

**ÁREA TECNOLOGÍAS  
AMBIENTALES**

**TRABAJOS COMPLETOS**

---

## Indice

01TCAm. Metodología para evaluar el impacto de la corrosión en diversos materiales en la región de Antofagasta, Chile. ....	774
02TCAm. Producción de <i>Chlorella vulgaris</i> utilizando un efluente cervecero como sustrato. ....	787
03TCAm. Efluente de una industria gráfica: Diseño, simulación y ensayo industrial de un sistema de sedimentación por coagulación/floculación. ....	794
04TCAm. Gestión Ambiental Del Cañón Del Atuel, San Rafael, Mendoza, Argentina ...	803
05TCAm. Algunos aspectos del diseño basado en riesgo. Dificultades y herramientas útiles. ....	813
07TCAm. Producción de biogás a partir de estiércol bovino y suero ácido de quesería. ....	822
08TCAm. Indicadores globales y organizacionales para el fortalecimiento industrial..	829
09TCAm. Diseño de las Líneas de Base de Consumo Energético de la Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos (UNCo). ....	836
10TCAm. Remoción de cromo hexavalente empleando carbón activado como adsorbente .....	842
11TCAm. Acople de un proceso de Coagulación/Floculación a un tratamiento UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre un efluente real de la Industria Gráfica. ....	851
12TCAm. Degradación de un efluente textil real mediante la aplicación de Fe <sup>o</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Diseño de un sistema de tratamiento a escala industrial. ....	858
13TCAm. Matrices de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de cobre .....	866
14TCAm. Determinación de las condiciones operativas óptimas para la remoción simultánea de nitrógeno y carbono orgánico utilizando reactores con biomasa granulada. ....	875
15TCAm. Cinética de remoción de Arsénico en aguas de consumo utilizando partículas de quitosano con iones férrico .....	885
16TCAm. La Evaluación de Impacto Ambiental en proyectos de urbanización de tierras áridas con sistema de riego. Caso San Rafael, Mendoza. ....	892
17TCAm. Desarrollo de sistemas multicapa por impregnación de papel con soluciones nanocompuestas de quitosano .....	900
18TCAm. Bioadhesivos a base de almidón modificado aplicados a subproductos de la industria de la madera .....	907
19TCAm. Concentraciones óptimas de quitosano para la coagulación/floculación de efluentes emulsionados de petróleo. ....	914
20TCAm. Sistema de información agrometeorológica para la toma de decisiones .....	925
21TCAm. Reactores anaerobios de lecho granular expandido aplicados a la remoción biológica de microcontaminantes orgánicos: Desafíos y perspectivas .....	930
22TCAm. Obtención de bioaceites vía conversión térmica de bagazo de caña de azúcar: Evaluación del contenido fenólico total y capacidad antioxidante .....	936
23TCAm. Análisis preliminar de valores de estado trófico en zonas de aguas profundas del embalse El Nihuil. ....	944

## 01TCAm. Metodología para evaluar el impacto de la corrosión en diversos materiales en la región de Antofagasta, Chile.

### Methodology to evaluate the impact of corrosion on various materials in the Antofagasta region, Chile

Ingrid Garcés Millas<sup>1</sup>, Luis Rojas<sup>1</sup> Ambrosio Restovic<sup>2</sup>, Jaime Cortes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Depto. Ing. Química y Proc. de Minerales. <sup>2</sup> Depto. de Química. <sup>3</sup>Depto de Ing. Mecánica. Universidad de Antofagasta. Avda. Angamos 601. Antofagasta. Chile

ingrid.garces@uantof.cl; lrojas.daza17@gmail.com; ambrosio.restovic@uantof.cl;  
jaime.cortes@uantof.cl

#### Resumen

El objeto de este trabajo es presentar una metodología que permita evaluar el daño por corrosión atmosférica que se produce sobre los materiales, por efecto del aerosol marino y los contaminantes atmosféricos productos de las actividades económicas. A partir de esta premisa, y con el objeto de disponer de información real sobre el alcance del fenómeno de corrosión en la región de Antofagasta, se ejecuta este proyecto tomando el acero al carbono, acero inoxidable, cobre y aluminio como materiales de prueba, los que son expuestos a la atmosfera en diferentes lugares de la región, considerando borde costero e industrial. Se procede a determinar la velocidad de corrosión en los distintos materiales en un periodo de exposición de tres, seis, doce y veinticuatro meses. La determinación de la contaminación por efecto de iones cloruro y sulfato o compuestos de azufre, se realiza mediante captadores de contaminantes atmosféricos, colocados en las estaciones de muestreos. A partir de datos de estaciones meteorológicas se obtienen la temperatura, humedad ambiental, cantidad de agua caída, velocidad y dirección de los vientos. Se presentan los resultados preliminares a los tres meses de iniciada la prueba, en la que todas las probetas presentan cierto grado de corrosividad, siendo el Aluminio el material con menor velocidad de corrosión frente al cobre y acero inoxidable.

Palabras clave: corrosión, aceros, cobre, contaminantes atmosféricos.

#### Abstract

The purpose of this work is to present a methodology that allows to evaluate the damage by atmospheric corrosion that is produced on the materials, by effect of the marine aerosol and the atmospheric pollutants products of the economic activities. Based on this premise, and in order to have real information about the extent of the corrosion phenomenon in the Antofagasta region, this project is carried out using carbon steel, stainless steel, copper and aluminum as test materials; which are exposed to the atmosphere in different places of the region, considering coastal and industrial edge. We proceed to determine the corrosion rate in the different materials in an exposure period of three, six, twelve and twenty-four months. The determination of the contamination by chloride and sulfate ions or sulfur compounds, is carried out by means of collectors of atmospheric pollutants, placed in the sampling stations. Data from meteorological stations are used to obtain temperature, humidity, amount of water fall, speed and direction of winds, and solar radiation. Preliminary results are presented three months after the start of the test, in which all the test pieces present a certain degree of corrosivity, with Aluminum being the material with the lowest corrosion rate compared to copper and stainless steel.

Keywords: Corrosion, steel, copper, atmospheric pollutants.

#### 1. Introducción

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones, y su mecanismo es de naturaleza electroquímica de tipo discontinuo, que tiene lugar únicamente cuando la superficie metálica se encuentra mojada o humedecida (Valdez y Schorr, 2013). Los

principales mecanismo de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión en industrias, así como fuentes móviles y fuentes generadoras de dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre los principales contaminantes, y además de las condiciones climáticas (Valdés et al., 2010). De los factores anteriores enumerados, tal vez la acción de la atmósfera en metales o

aleaciones, sea el principal contribuyente en la corrosión, las estadísticas mencionan que más del 50% de estas pérdidas se deben a la corrosión atmosférica (Tomashov, 1996, Vera et al., 2012 a). Estos efectos impactan en la infraestructura civil, conformada por materiales en especial metales y aleaciones.

