostablization 2015, 33–65. https://doi.org/10.1016/b978-1-895198-87-4.50005-0.

6 - Lindner, W. Surface Coatings. In directory of microbicides for the protection of materials a handbook; Paulus, W., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004.

7 - Magnoli, A. P.; Tallone, L.; Rosa, C. A. R.; Dalcero, A. M.; Chiacchiera, S. M.; Torres Sanchez, R. M. Commercial Bentonites as Detoxifier of Broiler Feed Contaminated with Aflatoxin. Appl. Clay Sci. 2008, 40 (1–4), 63–71. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.007.

8 - Xi, Y.; Frost, R. L.; He, H. Modification of the Surfaces of Wyoming Montmorillonite by the Cationic Surfactants Alkyl Trimethyl, Dialkyl Dimethyl, and Trialkyl Methyl Ammonium Bromides. J. Colloid Interface Sci. 2007, 305 (1), 150–158. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.033.

9 - He, H.; Ding, Z.; Zhu, J.; Yuan, P.; Xi, Y.; Yang, D.; Frost, R. L. Thermal Characterization of Surfactant-Modified Montmorillonites. Clays Clay Miner. 2005, 53 (3), 287–293. https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530308.

10 - Xu, S.; Boyd, S. A. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. Langmuir 1995, 11 (7), 2508–2514. https://doi.org/10.1021/la00007a033.

11 - Solarte, A. M. F.; Villarroel-Rocha, J.; Morantes, C. F.; Montes, M. L.; Sapag, K.; Curutchet, G.; Sánchez, R. M. T. Insight into Surface and Structural Changes of Montmorillonite and Organomontmorillonites Loaded with Ag. Comptes Rendus Chim. 2019, 22 (2–3), 142–153.

12 - Zhou, Q.; Frost, R. L.; He, H.; Xi, Y. Changes in the Surfaces of Adsorbed Para-Nitrophenol on HDTMA Organoclay—The XRD and TG Study. J. Colloid Interface Sci. 2007, 307 (1), 50–55.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Las instituciones como factor determinante del nivel de daño medioambiental

M. D. Reyes Pontet[a]; S. London[b] , M.M. Ibáñez Martín[b]
[a] *IIESS UNS-CONICET, Bahía Blanca maurod.reyes@gmail.com*
[b] *IIESS UNS-CONICET, Departamento de Economía UNS, Bahía Blanca*

Resumen

Frente a los crecientes los niveles de contaminación y deterioro de ecosistemas, los gobiernos nacionales, entidades internacionales, ONGs y otros actores sociales han generado acuerdos, tratados, protocolos y otros instrumentos contractuales con fin de establecer límites de polución, además del desarrollo de un itinerario de políticas con objetivo de mejorar la situación ambiental. Sin embargo, las condiciones económicas, políticas, institucionales y sociales son diferentes en cada país, así como los niveles de degradación del ambiente.

El rol del marco institucional ha sido incorporado al análisis económico como factor determinante del crecimiento y desarrollo. La idea central es que países con "buenas instituciones" son aquellos que han propiciado las condiciones para desarrollarse, y las naciones con problemas estructurales, atrapadas en trampas de pobreza, es donde surgieron "malas instituciones" o "instituciones extractivas". En esta línea de análisis, diversos autores han observado una causalidad marcada entre el desempeño ambiental general y políticas ambientales de adherencia a tratados internacionales limitantes de polución, inversión pública en energías renovables, respeto a las normas, justicia independiente, democracias sostenidas (Jänicke y Weidner, 1997[1]; Janh, 1998[2], entre otros).

El objetivo de este trabajo es evaluar la relación entre el marco institucional y el grado de salud ambiental para un conjunto países, Argentina entre ellos, clasificados según su desarrollo. Para ello se realizará un análisis de carácter cualitativo y cuantitativo a partir de indicadores contenidos en el Notre Dame Global Adaptation Index (ND-GAIn) y el Índice de Desempeño Medioambiental (EPI).

Para la medición del desempeño ambiental se utilizará el índice EPI, mientras que para la calidad institucional se construirá un indicador a partir de variables institucionales contenidas en ND-GAIn Index (corrupción, respeto de contratos, cumplimiento de leyes, entre otras). Para cumplimentar el objetivo se evalúa la relación entre ambas variables a través de un análisis empírico.

El análisis realizado, muestra que ambos fenómenos se encuentran altamente relacionados. A partir de estos resultados cabe cuestionarse si el mejoramiento de las normas institucionales colaboraría, y en qué grado, a la generación de un desarrollo sostenible.

Palabras clave: instituciones, desempeño ambiental, indicadores

Introducción

La importancia del medioambiente en la vida humana es reconocida en la literatura sobre la temática. Dada la relevancia del entorno natural, la degradación del mismo, el deterioro de los ecosistemas, el aumento general de la temperatura del planeta y sus consecuencias se han convertido en objetivos de política a mediano y largo plazo de todas las naciones (Parmesan y Yohe, 2003[3]).

Las condiciones económicas, políticas, institucionales y sociales son diferentes en cada país y los niveles de degradación del ambiente no son la excepción. Según los antecedentes relevantes, las economías presentan performances desiguales principalmente debido a sus divergencias en las ramas principales de la matriz productiva, el nivel de industrialización actual e histórica, el uso de diferentes tipos e intensidades de energías, los sistemas de recolección y minimización de residuos, cantidad de poluciones urbanas (automóviles, quema de basurales, etc.), los límites a la emisión de gases contaminantes y áreas protegidas, la infraestructura urbana, cantidad de población (Jahn, 1998).

Dentro de los avances más recientes de la ciencia económica se encuentra el estudio respecto de la influencia del marco institucional de las naciones, sobre el crecimiento económico, pero también como base de los procesos de desarrollo de los países más avanzados (Acemoglu, Johnson y Robinson, 2005[4]). El análisis institucional se ha extendido a varias áreas del desarrollo económico, entre ellas, la relación entre las instituciones y el desempeño ambiental de las economías.

La motivación del presente trabajo es evaluar la discutida relación entre el marco institucional de los países y su grado de salud ambiental. Para cumplimentar dicho objetivo se realizará un análisis de carácter cualitativo y cuantitativo a partir de la consideración tomando indicadores contenidos dentro de los índices Notre Dame Global Adaptation Index (ND-GAIn) y el Índice de Desempeño Medioambiental (EPI).

Para la medición del desempeño ambiental se utilizará el índice EPI, el cual proporciona una evaluación de la sustentabilidad ambiental de cada economía. Por otra parte, como evaluación de la calidad institucional, se construirá un indicador a partir de variables institucionales tomadas en cuenta por el ND-GAIn Index. La metodología se completa a partir de la evaluación de relación ambas variables a través de análisis estadístico-econométrico, utilizando una agrupación de países en base a su condición ambiental.

El estudio realizado demuestra que ambos fenómenos se encuentran altamente relacionados. Así, los países que verifican altos índices de corrupción, cortoplacismo y otras problemáticas institucionales se aparejan con niveles de contaminación y deterioro ambiental más elevados.

Materiales y Métodos

En la versión del año 2018, el Índice de Desempeño Ambiental (EPI, por su sigla en inglés), desarrollado por investigadores de la Universidad de Yale,

clasifica a 180 países según 24 indicadores de desempeño. Estos indicadores están agrupados en diez categorías con objetivo de evaluar la salud ambiental y la vitalidad del ecosistema. Las métricas permiten dimensionar cuan próximos están los países de los objetivos de política ambiental establecidos (Sitio web oficial EPI[5]). Tal como fue mencionado, el EPI se divide en dos grandes categorías: la salud ambiental y la vitalidad de los ecosistemas; dentro de cada una de ellas se realiza una ponderación y valuación de múltiples indicadores relativos a cuestiones ambientales (mayoritariamente) legales, políticos y económicos. A través de la técnica descripta, el índice otorga un valor numérico a cada instrumento con la finalidad de calificar, mediante un sistema de ponderaciones detallado, el desempeño ambiental de cada país de modo integral.

Por otra parte, el ND – GAIn Index creado en la Universidad de Notre Dame, es definido como una herramienta de ayuda a agentes públicos y privados en examinar los riesgos exacerbados por el cambio climático. Para determinar el nivel de riesgo ante posibles problemáticas derivadas del medioambiente, el índice divide el análisis de cada economía en indicadores de Vulnerabilidad y Preparación ante posibles eventualidades futuras (sitio web oficial ND-GAIn Index[6]).

Dentro de la división referida a la preparación, el ND – GAIn Index utiliza indicadores de la base de datos de la Guía Mundial de Indicadores de Gobernanza, provista por el Banco Mundial. En la construcción del indicador de calidad institucional se utilizarán cuestiones normativas, sociales y económicas. Más específicamente se tomarán Calidad regulatoria (CR), Control de corrupción (CC), Efectividad del gobierno (EG), Estabilidad política y la ausencia de violencia/terrorismo (EP), Estado de derecho (ED) y Voz y rendición de cuentas (VyRC). La Guía de Indicadores de Gobernanza del Banco Mundial expone el valor de cada una de las cuestiones para cada economía evaluada, con la utilización de numerosas fuentes de información, con valores que van de –10 (mala calidad) a 10 (calidad máxima), bajo un complejo sistema de ponderaciones.

En el presente trabajo se propone la creación de un Indicador de Calidad Institucional (ICInst) que se construye como la suma ponderada de las dimensiones detalladas. Como primer análisis, y para comenzar el estudio de la relación planteada, se optó por dar igual peso relativo a cada indicador siendo eje de futuras investigaciones indagar y profundizar la robustez del criterio de ponderación.

Con objetivo de captar las diferencias entre los diversos comportamientos, se divide a las economías en cuatro grupos con igualdad en el número de componentes (10 países cada uno) en función de su desempeño ambiental (alto, medio/alto, medio/bajo, bajo). Luego, se realiza el análisis estadístico sobre la correlación y la relación causal entre el valor de EPI y el indicador de Calidad Institucional construido.

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra los valores de los puntajes del EPI para cada economía, agrupadas según el criterio mencionado en el párrafo precedente. A su vez, en

la última columna se expone el valor del indicador de calidad institucional para cada país y, por último, se exponen los promedios grupales.

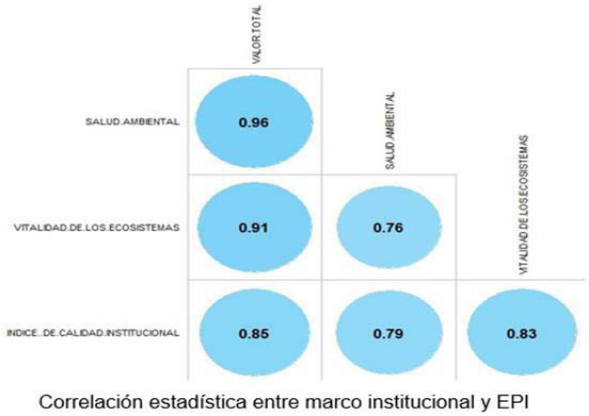
TABLA 1. Valores de cada país del indicador EPI y del Indicador de Calidad Institucional, agrupados según calidad ambiental

GRUPO 1			GRUPO 2			GRUPO 3			GRUPO 4		
País	EPI	ICInst	País	EPI	ICInst	País	EPI	ICInst	País	EPI	ICInst
Suiza	78.42	10,62	Korea del Sur	62.30	4,86	Kenia	47.25	-3,20	Rep. Ctro. Africana	36.42	-9,20
Francia	83.95	6,57	Kuwait	62.28	-1,11	Bután	47.22	3,56	Níger	35.74	-4,39
Dinamarca	81.60	9,86	Jordania	62.20	-0,52	Vietnam	46.96	-2,01	Lesotho	33.78	-1,68
Malta	80.90	6,61	Armenia	62.07	-1,80	Indonesia	46.92	-1,05	Haití	33.74	-7,14
Suecia	80.51	10,26	Perú	61.92	-0,69	Guinea	46.62	-5,46	Madagascar	33.73	-4,41
Reino Unido	79.89	8,25	Montenegro	61.33	0,52	Mozambique	46.37	-4,88	Nepal	31.44	-3,92
Luxemburgo	79.12	9,95	Egipto	61.21	-5,22	Uzbekistán	45.88	-6,16	India	30.57	-0,84
Austria	78.97	8,62	Líbano	61.08	-4,82	Chad	45.34	-8,11	Congo	30.41	-9,95
Irlanda	78.77	8,16	Macedonia	61.06	-0,29	Myanmar	45.32	-5,34	Bangladesh	29.56	-4,91
Finlandia	78.64	10,62	Brasil	60.70	-1,17	C. de Marfil	45.25	-3,62	Burundi	27.43	-8,39
Promedio 1	80,1	8,95	Promedio 2	61,6	-1,02	Promedio 3	46,3	-3,63	Promedio 4	32,3	-5,48

Fuente: elaboración propia en base a EPI y Banco Mundial

En la tabla precedente se puede observar un comportamiento homogéneo entre la valuación del EPI y el Indicador de Calidad Institucional construido. Esta primera observación puede ser contrastada a través de diversas herramientas. Como primer paso se propone evaluar la correlación estadística para testear la existencia de relación entre las dimensiones:

Figura1. Correlación estadística entre marco institucional y EPI



Fuente: Elaboración propia con la utilización de R

Como se observa en la Figura 1 se videncia una alta correlación entre las variables analizadas. A su vez, se puede destacar el elevado valor obtenido al analizar la relación entre el EPI para cada país y la calidad institucional (0,85), y de este último con las Salud ambiental (0,79), de relevancia enunciada en el párrafo anterior.

La existencia de correlación brinda el puntapié para evaluar cómo es la relación entre las dimensiones, es decir la causalidad entre ellas. En este sentido, debido a la hipótesis central del trabajo, se estimarán modelos de Mínimos Cuadrados Ordinarios en los cuales la variable dependiente será el valor total del EPI (modelos 1 y 3) y el componente de salud ambiental (modelos 2 y 4). En los primeros dos modelos, se evalúa como variable explicativa el Indicador de Calidad Institucional, mientras que en los restantes se desagregó este último, utilizando cada indicador que lo compone como variables independientes.

Tabla 2. Evaluación de la relación causal entre calidad institucional y desempeño ambiental- Estimación de MCO.

Modelo	Variable Dependiente	Variables explicativas
1	EPI (V. Total)	ICInst= 0.4582* (0.144)
2	Salud Ambiental	ICInst = 0,3805* (0.150)

*,**,*** significatividad estadística al 1,5,10% respectivamente

Fuente: elaboración propia en base a datos del EPI y Banco Mundial con estimaciones realizadas en Stata 12.

Tabla 3. Evaluación de la relación causal entre cada uno de los componentes del índice de calidad inst. y desempeño ambiental- Estimación de MCO.

Modelo	Variable Dependiente	Variables explicativas- incorporación de cada componente del ICInst					
3	EPI (V. Total)	CC=1,42 (4.511)	EG= 2,56 (6.022)	EP=1,08 (2.974)	CR= 19,824 *** (5.933)	ED= -2,97 (7.386)	VyRC= -7,26* (3.781)
4	Salud Ambiental	CC=2,28 (8.238)	EG=-6,849 (10.998)	EP=1,87 (5.431)	CR= 37,518 *** (10.835)	ED=2,098 (13.487)	VyRC= -16,36** (6.904)

Fuente: elaboración propia en base a datos del EPI y Banco Mundial con estimaciones realizadas en Stata 12.

La estimación de los modelos de Mínimos Cuadrados Ordinarios arrojó indicios de que las variables incorporadas son relevantes para explicar el comportamiento ambiental de las economías, determinado por la causalidad de los elementos institucionales sobre la calidad ambiental de los países.

La tabla 2 resume los resultados de los modelos estimados con el índice de calidad institucional como variable independiente, observándose un poder explicativo ostensible, de incidencia positiva y alto nivel de confianza para ambas variables dependientes (EPI y Salud Ambiental). El indicador de Salud

Ambiental tiene una relevancia destacada en el análisis, dado que recopila datos de las variables ambientales como calidad del aire, agua, suelos, etc. sin evaluar cuestiones normativas y económicas (que sí son ponderadas en algunos aspectos de la Vitalidad de los Ecosistemas).