Un dato no menor, es que el 25% de la producción mundial anual del acero es destruido a causa de la corrosión (Ávila y Genesca, 1987), las pérdidas económicas por este fenómeno es tan alto que alcanza varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), en los Estados Unidos, Japón o Gran Bretaña, es del orden del 3 y 4 por ciento. En el caso norteamericano de los 138 billones de dólares de pérdidas que se tuvieron en 1998, el 21,5% fue por daños en el transporte, el 16.4% en infraestructura y el 12.8 % en producción y manufactura (Salazar et al., 2015). En México, en el 2012 las pérdidas por corrosión fluctuó entre los 285 y 381 billones de dólares (Salazar et al., 2015). Más difícil es evaluar las pérdidas indirectas por efecto de la corrosión, ya que estas inciden en pérdidas de productos, detención de partes del proceso por cambios o reparaciones de equipos, pérdidas en la eficiencia de los equipos, contaminación de productos, etc. Basado en estos resultados, los países como Cuba, han elaborados mapas de agresividad corrosiva para los principales materiales metálicos más usados de la industria de la construcción como son el acero el carbono, el cobre, el cinc y el aluminio (Corvo y col., 1992; Pierre, 1999), también España, en algunas de sus regiones, como el Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica de Morcillo y colaboradores (2002) y Morcillo (1999), otros son los de Rosales (1997), Velilla et al. (2009), y en el caso de Chile recién el 2012 se comienza a incorporar estos estudios (Vera R, y col, 2012 a, b).

Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica, es decir, por debajo de un determinado nivel de HR la corrosión es insignificante, pues no existe película apreciable de electrólito sobre el metal. Por lo general, la corrosión en metales es despreciable a humedades relativas bajo el 60-80 %, dependiendo del metal (Rivero et al., 2007). Aun cuando la HR exceda de este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además, contaminada. El proceso de corrosión atmosférica es suma de los procesos parciales (individuales) de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrólito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia,

nieve o niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperaturas (rocío), conjuntamente con la presencia de partículas depositadas en la superficie metálica, son, sin duda, los principales promotores de la corrosión en la atmósfera. La suma de tiempos parciales de humectación constituye el llamado tiempo de humectación (TDH), durante el cual es posible la corrosión metálica. Se ha encontrado una buena correlación entre el TDH y el tiempo en que la HR supera un determinado nivel de humedad, por lo general, superior al 70 %. Condiciones de alta humedad, conjuntamente con altas temperaturas suelen favorecer, notablemente, los procesos de deterioro de los materiales en la atmósfera. Por el contrario, a bajas temperaturas y en atmósferas secas, la corrosión metálica puede ser ignorada para efectos prácticos.

Existen pocos trabajos en que se evalúa cuantitativamente la incidencia del SO<sub>2</sub> y el Cl sobre la corrosión, entre lo más recientes está el de Chico et al. (1998). Los iones cloruro producto de la atmósfera marina, al depositarse estas partículas sobre la superficie de materiales metálicos intensifica el proceso de corrosión por variados mecanismos: aumento de la conductividad del electrólito, formación de productos de corrosión solubles, rotura de películas pasivantes, etc. (Chico et al., 1998). Por otro lado, la cantidad de cloruros en el aire, provenientes del agua del mar y que arrastra el viento, depende de la distancia al mar, decreciendo rápidamente tierra adentro. Más allá de unos pocos cientos de metros del borde del mar, la salinidad y la velocidad de corrosión suelen decaer ostensiblemente. El dióxido de azufre se encuentra en las atmósferas que están impurificadas por humos industriales y residenciales y se origina al quemar combustibles que contienen azufre. Estas dos sustancias químicas estimulan grandemente la corrosión de las superficies metálicas humedecidas, ya que aumentan la actividad de la película acuosa (Rivero et al., 2007). Así, la corrosión atmosférica en puntos cercanos a la orilla del mar puede exceder considerablemente a lo previsible en el caso de una atmósfera pura. Igual sucede en los complejos industriales, grandes urbes (atmósferas contaminadas por SO<sub>2</sub>), en cuyos entornos los procesos corrosivos se aceleran notablemente.

Con la finalidad de disponer de una herramienta informativa y datos duros sobre los alcances que un fenómeno como la corrosión atmosférica incide en los materiales metálicos en la región de Antofagasta se levanta esta investigación, zona que por sus características climatológicas, presenta una mayor aridez, con un borde costero (contaminación de

cloruro por aerosol marino) del tipo desértico costero nuboso, pero presenta lugares de gran contaminación industrial como lo es el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), gas que sumado a la humedad ambiental origina lluvia ácida, y que hacia la zona intermedia, donde la influencia marina es menor, la sequedad atmosférica es mayor, debido al relieve la influencia marítima es retenida en los cerros de la Cordillera de la Costa, de tal forma que nos encontramos con el subtipo climático desértico interior, caracterizado por una aridez extrema, ausencia de humedad, gran sequedad atmosférica y una amplitud térmica entre el día y la noche. La temperatura media anual en la costa es cercana a los 17°C, al interior de los valles es de 10°C y en la cordillera de Los Andes disminuye bastante por efecto de la altura (CIREN, 2016). En el interior y entre los 2.000 y 3.500 metros sobre el nivel del mar se localiza el clima desértico marginal de altura, el cual presenta mayor cantidad de volumen de precipitaciones en los meses de verano, entre 20 y 60 mm anuales. Las lluvias registran un aumento hacia el este interior del altiplano, con suelos altamente salinos. Sumado a lo anterior, la región tiene una gran importancia económica debido a los procesos industriales que sustenta, los que están afectados a una gran manifestación de la corrosión atmosférica. De esta manera se podrá contar con mapas de corrosión para la región de forma específica, lo que unido al conocimiento se podrá distinguir mejor la protección anticorrosiva y la frecuencia de las operaciones de mantenimiento. Los datos preliminares y su metodología son los que se exponen en este trabajo.

Existen varios modelos genéricos de entre los más utilizados son los basados en las denominadas funciones de daño o dosis/respuesta que relacionan la corrosión anual con datos ambientales (SO<sub>2</sub> y/o cloruros), datos atmosféricos los que, por lo general, consideran variables meteorológicas (humedad relativa, temperatura), o una combinación de ambas (tiempo de humectación, TDH). Como es de esperar, la complejidad en la definición de estos modelos de dosis/respuesta radica en la obtención de información de los contaminantes ambientales, dado los escasos trabajos existentes al respecto.

A fin de evaluar cuantitativamente el proceso corrosivo y tener una medida de las alteraciones de la velocidad de corrosión en “tiempo real”, al material sometido a prueba se le verifica la pérdida de peso durante el ensayo de corrosión. El procedimiento para realizar las pérdidas de masa está indicado en la norma ASTM G1-90 (Norma ASTM G1 – 90) y el cálculo de su velocidad es:

$$\text{Velocidad de Corrosión (mm/año)}=K \Delta m/(\delta A t) \quad (1)$$

$$\text{Velocidad de Corrosión (mm/año)}=87,6W/[\delta A t] \quad (2)$$

donde K = 87,6 es una constante para convertir la velocidad de corrosión a las unidades deseadas (Norma ASTM G1 – 90). Siendo  $\Delta m$  la pérdida de peso en gramos entre los dos períodos,  $\delta$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup>, y el área se representa como A en cm<sup>2</sup> y t el tiempo de exposición en horas.

Previo a la investigación que se presenta se selecciona el lugar de la exposición de las pruebas preliminares que presentan mayor daño a los materiales en la ciudad de Antofagasta, debido a que el litoral costero de esta ciudad es amplio, con más de 25 km. A partir de esta evaluación se seleccionó el borde costero sur. El otro sector seleccionado fue el barrio industrial de Antofagasta, y finalmente el puerto de Tocopilla. En estos tres lugares geográficos, se procede a evaluar el grado de corrosión que sufren los materiales seleccionados, ubicando las probetas de control con sus respectivos captadores de contaminantes. La medición de los contaminantes son de cloruro y dióxido de azufre y/o compuestos de azufre ambiental. Las normas ISO 9223 a 9226, generan un marco base para la realización de una clasificación inicial de la corrosividad atmosférica, según parámetros atmosféricos generales y algunas consideraciones sobre niveles de iones atmosféricos, en especial cloruros y dióxidos de azufre. (ISO 9223:1992, 1992; ISO 9225, 1992).

Hipótesis de trabajo: Cualquier cambio químico o estructural de un metal expuesto a la atmosfera, modificará sus propiedades y comportamientos frente a la corrosión. Es posible a través de un seguimiento periódico, evaluar la pérdida de una propiedad mecánica como la dureza y de esta forma determinar cuáles metales en diferentes atmosferas y climas en la región de Antofagasta, presentan una mejor durabilidad.

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1 Zona de Estudio:

La ciudad de Antofagasta, dado su emplazamiento y morfología, presenta un clima por lo regular totalmente diferente de un sector a otro. Tiene alrededor de 25 km de largo de costa por unos 2,5 km de ancho. Esto caracteriza que el clima se manifieste diferente en las diferentes horas del día, mientras un sector está parcialmente nublado, otra

área aparece soleada, además el factor humedad también es diferente. Previamente se realizó un seguimiento en la ciudad en tres sectores (norte, centro y sur) concluyéndose que el sector norte de la ciudad es el que presenta menos daño a los materiales expuestos, fundamentalmente por la morfología que presenta el terreno y su entorno, zona que exhibe el fenómeno del Biombo Climático (Garcés y Restovic, 2016). A partir de estos resultados, se eligió el sector sur de la ciudad como prueba de control. Su localización georeferenciada es 23°42'06,2''S y 70°25'11,5''W. El otro sector corresponde al Barrio Industrial La Negra, que se encuentra hacia el este y a 16 Km del anterior, cuyas coordenadas son 23°76'75,2''S y 70°30'83''W. Sector que se ha consolidado como un eje estratégico en la logística de bienes y servicios a la industria minera. Actualmente la superficie que hoy ocupa este parque empresarial alcanza las 200 hectáreas y agrupa alrededor de 120 empresas instaladas, de las cuales varias son de prestigio a nivel mundial en el desarrollo de la minería a nivel latinoamericano. En estas se realizan mantención mayor a equipos, se transportan insumos y equipos en camiones de alto tonelaje que son enviados a Estados Unidos, se realizan reparaciones en Finning y Mecamin, por ejemplo, siendo considerado incluso el lugar más adecuado para la reparación de equipos de países vecinos. Ver mapa ubicación figura 1.

El tercer lugar seleccionado a estudio es la ciudad de Tocopilla, que se encuentra a 200 km de la ciudad de Antofagasta (figura 1). Es un puerto de exportación del salitre con gran actividad portuaria de carga y descarga de productos de la minería. Posee industrias metalúrgicas, químicas y de tratamiento de nitrato, fertilizante que se exporta, además de generadoras eléctricas. Esto último motivó su elección al contar en esta localidad con 3 termoeléctricas, las que producen contaminación de material particulado PM 2,5. Actualmente, la calidad del aire es poco óptima para la salud, provocada por las centrales termoeléctricas E-CL y Norgener (Informe de la situación ambiental del año 2003), donde el Codemat (Comité de Defensa del Medio Ambiente de Tocopilla) hizo un leve esbozo sobre el daño ambiental que padece Tocopilla hace más de una década. Diversos estudios indican que esta ciudad presenta elevados índices de cáncer y enfermedades cardíacas atribuibles a la contaminación. En la actualidad es una zona saturada de contaminación contando con un Plan de Descontaminación (2010).

## **2.2 Materiales utilizados en el estudio:**

Los aceros inoxidables se clasifican en martensíticos, austeníticos, ferríticos y dúplex. En nuestro caso, se utilizó un acero inoxidable (A316 L), austenítico aleado al Cromo Níquel y Molibdeno, se define como una aleación que contiene hierro como constituyente principal, cromo en proporción no inferior al 10% en peso y carbono como máximo un 1,2% en peso (Davison, 1999). La adición de 2% de Molibdeno confiere a la familia 316 una mayor resistencia a la corrosión, en especial, a la corrosión por picado (pitting, en medios con cloruros) y a la corrosión por hendidura (Torres, 1999). Los aceros inoxidables austeníticos tienen una excelente resistencia a la corrosión, muy buena conformabilidad y en términos generales son fácilmente soldables (mejor que los ferríticos).

Acero A36, un acero estructural al carbono, utilizado en construcción de estructuras metálicas, puentes, torres de energía, torres para comunicación y edificaciones remachadas, atornilladas o soldadas, tiene una densidad de 7850 kg/m<sup>3</sup> (0.28 lb/in<sup>3</sup>). Las especificaciones estándar del acero estructural al carbono son en Carbono entre 0,25-0,29; en Azufre el contenido mínimo es de 0,05 y en fósforo del 0,04 máximo. El carbono en el acero, tiene efectos tanto positivos, como negativos, en función de la aplicación deseada. Al añadir una mayor cantidad de carbono a un acero, aumenta la resistencia mecánica, la dureza y la capacidad de ser mecanizado, pero disminuye en pequeñas cantidades la ductilidad, tenacidad y soldabilidad.

La probeta de cobre se obtuvo a partir de un cátodo de cobre electrolítico con 99,9% de pureza, que se obtienen del proceso de electrorrefinación y electroobtención.

La probeta de aluminio es de aluminio comercial. El aluminio es uno de los metales comerciales más ligeros disponibles en el mercado, con una densidad de aproximadamente un tercio de la de acero o cobre. Uno de los puntos más importantes del aluminio para usarlo en construcción es su excepcional cociente resistencia/peso. Siendo a 2,7 g / cm<sup>2</sup>, el aluminio es un 66% más ligero que el acero. También es mucho menos susceptible a las fracturas frágiles (Termiser, 2017).