Como se indica en la tabla 3, al incorporar como variables explicativas a cada uno de los componentes del Indicador de Calidad Institucional la significatividad estadística de las variables presenta un comportamiento homogéneo respecto de las dos variables dependientes trabajadas, sin embargo solo resultan significativas calidad regulatoria y voz y rendición de cuentas, lo cual es razonable en la primera, debido a que este indicador toma en cuenta la evaluación de la rigurosidad en las regulaciones ambientales, entre otras políticas similares que enmarcan legalmente el desarrollo privado. El indicador de voz y rendición de presenta signo negativo, lo que manifestaría que aquellos países con mayor libertad de expresión y asociación tienen una calidad ambiental menor, indicando una relación inversa a la esperada. Debe destacarse que este comportamiento respecto a las significativades puede deberse al tamaño reducido de la muestra con la que se está trabajando y que se incorpora una gran cantidad de variables explicativas al modelo, siendo una limitación del análisis que se pretende mejorar en versiones posteriores con el tratamiento de una muestra de economías mayor.

Los resultados expuestos permiten concluir muy preliminarmente que las dimensiones contempladas se encuentran relacionadas y que existe una relación de causalidad. Sin embargo, se reconocen las limitaciones del análisis realizado y la necesidad de robustecer y profundizar el estudio a través de análisis de tipo dinámico (causalidad por paneles de datos), además de la incorporación de una muestra de países más amplia. A su vez, debe destacarse que estos resultados no son concluyentes de forma alguna, en cambio, pueden tomarse como una primera aproximación hacia un estudio de mayor profundidad analítica en torno a la relación entre las instituciones de cada economía y el desempeño de sus variables ambientales.

El producto del análisis empírico aquí obtenido se condice con la postura y resultados obtenidos por autores especialistas en la materia (Jänicke, Mönch y Binder (1996)[7], Vogel (1986)[8], Melhum, et al. (2006)[9]) quienes detectan un papel preponderante de las instituciones en la salud ambiental que presentan los países, a través de sus políticas en el tema, las medidas de mitigación y castigos a los agentes contaminantes, es respeto de las normas, la calidad de la regulación, entre otras.

La situación de Argentina

Argentina se encuentra en el puesto número 74 del ranking EPI, es decir, por debajo del grupo de calidad ambiental media/alta, pero cercano con lo que se podría decir que ocupa una posición similar a los países del grupo mencionado. Se observa un destacable valor de Salud ambiental (cercano a 80), pero como contrapartida un pobre indicador de Vitalidad de los Ecosistemas (45 aprox.).

Tabla 4. Valores expuestos por el EPI para Argentina y el Índice de Calidad Institucional

ARGENTINA	EPI	Total	Salud Ambiental	Vitalidad de los Ecosistemas	Índice de Calidad Institucional
Valores	74	59,3	79,88	45,58	0,0703849

Fuente: elaboración propia en base a EPI y Banco Mundial

Con respecto al desempeño institucional, el indicador toma un valor de 0,07, situándose en una posición intermedia, muy cercano al promedio de los indicadores mostrados por las naciones del grupo seleccionado. Los indicadores incorporados en el índice calidad institucional muestran que Argentina tiene un despeño medio, con valores levemente superiores/inferiores a cero, distante de las valuaciones que muestran las economías más desarrolladas. Siendo: Control de la corrupción =-0,255, Efectividad de Gobierno= 0,160, Estabilidad de Política y ausencia de Violencia/Terrorismo =0,175, Calidad Regulatoria=-0,291, Estado de derecho =-0,245, Voz y rendición de cuentas =0,527.

Conclusiones y reflexiones finales

Se reconoce que los resultados aquí expuestos son una primera aproximación al objetivo de estudio, sin embargo, el análisis realizado permitiría sostener que existe una relación de causalidad entre la calidad del marco institucional y el desempeño ambiental de las economías. Esta relación ha sido testeada a partir de los componentes del EPI y un indicador la calidad institucional construido en el marco de este trabajo. Estos resultados coinciden con lo encontrado por antecedentes teóricos y empíricos sobre la temática.

La evaluación estadística no persigue el objetivo de estudiar exhaustivamente la relación y el sentido de causalidad entre las variables, si no que pretende avanzar en la indagación sobre la existencia de dicha relación. Este trabajo se propone como el inicio de una línea de investigación que se complementará con estudios empíricos y teóricos, continuando con la indagación acerca de los distintos tipos de relación que pueden generarse entre ambas dimensiones, a través de diferentes análisis de agrupamientos, correcciones en el indicador de calidad institucional a través de diferentes ponderaciones, la utilización de otras fuentes que valúen el desempeño ambiental, entre otras.

Finalmente, como resultado de la línea de investigación que se plasma inicialmente con este trabajo, se busca dar respuesta al interrogante: ¿son las instituciones de calidad una condición necesaria para la generación de un proceso de desarrollo sostenible?

Referencias

1- Jänicke, M. & Weidner, H. *“National Environmental Policies: A Comparative Study of Capacity Building”.* Berlín. 1997.

2- Jahn, D. *"Environmental performance and policy regimes: Explaining variations in 18 OECD-countries".* Policy Sciences: vol. 31, págs. 107-131. 1998.
3- Parmesan, C. & Yohe, G. *"A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems"*. Nature: vol. 421, págs. 37–42. 2003.
4- Acemoglu, D., Johnson, S y Robinson, J. *"Institutions as a Fundamental Cause of Long-Run Growth"*. Working Paper 10481, NATIONAL BUREAU OF ECONOMIC RESEARCH 1050. Cambridge. 2004.
5- WEB EPI: https://epi.envirocenter.yale.edu/
6- WEB ND-GAIn Index: https://gain.nd.edu/
7- Jänicke, M., Mönch, H., Binder, M. *"Umweltindikatoren im Industrieländervergleich: Wohlstandsniveau und Problemdruck"* Berlín. 1996.
8- Vogel, D. *"National Styles of Regulation. Environmental Policy in Great Britain and the United States*". Revista Cornell University Press. USA. 1986.
9- Melhum, H. et al. *"Cursed by Resources or Institutions?"*. World Economy, 29 (8), Blackwell Publishing, New Jersey, pp. 1117-1131.2006.

AA2019

IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Alteraciones oculares asociadas a la contaminación ambiental

M. Cecotti[a], D. Giuliani[b], D. Hohl[c], D.B. Almeyda[b], D.H. Panaroni[d], F. Yanniello[b], **D. Mellado[b],** A.A. Porta[b], J.E. Colman Lerner[e], M.A. Serradell[f], P.A. Faccia[a,g] y M.A. Gutiérrez[b].

[a] *Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI). UNLP-CONICET.*

[b] *Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM). UNLP-CONICET.* melladodaniela11@gmail.com

[c] *Instituto Multidisciplinario de Biología Celular (IMBICE). CONICET-UNLP-CIC.*

[d] *Laboratorio de Óptica, Calibración y Ensayo (LOCE).*

[e] *Centro de Investigaciones en Ciencias Aplicadas (CINDECA). UNLP-CONICET.*

[f] *Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.*

[g] *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (*INIFTA*). UNLP-CONICET.*

Resumen

Más de dos millones de muertes se atribuyen a los efectos de la contaminación del aire según la Organización Mundial de la Salud (OMS). La exposición crónica a compuestos orgánicos volátiles (COVs), material particulado (MP) y compuestos asociados aumenta significativamente el riesgo de mortalidad por enfermedades cardiovasculares, respiratorias, cerebrovasculares, y de cáncer de pulmón. Así como incrementa de la prevalencia de enfermedades respiratorias y alérgicas en las poblaciones expuestas. Sin embargo, aún se deben explorar las consecuencias de la contaminación aérea sobre la salud ocular. Es por ello que en este trabajo se estudiaran las alteraciones en los parámetros de salud ocular y su correlación con la contaminación aérea en los partidos de La Plata y Ensenada (zona urbana e industrial, respectivamente), provincia de Buenos Aires. En ambas zonas se realizó un monitoreo del MP, y se analizó el contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) y metales. Mientras que en los voluntarios se determinó: la concentración de Interleucina-6 (IL-6) en sangre y lágrima, proteínas totales en lágrima y la carga bacteriana de la microbiota.

Los valores medios para MP_{10} y $MP_{2.5}$ fueron mayores en la zona industrial. El daño celular, la cantidad de proteínas totales en lágrima, la concentración de IL-6 en lágrima y la densidad de bacterias heterótrofas cultivables fueron significativamente mayores en la zona industrial.

Las alteraciones oculares encontradas con mayor predominancia en la población analizada de la zona industrial podrían estar asociadas a la contaminación aérea de esa zona, generada principalmente por un mayor contenido de $MP_{2,5}$ y HAPs.

Esta información brinda herramientas para profundizar el estudio de los efectos de la exposición crónica a contaminantes aéreos y para visualizar la necesidad de prevención en salud ocular.

Palabras claves: Alteraciones, ocular, contaminación aérea, microbiota.

Introducción

A escala mundial, se emiten cada vez mayores cantidades de gases y partículas potencialmente nocivas que impactan sobre la salud humana.

La exposición crónica a los compuestos orgánicos volátiles (COVs), material particulado (MP), y compuestos asociados aumenta significativamente el riesgo de mortalidad por enfermedades cardiovasculares, respiratorias, cerebrovasculares y de cáncer de pulmón[3–8]. A nivel ocular, algunos estudios en otras regiones del mundo han determinado la presencia de alteraciones en el segmento anterior del ojo como

consecuencia de una exposición crónica a la contaminación aérea, como ser: efectos en la mucosa ocular[9,10], en la estabilidad de la película lagrimal[10–12] y el aumento de la incidencia de afecciones palpebrales como la blefaritis[13]. En cuanto a la microbiota ocular, se ha evaluado cómo varía en diferentes condiciones de salud o enfermedad, encontrándose cambios asociados, por ejemplo, al ojo seco[14], encontrándose que la diversidad microbiana se reduce en pacientes enfermos con respecto a los sanos[15], sin embargo no existen reportes de cómo esta población varía en individuos expuestos a contaminantes atmosféricos.

Los partidos de La Plata y Ensenada, ubicados en la provincia de Buenos Aires, Argentina, cuentan con una población de 654324 y 56129 habitantes respectivamente[16], presentando ambas importantes fuentes emisoras de contaminantes: una zona urbana, que comprende al casco urbano del partido de La Plata, que posee un patentamiento superior a los 500 000 autos mensuales en 2015[17], y una zona industrial, que alberga un importante polo petroquímico, en el cual se destaca una refinería y otras industrias subsidiarias productoras de compuestos aromáticos y alifáticos, entre otros.

Es de resaltar que son escasos estudios realizados en nuestra región que comprendan y entiendan sobre los efectos de los contaminantes atmosféricos en la zona[18,19,20]. Es por ello que proponemos un estudio comparativo en poblaciones con diferente calidad de aire para determinar la presencia de alteraciones oculares y sus posibles asociaciones con marcadores sanguíneos.

Materiales y Métodos

Poblaciones de estudio

Se evaluaron dos poblaciones, una de la ciudad de Ensenada inmersa en un área industrial y otra correspondiente al casco céntrico de La Plata, denominada área urbana. Se trabajó con 30 voluntarios de cada zona que viven y trabajan en las mismas, y cuyas edades están comprendidas en el rango etario de 20 a 61 años. Todos los voluntarios firmaron un consentimiento informado, el cual ha sido aprobado por el Comité consultivo de la Universidad Nacional de La Plata.

Monitoreo de la calidad del aire: material particulado (MP) y compuestos asociados

Se realizaron monitoreos del material particulado inhalable (MP_{10}, partículas < 10 μm) y respirable ($MP_{2.5}$, partículas <2,5 μm) utilizando un muestreador MiniVol TAS, con cabezales intercambiables para 10 y 2,5 micrómetros. Los monitoreos fueron estacionales (invierno y verano) con una duración de 10-20 días por zona. Los compuestos asociados se determinaron mediante cromatografía liquida de alta resolución (HAPs) y espectrometría de absorción atómica (metales)[21].

Extracción y análisis sanguíneo

La extracción fue realizada por punción venosa de 10 ml de sangre en los voluntarios de ambas zonas empleando material estéril. Con los sueros obtenidos se determinó la citoquinas proinflamatorias (IL-6) mediante ELISA, empleando anticuerpos específicos disponibles comercialmente.

Extracción y análisis de la muestra de lagrima y microbiológica

A cada voluntario se le realizó en ambos ojos la prueba de Schirmer I[10]. Luego la muestra de lagrima (de ojo derecho (OD) y ojo izquierdo (OI) de cada voluntario) fue

extraída de la tira de Schirmer por centrifugación con solución fisiológica estéril a 10000 rpm por 5 minutos (Legend Micro 17/17b centifuge, Thermo scientific) y almacenadas a -20 °C. Posteriormente se determinó la concentración de proteínas totales por el método de Bradford y se evaluó el marcador de inflamación interleucina 6 (IL-6), mediante ELISA, empleando anticuerpos específicos disponibles comercialmente[22].

Para la obtención de la muestra microbiológica se realizó un hisopado por ojo en la conjuntiva bulbar inferior empleando un hisopo estérile de Dacron. El recuento de bacterias heterótrofas cultivables (por ojo) se realizó mediante un extendido en estría en una placa de agar chocolate y la consiguiente incubación a 35 °C y ~5 % CO_2 por 48 hs.

Por último, mediante un biomicroscopio (5X – LOTUS), se evaluó el estado de la superficie ocular utilizando tinción conjuntival con fluoresceína (TF) y verde de lisamina (TVL); y se realizó la determinación semi-cuantitativa del menisco lagrimal.

Resultados y discusión

Monitoreo de la calidad del aire: material particulado (MP) y compuestos asociados

El monitoreo de MP presente en aire de La Plata y Ensenada se realizó durante el periodo 2017- 2018. Los puntos de muestreo considerados para este trabajo fueron, para la zona industrial, la Cooperativa Futuro Ensenadense y las instalaciones de la Universidad Tecnológica Nacional Regional La Plata, mientras que para la zona urbana fue el centro del casco urbano (intersección de las avenidas 44 y 13). Los resultados se muestran en la Tabla1.

Tabla 1. Valores medios de MP (µg m^{-3}) y compuestos asociados (HAPs y metales, ng m^{-3}) de las dos zonas

	Industrial		Urbano		p valor
	m	DE	m	DE	
$MP_{2.5}$	17,1	8,4	10,5	3,6	*0,0248*
MP_{10}	41,4	16,4	28,2	9,5	*0,1279*
Naftaleno	<15,5	sd	<15,5	sd	sd
Acenaftileno	<15,9	sd	<15,9	sd	sd
Acenafteno	<17,3	sd	<17,3	sd	sd
Fluoreno	8,88	10,67	25,51	3,07	0,1111
Fenantreno	5,84	3,77	4,44	3,77	0,8
Antraceno	14,31	14,19	19,07	4,81	0,3758
Fluoranteno	0,07	0,05	<0,05	sd	sd
Pireno	<0,81	sd	<0,81	sd	sd
Benzo(a)antraceno	0,21	0,16	0,8	0	0,3758
Criseno	<0,66	sd	<0,66	sd	sd
Benzo(b)fluoranteno	0,64	0,45	0,13	0,04	0,0553
Benzo(k)fluoranteno	0,37	0,3	0,38	0,47	0,9495
Benzo(a)pireno	0,19	0,06	0,78	0	0,9495
Dibenzo(a,h)antraceno	0,2	0,03	<0,18	sd	sd
Benzo(g,h,i)perileno	0,79	0,33	0,4	0,51	0,0687
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	12,48	17,91	6,99	0	0,0687

Pb	0,01	0,02	0,01	0,01	0,7619
Cd	<0.01	sd	<0.01	sd	sd
Cr	0,02	0,02	0,01	2,40E-03	0,1714
Mn	0,01	0,01	1,50E-04	3,60E-03	0,1714
Cu	0,02	0,02	0,01	3,10E-03	0,3143

En ambas zonas se registró la presencia de MP, sin embargo en la zona industrial los niveles de $MP_{2.5}$ fueron significativamente mayores ($p<0,03$). Los niveles de MP, se encuentran por encima de los recomendado por la OMS (Organización Mundial para la Salud) para medias anuales para $MP_{2.5}$ y MP_{10} (10 y 20 µg m^{-3} respectivamente). La presencia de metales pesados y HAPs se registró en ambas zonas, siendo los metales más concentrados en la zona industrial. En cuanto a las HAPs, es relevante la presencia de benzo(a)antraceno en ambas poblaciones, dado que es considerado carcinogénico para el humano (grupo I) por la Agencia de Investigación sobre Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud (OMS). A partir de las diferencias observadas, se podría establecer que la población industrial presenta un mayor riesgo de contraer enfermedades asociadas al MP y a sus compuestos asociados y según las directrices de la OMS indican que si se reducen los niveles de $MP_{2,5}$ de 35 a 10 µ gm^{-3} se podrían reducir muertes relacionadas a la contaminación aéreo en un 15%[23].