## **2.3 Metodología**

Previo al trabajo experimental, se realiza una investigación bibliográfica en pos de elegir una buena metodología y actualizar conocimientos a partir de trabajos publicados. Se seleccionaron 3

estaciones de ensayos (figura 1), georreferenciadas con GPS Garmin Etrex 10. Dos estaciones en la ciudad de Antofagasta y otra en Tocopilla. En el caso de la ciudad de Antofagasta, se elige en el borde costero y el barrio industrial.

Se confecciona siguiendo la metodología de Genesca (1994), para cada sitio de exposición de las placas metálicas, un soporte de madera con un ángulo de 45°, en el cual se ubicaron las probetas de control y los captadores de contaminantes atmosféricos. Las estaciones de medición se construyen bajo la norma ISO 8565. Las probetas en exposición miran hacia el noreste (Hemisferio Sur), salvo si hubiesen condiciones locales de vientos predominantes se re-orientarían, además con la cara anversa de los captadores en el soporte en posición norte (Genesca, 1994)

Los siguientes aspectos se tomaron en consideración:

- a) Exposición al aire libre, sin otras estructuras próximas.
- b) Los bastidores de exposición debe asegurar una durabilidad durante toda la investigación.
- c) La altura de las probetas no debe ser inferior a 0.75 m a partir del suelo.
- d) Evitar el contacto eléctrico entre probetas mediante aisladores plásticos u otros dispositivos.
- e) Ubicación de las estaciones de ensayo lo más cercanas a estaciones meteorológicas.

Los materiales sometidos a estudio son acero de bajo contenido en carbono, cobre (99.5% mínimo de pureza), y aluminio (99.5% mínimo de pureza). Las medidas de las probetas como máximo están en 150 x 100 x 0,6 cm (en aceros) y 150 x 100 x 0,45 cm (para los metales no ferrosos). Estas probetas se colocaron en un bastidor de madera como se muestra en la figura 2, y separadas por aisladores plásticos de acuerdo a las normas ISO 9223 a 9226. Una vez finalizado el período de exposición, las probetas corroídas se someten a tratamiento químico para la eliminación de productos de corrosión.

La información atmosférica se toma de estaciones meteorológicas existentes más próxima a las estaciones de monitoreo. Los datos requeridos son precipitación, velocidad y dirección de los vientos, temperatura y humedad relativa. Para determinar el TDH, se tomara en consideración el número de horas en que la humedad relativa > 80 %. y la temperatura > 0 °C (Norma ISO 9223). A partir de estos valores de TDH obtenidos se puede saber a la

categoría que se pertenece según la clasificación ISO 9223.

Para determinar la agresividad ambiental que sufren los metales se colocaron junto a las probetas los dispositivos para medición de los contaminantes dióxidos de azufre y/o compuestos de azufre ambiental (figura 2 A) y de cloruro (figura 2 B). A partir de los datos de temperatura y de humedad relativa, se determina mensualmente el tiempo de humidificación (TDH). A partir de los datos obtenidos mensualmente, se confeccionarán las cartas de isotermas e isoyetas necesarias para la mejor comprensión de las condiciones meteorológicas locales y regionales que serán la base para la construcción posterior de los mapas. El experimento dura dos años, y los datos de prueba se registran en los meses 3, 6, 12 y 24. Las pruebas se prepararon según el siguiente detalle:

*Preparación de la muestra inicial:* Se utiliza papel abrasivo para homogeneizar y eliminar cualquier contaminación que pudiera contener la superficie de la placa. Posteriormente, se lava con jabón para eliminar la grasa y con papel absorbedor se limpian los restos del desgaste y se enjuaga con acetona. Finalmente, la placa limpia y seca es medida y masada en balanza analítica con exactitud en milésima, bajo la norma ASTM G1-03. Los productos en forma de polvos o capas adheridos sobre las probetas metálicas, se caracterizarán mediante diferentes técnicas de análisis instrumental. Las fases de las capas de óxidos mediante DRX, utilizando un difractómetro. Se estudia la morfología de los compuestos presentes en las probetas, mediante una inspección visual y la identificación cualitativa de las fases presentes en los productos de la corrosión, mediante el microscopio electrónico de barrido.

*Limpieza de la muestra después de la prueba:* Para remover los productos de la corrosión y de acuerdo a la norma ASTM G1-90, se optó por el procedimiento químico, según el metal o aleación a tratar, el cual involucra la inmersión de la muestra en una solución específica por un determinado tiempo. Para el acero inoxidable corresponde a la designación C.7.1, de la norma mencionada. Se preparó una solución con 50 ml de ácido nítrico aforado a 500 ml con agua des-ionizada. La placa se sumerge por 20 minutos en la solución a 60°C. Para el cobre se utiliza una solución de ácido sulfúrico al 10%, por 1 a 3 minutos en que se sumerge la probeta; y para la placa de aluminio se utilizó una solución de ácido nítrico por 3 minutos. Después de

limpiar los productos de corrosión, las probetas se pesan. Este procedimiento se repite cada vez que se expone la probeta a una medición experimental.

**Inspección Visual:** El estudio se realiza utilizando una lupa estereoscópica óptica para la realización de macrografías a las probetas después de la exposición en la atmósfera, de esta forma se aprecia mejor la estructura del metal visible a simple vista, con aumento de hasta 10 veces.

**Determinación de los contaminantes:** Para la determinación del SO<sub>2</sub> atmosférico, se emplea el método denominado platos de sulfatación (figura 2 A). Para la determinación de cloruros atmosféricos, se emplea el método denominado candela húmeda (figura 2 B). La determinación tanto del SO<sub>2</sub> y Cl se analizan de los captadores cada mes, en laboratorio del Departamento de Química de la Universidad de Antofagasta, de acuerdo con la norma ISO 9225 – 1992. El método de la candela húmeda, consistente en enrollar una tira de gasa antiséptica, alrededor de un tubo de vidrio, en que los extremos de la gasa se encuentran sumergidos en una solución al 20% de glicerina en agua destilada. Los cloruros depositados se determinan por valoración mercurimétrica en presencia de los indicadores difenilcarbazona y azul de bromofenol; los resultados se expresan como mgCl<sup>-</sup> /m<sup>2</sup> día. Con respecto a la medición de SO<sub>2</sub> se utiliza la metodología del plato de sulfatación con PbO<sub>2</sub>, que al entrar en contacto con SO<sub>2</sub> forma el sulfato de plomo, este último compuesto se solubiliza en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5% y luego el ion sulfato se puede determinar gravimétricamente precipitándolo como

BaSO<sub>4</sub> o bien por espectrofotometría; este resultado se expresa como mgSO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> día. Los nuevos captadores que se colocaron y los de retiro, se almacenaron en bolsas nylon bien selladas, con el propósito de que no entren en contacto con los contaminantes de la atmósfera.

**Determinación de los datos meteorológicos:** Obtención de los valores de humedad relativa, temperatura, precipitación y dirección del flujo de viento (este como medida de referencia). Los valores de estos parámetros se obtienen de la estación meteorológica más próxima correspondiente con el sitio de exposición de las placas. Para los parámetros climáticos se tomarán los valores promedios anuales de los años según registros que se tengan, así como los valores promedios mensuales desde el año de comienzo al término de las mediciones, es decir, los dos años de ejecución del estudio.

**Determinación de dureza:** Para la determinación de la dureza se utiliza un Equipo Zwick – Modelo Roell ZHU, que en caso de la medición en los aceros se trabaja con la escala Rockwood Brinell, Dureza HRB, utilizando un indentador de diámetro 1/16", se le aplica una carga máxima de 100 Kg. En el caso de las placas de Aluminio y Cobre, por ser más blandas, se ocupó la escala Vickers, Dureza HV, en un durómetro EMCOTEST, modelo M4U 075 utilizando un indentador de diámetro 1/16", y se le aplicó una carga de 10 Kg. Ver figura 2.



Figura 1. Ubicación de las probetas de control en la ciudad de Antofagasta y Tocopilla. En la figura se encuentran marcados los lugares en el mapa, con flecha azul. En Antofagasta su localización georeferenciada es 23°42'06,2''S 70°25'11,5''W. En el sector La Negra, Barrio Industrial es 23°76'75,2''S y 70°30'83''W. En la ciudad de Tocopilla, las probetas de control se encuentran a unos 300 metros de la costa y a unos 1000 metros de las termoeléctricas (●) e industrias (EC-L, Norgener, SQM), cuya georreferencia es 22°06'32''S y 70°12'40''W.





Figura 2. Vistas superior, corresponden a los soporte de las probetas de control y captadores de contaminantes, En la inferior, el equipo de la izquierda corresponde al durómetro EMCOTEST, modelo M4U 075. El del lado derecho es un durómetro Zwick, modelo Roell ZHU del año 2012. Trabaja con potencia: 114/230 V, 2/1A y 50/60 Hz, 1L/N/Pe.

### 3. Resultados y Discusión

La selección previa del lugar del borde de la costa de Antofagasta que presenta mayor agresividad a diversos materiales se presenta en la figura 3. Las experiencias realizadas se hicieron con diferentes tipos de aceros y expuestos por 680 horas en los sectores: norte, medio y sur de la ciudad de Antofagasta. La variación de la velocidad de corrosión nos indica que el sector que presenta una mayor pérdida de masa por efecto de exposición a la atmosfera de los materiales sometidos a la acción atmosférica es el sector sur de la ciudad de Antofagasta.

A partir del resultado de la figura 3, se colocaron dos tipos diferentes de aceros y aluminio en el

sector sur próximo al borde costero, a 5 km del centro de la ciudad, punto georreferenciado (figura 1) cuyos datos se presentan en la tabla 1 (Estación Antofagasta). En este caso, a los 113 días de exposición, nos encontramos que la probeta de acero A36 presenta una mayor velocidad de corrosión en relación al aluminio y al acero inoxidable, siendo este último el que presenta el menor valor en la velocidad de corrosión, datos tabla 2 (Estación Antofagasta).

Nuestro segundo punto de exposición es el sector del barrio industrial, ubicado hacia el este, a 16 km del punto anterior. Los datos de las probetas se presentan en la tabla 1 (Estación Barrio Industrial). y los resultados en la tabla 2 (Estación Barrio Industrial). En este caso a partir de los valores encontrados para cada una de las probetas expuestas, se concluye que en el sector industrial, que se encuentra más lejano a la costa, la pérdida de

masa por efecto de la corrosión para el acero fue más rápida. Mientras que, el sector más cercano al borde costero, las placas están menos afectadas (Estación Antofagasta).

En el caso del aluminio, la comparación entre las probetas expuestas en el borde costero y el barrio industrial, esta pierde mayor masa casi seis veces más en el sector industrial (0,13 gr) que en el borde costero (0,61 gr).

La tercera estación es la ciudad de Tocopilla, en que se observa al igual que en las estaciones anteriores, la mayor pérdida de masa para el acero A-36. En la figura 4 se muestra el comportamiento después de 2520 h (105 días). En el caso del cobre se tuvo una mayor velocidad de corrosión en relación al acero inoxidable.

A partir de la inspección visual observamos que las placas de acero A36, todas tienen una depositación más uniforme, mientras que en el aluminio solo se observan las rayas del pulido. Por su parte en el cobre, sólo se observa parcialmente alteración.

Vera y col. el año 2010 evaluaron cobre, aluminio, y acero galvanizado en el centro de la ciudad de Antofagasta. Los resultados de dichos estudios a los seis meses, en el año 2010, mostraron que el ambiente marino, el aluminio y su aleación presenta corrosión localizada, pero el ataque fue mayor en el aluminio puro. Con respecto a la corrosión atmosférica del cobre, en función del tiempo de exposición ésta mostró dependencia con las características morfológicas y protección de los productos de corrosión en conjunto con el efecto combinado de las contaminantes más abundantes y frecuentes del ambiente.

A partir de los dos tipos de aceros, los resultados de nuestra investigación, denota que el acero inoxidable presenta en los tres ambientes una mayor resistencia a la corrosión en general, y de acuerdo a los antecedentes de su composición química, la adición de molibdeno le proporciona una mejor resistencia a la gran variedad de ambientes. De acuerdo con la literatura, la adición de un 2 a 3 % de molibdeno a esta aleación incrementa la resistencia a la corrosión, lo que se traduce en un mejoramiento en la resistencia a la corrosión por picadura en ambientes clorurados. Por otra parte, el bajo contenido de carbono retarda la precipitación del carburo de cromo y, por lo tanto, muestra una menor vulnerabilidad al ataque intergranular en ambientes corrosivos como lo son las zonas costeras

y salinas del norte de Chile, además, el bajo contenido de carbono previene la sensibilización (precipitación de carburos de cromo en los límites de grano) y por lo tanto la corrosión intergranular.

Como producto de la inspección visual, la probeta de aluminio presenta menor corrosión localizada, al igual que el acero inoxidable. El acero A36 presentó mayor corrosión, mayoritariamente por todo el borde de la probeta y su superficie. Con respecto a la corrosión del cobre, como una función del tiempo de exposición ésta mostró pequeñas zonas, en diferentes áreas de su superficie. Es importante tener en cuenta que en la corrosión uniforme hay casos en los que la superficie del material se encuentra cubierta por productos de corrosión, bajo esta capa pueden haber o no otros tipos de corrosión, que en estas pruebas preliminares del trabajo no han sido estudiadas. Aun cuando existen autores que declaran la corrosión pitting, si se analiza la superficie metálica de la probeta, este tipo de corrosión se encuentra en zonas punteadas con irregularidades bien definidas, que en nuestro caso no la hemos visualizado. La probeta de acero inoxidable puesta en AltoNorte, presenta corrosión no uniforme por sectores, películas de óxido de Cr.