Determinación de las variables oculares

A cada voluntario se le determinó: la concentración de IL-6 en suero y lagrima, la concentración de proteínas totales en lagrima, la cuantificación de bacterias heterótrofas cultivables en conjuntiva bulbar, el volumen lagrimal mediante la prueba de Schirmer I y el menisco lagrimal, el daño celular con TVL y TF positiva, la estabilidad de la película lagrimal con BUTIN y la presencia de LIPCOF. Los resultados obtenidos en cada población se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de las diferentes variables mensuradas en los voluntarios de las dos zonas: Industrial (I) y Urbana (U). Donde se expresan valores medios (µ), la desviación estándar (DE) y su p valor.

	Industrial		Urbano		
	µ	DE	M	DE	*p valor*
Schrimer (mm)	26,85	9,95	29,23	9,98	0,0964
BUTIN (s)	5,21	2,58	4,83	2,53	0,4082
Menisco (mm)	0,25	0,08	0,27	0,11	0,5564
TF (grado)	2,79	0,79	2,69	0,81	0,4729
LIPCOF (grado)	2,52	0,73	2,42	0,87	0,7086
TVL (grado)	1,6	1,09	1,04	0,82	0,0054
Proteínas totales (µg/µl)	7,18	5,77	11,6	16,81	0,0206
IL-6 en lágrima (pg/ml)	23,96	38,11	9,11	11	0,0001
IL-6 en suero (pg/ml)	4,98	16,65	6,74	13,36	0,1926
UFC/ojo	7,6	16,6	1,6	4,5	0,009

En función de los valores registrados se puede indicar que las determinaciones asociados al volumen lagrimal se encuentran dentro de los valores normales, aunque disminuidos en la zona industrial, encontrándose valores similares a los reportados por Gupta et al[11]. Mientras que las alteraciones tisulares (LIPCOF y TF) fueron entre moderadas a severas en ambos casos. Por otra parte, se observaron diferencias significativas relacionadas con el daño celular observado por la TVL, la cantidad de proteínas totales en lágrima, el valor de IL-6 en lágrima y las UFC/ojo, donde se encontraron valores mayores en la zona industrial. En cuanto del marcador de inflamación empleado se debe resaltar que el valor de IL-6 medido en suero no varío entre poblaciones, pero sí el medido en lágrima.

Conclusiones

A partir de del monitoreo del aire en dos puntos característicos de ambas zonas se pudo determinar la presencia de valores medios mayores para MP_{10} y $MP_{2.5}$ en la zona industrial, encontrándose diferencias significativas en los niveles de $MP_{2.5}$ respecto a la zona urbana. Mientras que durante el análisis clínico comparativo entre las dos poblaciones (n=30) se observó que el daño celular, la cantidad de proteínas totales en lágrima, la concentración de IL-6 en lágrima y la carga bacteriana fueron significativamente mayores en la zona industrial. Con base en esto, se puede concluir que las alteraciones oculares encontradas con mayor predominancia en la población analizada de la zona industrial podrían estar asociadas a la contaminación aérea de esa zona, generada principalmente por un mayor contenido de $MP_{2,5}$ y sus compuestos asociados. Esta información brinda herramientas para profundizar el estudio de los efectos de la exposición crónica a contaminantes atmosféricos y para visualizar la necesidad de prevención en salud ocular.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y al Centro de Investigaciones Científicas (CIC) por su apoyo financiero al presente estudio.

Referencias

1- WHO. *Environmental Health Criteria 239*. Principles for Modelling Dose–Response for the Risk Assessment of Chemicals. Published under the Joint Sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization and the World Health Organization Geneva, 2009.

2- WHO. *Environmental Health Criteria 237*. Principles for Evaluating Health Risks in Children Associated with Exposure to Chemicals. Published under the Joint Sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization and the World Health Organization Geneva, 2006.

3-Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P., van den Brandt P. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. The Lancet. 360 (2002) 1203–1209.

4-Brook R., Rajagopalan S, Pope III C., Brook J., Bhatnagar A., Diez-Roux A., et al. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association. Circulation. 121 (2010) 2331–78.

5-Brüske I., Hampel R., Baumgärtner Z., Rückerl R., Greven S., Koenig W., et al. Ambient air pollution and lipoprotein-associated phospholipase A_2 in survivors of myocardial infarction. Environ Health Perspect. 119 (2011) 921–6.

6-Tonne C., Melly S., Mittleman M., Coull B., Goldberg R., Schwartz J. A case-control analysis of exposure to traffic and acute myocardial infarction. Environ Health Perspect. 115 (2007) 53–57.

7-Maheswaran R., Elliott P. Stroke mortality associated with living near main roads in England and wales: a geographical study. Stroke. 34 (2003) 2776–2780.
8-Adar S., Kaufman J. Cardiovascular Disease and Air Pollutants: Evaluating and Improving Epidemiological Data Implicating Traffic Exposure. Inhalation Toxicology 19 (2007) 135–149.
9-Novaes P., do Nascimento Saldiva P., Kara-Jose N., Macchione M., Matsuda M., Racca L., et al. Ambient levels of air pollution induce goblet-cell hyperplasia in human conjunctival epithelium. Environ Health Perspect. 115 (2007) 1753–1756.
10-Novaes P., Hilário do Nascimento Saldiva P., Matsuda M., Macchione M., Peres Rangel M., Kara-José N., et al. The effects of chronic exposure to traffic derived air pollution on the ocular surface. Environ. Res. 110 (2010) 372–374.
11-Gupta S.K., Gupta S.C., Agarwal R., Sushma S., Agrawal S., Saxena R. A multicentric case-control study on the impact of air pollution on eyes in a metropolitan city of India. Indian J Occup Environ Med. 11 (2007) 37–40.
12-Torricelli A., Matsuda M., Novaes P., Braga A., Saldiva P., Alves M., et al. Effects of ambient levels of traffic-derived air pollution on the ocular surface: Analysis of symptoms, conjunctival goblet cell count and mucin 5AC gene expression. Environ. Res. 131 (2014) 59–63.
13-Malerbi F., Martins L., Saldiva P., Braga A. Ambient levels of air pollution induce clinical worsening of blepharitis. Environ. Res. 112 (2012) 199–203.
14-Miller D, Iovieno A. The role of microbial flora on the ocular surface. Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology 9 (2009) 466–470.
15-Biswas K., Hoggard M., Jain R., Taylor M., Douglas R. The nasal microbiota in health and disease: Variation within and between subjects. Front. Microbiol. 6 (2015) 1–10.
16-Instituto Nacional de Esadística y Censos (INDEC). *Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010*, Argentina, 2011.
17-ACARA. *Patentamientos Mensuales 2013-2015*, Argentina, 2015.
18-Colman Lerner J., Kohajda T., Aguilar M., Massolo L., Sánchez E., Porta A., et al. Improvement of health risk factors after reduction of VOC concentrations in industrial and urban areas. Environ Sci Pollut Res. 21 (2014) 9676–9688.
20- Gutierrez MDLA, Colman Lerner JE, Giuliani DS, Porta A.A, Andrinolo D., Comparative study of tear lipid composition in two human populations with different exposure to particulate matter in La Plata, Argentina. Environ Sci Pollut Res. 26 (2019) 6948–6956.
21-Colman Lerner JE. *Contaminación ambiental análisis y mitigación/remoción de material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs)*, Universidad Nacional de La Plata, 2013.
22-Tishler M., Yaron I., Geyer O., Shirazi I., Naftaliev E., Yaron M. Elevated tear interleukin-6 levels in patients with Sjögren syndrome. Ophthalmology 105 (1998) 2327–2329.
23- WHO, *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre*. Actualización mundial, 2005.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembrede 2019

El Rally Latinoamericano de innovación como oportunidad para lograr una economía sustentable regional.

O. Pacheco[a], D.Wierna[a], F. **Quispe**[a] y G. Plaza[a,b]
[a]*Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta*
[b]*INIQUI. CONICET.*

Resumen

El concurso “RALLY LATINOAMERICANO DE INNOVACIÓN” tiene como propósito fomentar la innovación sustentable en las carreras de ingeniería de Latinoamérica. Dicha actividad consiste enresolver problemas realesque requieran de una solución creativa, siendo las mismas propuestas por organizaciones de la región. La evaluación del Rally se realiza en las categorías de innovación tecnológica e impacto social.

La incorporación de herramientas informáticas y audiovisuales no tradicionales en el sistema clásico de enseñanza aprendizaje de las carreras de ingeniería civil, electromecánica, industrial y química, más la capacidad de enfrentar y solucionar desafíos tecnológicos en escala y tiempo real, hacen que el Rally sea un generador de oportunidad para lograr una economía sustentable regional

Esta actividad se ha convertido en un espacio de gran valor para el aprendizaje de alumnos y profesores, basando sus objetivos en las Competencias Genéricas de Egreso del Ingeniero Iberoamericano, a saber: "1. Identificar, formular y resolver problemas de ingeniería; 2. Concebir, diseñar y desarrollar proyectos de ingeniería; 3. Gestionar, planificar, ejecutar y controlar proyectos de ingeniería; 4. Utilizar de manera efectiva las técnicas y herramientas de aplicación en la ingeniería y 5. Contribuir a la generación de desarrollos tecnológicos y/o innovaciones tecnológicas; 6. Desempeñarse de manera efectiva en equipos de trabajo; 7. Comunicarse con efectividad; 8. Actuar con ética, responsabilidad profesional y compromiso social, considerando el impacto económico, social y ambiental de su actividad en el contexto local y global; 9. Aprender en forma continua y autónoma y 10. Actuar con espíritu emprendedor".

En el concurso del 2018 participaron 40 alumnos de las carreras de ingeniería de la Universidad Nacional Salta, que conformaron 5 equipos, obteniendo uno de ellos el segundo premio nacional en Innovación Tecnológica. El premio logrado corresponde al Diseño de mobiliario innovador de bajo costo para clases y trabajo en grupo, adaptable para personas con capacidades diferentes utilizando material reciclado.

La solución a los desafíos presentados por los equipos, incorporan como fortaleza en el aprendizaje las características de sustentabilidad regional, y genera para las empresas alternativas de solución a los problemas que propusieron.

Palabras claves: producción, sustentabilidad, innovación,desafíos

Introducción

El “RALLY LATINOAMERICANO DE INNOVACIÓN” es una competencia internacional por equipos que tiene como propósito fomentar la innovación abierta en las facultades y escuelas de ingeniería de Latinoamérica, y se desarrolla durante 28 horas consecutivas y en simultáneo en todas las sedes de los países participantes [1]. La competencia se lleva a cabo durante dos días del mes de octubre de cada año.

El Rally promueve que además de los estudiantes de ingeniería sean convocados estudiantes de otras disciplinas, conformando equipos multidisciplinarios para el abordaje de los desafíos planteados con el propósito de promover una cultura de innovación abierta y contribuir con propuestas de solución a problemas de la región.

Los equipos tienen 28 horas para conformarse, seleccionar un desafío, entender el problema, plantear una solución, identificar los beneficiarios, validarla y ajustar lo que consideren necesario hasta lograr una propuesta que será presentada mediante un video, con una duración de hasta 3 minutos y un reporte pautado (que incluye un análisis de la factibilidad tecnológica, económica, social y ambiental vía CANVAS) y que da cuenta de la potencial sustentabilidad e impacto social de la propuesta.

Los desafíos y propuestas deben ser encarados con una visión tecnológica y económica en el marco de la sostenibilidad socio ambiental. Los ecosistemas proveen de bienes y servicios vitales para el ser humano y otros organismos[2], el sostenimiento de estos es imprescindible para la supervivencia de la sociedad.

Una economía sustentable es un modelo en donde se logre un desarrollo que integre los objetivos económicos, sociales y medioambientales de la sociedad[3], con el fin de maximizar el bienestar humano en el presente sin comprometer la capacidad (El derecho) de las generaciones futuras de satisfacer sus necesidades.

Esto requiere de un enfoque que permita el soporte de todos los objetivos como también de concesiones cuando sean necesarias.

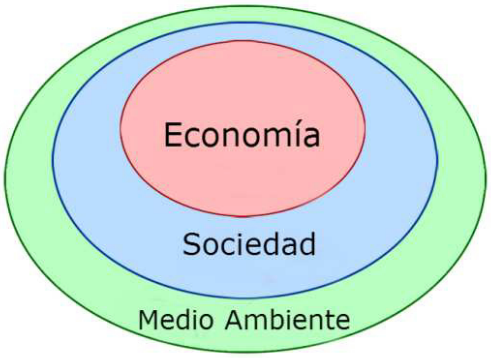


Figura 1: Inserción de la Economía Sustentable

Materiales y Métodos

Actividades previas al Rally: Pre Rally

Quince días antes del Rally, se desarrolló un Pre Rally de Innovación en el que participaron 54 alumnos de las cuatro carreras de la facultad. Previamente, se dictó un curso de emprendedorismo e innovación online, orientado específicamente a la competencia del Rally Latinoamericano de Innovación 2018.

Para ello se subió a la Plataforma Moodle de la Facultad todo el material didáctico del Modelo de Negocios Canvas, desafíos anteriores con los link de los videos ganadores de ediciones anteriores, tutoriales sobre creación, edición y armado de videos y audio. Este curso sirvió para formar grupos de trabajo para la competencia.

Se buscó con esta iniciativa introducir la cultura colaborativa y multidisciplinaria.

La metodología que se implementó fue resolver los desafíos de las ediciones anteriores del Rally Latinoamericano. La experiencia ganada por los alumnos participantes fue positiva, ya que permitió lograr que un equipo que participara en el prerally, resultara ganador local y 2º premio argentino en Innovación Tecnológicaen el evento de Rally. Es decir el prerally sirvió para lograr una integración efectiva que los potenció en el resultado del Rally 2018.El equipo docente de apoyo para el Pre Rally y el Rally, estuvo conformado por un coordinador y cinco docentes de Ingeniería.

Rally de Innovación 2018

En la sede local de la Facultad de Ingeniería de la U.N.Sa se inscribieron 52 alumnos, de los cuales sólo participaron40, conformándose 5 equipos.Se alcanzó el

100% de efectividad ya que los cinco equipos entregaron satisfactoriamente sus propuestas de solución a los desafíos propuestos.

Con respecto al armado de videos, usaron la tecnología disponible en el Power Point, YouTubey Prezi con éxito.

El jurado local se formó con profesionales del medio y de la Universidad con trayectoria en proyectos.

Desafíos presentados en el Rally 2018

Los desafíos planteados fueron 12. Se detallan a continuación:

1 - Daño ambiental provocado por el desecho y mal manejo de focos fluorescentes o ahorradores

El desafío consiste en proponer mecanismos de recolección, transformación, reutilización y desechos de manera segura de los componentes de estos focos.

2 - Centros de acopio estratégicos para comunidades marginadas, en situaciones de pobreza o desastres naturales

El desafío consiste en proponer un sistema de comunicación e inventarios para almacenamiento y distribución eficiente de productos de primera necesidad que solucione la problemática de acopio y distribución en comunidades marginales con difícil acceso o afectadas por desastres naturales.

3 - Redes eléctricas eficientes que den servicio al mayor número de comunidades rurales al menor costo

El desafío consiste en la elaboración de redes eléctricas eficientes que suministren servicio eléctrico a un mayor número de comunidades rurales a menor costo, utilizando materiales accesibles e idóneos.

4 - Mobiliario innovador para clases y trabajo en grupos

Proponer un nuevo diseño de mesas para aulas que cumplan diversas funciones:

- como mesas individuales para ser usables en clases/conferencias
- para trabajo en grupo, con espacio para computadoras portátiles (evitando caídas) y su cableado, libros, calculadoras y demás elementos

5 - Producción de flores y abono en espacios reducidos urbanos

Presentado por: Municipalidad de Posadas, Misiones, Argentina

Este desafío propone generar una alternativa de producción florística y abono en espacios públicos reducidos y los dispositivos de producción –abonera y maceteros- en espacios urbanos de tamaño reducido (patios de dos metros de lado, macetas, balcones) que permitan la producción a nivel doméstico.

6 - Bandejitas biodegradables para alimentos

Presentado por: California Supermercados. Posadas. Misiones. Argentina

El consumo de alimentos al paso (comida rápida) implica el uso de bandejas y recubrimientos de materiales que no son biodegradables y que en algunos casos contienen materiales que son nocivos para el ser humano.

El desafío propone generar una solución a esta problemática utilizando materiales biodegradables y de una campaña comunicacional que promueva su uso

7 - Generar estrategias de base científico-tecnológica, de recolección de información territorial entregada por los usuarios del sistema de transporte

Presentado por: Ministerio de Transporte y Comunicaciones. Chile

El desafío que se propone es la creación de estrategias o herramientas que permitan recolectar información territorial sobre el transporte público, para visualizar los diversos contextos de la ciudad y así aportar con este tipo de información elementos para la toma de decisiones orientados a la mejora del servicio.

8 - Placas de bambú para la construcción

Presentado por: Ministerio de Industrias. Misiones. Argentina

El bambú es un material muy utilizado por la cultura Oriental en la construcción, además de ser un material de acabado estético, es un elemento que simboliza seguridad y salud.

El desafío propone desarrollar una alternativa de construcción en seco elaboradas con base en bambú y otros componentes de fácil acceso en la región, como por ejemplo, la mandioca, para aprovechar su capacidad de adherencia.

9 - Eficiencia energética en edificios públicos

El desafío se orienta a proponer soluciones para mejorar los servicios energéticos de los edificios, teniendo en cuenta las condiciones climáticas y aprovechando los recursos disponibles (sol, vegetación, lluvia, vientos) para disminuir los impactos ambientales, intentando reducir con ello los consumos de energía.

10 - Agregando valor a los residuos pesqueros

El desafío consiste en presentar propuestas para la reutilización de los desechos de la industria pesquera.

11 –Reutilización de residuos de las podas de árboles en municipios

¿Habrá otras alternativas que generen valor considerándolo no un residuo sino materia prima de otro proceso?

12 - Separación de residuos domiciliarios en hogares y en instituciones

Presentado por: Municipalidad de Posadas. Misiones. Argentina.

El desafío consiste en diseñar basureros inteligentes e interactivos que ayuden en la separación de residuos orgánicos e inorgánicos en domicilios y en instituciones (escuelas, empresas, oficinas, sector público, etc.) contribuyendo así en el desarrollo de ciudades inteligentes.

Resultados y discusión

En Argentina, participaron un total de 49 sedes con 228 equipos y 1.894 inscriptos, y 1.584 participantes. Por primera vez estuvieron representadas las 23 provincias del país, constituyendo un evento de carácter verdaderamente federal.El promedio de participantes por sede es de 33 alumnos (40 en sede UNSA), y el promedio de equipos por sede fue de 4,7.A nivel latinoamericano participaron 4.252 personas en 495 equipos, con 79 sedes.

La Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta, participó por quinto año consecutivo como anfitriona del encuentro, conformandocinco equipos.

La incorporación de herramientas informáticas y audiovisuales no tradicionales en el sistema clásico de enseñanza aprendizaje de las carreras de ingeniería civil, electromecánica, industrial y química, más la capacidad de enfrentar y solucionar desafíos tecnológicos en escala y tiempo real, hacen que el Rally sea un generador de oportunidad para lograr una economía sustentable regional

Esta actividad se ha convertido en un espacio de gran valor para el aprendizaje de alumnos y profesores, basando sus objetivos en las Competencias Genéricas de Egreso del Ingeniero Iberoamericano[4], ya que las incluye a todas, a saber:

1. Identificar, formular y resolver problemas de ingeniería;
2. Concebir, diseñar y desarrollar proyectos de ingeniería;
3. Gestionar, planificar, ejecutar y controlar proyectos de ingeniería;
4. Utilizar efectivamente las técnicas y herramientas de aplicación en la ingeniería;
5. Contribuir a la generación de desarrollosy/o innovaciones tecnológicas;
6. Desempeñarse de manera efectiva en equipos de trabajo;
7. Comunicarse con efectividad;

8. Actuar con ética, responsabilidad profesional y compromiso social, considerando el impacto económico, social y ambiental de su actividad en el contexto local y global;
9. Aprender en forma continua y autónoma y
10. Actuar con espíritu emprendedor

El trabajo en equipo e interdisciplinario es el principal ejercicio, por ello la jornada arranca con una actividad de integración, lectura de los desafíos, interpretación y selección de alternativas, para armar un trabajo que además de llevarse conocimiento, permita adquirir otras experiencias.

Para la solución de cada problema se necesita una mirada de los que se especializan en cada área, para avanzar en las soluciones hasta alcanzar la consigna propuesta (elaboración, propuesta, análisis económico, video de 3 minutos de duración), para finalmente ser evaluados los proyectos.

Tabla 1: Participación de alumnos por carreras

Participantes por carrera	Cantidad	%
Ing. Civil	9	22,5
Ing. Electromecánica	1	2,5
Ing. Industrial	14	35,0
Ing. Química	10	25,0
Lic. Análisis Sistemas	1	2,5
Lic. Cs. Comunicación	3	7,5
Graduado Ing. Industrial	1	2,5
Grad. Lic. Cs. Comunicación	1	2,5
Total	40	100 %

La participación de alumnos por carrera se muestra en tabla 1.

Los desafíos encarados por los equipos participantes de la sede local fueron:

Equipo 1: Desafío 4 - Mobiliario innovador para clases y trabajo en grupos
Video: https://youtu.be/NCQUcocmRVM

Equipo 2: Desafío 6 - Bandejitas biodegradables para alimentos
Video: https://youtu.be/I-4GwFMyt3U

Equipo 3: Desafío 7 - Generar estrategias o herramientas, de base científico-tecnológica, de recolección de información territorial entregada por los usuarios del sistema de transporte.
Video: https://youtu.be/4II140oqHPA

Equipo 4: Desafío11 - Reutilización de residuos de podas de árboles en municipios
Video: https://youtu.be/iRUd1aTg6tY

Equipo 5: Desafío 4 - Mobiliario innovador para clases y trabajo en grupos
Video: https://youtu.be/OgyKOrZvJgs

Evaluacionesde los trabajos presentados

El Jurado local se conformó para seleccionar los equipos ganadores locales, analizaron las propuestas seleccionando a los ganadores en dos categorías: Innovación tecnológica e Innovación Tecnológica Social.

Se ha puesto énfasis en la sostenibilidad de la propuesta, es decir se analizó si optimiza el uso de los recursos naturales o emplea materiales reciclados, si contempla la eficiencia energética y apela al uso de fuentes renovables, si da solución a una problemática socio ambiental específica.

Los Ejes que el jurado evaluó en cada presentación son cinco, asignándole a cada uno 20 puntos. Los mismos son los siguientes:

(1) Originalidad de la solución propuesta
(2) Viabilidad Técnica de la Propuesta
(3) Calidad de la presentación
(4) Impacto de la propuesta en la sociedad
(5) Sustentabilidad del modelo de negocios propuesto (Modelo Canvas)

Las calificaciones finales por equipo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Calificaciones por equipo

Equipo	Categoría	Desafío	Eje (1)	Eje (2)	Eje (3)	Eje (4)	Eje (5)	Puntaje
1	Innovación Tecnológica	4	20	20	20	20	20	**100**
2	Innovación Tecnológica	6	16	20	15	18	18	87
3	Innovación Tec. Social	7	20	18	20	18	20	**96**
4	Innovación Tec. Social	11	16	16	16	16	18	82
5	Innovación Tecnológica	4	12	20	16	16	18	82
Promedio General			**16.8**	**18.8**	**17.4**	**17.6**	**18.8**	**89.4**

Resultaron ganadores de la Sede Local Salta – UNSA los Equipos:Equipo 1 en la categoría Innovación Tecnológica, Equipo 3 en la categoría Innovación Tecnológica Social

El Equipo 1 resultó ganadordel segundo lugar nacional en la categoría Innovación Tecnológica. Diseñaron un escritorio de original forma semi circular como innovación de mobiliario áulico, que puede apreciarse en el video.

Conclusiones

La incorporación de herramientas informáticas y audiovisuales no tradicionales en el sistema clásico de enseñanza aprendizaje de las carreras de ingeniería civil, electromecánica, industrial y química, más la capacidad de enfrentar y solucionar desafíos tecnológicos en escala y tiempo real, hacen del Rally sea considerado un generador de oportunidad para lograr una economía sustentable regional.

Un grupo de alumnos del Pre Rally, conformaron el equipo que resultara ganador local y del 2º premio argentino en Innovación Tecnológica en el Rally, alcanzando una integración efectiva. El equipo ganador propuso un Diseño de mobiliario innovador de bajo costo para clases y trabajo en grupo, adaptable para personas con capacidades diferentes utilizando material reciclado.

La solución a los desafíos presentados por los equipos, incorporan como fortaleza en el aprendizaje las características de sustentabilidad regional, y genera para las empresas alternativas de solución a los problemas que propusieron.

El trabajo en equipo e interdisciplinario es el principal ejercicio de los participantes del Rally, acercando al futuro profesional a formas de trabajo reales, experiencia poco desarrollada en la vida universitaria.

Esta actividad se ha convertido en un espacio de gran valor para el aprendizaje de alumnos y profesores, basando sus objetivos en las diez Competencias Genéricas de Egreso del Ingeniero Iberoamericano.

Referencias

1-Asociaciones Nacionales O Instituciones Miembros De Asibei De Latinoamérica.*Rally Latinoamericano de Innovación*. http://www.rallydeinnovacion.org/. 2019

2-Daniel Miguez (2009). *El Emprendedor Profesional. Un integrador para la creación de empresas dinámicas*. EMPREAR.Bs. Aires.2009

3-Montuschi, L. *Ética, Economía y Negocios, Consideraciones respecto de la Responsabilidad Social de las Empresas*. Área Economía y Negocios. Universidad del CEMA. Serie Documentos de Trabajo. Bs. Aires. 2003.

4- *CONFEDI. Competencias Genéricas. Desarrollo de competencias en la Enseñanza de la Ingeniería Argentina.* Universidad Nacional de San Juan Argentina.2007.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evaluación de la remoción de sulfuro de hidrogeno de biogas utilizando filtros de lana de acero

A.C. Palavecino[a], C. Herrera[a], R.M. Saavedra[a], E.M. Farfan Torres[b] y M.I. Sanchez de Pinto[a]
[a]*Instituto de Ciencias Químicas – FAyA - UNSE. cecilia_palavecino_84@hotmail.com.*
[b]*Instituto de Investigaciones para la Industria Química - FCE - UNSa.*

Resumen

La digestión anaeróbica (DA) es un proceso biológico desarrollado en condiciones anaeróbicas en el que se descomponen sustancias orgánicas complejas en una gran variedad de intermediarios y generando una mezcla de gases conocida como biogás cuya composición puede variar dependiendo del material a digerir y del funcionamiento del proceso. La composición promedio del biogás es: 48-65% CH_4, 36-41% CO_2, O_2 <1%, 32-169 ppm H_2S. Este último resulta perjudicial para las personas a partir de los 50-500 ppm y corrosivo para la estructura general del digestor, por lo que se recomienda retirarlo mediante filtrado.

El objetivo del trabajo fue evaluar el uso de filtros de lana de acero para disminuir el contenido de H_2S en el biogás generado durante la DA de excremento vacuno a lo largo de 14 días en batch.

El uso de los filtros de lana de acero disminuyó el contenido de H_2S en el biogás, mejorando la calidad del mismo al hacerlo menos perjudicial para el usuario y menos corrosivo para los materiales de almacenamiento y utilización. La longitud del filtro tiene importancia en la remoción del H_2S en los primeros días de DA cuando la liberación de compuestos azufrados es mayor, por lo que si se trabaja en régimen continuo con carga constante, es un factor importante a ser considerado a la hora del diseño, teniendo en cuenta la naturaleza del material biodegradable a digerir. La mayor eficiencia de remoción se registró con los filtros de mayor longitud (20, 25 y 30 cm), pero no se observaron grandes diferencias de remoción entre ellos.

Palabras clave: Biogás, Estiércol vacuno, Filtro, Sulfuro de hidrogeno.

Introducción

La digestión anaeróbica (DA) o biodigestión de la materia orgánica es un proceso microbiológico desarrollado en ausencia de aire en el cual los microorganismos involucrados descomponen sustancias orgánicas complejas biodegradables en especies químicas más sencillas. El proceso puede dividirse en cuatro fases o etapas principales como se muestra en la figura 1:

La DA presenta diferentes ventajas, entre las que se destacan:

- Durante la degradación de la materia orgánica biodegradable se genera una mezcla de gases conocida como *biogás*

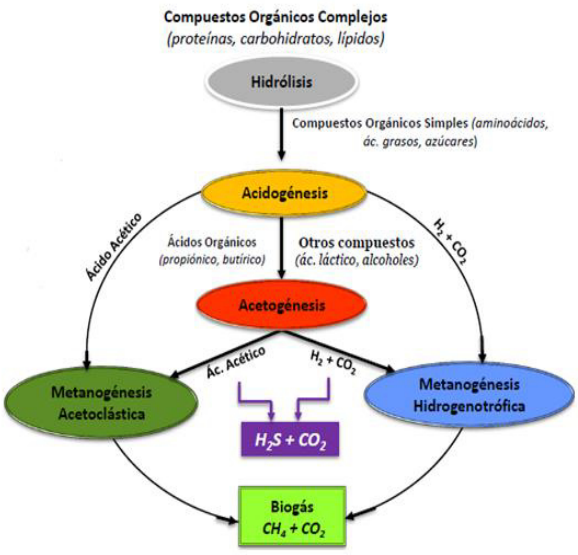


Figura 1. Fases de Imagen: Curso INTI 2015.

cuyo principal componente es el CH_4 (metano), que puede almacenarse y utilizarse con finalidades energéticas, aconsejándose para determinados usos la remoción de gases corrosivos como el H_2S (sulfuro de hidrogeno).

- La masa de materia orgánica contenida en el residuo biodegradable se reduce significativamente transcurrido el periodo de biodigestión, disminuyendo costos de tratamiento y disposición final.
- El material no degradado, conocido como *efluente* del digestor o *biol*, es rico en nutrientes tales como N, P y K, con propiedades fertilizantes.[1]

El biogás generado durante la DA de residuos biodegradables esta formado por una mezcla de gases cuya composición promedio es 48-65% CH_4, 36-41% CO_2, O_2 <1% y 32-169 ppm H_2S [2]. Este ultimo puede se produce durante la degradación de materia orgánica que contiene azufre (proteínas). Cuando proviene de excretas ganaderas puede contener en promedio entre 1000 y 3000 ppm de H_2S, pudiendo aumentar con el agregado de co-sustratos.[3]

La problemática del H2S es que durante la combustión de biogás se transforma en SO_2 (dióxido de azufre) que, al combinarse con vapor de agua, produce H_2SO_4 (ácido sulfúrico) que puede dañar los tubos de escape de motores, válvulas, etc., reduciendo su vida útil. El SO_2 también se disuelve en el aceite del motor, volviéndolo ácido y disminuyendo su capacidad de lubricación. El SO_2 se considera más peligroso que el H_2S para el medio ambiente, ya que es un contaminante primario precursor de fenómenos como el smog y la lluvia ácida. Según la finalidad que se le dará al biogás, los requisitos para la eliminación de H_2S varian: para su uso en calderas son necesarios niveles de H_2S inferiores a 1000 ppm, para evitar corrosión y deterioro de lubricantes se necesitan niveles inferiores a 250 ppm, el límite para la producción de electricidad por los motores de combustión interna es de 100 ppm, para su uso como combustible para transportes el valor debe ser inferior a 16 ppm, como gas natural y si se inyecta en la red, el contenido de H_2S debe reducirse a un nivel inferior a 0,006 g/m^3.[4] Los compuestos azufrados también pueden disminuir el desempeño de otras etapas de purificación, como la remoción de CO_2.[5] El sulfuro es también un inhibidor para muchos grupos microbianos. En general, los metanogénicos son más sensibles que los acidogénicos y acetogénicos, comenzando a ser tóxica una concentración de 50 ppm, si los metanogénicos no están aclimatados a su presencia. La forma más tóxica para los metanogénicos corresponde a la no ionizada (H_2S), por lo que la inhibición se favorece a pH y temperaturas bajos.[6]

La desulfuración del biogás se puede realizar por diversos métodos y el elegido dependerá de: uso final del gas, composición, volumen a tratar, subproductos generados y de los recursos disponibles.