Si bien la composición básica de los componentes atmosféricos es prácticamente constante, algunos constituyentes pueden variar en pequeñas cantidades afectando las propiedades corrosivas del medio. Por lo tanto, la rapidez de corrosión variará según la atmósfera. A estos resultados aún le falta analizar la influencia de los contaminantes, ya que son sólo datos preliminares.

La figura 4B, muestra la velocidad de corrosión que experimentan las probetas al cabo de tres meses de exposición, para el sector de Antofagasta. Aun cuando la zona industrial con el sector sur no presenta cuantitativamente el mismo valor, pero si la misma tendencia cualitativa. Se observa una clara diferencia entre los valores de la velocidad de corrosión de la probeta de acero A36 frente al resto, siendo ésta la que presenta la mayor pérdida de peso. La velocidad de corrosión más baja de todas las muestras resultó ser para el aluminio.

Las probetas expuestas en Tocopilla presentan una tonalidad más oscura, con clara alteración de su superficie. Las capas de óxidos que se forman superficialmente al compararse con las de AltoNorte, son mucho más oscuras, la premisa es que el ambiente de Tocopilla es más corrosivo

frente al de Tocopilla, lo cual deberemos evaluar para la siguiente etapa.

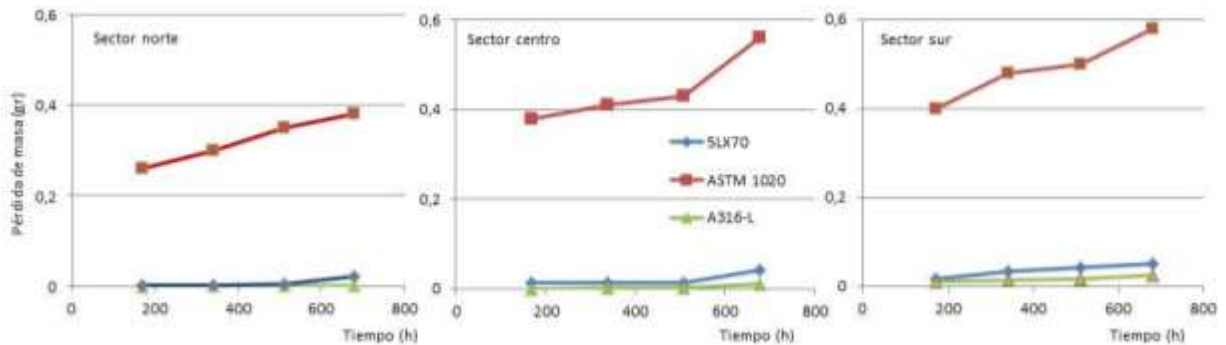


Figura 3. Pérdida de masa de los aceros expuestos en el sector norte, centro y sur de la ciudad de Antofagasta

Tabla 1. Dimensiones y densidades de las probetas iniciales expuestas a corrosión en la ciudad de Antofagasta y Tocopilla

Estación	Material	Masa inicial (g)	Longitud a en (cm)	Ancho b en (cm)	Espesor c en (cm)	Área= 2 (ab+ac+bc) en (cm <sup>2</sup> )	Volumen abc en (cc)	Densidad en (g/cc)
Antofagasta	Acero:A-36	684,630	15,115	10,060	0,590	333,8203	89,7136	7,6313
Antofagasta	Acero Inox.	67,560	15,460	10,050	0,080	314,8276	12,4298	5,4353
Antofagasta	Aluminio	91,340	15,200	9,985	0,230	315,1291	34,9076	2,6166
Barrio Ind. Alto Norte	Acero:A-36	234,790	15,565	10,025	0,195	322,0584	30,4276	7,7163
Barrio Ind. Alto Norte	Acero Inox.	68,620	15,330	10,360	0,055	320,4635	8,7350	7,8557
Barrio Ind. Alto Norte	Cobre	449,940	14,905	10,060	0,445	322,1075	66,7252	6,7432
Barrio Ind. Alto Norte	Aluminio	90,860	15,000	10,000	0,230	315,3377	34,9323	2,6010
Tocopilla	Acero:A-36	679,190	15,145	10,020	0,590	333,2005	89,5342	7,5858
Tocopilla	Acero Inox.	67,160	15,330	10,350	0,090	321,9534	14,2799	4,7031
Tocopilla	Cobre	502,570	14,945	10,050	0,445	322,3901	66,0868	7,6047

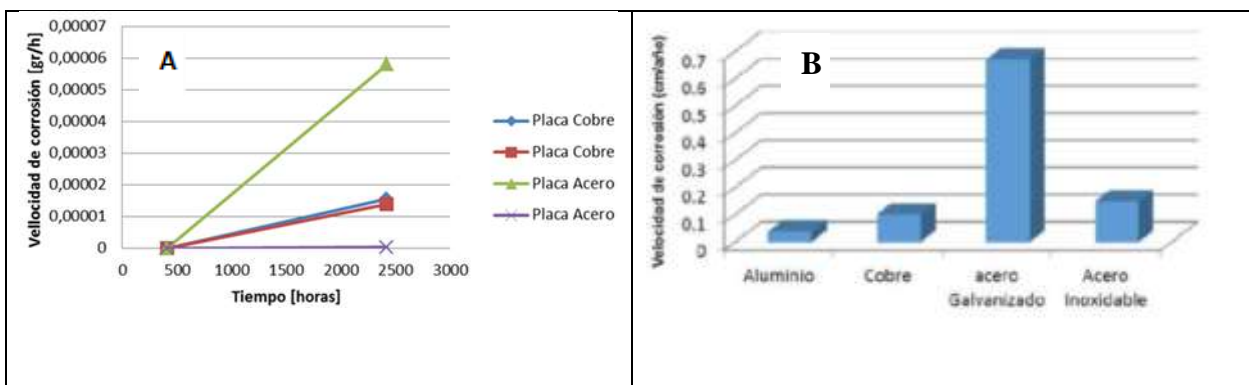


Figura 4. A: Velocidad de corrosión para el cobre, acero A-36 y acero inoxidable, expuestas en la ciudad de Tocopilla. B: en el sector sur de Antofagasta.

Tabla 2. Datos de tiempo de exposición, velocidad de corrosión (mm/año) calculada como  $87,6 \Delta m / (\rho A t)$ , dureza de las probetas sometidas a exposición atmosférica y su ubicación georeferenciada.