Entre los materiales más ampliamente difundidos se destacan los compuestos ferrosos. Estos se encuentran disponibles en forma de suelos naturales, en ciertos minerales o en la forma de lana de acero o astillas de hierro oxidadas. El material seleccionado se coloca en una cámara cerrada herméticamente por la que el biogás ingresa desde el lado inferior, pasa a través del material ferroso y sale de la parte superior del recipiente con el contenido de H_2S disminuido.[4] Estos materiales que contienen óxidos o hidróxidos de hierro, reaccionan con el H_2S de acuerdo a las ecuaciones químicas:

Para hidróxidos de hierro:

$$2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O \quad (1)$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 3S_2 \quad (2) \qquad \Delta H = -630\ kJ/g\text{-}mol$$

$$Fe(OH)_2 + H_2S \longrightarrow FeS + 2\ H_2O \quad (3)$$

Para óxidos de hierro:

$Fe_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 3\ H_2O$ (4)

$2\ Fe_2S_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 6\ S$ (5) $\Delta H = -198$ kJ/g-mol

Los óxidos e hidróxidos de hierro reaccionan con H_2S formando sulfuros de hierro insolubles. Es posible extender la vida útil de un filtro al inyectar aire, formando azufre elemental y regenerando el óxido de hierro, pero eventualmente el medio se obstruye y debe reemplazarse. Las ecuaciones (2) y (5) representan la regeneración altamente exotérmica del hidróxido y del óxido de hierro y la formación de azufre elemental. [4][7]

El objetivo del trabajo fue evaluar el uso de filtros de lana de acero para disminuir el contenido de H_2S en el biogás generado durante la DA de excremento vacuno en batch a lo largo de 15 días.

Materiales y métodos

Digestato

El digestato es una mezcla de estiércol bovino fresco (obtenido en la Escuela de Agricultura, Ganadería y Granja dependiente de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias de la UNSE) y agua, al 10% de Sólidos Totales (ST), con agregado de maíz triturado (M) al 10% p/p como co-sustrato, inoculado con efluente (mezcla acuosa de estiércol vacuno) biológicamente activo de ensayos previos en una proporción igual al 20% del volumen de trabajo (600ml de 3000ml).

Digestores anaeróbicos

Los digestores anaeróbicos son del tipo discontinuo de mezcla completa con crecimiento bacteriano en suspensión. Cada equipo utilizado se compone de: un bidón plástico de 5L volumen total sumergido en un baño termostatizado para mantener constante la temperatura de trabajo y un recolector del biogás por desplazamiento de agua, compuesto por una botella plástica graduada, con una manguera en la parte superior para introducir el equipo de medición de la composición del biogás.

Temperatura de trabajo

La temperatura de trabajo en los reactores se mantuvo constante y dentro del rango mesófilico con la utilización de baños termostatizados programados a 37°C.

Agitación

La agitación del sistema se realizó dos veces al día a fin de permitir la liberación de los metabolitos gaseosos producidos por los microorganismos, evitar la formación de costras o excesiva espuma dentro del digestor y uniformar la densidad del digestato con la población microbiana evitando la formación de espacios “muertos” sin actividad biológica.

Caracterización del material a digerir

Los parámetros fisicoquímicos determinados en el estiércol bovino y el inoculo utilizados fueron: Sólidos totales (%ST) en estufa a 105°C durante 24 hs, Sólidos fijos (%SF) y volátiles (%SV) por calcinación a 540°C según métodos APHA SMEWW 1999. Para el maíz: Sólidos totales (%ST) en estufa a 105°C durante 24 hs, Cenizas (%C) y Materia Orgánica (%MO) por calcinación a 540°C.

La composición del biogás se determinó de manera directa con un equipo Biogas Analyzer Baggi PGD3. *Observación: Se destaca que este equipo detecta*

concentraciones de H_2S hasta un límite máximo de 2000 ppm, sobrepasando ese limite el display del equipo proporciona la lectura ">2000".

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica del material a digerir

La Tabla 1 muestra las características fisicoquímicas del estiércol vacuno y del inoculo activo utilizados en la experiencia. El valor de 80,1% SV en estiércol vacuno fresco es similar al publicado en [8]. El valor de SV del inoculo es menor que el del estiércol fresco, lo que indicaría mayor grado de degradación, ya que proviene de DA anteriores realizadas con similar sustrato.

Tabla 1. Caracterización del estiércol y del inoculo

	% ST	% SF	%SV
Estiércol vacuno	18,1	19,9	80,1
Inoculo activo	8,0	41,0	59,0

%ST: %Sólidos Totales; %SF: %Sólidos Fijos*; %SV: Sólidos Volátiles* (*Base Seca)

La Tabla 2 contiene los datos de la caracterización del maíz triturado utilizado como co-sustrato en la digestión.

Tabla 2. Caracterización del maíz

	% MS	% C	%MO
Maíz triturado	90,4	1,8	98,2

%MS: %Materia Seca; %C: %Cenizas*; %MO: Materia Orgánica* (*Base Seca)

En la Tabla 3 se observa que la mayor producción de H2S se genero durante los días 2, 3 y 4, observándose una mayor remoción del mismo a partir de los 20 cm de longitud de los filtros. La mayor eficiencia de remoción se registró con los filtros de mayor longitud (20, 25 y 30 cm), pero no se observan grandes diferencias de remoción entre ellos. A partir del sexto día de DA en todos los casos, el contenido de H_2S es menor a los valores considerados perjudiciales para la salud y otros usos, no se observándose grandes cambios en el contenido de H_2S entre tratamientos, esto puede deberse al hecho de trabajar en batch ya que las macromoléculas que contienen azufre en sus estructuras se degradan liberando compuestos azufrados hasta que se agotan.

Tabla 3. Variación del contenido de H_2S (ppm) en el biogás con utilización de filtros de diferentes longitudes, Control (Sin filtro), F10 (10cm), F15 (15cm), F20 (20cm), F25 (25cm) y F30 (30cm)

Día	Control	F10	F15	F20	F25	F30
1	28	376	46	98	48	71
2	>2000	>2000	1336	360	504	46
3	>2000	944	664	157	272	280
4	1344	352	448	96	150	93
5	304	11	44	24	49	33
6	24	10	31	19	5	27
7	35	15	26	18	16	104
8	23	10	8	15	11	19
9	27	12	26	14	16	31
10	30	11	26	8	15	13
11	51	17	21	33	41	29
12	96	50	88	13	32	51
13	21	13	7	10	15	13
14	10	8	3	6	5	7

Conclusiones

El uso de los filtros de lana de acero disminuyó el contenido de H_2S en el biogás, mejorando la calidad del mismo al hacerlo menos perjudicial para el usuario y menos corrosivo para los materiales de almacenamiento y utilización. La longitud del filtro tiene importancia en la remoción del H_2S en los primeros días de DA cuando la liberación de compuestos azufrados es mayor, por lo que si se trabaja en régimen continuo con

carga constante, es un factor importante a ser considerado a la hora del diseño, teniendo en cuenta la naturaleza del material biodegradable a digerir. La mayor eficiencia de remoción se registró con los filtros de mayor longitud (20, 25 y 30 cm), pero no se observaron grandes diferencias de remoción entre ellos.

Referencias

[1] O. G. Chiriboga Novillo, “Desarrollo del Proceso de Producción de Biogás y Fertilizante Orgánico a partir de Mezclas de Desechos de Procesadoras de Frutas,” Universidad San Francisco de Quito, 2010.
[2] L. Toma, M. Ferdes, G. Voicu, and G. Paraschiv, “Optimization of biogas production by the addition of green Miscanthus x giganteus in anaerobic digester,” *44th Symp. "Actual Tasks Agric. Eng.*, 2016.
[3] T. Al Seadi *et al.*, *Biogas Handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg, 2008.
[4] R. Shah Divyang, J. Nagarsheth Hemant, and A. Pradeep, “Purification of Biogas using Chemical Scrubbing and Application of Purified Biogas as Fuel for Automotive Engines,” vol. 5, pp. 1–7, 2016.
[5] F. N. R. e. V. (FNR), Ed., *Guía sobre el Biogás Desde la producción hasta el uso*, Quinta edi. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.
[6] FAO, *Manual de biogás*. 2011.
[7] J. A. Hilbert, *Manual para la producción de biogás*. .
[8] P. Bres, D. Crespo, I. Huerga, A. Rolando, and O. Giampaoli, “Caracterización de inoculos para ser usados en un digestor anaeróbico,” *ASADES Energías Renov. y Medio Ambient.*, vol. 23, pp. 13–17, 2009.

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Calidad físico-química de aguas de uso doméstico

D. Basualdo[a], K. Rondano[a], A. Corvalán[a] y M. Gerez[b]
[a] *Facultad de Ciencias Forestales. UNSE.* dannibasualdo@gmail.com
[b] *Facultad de Agronomía y Agroindustrias. UNSE.*

Resumen

El agua es necesaria para todas las formas de vida y su calidad suele estar afectada por la presencia de ciertos contaminantes naturales y/o antropogénicos. Esta problemática se presenta en algunas zonas de la ciudad de Añatuya, ubicada en el departamento Taboada, a 160 Km de la ciudad Capital de Santiago del Estero, situación que aqueja a muchos de sus pobladores. Por ello, en este trabajo se propone estudiar la calidad físico-química del agua usada para todas las actividades domésticas de distintas zonas rurales y periurbanas de la ciudad de Añatuya.

Se recolectaron 14 muestras de agua subterránea siguiendo normas vigentes para el muestreo. Se analizaron los parámetros físicos químicos: temperatura, pH, alcalinidad, cloruros, sólidos disueltos totales (SDT), dureza total (como $CaCO_3$), sulfatos, hierro, nitritos, arsénico y flúor.

Los resultados determinaron que las muestras de aguas presentan una importante contaminación con arsénico y fluoruro, problemática que aflige a sus habitantes ya que podría ocasionar graves inconvenientes en la salud.

Palabras clave: contaminación, agua, arsénico, flúor.

Introducción

El agua es esencial para toda las formas vida. La cantidad de agua dulce existente en la Tierra es limitada, y su calidad está sometida a una presión constante. La conservación de la calidad del agua dulce es importante para el suministro de agua de bebida, la producción de alimentos y el uso recreativo[1], sin embargo puede verse comprometida por la presencia de contaminantes de origen natural y/o antropogénico.

La ciudad de Añatuya, está ubicada en el departamento Taboada de la provincia de Santiago del Estero (Argentina), a 160 Km de la ciudad Capital (Figura 1). A pesar de ser una ciudad cabecera del Sur de la provincia y la cuarta más poblada, presenta muchos problemas de contaminación del agua utilizada para consumo humano, situación que aqueja a la mayoría de sus pobladores.



Figura 1:Ubicación geográfica de la localidad de Añatuya

Si bien la población urbana consume agua potable, proveniente de acuíferos subterráneos, muchos de ellos suelen presentar una contaminación natural con analitos como flúor y arsénico, mientras que los pobladores de zonas rurales y periurbanas utilizan aguas subterráneas de calidad incierta.

El arsénico y el fluoruro en aguas subterráneas de la provincia de Santiago del Estero, constituye una problemática seria y, la ciudad de Añatuya no está exenta de

esta situación. Dichos analitos provienen de cenizas volcánicas que se encuentran en contacto con los acuíferos subterráneos, contaminando las aguas, en forma natural[2]. Esta realidad, en muchos casos, ha ocasionado inconvenientes en la salud de los habitantes.

Por ello, en este trabajo se propone estudiar la calidad físico-química del agua usada para distintas las actividades domésticas de zonas rurales y periurbanas de la ciudad de Añatuya.

Materiales y métodos

Se realizó la toma de 14 muestras de agua de distintas zonas rurales y periurbanas de la ciudad de Añatuya. Para ello, se siguieron normas vigentes de muestreo[3]. Se aplicaron métodos estandarizados para el análisis de los siguientes parámetros físicos y analitos químicos: temperatura, pH, alcalinidad, cloruros, sólidos disueltos totales (SDT), dureza total (como $CaCO_3$), sulfatos, hierro, nitritos, arsénico y fluoruro.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se detallan a continuación: la temperatura promedio de las muestras agua es de 24,7° C y sólo una, supera el rango de pH (6,5-8,5) establecido por el Código Alimentario Argentino[3] (CAA) para aguas de consumo humano. Los valores obtenidos de nitritos, hierro, sulfatos, dureza, SDT y alcalinidad; establecen que la totalidad de las muestras presentan valores dentro de los límites permitidos por el CAA, mientras el 36% de las mismas superan el de cloruros (350 ppm).

Los resultados obtenidos en los análisis de las 14 muestras se detallan a continuación. La temperatura promedio de las muestras agua es de 24,7° C, mientras que solo una de ellas supera el rango de pH (6,5-8,5) establecido por el Código Alimentario Argentino[4] (CAA) para aguas de consumo humano.

Los valores obtenidos de nitritos, hierro, sulfatos, dureza, SDT y alcalinidad; establecen que la totalidad de las muestras presentan valores dentro de los límites permitidos por el CAA, mientras que el 36% de las mismas superan el valor máximo permitido para cloruros (350 ppm).

En la Figura 2 se representan los valores de arsénico obtenidos. En la misma se puede observar que todas las muestras contienen concentraciones elevadas de este analito de hasta 70 $\mu g.mL^{-1}$, superando ampliamente el límite establecido (10 $\mu g.mL^{-1}$), tanto por el CAA y la Organización Mundial de la Salud (OMS).

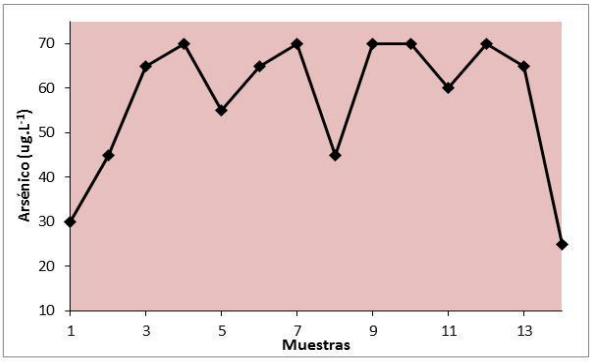


Figura 2: Concentración de As (ug.mL $^{-1}$) en las muestras de agua

El rango de valores mínimo y máximo para fluoruros en aguas de consumo establecido por el CAA para una temperatura ambiental promedio de 22°C (temperatura media de la jornada de toma muestra) es de 0,70 a 1,0 $mg.L^{-1}$.

Teniendo en cuenta estos valores, del análisis surge que el 93% de las muestras analizadas superan el límite máximo de fluoruro, alcanzando concentraciones de 1,78 $mg.L^{-1}$.

Sólo 1 muestra presenta una concentración dentro del rango establecido. Este comportamiento se representa en la Figura 3, donde se resalta el límite máximo con una línea punteada.

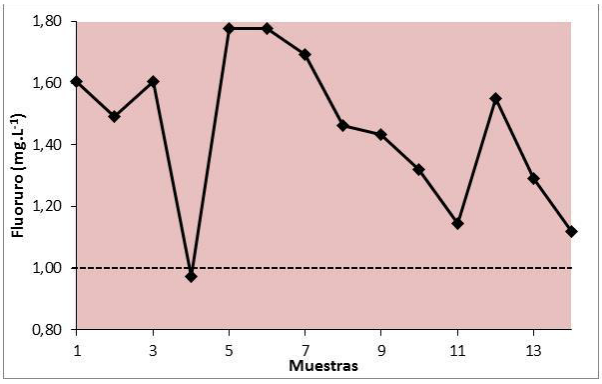


Figura 3: Concentración de F^- ($mg.mL^{-1}$) en las muestras de agua

Conclusiones

Si bien algunas muestras exceden los valores de pH y cloruros que podrían modificar algunas características organolépticas y la calidad del agua, su efecto en la salud es moderado. Sin embargo, la presencia de dos contaminantes naturales, como lo son el arsénico y el fluoruro, convierten a la zona de estudio en una región de riesgo ambiental ya que podría generar efectos serios en la salud de los habitantes de distintas regiones de la ciudad de Añatuya.

Agradecimientos

Proyecto Cicyt: “Ambiente & Educación”. Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.

Proyecto de Voluntariado Universitario “Conectados con el Agua”. Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.

Referencias

1-Organización Mundial de la Salud. (2002). Environmental Health Criteria Geneva: International Programme on Chemical Safety.

2-Rondano, K. y López Pasquali, C.E. (2008). Fluoruro en Agua: Análisis y Efectos. En M.A. Blesa, M. Dos Santos Afonso y R.M. Torres Sánchez (Eds.), Las Fronteras de la Física y la Química Ambiental en Ibero América (pp. 732 – 736). Mar del Plata: Editorial UNSAM.

3-Organización Mundial de la Salud, OMS. (2006). Componentes. Guías para la calidad del agua potable. *3ra ed.*

4-Código Alimentario Argentino – CAA (2007). Capítulo XII: Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas (actualizado en Octubre de 2012).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Añatuya, Santiago del Estero: parámetros de calidad de agua

C. Acosta[a], P. Bustamante[a], A. Nassif[a] y A. Villalba Soria [a,b]
[a] *Universidad Nacional de Santiago del Estero, Facultad de Agronomía y Agroindustrias. analiticaunse@gmail.com.*
[b] *Becas de Estímulo a la Vocación Científica (Becas EVC – CIN).*

Resumen

La ciudad de Añatuya está localizada al suroeste de la provincia de Santiago del Estero, Argentina. Es la ciudad cabecera del departamento General Taboada y cuenta con importantes centros de salud públicos y privados, instituciones, tribunales, clubes de barrios, centros educativos, iglesias etc. Actualmente tiene veintitrés mil doscientos ochenta y seis (23.286) habitantes[1], distribuidos en diferentes barrios, detectándose en algunos hogares la ausencia de un sistema de red de distribución de agua potable, problemática que se manifiesta especialmente en las viviendas rurales y barrios más alejados. Como consecuencia de ello, los habitantes buscan otras fuentes de abastecimiento y almacenamiento de agua (agua de lluvias almacenada en depósitos o aljibes o agua de origen subterráneo extraído mediante perforaciones o pozos) lo que genera que la calidad del agua para sus diferentes usos, entre ellos para consumo, sea incierta. Por lo que se seleccionó ésta área de estudio, con el objetivo de analizar algunos parámetros de calidad en agua subterránea y superficial e implementar dispositivos educativos en promoción de la salud y acciones de educación ambiental para capacitar a la mayor cantidad de actores sociales y población en general, concienciar sobre la importancia de la participación y generar el compromiso de la comunidad destinataria para la autogestión de alternativas viables de solución.

En el presente trabajo se expone el estudio de catorce (14) puntos de toma de muestras, las cuales abarcaron barrios de la zona urbana y barrios más alejados, siguiendo normas vigentes[2]. Para determinar la calidad microbiológica del agua se comprobó la posible presencia de *Coliformes totales, E. coli, y Pseudomona aeruginosa*[3]. También se analizó oxígeno disuelto (OD) y materia orgánica (MO) [3].

En el análisis de las muestras, se detectaron valores que exceden el límite establecido para agua de consumo según la Organización Mundial de la Salud (OMS)[4] y el Código Alimentario Argentino (CAA)[5] para análisis microbiológico. Mientras que la concentración de OD y MO presentan un rango entre 4,70 $mg.L^{-1}$ a 8,30 $mg.L^{-1}$ y de 2,56 mg.L [1] a 10,24 $mg.L^{-1}$ respectivamente, lo que representa una contaminación por MO en el 7 % de las muestra analizadas. Estos resultados dan idea de la calidad de agua, por lo cual no sería apropiado este sistema de abastecimiento y conservación para sus diferentes usos, ya que indicaría un potencial riesgo para la salud de los pobladores y grupos más vulnerables como los niños, ancianos y enfermos que la utilicen, con lo cual se podría concluir que no son aguas aptas para consumo.

Palabras clave: agua superficial, agua subterránea, consumo humano, riesgos de salud.

Introducción

La ciudad de Añatuya está localizada al suroeste de la provincia de Santiago del Estero, Argentina. Es la ciudad cabecera del departamento General Taboada y cuenta con importantes centros de salud públicos y privados, instituciones, tribunales, clubes

de barrios, centros educativos, iglesias etc. Actualmente tiene veintitrés mil doscientos ochenta y seis (23.286) habitantes[1], distribuidos en diferentes barrios, detectándose en algunos hogares la ausencia de un sistema de red de distribución de agua potable, problemática que se manifiesta especialmente en las viviendas rurales y barrios más alejados. Como consecuencia de ello, los habitantes buscan otras fuentes de abastecimiento y almacenamiento de agua (agua de lluvias almacenada en depósitos o aljibes o agua de origen subterráneo extraído mediante perforaciones o pozos) lo que genera que la calidad del agua para sus diferentes usos, entre ellos para consumo, sea incierta.

Se entiende por calidad de agua al conjunto de características físicas, químicas, biológicas y radioactivas que reúnan los requisitos fijados por diferentes organismos según su uso. La calidad del agua se determina por su composición y se establece en función del uso al que se destine. Teniendo en cuenta que las aguas superficiales son utilizadas en muchas actividades del hombre: agricultura, riego, navegación, generación de energía eléctrica, industria, potabilización para consumo humano, recreación etc. siendo las más difíciles de caracterizar por su constante movimiento. Las aguas superficiales tienen su origen en las precipitaciones, no se infiltran ni regresan a la atmosfera por evaporación y pueden surgir de manantiales como producto de las aguas subterráneas. Se presentan en forma torrentosas (ríos, arroyos) o quietas (lagos, embalse). Mientras que el agua de origen subterránea es la que se encuentra bajo la superficie terrestre y es de vital importancia para el hombre, ya que constituye la principal reserva de agua que puede ser extraída mediante perforaciones.

Siendo el agua un recurso indispensable e insustituible para el desarrollo de la vida de todos los seres vivos y necesarios para las actividades económicas y sociales que implican al hombre, en este sentido se considera que la problemática abordada constituye un eje de trabajo de vital importancia para la población en general, zonas urbanas, barrios alejados, viviendas rurales, población dispersa, comunidad educativa, instituciones públicas y privadas entre otros. De aquí la importancia de este trabajo como punto de referencia de la calidad de las aguas para sus diferentes usos, y que involucren actividades de investigación-acción con un enfoque inter y transdisciplinarios orientados a la concientización de esta problemática planteada que implique acciones educativas ambientales en salud.

Se trabajó específicamente en la ciudad de Añatuya, con el objetivo principal de brindar información con respecto a la calidad del agua en función del uso al que se la destine como así también brindar capacitación para disminuir los eventuales riesgos en la salud al que se expone el individuo al consumir de manera prolongada agua de calidad incierta o no apta para el consumo humano. Se seleccionó ésta área de estudio, con el objetivo de analizar algunos parámetros de calidad en agua subterránea y superficial e implementar dispositivos educativos en promoción de la salud y acciones de educación ambiental para capacitar a la mayor cantidad de actores sociales y población en general, concienciar sobre la importancia de la participación y generar el compromiso de la comunidad destinataria para la autogestión de alternativas viables de solución.

En el presente trabajo se expone el estudio de catorce (14) puntos de toma de muestras, las cuales abarcaron barrios de la zona urbana y barrios más alejados, siguiendo normas vigentes[2]. Para determinar la calidad microbiológica del agua se comprobó la posible presencia de *Coliformes totales, E. coli, y Pseudomona aeruginosa*[3]. También se analizó oxígeno disuelto (OD) y materia orgánica (MO) [3].

Materiales y métodos

Se analizaron muestras de agua en diferentes trayectos de la ciudad, con el objetivo de evaluar algunos parámetros de calidad en agua subterránea y superficial. La ubicación geográfica de Añatuya, Santiago del Estero se muestra en la figura 1.



Fig. 1: Ubicación geográfica de la ciudad de Añatuya, Santiago del Estero

En la selección de los sitios de toma de muestra se tuvo en cuenta, datos aportados por la institución involucrada (Instituto San Alfonso de Ligorio) quienes ubicaron y tipificaron la zona de estudio. En base a la información brindada se realizó un relevamiento, individualizando la forma de provisión de agua para consumo en aquellos domicilios en el cual no se cuenta con un sistema de red de agua potable.

El estudio se realizó en el mes de noviembre del año 2018, para ello se seleccionaron catorces (14) puntos de toma de muestras, las cuales abarcaron diferentes barrios de la zona urbana de la ciudad y barrios más alejados, los cuales corresponden a zonas menos pobladas.

Para la recolección de las muestras en los sitios seleccionados, se aplicaron las normas vigentes[2], para lo cual se utilizaron envases de polietileno estéril por óxido de etileno, con cierre hermético en bolsas individuales para análisis microbiológico de 125,00 mL de capacidad. Las muestras se conservaron a una temperatura de 4 °C, sin ningún agregado de conservante y se trasladaron al laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Agronomía y Agroindustria de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, para su posterior análisis.

Para determinar la calidad microbiológica del agua se comprobó la posible presencia de *Coliformes totales, E. coli, y Pseudomona aeruginosa,* utilizando para ello el método de filtración por membrana[3]. Se utilizaron Monitor 100 Biosart, bomba de vacío Apema (Industria Argentina) y kitasato de 1000 mL, Schot duran, Sartorius Stedim Biotech Goetting German y medios de cultivo estéril Biosart 100 Media, m-Endo y Tergitol TT para *Coliformes totales y E. Coli*, mientras que para Pseudomona aeruginosa Cetramide. Se realizaron siembras de diferentes volúmenes y se incubaron en estufa de precisión (San Jor, Serie SL DB de 0 °C a 80 °C ± 5 °C. Para esterilizar el material se utilizó autoclave portátil eléctrica Arcano de 14 L (Instrumental Pasteur). Los resultados se informaron como UFC.100 mL^{-1}.

También se analizó oxígeno disuelto (OD) y materia orgánica (MO), utilizando para OD la sonda Dissolved Oxigen Probe 850087 y para MO el método por oxidación con permanganato [3].

Por otra parte se realizaron talleres de reflexión y aula taller referidos a la importancia del cuidado del agua, agua para consumo humano, agua como recurso escaso, la contaminación natural de la misma y su forma de conservación.

Resultados y discusión

Se muestran los resultados del análisis bacteriológico de *Coliforme totales, E. coli y Pseudomona aureginosas* analizados para definir la calidad del agua superficial y subterráneas en los diferentes sitios de toma de muestra por los diferentes barrios de la ciudad de Añatuya, Santiago del Estero, Argentina en la tabla 1.

Tabla 1. Cantidad de Coliformes totales, E. coli y Pseudomana aureginosas.

Muestra	Coliformes totales UFC .100 mL^{-1}	E. Coli UFC .100 mL^{-1}	Pseudomona aureginosas UFC .100 mL^{-1}
1	240	74	18
2	138	48	6
3	142	45	5
4	57	18	3
5	120	35	5
6	80	42	5
7	87	38	5
8	63	15	3
9	85	29	7
10	122	48	12
11	65	15	4
12	63	10	3
13	118	29	8
14	35	9	2

Las bacterias coliformes se han utilizado desde hace mucho tiempo como indicadores ideales de contaminación fecal. Su presencia se interpreta como una indicación de que los organismos patógenos pueden estar presentes y su ausencia indica que el agua se halla exenta de organismos productores de enfermedades [4]. La detección de bacterias del grupo coliformes es uno de los análisis muy utilizados para determinar la presencia de coliformes fecales, los cuales nos indicaría una correlación directa de contaminación. En el análisis de las muestras, se detectaron valores que exceden el límite establecido para agua de consumo según la Organización Mundial de la Salud[4] y el Código Alimentario Argentino[5] para análisis microbiológico, en todas las muestras analizadas.

Para la concentración de OD se encontraron valores de 4,70 $mg.L^{-1}$ a 8,30 $mg.L^{-1}$. La cantidad de OD está muy relacionada con la temperatura del medio, ya que a menor temperatura el agua tiene mayor capacidad para contener OD y también está inversamente relacionado con las bacterias que puedan existir en el agua.

Con respecto a MO se encontraron concentraciones 2,56 $mg.L^{-1}$ a 10,24 $mg.L^{-1}$ como O_2, lo que representaría una contaminación por MO en el 7 % de las muestras analizadas, siendo el mismo un parámetro de calidad de agua muy importante, ya que las aguas naturales sin contaminar presentan concentraciones de MO muy baja.

En los talleres de reflexión y aula taller se informó con respecto a la calidad del agua en función del uso al que se la destine, como así también se capacitó en cómo disminuir los eventuales riesgos que podrían impactar en la salud del individuo, que se expone al consumir de manera prolongada agua de calidad incierta o no apta para el consumo humano.



Fig. 2: Taller con alumnos, profesores y la comunidad de la ciudad de Añatuya.

Conclusiones

El análisis de los resultados dan idea de la calidad de agua, por lo cual no sería apropiado este sistema de abastecimiento y conservación para sus diferentes usos, ya que indicaría un potencial riesgo para la salud de los pobladores y grupos más vulnerables como los niños, ancianos y enfermos que la utilicen, con lo cual se podría concluir que no son aguas aptas para consumo

La problemática abordada constituye un eje de trabajo de vital importancia en las poblaciones urbanas, barrios alejados, viviendas rurales, población dispersa entre otros, que no cuenten con un sistema de red de agua potable.

De aquí la importancia de este trabajo como punto de partida con las diferentes actividades de investigación-acción con un enfoque inter y transdisciplinarios orientados a la concientización de esta problemática planteada que implique acciones educativas ambientales en salud, para capacitar a la mayor cantidad de actores sociales y población en general, concienciar sobre la importancia de la participación y generar el compromiso de la comunidad destinataria para la autogestión de alternativas viables de solución.

Agradecimientos

1- Universidad Nacional de Santiago del Estero, UNSE.
2- Facultad de Agronomia y Agroindustria, FAyA.
3- Secretaria de Ciencia y Técnica FAyA UNSE.
4- Instituto San Alfonso de Ligorio, Añatuya, Santiago del Estero.
5- Becas de Estímulo a la Vocación Científica (Becas EVC – CIN).

Referencias

1- Instituto Nacional de Estadística y Censo. República Argentina (2019). Censo 2010.
2- Norma UNE-EN 25667-2:1995. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo. (ISO 5667-2:1991).
3- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater (2012).
4- Organización Mundial de la Salud (OMS).Guías para la calidad del agua potable. (2006).
5- Código Alimentario Argentino (CAA). Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. (2012).

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Evolución del paisaje minero, producido por la actividad calera en el departamento Sarmiento. San Juan, Argentina.

M. M. Negrelli[a], M. V. Soria[a], G. Neyra[a], M. S. Ramirez[a]
[a] *Instituto de Investigaciones Mineras y Departamento de Ingeniería de Minas. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de San Juan.* marielnegrelli@gmail.com

Resumen

La minería, como toda acción humana, produce impactos sobre el medioambiente. Estas modificaciones dependen de la naturaleza y escala de la acción antrópica y de las características del ambiente donde se desarrolla. Una de las principales actividades económicas de la región la constituye la actividad calera dedicada a la extracción e industrialización de la caliza para la producción de cales. Dicha actividad se fortalece a partir de la década de los `90, con la demanda de cales requerida para innumerables industrias. Esto ha constituido de alguna manera un legado minero para la zona, por el impacto socio-ambiental que ha generado y por la modificación paisajística que ha producido. De manera específica, en las zonas caleras de Los Berros y de Cienaguita, en el departamento Sarmiento, la minera no metalífera ha provocado cambios notorios por lo que es preciso avanzar en estudios que contemplen de manera sistemática el paisaje generado. Por ello surge la necesidad de vincular los aspectos relacionados a la explotación y beneficio de la piedra caliza, la deposición final de los residuos (escombreras) derivados, con aquellos referidos a la calidad del paisaje. Se propone exponer una metodología de valoración del paisaje a partir de un recorrido histórico de los elementos que configuran el paisaje minero actual.

Esto permitirá evaluar a priori el grado de influencia que ha tenido y tiene la actividad calera y sus actividades asociadas, en las modificaciones de los componentes del paisaje. El estudio pretende profundizar sobre las configuraciones espaciales que toma el paisaje como consecuencia de los cambios generados y que permita contribuir como herramienta de gestión a futuro de este territorio.

Palabras clave: Paisaje, actividad calera, configuraciones espaciales.

Introducción

El Paisaje puede ser definido como una manifestación espacial que da cuenta del estado del territorio, también permite tomarlo como un indicador de los procesos que tienen lugar en él, ya sea en el ámbito natural, humano o por la interacción de ambos (Negrelli M. M., 2013).

El paisaje está conformado por distintos aspectos ambientales como geomorfología, suelo, agua, vegetación e intervenciones del hombre entre otros, elementos interrelacionados y en cuya estructura sistémica cualquier alteración en alguno de ellos producirá modificaciones sobre él en su totalidad.

La minería, como toda actividad humana, produce impactos sobre el territorio en general y el paisaje como expresión particular de este. Estas modificaciones dependen de la naturaleza y escala de la acción antrópica y de las características del ambiente donde se desarrolla.

A partir de la década de los 90, se reconoce el inicio del gran impacto de ella en el departamento Sarmiento con la reactivación de la actividad calera y la producción de derivados de la piedra caliza requeridos por innumerables industrias, entre ellas la de la construcción, como así también para el desarrollo de los proyectos mineros metalíferos,

entre otros. Esto ha constituido de alguna manera un legado minero para la zona, por el impacto socio-ambiental que ha generado y por la modificación paisajística que ha producido.