Estación	Material	Densidad (g/cc)	Área (cm <sup>2</sup> )	Tiempo exposición (horas)	Pérdida de masa: $\Delta m$ : (gr)	Veloc. de corrosión (mm/año)	Dureza (prom)	ubicación
Antofagasta	Acero A-36	7,6313	333,8203	2712	0,78	1,003E-02	77 RB	23°42'06,2"S 70°25'11,5"W
Antofagasta	Acero Inox.	5,4353	314,8276	2712	0,01	2,236E-04	83,2 RB	23°42'06,2"S 70°25'11,5"W
Antofagasta	Aluminio	2,6166	315,1291	2712	0,13	5,404E-03	51,2 V	23°42'06,2"S 70°25'11,5"W
Barrio Industrial Alto Norte	Acero A-36	7,7163	322,0584	2472	1,38	2,006E-02	72,1 RB	23°76'75,2"S 70°30'83"W
	Acero inox	7,8557	320,4635	2472	1,14	2,287E-02	83,35 RB	23°76'75,2"S 70°30'83"W
	Cobre	6,7432	322,1075	2472	1,32	1,830E-02	65,1 RB	23°76'75,2"S 70°30'83"W
	Aluminio	2,6010	315,3377	2472	0,61	2,728E-05	55,8 V	23°76'75,2"S 70°30'83"W

#### 4. Conclusiones

Al tener una costa amplia en Antofagasta el fenómeno corrosivo no se manifiesta de igual forma, a lo largo de su borde costero, comprobándose que el aumento corrosivo está en relación más directa con la cercanía al mar.

Las placas de acero A-36 y de cobre expuestas en la ciudad de Tocopilla, a partir de la inspección visual, se presentan más corroídas en comparación con las de Antofagasta tanto del sector borde costero y barrio industrial.

A partir de los resultados de tres meses de exposición, la velocidad de corrosión obtenida en

orden de mayor a menor, para los diferentes materiales para la ciudad de Antofagasta es:

Acero A 36 > acero inoxidable > cobre > aluminio

Los resultados muestran que en ambiente marino el aluminio presenta corrosión localizada. Con respecto a la corrosión atmosférica para el cobre en función del tiempo de exposición, ésta es dependiente de las características morfológicas y protección de los productos de corrosión en conjunto con el efecto combinado de las contaminantes más abundantes y frecuentes del ambiente. Estudio que debe ser ampliado dado que son datos preliminares.



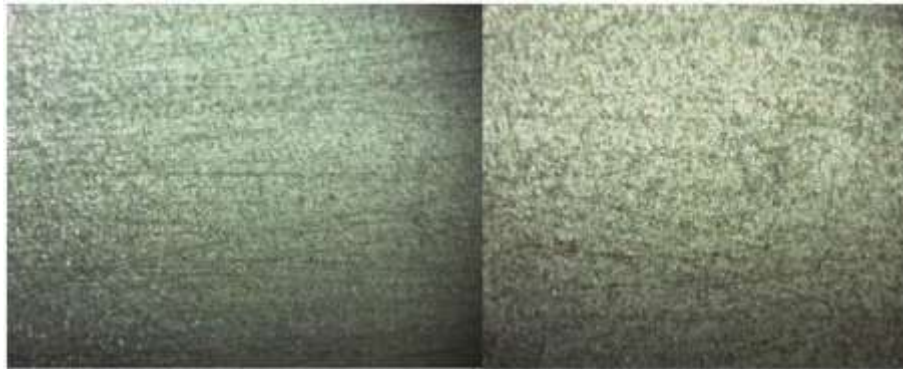
Placa expuesta en Antofagasta- Acero A36, se observa un ataque mas parejo, mas uniforme en toda la placa.

Placa expuesta en Antofagasta- Acero Inoxidable, corrosión no uniforme por sectores.



Placa expuesta en AltoNorte- Acero A36 presenta corrosión uniforme v en toda la probeta

Placa expuesta en AltoNorte- Acero Inoxidable corrosión no uniforme. es por sectores.



Placa expuesta en Antofagasta: Aluminio no hay corrosión. debido a la película protectora de óxido de Al

Placa expuesta en AltoNorte: Aluminio no se observa corrosión



Placa expuesta en Antofagasta-Cobre

Placa expuesta en AltoNorte-Cobre existe una pequeña área más oscura

## 5. Referencias

- Ávila, J. y Genesca, J. 1987. I. La corrosión en la vida diaria. En: Mas allá de la herrumbre. ISBN 968-16-2396-7. Fondo de Cultura Económica. México.
- CIREN 2016. Antecedentes climáticos II Región e Antofagasta. Informe clima Septiembre 2016, CIREN. En <http://sitha.ciren.cl> [acceso Oct 25, 2017].
- Corvo F, y col., 1992. Distribución regional de la salinidad de la atmósfera en Cuba y su influencia sobre la corrosión del acero al carbono. Primer Taller Internacional de Corrosión, CONACYT-CINVESTAV, Mérida, Yucatán, México.
- Chico, B., Otero, E., Mariaca, L. y Morcillo, M. 1998. La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa. Rev. Metal Madrid, 34 (mayo): 71-74.
- Chico, B., de la Fuente, D., Simancas, J. y Morcillo, M. 2005. Corrosión atmosférica de metales. Efecto de parámetros meteorológicos y de contaminación. Afinidad, vol. 62, no 519, pp. 479-486.
- Davison, RM. 1999. ASTM update for stainless steels II. Mater Performance. 38(10): 60-1.
- Feliu, S. y M. Morcillo, M. 1982. *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Ed. Bellaterra, Barcelona, España.
- Garcés, I. y Restovic, A. 2016. Estudio preliminar del grado de corrosión de diversos materiales en la Bahía de Antofagasta. III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica. COMCAPLA 2016. La Habana Cuba. pp: 243-248.
- Genesca, J. 1994. Cap.III. Corrosión Atmosférica. Más allá de la herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente. Fondo de Cultura Económica. México. ISBN 968-16-4370-4. En: [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec\\_6.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec_6.htm). [acceso Sept. 25, 2017].
- Guttman, M. y Sereda, P.J. 1967. ASTM STP435, Philadelphia, 326.
- Morcillo, M. 1998. Predicción a corto y largo plazo de la corrosión atmosférica de metales. Rev. Metal. Madrid, 34 (mayo).
- Morcillo, M. 1999. Corrosión y Protección de Materiales en las Atmósferas de IberoAmérica, Parte I: Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. eds. M. Morcillo, E. Almeida, B. Rosales, J. Uruchurtu y M. Marrocos, CYTED. Madrid. pp. 661-679.
- Morcillo, M., Chico, B., Otero, E. and Mariaca, L. 1999. Effect of Mariane aerosol on Atmospheric Corrosion. Materials Performance, 38(4), p.72.
- Morcillo, M., Almeida, M. y Fragata, F. 2002. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II- Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Patina, XV.D/CYTED). Madrid, España. Editorial Gráficas Salué. España. ISBN: 84-930448-2-2.
- Norma ASTM G1-90. 2003. Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, Annual Book of ASTM Standards.
- Norma ISO-8565. 1992. Metals and alloys-atmospheric corrosion testing. General requirements for field.
- Norma ISO 9223. 1991. Corrosion of metals and alloys. Classification of corrosivity of atmospheres, ISO, Geneve.
- Norma ISO 9225. 1991. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of measurement of pollution, ISO, Geneve.
- Norma ISO 9226. 1991. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, ISO, Geneve.
- Pierre, R, R. 1999. Handbook of Corrosion Engineering. New York, United States. ISBN: 0-07-076516-2. Editorial: McGraw-Hill.
- Plan de Descontaminación 2010. Diario Oficial. 12 de octubre de 2010. En [http://www.mma.gob.cl/transparencia/mma/doc/Plan\\_DescontaminacionAtmosfericoTocopillaZonacircundante.pdf](http://www.mma.gob.cl/transparencia/mma/doc/Plan_DescontaminacionAtmosfericoTocopillaZonacircundante.pdf). [acceso Dec 5, 2017].