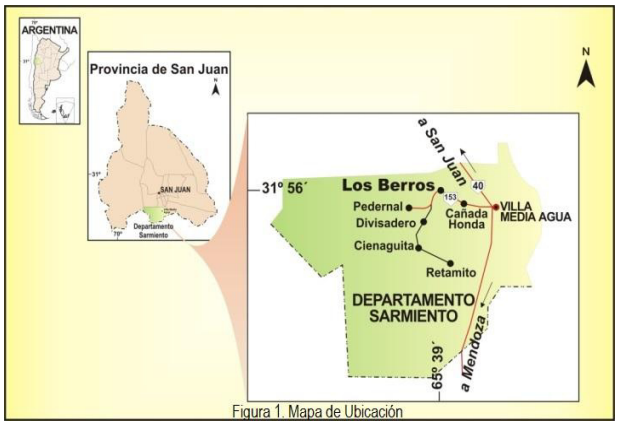


Figura 1. Mapa de Ubicación

De manera específica, en las zonas caleras de Los Berros y de Cienaguita (Figura 1), en el departamento Sarmiento, la actividad minera ha ido provocando cambios muy notorios en la región, especialmente en aquellas zonas donde se asientan las áreas de explotación, las plantas industriales y los depósitos de residuos mineros. Estos cambios están asociados a la necesidad de llevar adelante la apertura de canteras, para la obtención de materia prima, y la construcción de plantas que faciliten el procesamiento de la misma.

Este escenario pone en evidencia la necesidad del estudio de las configuraciones espaciales que dan origen al "paisaje" como el resultado de la actividad extractiva de la piedra caliza que ha sido la promotora de una realidad territorial significativa para el departamento Sarmiento.

El paisaje natural del área de estudio se corresponde a un ambiente típico de la precordillera sanjuanina. En él se inserta un paisaje modificado por el hombre a través de las explotaciones mineras, actividades rurales y el núcleo urbano, fácilmente reconocible a lo largo de la Ruta Nacional Nº 153 para el caso de Los Berros y la Ruta Provincial N° 351 para Cienaguita.

De esta manera el estudio pretende fundamentar las características de las configuraciones que toma el paisaje como producto de sus cambios analizando el caso de estudio de Los Berros-Cieneguita como complejo minero de relevancia.

Materiales y métodos

Por esta razón se trabaja sobre la idea de López (2015) donde explicita que los métodos de análisis para los paisajes mineros, más que enfocarse a un registro de la situación actual del sitio, deben asumir una perspectiva 'arqueológica', en el sentido de orientarse a reconstruir el paisaje histórico y conectar este paisaje develado con los vestigios, más o menos fragmentarios, que existen en el paisaje actual. La intención es realizar una recorrida histórica que permita no solo identificar la configuración y los elementos del paisaje, sino que permita contribuir a una gestión a futuro de este territorio.

Para este estudio se identificaron aquellos componentes del paisaje que responden a las características ambientales de zonas áridas; y además se consideró el grado de influencia que tienen las variables más relevantes vinculadas a las actividades desarrolladas en el área (actividad minera, agrícola y urbana) y que contribuyen a la modificación del paisaje, para finalmente evaluar su impacto en la calidad del mismo.

Para el análisis espacial y su integración con el devenir histórico de este territorio, se realiza una superposición de cuatro imágenes del Programa espacial LANDSAT correspondientes al período comprendido por los años 1986 – 1996 – 2006 – 2018; con una diferencia total de 32 años, permitiendo considerar la evolución del uso del suelo.

Posteriormente se realiza un procesamiento digital para obtener una imagen donde se muestra las diferencias espaciales en el período analizado. Para ello se emplea el índice de vegetación ajustado al suelo (SAVI, por sus siglas en inglés) puesto que es un índice que se adapta a zonas semiáridas, ya que incorpora un parámetro relacionado con la reflectividad del suelo (Soria et al., 2007).

Este índice permitió identificar los componentes del paisaje se ven afectados y pueden articularse en el espacio de muy diferentes formas, dando lugar a configuraciones o estructuras espaciales muy diversas. En este sentido y adoptando el enfoque de Forman y Gordon (1986) citado por Aguilo (1998), cabría distinguir en el paisaje, y con un doble significado ecológico-visual, los siguientes tipos de elemento: Manchas, Corredores y Matriz, los cuales han tenido una variación en el transcurso del tiempo y han adquirido significación en la configuración del territorio.

Resultados y discusión

La reconstrucción histórica del paisaje

Haciendo un poco de historia Negrelli (2013) menciona que a fines del siglo XIX, Los Berros era considerado un lugar de recreo para los habitantes sanjuaninos, con una actividad agrícola y ganadera de subsistencia. A partir de la primera década del siglo XX comienza una etapa de verdadero impulso de la actividad minera en la República Argentina y también en la provincia de San Juan; en esta época se fomentó el descubrimiento de ciertos metales y minerales industriales. En este marco histórico se pueden insertar los comienzos de la producción calera en Los Berros, que fue impulsada por la demanda de cal necesaria para la reconstrucción de la ciudad de San Juan después del terremoto del año 1944.

A partir de la década del 90, la provincia implementa la política de diferimientos impositivos (Ley Nº 22.021) y de esta manera, comienza a generarse un crecimiento de la actividad agrícola pero dirigida a la inversión de grandes capitales. Esta política impulsó la realización de nuevos cultivos y variedades en lo referido a la vid y el olivo, con sistemas de riego presurizado aprovechando las napas freáticas lo que permitía el cultivo de manera independiente de los cursos de agua escasos en la zona.



Figura 2. Secuencia temporal 1986 – 1996 – 2006 – 2018.

Paralelamente, a partir de la década del 2000 el crecimiento de la actividad calera ha sido muy significativo, hecho que podría ser atribuido a un aumento en la demanda de la cal como un insumo básico para los proyectos mineros metalíferos.

Este aumento también conlleva a un incremento en la producción, que se ve influenciado por un desarrollo en la industria de la construcción, en la siderurgia como fundente, en la curtiembre, en la vitivinicultura, cosmética, industria alimenticia, industria del vidrio y en la agricultura como corrector de ph de suelos.

En el área de estudio, la actividad extractiva de la caliza se realiza a través de cielo abierto. Se trata de explotaciones que se desarrollan en la superficie del terreno, utilizando explosivos para su voladura y arranque. El arranque del material se efectúa sobre las laderas carbonáticas, que poseen alturas significativas y pendientes de alto ángulo, lo que conlleva a un imponente dominio visual en las mismas. Junto a los sectores de canteras se asienta el complejo industrial que constituye los procesos básicos para la elaboración de la cal, contemplando una serie de actividades como la planta de trituración, clasificación granulométrica, planta de calcinación, hidratación, las operaciones de manipuleo, almacenaje y comercialización del producto, que hacen uso del suelo. Del mismo modo, lo constituyen también las áreas de descarte considerando las escombreras (residuos mineros y pasivos ambientales).

A partir de esta década y hasta la actualidad la evolución de la producción de cal en la provincia de San Juan ha presentado un comportamiento creciente; y como consecuencia de ello se ha producido y se produce una acumulación constante de residuos sólidos provenientes de esta industria. De esta manera, comienza a dibujarse un nuevo paisaje, extendiéndose la intervención de esta actividad hacia otras áreas circundantes a la cantera.

Los usos del suelo han variado en el tiempo: en el pasado, la actividad primaria en Los Berros fue la agrícola-ganadera de subsistencia; con el tiempo la minería la fue reemplazando hasta constituirse, en la actualidad, como el sector primario por excelencia. Paralelamente fue creciendo la población, la que se manifiesta a través del aumento de las zonas urbanas.

Así mismo el análisis histórico entre los períodos permitió identificar que entre los años 1980 hasta la actualidad se han producido los cambios más significativos, por lo que ha motivado realizar un análisis especial a través de la utilización de la teledetección.

En cualquiera de los casos, se observa claramente en la secuencia temporal un aumento de las áreas con presencia de cultivos relacionados a grandes capitales (color verde), en el borde oriental de la imagen SAVI de la Figura 3, como así también un aumento constante de la marcha de residuos sólidos en color blanco que genera una presión constante sobre la Villa de Los Berros y la pequeña localidad de Cieneguita, afectando las actividades agrícolas de subsistencia de estos asentamientos (Figura 2).

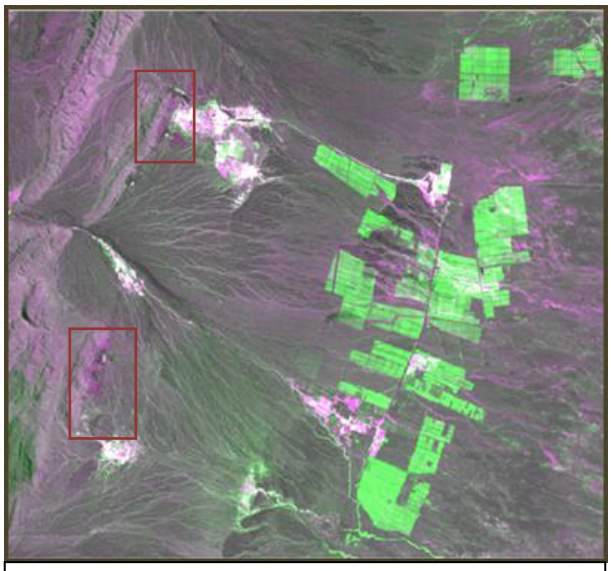


Figura 3. Combinación RGB de Índice SAVI

La Figura 3 es el resultado de la combinación RGB de tres mono-imágenes de índice vegetación SAVI para los años 1986-1996-2018, que ha permitido identificar los cambios en las coberturas del suelo. De esta manera se muestran las zonas donde ha avanzado la vegetación representada por los campos de cultivo (color verde); las áreas de color blanco se interpretan como zonas donde no ha habido un cambio en el uso del suelo; y las zonas con pérdida de vegetación o cambio en la cobertura del suelo (magenta). Se puede observar como los pie de monte presentan un color magenta particular producto de la abertura de canteras y los depósitos de residuos en zonas próximas.

Configuraciones espaciales: Manchas Matriz Corredor

El análisis histórico de la configuración del paisaje que se ha dado en la franja territorial compuesta por Los Berros-Cienaguita pone en evidencia el solapamiento poco armónico de las actividades que allí se desarrollan. Es un espacio donde confluyen el uso habitacional, industrial y agrícola, aunque sin embargo, por la tradición de la actividad calera en la zona, se presentan elementos propios de un paisaje minero que muchas veces son difíciles de reconocer por el mismo impacto que esta actividad genera sobre el territorio.

La conformación del polo calero y la consolidación de la actividad derivada, han generado retroceso de las áreas cultivadas y de las áreas con vegetación natural. Las primeras han sido reemplazadas por el avance de la mancha urbana; mientras que las segundas han disminuido debido a la apertura de canteras, como así también al posterior depósito de los residuos derivados de esta actividad sobre zonas naturales.

Todas estas actividades se complementan en un sistema complejo de elementos que por su historia e identidad permiten identificar por un lado, riqueza visual paisajística propia de la zona y por otro lado se pueden percibir áreas degradadas producto de la actividad antrópica.

Esta área en particular merece ser valorada y se presenta como una zona de oportunidad para su revalorización, a partir de compatibilizar la actividad minera y el paisaje. De esta manera el legado que ofrece este paisaje, tanto desde el punto de vista histórico como económico constituye un fragmento territorial que se comporta como un sistema integrado y coherente a nivel local, pero que posee a la vez un alcance a escala provincial y regional debido a su importancia como polo calero.

Del crecimiento sostenido de la producción de cales en el departamento Sarmiento se ha derivado un aumento proporcional de las manchas de residuos mineros, produciendo un cambio visual significativo sobre el medio ambiente. Para la realización de este seguimiento histórico se ha abordado el estudio de las configuraciones espaciales a partir de los conceptos propuestos por Forman y Gordon (1986) citado por Aguilo (1998), apoyado con la interpretación digital de imágenes de satélite y de los datos de entrevistas del relevamiento del área.

Hasta 1945: La actividad primordial de los pobladores era un 90% agrícola-ganadera, con una incipiente actividad minera. La mancha corresponde sólo al área agrícola y a un asentamiento poblacional muy escaso y disperso. Los corredores están dados por las divisorias de las parcelas y por las vías de comunicación tipo huella. La matriz involucra el área de los abanicos aluviales y a la llanura de inundación del Río Seco, que se conserva en estado natural.

Décadas 60-70-80: El terremoto de San Juan de 1944, que destruyó la ciudad Capital por completo, produciéndose una gran demanda de cal para ser utilizada en la reconstrucción edilicia. Por tal razón se incrementa fuertemente la actividad minera

extractiva de calizas y su industrialización. A partir de la década de `60 se produce otro aumento de la demanda, para la industria siderúrgica, alcanzando el mercado nacional. En éste período la mancha se hace visible en el sector en el que se emplazan las canteras. La mancha minera se distribuye regularmente y se concentra en su mayoría sobre la margen oriental del Cerro Pedernal de Los Berros.

Se observan incrementos de la mancha correspondiente al asentamiento poblacional y de los corredores. La matriz que rodea a los otros componentes decrece en dirección E-O.

Década `80-2017: En la década de 1980 la estadística registra una nuevo aumento en la demanda de cales, especialmente para ser utilizada en la potabilización de agua, en la industria azucarera y de la construcción, para el mejoramiento de suelos ácidos, tratamientos mineros y en la industria farmacéutica. La década de 1990 se caracteriza por el Régimen de Promoción Agrícola y el emplazamiento de Diferimientos Impositivos en zonas territoriales vírgenes de todo el país.

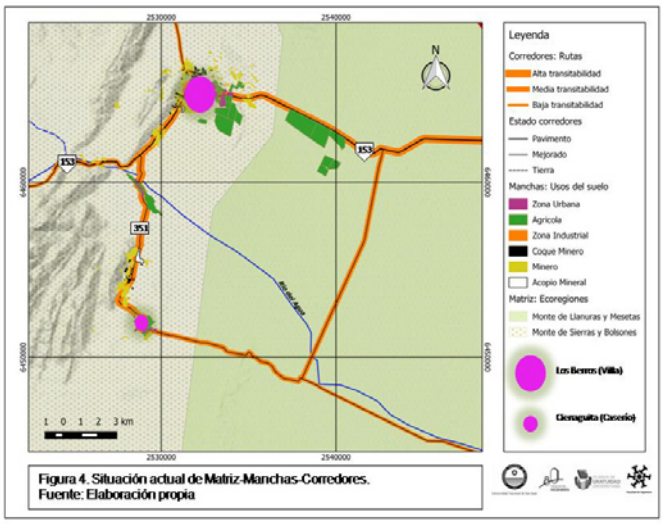


Figura 4. Situación actual de Matriz-Manchas-Corredores.
Fuente: Elaboración propia

Por tal razón en la periferia del núcleo urbano de Los Berros aumenta la actividad agrícola bajo riego artificial, cultivándose principalmente vid y olivo.

Las manchas aumentan progresivamente por la actividad minera, el asentamiento poblacional y el desarrollo de diferimientos impositivos. Conjuntamente continúa un progresivo aumento de corredores viales y de parcelas, mostrando la matriz evidencias de reducción progresiva

En la actualidad la relación entre Manchas-Matriz-Corredores puede ser visualizada en el Figura 4, en donde se identifica cada elemento para el área de estudio.

Conclusiones

La metodología sugerida es particularmente apropiada para áreas con presencia de heterogeneidad intrínseca, ya que permite visualizar claramente qué lugares del paisaje han sido más alterados en el tiempo. Por las características de la metodología que contempla tanto análisis de imágenes de satélite como aspectos relacionados a la evolución histórica puede contribuir a aportar un lenguaje visual que impacte significativamente en la concientización en relación a la necesidad de equilibrar las cargas ambientales, sosteniendo una actividad industrial que pueda subsistir con la actividad agrícola y las actividades cotidianas del núcleo poblacional inserto en ese espacio.

La modificación de los componentes del paisaje es de importancia en este territorio, y sus perspectivas a futuro es el continuo avance de la actividad extractiva y la deposición de sus residuos. Sin embargo, teniendo en claro esto, es de relevancia pensar y actuar para poder crear un equilibrio que permita sostener la demanda de productos derivados de la piedra caliza, con las necesidades tanto sociales como ambientales de la zona. En particular se trabajó desde el punto de vista ambiental,

tratando reconocer en el devenir histórico de la zona los elementos significativos que constituyen el paisaje y cómo son afectados por la actividad minera arraigada en la zona.

Referencias

1-Aguilo A. y otros. *Guía para la elaboración de estudios del Medio Físico. Contenido y Metodología.* España: Ministerio de Medio Ambiente, Secretaría General de Medio Ambiente, 1998.

2- López Meza, Isabel; BisbalGrandal, Ignacio; Aroztegui, Carmen. Refotografiando paisajes mineros para analizar el cambio: El caso del poblado minero de Lota en el sur de Chile. Arquitetura Revista, vol. 11, núm. 1 (2015) 11-21. Universidade do Vale do Rio dos Sinos São Leopoldo, Brasil.

3-Negrelli, M. Efecto de la actividad calera sobre los componentes ambientales del distrito minero Los Berros, Departamento Sarmiento, San Juan. Universidad Nacinal de San Juan, 2013.

4-Soria, N. D.; Abraham, E.; Salomón, M.; Rubio, M. C.; Fernández, R. (2007). Informe técnico. Estimación de la cobertura vegetal en el Departamento de Lavalle, Mendoza. Consultado en https://www.mendoza-conicet.gob.ar/ladyot/sig-deser/publicac_sig_pdi/trabajos/vegetacion_Soria.pdf

AA2019
IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Florencio Varela, Argentina. 2 al 5 de Diciembre de 2019

Educación Ambiental en la Escuela Secundaria Técnica: Una propuesta didáctica

V. Cappa[ab] y L. Viera[ab]
[a] *Programa "El lenguaje de las ciencias exactas y naturales: un factor fundamental en la enseñanza y el aprendizaje". cappav@gmail.com*
b Departamento de Ciencia y Tecnología. UNQ.

Resumen

La Educación Ambiental puede ser concebida como un proceso participativo que consiste en reconocer valores y actitudes necesarias para comprender y apreciar las interrelaciones entre el ser humano, su cultura y su medio biofísico. En Argentina se enmarca bajo la Ley Nacional de Educación N° 26.606, y la Ley General del Ambiente N° 25.675. Ambas leyes intentan recuperar el mandato constitucional; sin embargo, no explicitan el modo de llevar a cabo la tarea, sino que proponen un esquema sintético, y general, y no facilitan la implementación de la Educación Ambiental.
Actualmente, en la Escuela Secundaria de Educación Técnica, las estrategias didácticas de la Educación Ambiental utilizan como eje un conflicto ambiental-territorial concreto, pero sin dejar de lado la complejidad y la perspectiva científico-tecnológica propia de dicha modalidad. A su vez, se asume la necesidad de repensar la enseñanza elaborando propuestas superadoras tendientes a mejorar el proceso de aprendizaje y promover competencias como: comprensión conceptual, actitudes sociales, gestión de la información y destrezas manuales. En este sentido, este trabajo tiene como objetivo presentar una secuencia didáctica, destinada a estudiantes de 6to año, tomando como eje a la problemática ambiental de la generación y tratamiento de los residuos de la industria alimenticia desde la producción al consumo, con el fin de promover el aprendizaje desde la construcción del conocimiento científico tecnológico.

Palabras clave: Educación ambiental, residuos, biodigestor, competencias, educación secundaria técnica.

Introducción

El creciente deterioro ambiental observado desde el siglo pasado debido a múltiples procesos como la destrucción de hábitats naturales, la acumulación de residuos, el agotamiento de los recursos no renovables, la contaminación y degradación de la calidad del suelo, el agua y el aire, desafía a repensar las propuestas educativas actuales desde la educación ambiental (EA).

La EA es una corriente de pensamiento y acción internacional que surgió a mediados de la década del '70 con el inicio del cambio de paradigma sobre la relación ser humano – ambiente natural. De esta manera, la EA tiene como objetivo general promover una nueva relación de la sociedad con su entorno, con el fin de que las generaciones presentes y futuras alcancen un desarrollo personal y colectivo más justo, equitativo y sostenible que garantice la conservación del soporte físico y biológico sobre el que se sustenta[1].

La EA no se limita a la trayectoria educativa formal. Sin embargo, en éste ámbito se evidencia la necesidad de nuevas propuestas didácticas que incorporen la EA de manera transversal a las asignaturas curriculares, teniendo en cuenta que el

aprendizaje es un proceso de construcción del conocimiento que tiene lugar en relación con el medio social y natural[2].

La EA permite ampliar y relacionar los conocimientos y la toma de conciencia acerca de los impactos de la actividad humana sobre el medio con el objetivo de promover competencias para la acción individual y colectiva. Estas involucran competencias científico-tecnológicas, que permiten desarrollar la reflexión crítica sobre la complejidad ambiental con el fin de contribuir a la solución de los problemas socio-ambientales.

La EA representa una solución o alternativa básica a la problemática socio-ambiental. Para ello, se deben promover nuevos estilos pedagógicos que conduzcan a la revalorización del individuo como ser social, cultural e independiente. La EA en el nivel medio o de educación secundaria representa una oportunidad para consolidar los valores ambientales de los adolescentes en favor de un futuro sustentable[3].

Las propuestas didácticas actuales no deberían limitarse a promover el aprendizaje de contenidos conceptuales. Para ello las mismas deberían incluir:

- Presentar los objetivos de aprendizaje a los estudiantes.
- Plantear situaciones dónde puedan relacionar conocimientos previos y revisar los mismos.
- Mostrar la aplicación de los conocimientos en diferentes contextos: La vida cotidiana, la aplicación industrial, la investigación, entre otros.
- Promover la búsqueda de información en diversas fuentes.
- Fomentar la producción de distintos tipos de comunicación haciendo uso de lenguaje técnico, científico, iconográfico, entre otros.
- Estimular la búsqueda y desarrollo de soluciones alternativas frente a problemáticas ambientales.
- Fortalecer los espacios de reflexión sobre los propios modos de aprender y sobre lo aprendido a través de un proceso de autoevaluación[4].

El espacio de las prácticas profesionalizantes dentro de la escuela secundaria técnica, resulta un ámbito prometedor para la implementación de propuestas didácticas innovadoras. Dicho espacio se basa en el desarrollo de estrategias formativas integradas en la propuesta curricular con el propósito de que los estudiantes consoliden, integren y amplíen las competencias, capacidades y saberes que se corresponden con el perfil profesional en el que se están formando[5]. La Ley Nacional de Educación Técnico Profesional (Ley 26.058) define distintos campos del saber: el de la formación general, el científico tecnológico, la técnica específica y las prácticas profesionalizantes[6].

En este contexto, y dada la versatilidad que puede adquirir el espacio de prácticas profesionalizantes dentro de las instituciones educativas, se plantea una propuesta didáctica para el abordaje de la problemática de la generación y tratamiento de residuos, en particular los asociados a la elaboración y consumo de alimentos. Dicha propuesta se fundamenta en el diseño y desarrollo de un biodigestor a escala preparativa. La misma propicia la construcción activa del conocimiento científico tecnológico a través del reconocimiento y análisis de una problemática ambiental histórica y compleja en nuestro país.

En el espacio de las prácticas profesionalizantes, la propuesta didáctica presentada favorecería el desarrollo en los estudiantes de competencias tales como: Organización y toma de decisiones, actitudes sociales a partir del trabajo en equipo, conciencia social, comprensión conceptual, procedimientos y actitud investigativas, destrezas manuales y gestión de la información. A su vez, se promovería la integración de conocimientos adquiridos en otras áreas disciplinares entre las que se pueden mencionar: matemática, microbiología, prácticas del lenguaje, economía, física y química[7].

Descripción de la propuesta didáctica

El diseño de la propuesta didáctica tuvo en cuenta:

1) Selección del contenido: Problemática ambiental asociada a generación y tratamiento de residuos, en particular residuos orgánicos producto de la elaboración y consumo de alimentos.
2) Definición de los objetivos de aprendizaje.
3) Búsqueda bibliográfica sobre la problemática.
4) Diseño, elaboración y selección del material de trabajo.
5) Propuesta de evaluación.

Esta propuesta didáctica tiene como objetivo favorecer el análisis integral de la problemática ambiental de los residuos, incluyendo aspectos sociales y científico-tecnológicos. Al mismo tiempo, fomentar el desarrollo de competencias que permitan la reflexión crítica e integren conocimientos abordados durante la trayectoria educativa.

A su vez, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

Que los estudiantes:

- Identifiquen los residuos generados durante el procesamiento y consumo de los alimentos.
- Reconozcan la peligrosidad de los mismos y su impacto socio-ambiental.
- Distingan los tratamientos de residuos (inorgánicos y orgánicos) y las variables físico-químicas asociadas.
- Desarrollen un modelo de tratamiento biológico para los residuos alimenticios generados en la escuela.
- Apliquen el lenguaje científico- tecnológico para la presentación de resultados.



Figura 1. Representación de los ejes temáticos de la secuencia didáctica.

Cabe señalar que la misma plantea una serie de temas, a partir de los cuales se desarrollarán las actividades. Los mismos han sido seleccionados teniendo en cuenta la complejidad de la problemática ambiental seleccionada y la articulación de los diversos aspectos a analizar durante las distintas fases y actividades.

Como se muestra en la Figura 1, dichos temas se encuentran relacionados entre sí a través de una jerarquización solapada, donde se establece una gradación de los mismos. En este esquema se puede observar el recorrido desde lo general hacia el desarrollo de un proyecto particular para el diseño de un modelo de tratamiento de residuos alimentarios.

Por otra parte, cabe destacar que esta propuesta didáctica está pensada para ser llevada a cabo por estudiantes de 6to año en grupos de 4-5.

En la Tabla 1 se presenta el desarrollo completo de la propuesta didáctica. Se describen las fases de la secuencia, el tiempo de organización de las mismas y las actividades planteadas a partir de los temas seleccionados contemplando tanto la indagación como la construcción activa del conocimiento por parte de los estudiantes.

Tabla 1. Propuesta didáctica: Biodigestor en la escuela técnica

Objetivos específicos	Secuencia	Tiempo	Actividades
Que los estudiantes: • Identifiquen los residuos generados durante el procesamiento y consumo de los alimentos. • Reconozcan la peligrosidad de los mismos y su impacto socio-ambiental. • Distingan los tratamientos de residuos (inorgánicos y orgánicos) y las variables físico-químicas asociadas. • Desarrollen un modelo de tratamiento biológico para los residuos alimenticios generados en la escuela. • Apliquen el lenguaje científico- tecnológico para la presentación de resultados.	1. Presentación del conflicto.	Una clase (2hs)	– Análisis de material audio-visual de cadenas productivas e identificación de los residuos generados en cada etapa y el posterior consumo de los productos.
	2. Presentación y búsqueda de nueva información y presentación de nuevos conceptos.	Dos clases (4hs)	– Indagación bibliográfica grupal (uso de biblioteca escolar, recursos web, diarios y revistas) sobre el efecto en el medio ambiente y la calidad de vida, de los residuos identificados. – Identificación de palabras desconocidas y desarrollar los nuevos conceptos guiados por el docente. – Análisis de distintas notas periodísticas sobre aplicación de residuos alimenticios. – Realización de un cuadro comparativo de los distintos tipos de tratamiento aplicados para los residuos identificados.
	3. Fortalecimiento de la vinculación de conceptos teóricos con el desarrollo de destrezas técnicas y manuales.	Seis clases (12hs)	– Reconocimiento de variables físico-químicas (abordadas en materias previas: pH, temperatura, humedad, etc.) asociadas a los tratamientos de residuos. – Diseño de un modelo a escala pre-piloto para el desarrollo de un biodigestor para el tratamiento de residuos alimenticios. – Desarrollo del modelo diseñado empleando fundamentalmente materiales reutilizables. – Evaluación de la producción de biogás utilizando metodologías sencillas como un gasómetro, conexión a un mechero de laboratorio, etc.
	4. Comunicación de los resultados obtenidos fomentando la utilización de lenguaje específico.	Tres clases (6 hs)	– Elaboración de un informe escrito a partir de la búsqueda bibliográfica desarrollada, organizar la información y descripción del trabajo realizado y los resultados obtenidos. – Presentación de manera oral del informe.

Cada una de las actividades propuestas promueve el desarrollo de diversas competencias. En primer lugar, tanto la indagación bibliográfica como el análisis de videos, textos periodísticos y otras fuentes de información tienen como objetivo motivar el análisis crítico de la situación, generando conciencia social sobre la relevancia del problema ambiental seleccionado.

Por su parte, las actividades vinculadas a la definición de los tipos de residuos, sus principales características, la clasificación de las metodologías de tratamiento y la identificación de las variables físico-químicas y microbiológicas más importantes en el tratamiento biológico de residuos, componen un hilo conductor hacia la comprensión conceptual y el aprendizaje significativo al retomar temáticas abordadas en otras

asignaturas. Dichos conceptos deberán ser retomados y utilizados por el docente para definir junto a cada grupo los procedimientos que permitirán construir el biodigestor, con lo cual se favorece la adquisición de distintas destrezas manuales.

Al mismo tiempo cada docente podrá fomentar la actitud investigativa en los estudiantes a partir de la búsqueda de nuevos modelos de biodigestores, la realización de mejoras al diseño desarrollado, la aplicación del mismo en distintos ámbitos, etc.

Por último, se propone una evaluación de tipo procesual o formativa, que tenga en cuenta los avances individuales y grupales en cada fase de la propuesta didáctica, teniendo en cuenta el cumplimiento de los objetivos, la participación y compromiso con el trabajo. Al finalizar el proyecto de construcción del biodigestor cada grupo debe presentar un informe en forma escrita y oral, donde se evaluará de manera integral el trabajo desarrollado, la utilización adecuada del lenguaje científico-técnico y la capacidad de explicar y justificar las decisiones tomadas.

Perspectivas

La presentación de esta propuesta didáctica se espera que ofrezca una situación innovadora de aprendizaje en el aula, que permita contribuir a un espacio dónde los estudiantes se encuentren frente al desafío de establecer relaciones, dialogar, trabajar en equipo, tomar decisiones, distribuir las tareas, entre otras actividades que conduzcan a fomentar la adqusión de competencias.

Al mismo tiempo, el carácter transversal de esta propuesta didáctica permitiría establecer un espacio para el aprendizaje basado en proyectos, que incluye el trabajo entre distintas áreas escolares a partir del abordaje integral de los contenidos.

Además, se pretende vincular el trabajo técnico de laboratorio, el de taller y el de investigación, con el fin de promover competencias relacionadas a la reflexión crítica sobre la información analizada, los resultados obtenidos y la aplicación del trabajo desarrollado.

Finalmente, cabe señalar que a partir de los aspectos mencionados podría pensarse que la propuesta presentada no debería restringirse al espacio de las prácticas profesionales de la escuela secundaria técnica, sino que podría ser aplicada en áreas como Biología, Ciencias Naturales, etc. de la escuela media; así como también en asignaturas específicas de carreras terciarias y universitarias que utilicen esta propuesta con la adecuación necesaria de los contenidos teórico-prácticos abordados.

Agradecimientos

Universidad Nacional de Quilmes

Referencias

1. Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. Libro blanco de la educación ambiental en España. (1999). Madrid.

2.Telias, A.; Canciani, M.L. y Sessano, P. La educación ambiental en la Argentina: actores, conflictos y políticas públicas. 1a ed. 2014, San Fernando: La Bicicleta.

3.Flores, Raúl Calixto. (2015). Educación Ambiental para la Sustentabilidad en la Educación Secundaria. Actualidades Investigativas en Educación, 15(3), 546-566.

4.R. Anijovich y S. Mora ¿Cómo enseñamos? Las estrategias entre la teoría y la práctica en Estrategias de enseñanza. Otra mirada al quehacer en el aula. 1ª Ed., (2010), CABA: Aique.

5.Máquez, Marcela y Buglione, María Belén (2013). Prácticas Profesionalizantes: Una estrategia del proceso enseñanza - aprendizaje. I Jornadas Norpatagónicas de Experiencias

Educativas en Ciencias Sociales para la Escuela Secundaria. II Jornadas Provinciales de Geografía, Ciencias Sociales y Educación (Neuquén). Instituto de Formación Docente Continua Luis Beltrán, Luis Beltrán, Río Negro.
6.Ley de Educacion Técnico Profesional (2005). Argentina.
7.Viera, L.; Ramirez, S. y Fleisner, A. El laboratorio en Química Orgánica: una propuesta para la promoción de competencias científico-tecnológicas, Educación Química 28 (2017) 262 - 268.