Rivero, S., Chico, B., de la Fuente, D. y Morcillo, M. 2007. Corrosión atmosférica del acero bajo en carbono en un ambiente marino polar. Estudio del efecto del régimen de vientos. *Rev. Metal. Madrid*, 43 (5), Septiembre-Octubre, 370-383.

Rizo, I., Adames, Y. y Rivera, Y. 2013. Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono en zonas petrolíferas de la costa norte occidental de Cuba. *Revista CNIC (44)*: 216-228

Rosales B. M. 1997. Mapas de corrosividad atmosférica de Argentina, CITEFA, ISBN: 987-96600, Buenos Aires. Argentina.

Salazar, P., Gómez, D. Sigala, S y Moreno, M. 2015. Pérdidas económicas por corrosión. En: <https://prezi.com/unb7yxndi4rj/perdidas-economicas-por-corrosion/?webgl=0>. [acceso Dec 5, 2017].

Stanners, J.F. 1972. 4 th . International Congress on Metallic Corrosion, NACE, 419.

Termiser 2017. Características y propiedades del aluminio. En <http://www.termiser.com/>. [acceso Dec 5, 2017].

Tomashov, N. D. 1996. Theory of corrosion and protection of metals, MacMillan Co., New York (EEUU), p. 367.

Torres, CL. 1999. Utilización de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L en industrias que operan con cloruro sódico. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Valdez, B. y Schorr, M. (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Barcelona, España: Omnia Science;. ISBN: 978-84-940234-7-7, 2013

Velilla, E., Villada, F. y Echeverría, F. 2009. Modelos de pérdida de masa de acero por corrosión atmosférica en Colombia usando inteligencia computacional Models of steel mass loss by atmospheric corrosion in Colombia using neural networks. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N°49. pp. 81-87. Septiembre, 2009. En: [https://www.researchgate.net/publication/267807763\\_Modelos\\_de\\_perdida\\_de\\_masa\\_de\\_acero\\_por\\_corrosion\\_atmosferica\\_en\\_Colombia\\_usando\\_inteligencia\\_computacional\\_Models\\_of\\_steel\\_mass\\_loss\\_b](https://www.researchgate.net/publication/267807763_Modelos_de_perdida_de_masa_de_acero_por_corrosion_atmosferica_en_Colombia_usando_inteligencia_computacional_Models_of_steel_mass_loss_b)

y\_atmospheric\_corrosion\_in\_Colombia\_using [acceso Dec 10, 2017].

Vera R., Delgado D., Araya R., Puentes M., Guerrero I., Rojas P., Cabrera G., Erazo S., Carvajal A. 2012a. Construcción de mapas de corrosión atmosférica de Chile. Resultados preliminares. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 32(2), 269-276.

Vera R., Delgado D., Araya R., Puentes M., Guerrero I., Rojas P., Cabrera G., Erazo S., Carvajal A. 2012b Mapa de corrosión atmosférica de Chile: resultados después de 1 año de exposición. *Revista de la Construcción*. 12; 61-72

## 02TCAm. Producción de *Chlorella vulgaris* utilizando un efluente cervecero como sustrato.

### *Chlorella vulgaris* production using a brewery wastewater as substrate.

Julieta Lois-Milevicich<sup>1</sup>, Paola Álvarez<sup>1</sup>, Ricardo Mateucci<sup>1</sup>, Nahuel Casá<sup>1</sup>, Marina de Escalada Pla<sup>2</sup>, Víctor Busto<sup>3</sup>, María del Carmen Gutierrez<sup>1</sup>.

1. Centro Tecnologías Químicas, UTN, Facultad Regional Buenos Aires. Av. Medrano 951, CABA. 2. ITAPROQ, UBA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Intendente Güiraldes 2160, C.A.B.A. 3. NANOBIOTEC, UBA, Facultad de Farmacia y Bioquímica. Junín 956, C.A.B.A.  
jloismilevicich@frba.utn.edu.ar

#### Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la producción de biomasa de *Chlorella vulgaris* utilizando un efluente cervecero como sustrato. El mismo fue diluido hasta alcanzar valores de demanda química de oxígeno (DQO) de 18000 mg O<sub>2</sub>/L. Se midió la concentración de biomasa en g/L al cabo de seis días de cultivo. A partir de los resultados, se caracterizó la curva de crecimiento del alga para algunos de los sistemas, siguiendo el mismo por densidad óptica a 680nm y por recuento en cámara de Neubauer. Se ajustaron los datos mediante la ecuación de Gompertz modificada. Se encontró que los sistemas conteniendo efluente presentaron mayores concentraciones de biomasa que el sistema control (sin efluente). Los sistemas de igual composición, uno con ciclo de luz de 12h y el otro en oscuridad, no presentaron diferencias en el valor de concentración alcanzado. De igual modo, se encontró que los valores de velocidad específica de crecimiento máxima de 0,18 d<sup>-1</sup> y 0,17 d<sup>-1</sup>, no presentaron diferencias significativas, arrojando productividades máximas de 7,86 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> y 7,50 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente. Se pudo observar que *Chlorella vulgaris* creció heterotróficamente y pudo adaptarse rápidamente al medio propuesto en las condiciones ensayadas. Estos resultados resultan de interés para el aprovechamiento de nutrientes presentes en los efluentes cerveceros para la producción de biomasa microalgal.

Palabras clave: Biomasa, *Chlorella*, efluente cervecero, cinética de crecimiento.

#### Abstract

The aim of this study is to evaluate *Chlorella vulgaris* biomass production using brewery wastewater as substrate. The effluent was diluted until the chemical oxygen demand (COD) reached 18000mg O<sub>2</sub>/L. Biomass concentration was determined after six days of cultivation as g of dried weight/L. Based on these results, growth curves were characterized for some of the systems. Growth was measured by optical density at 680nm and Neubauer chamber count. Modified Gompertz model was used to predict the trend of *Chlorella* growth. All systems containing wastewater showed higher biomass concentrations than the control system (without effluent). The systems with the same composition, one submitted to light cycle and the other in darkness, did not present significant differences in the concentration values achieved. Maximum specific growth rate also showed similar values for these two systems: 0,18 d<sup>-1</sup> and 0,17 d<sup>-1</sup>, being productivity values of 7,86 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> and 7,50 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, respectively. *Chlorella vulgaris* showed good adaptability to the wastewater in the experiment conditions and was able to grow heterotrophically. Based on the results, brewery wastewater showed potential as nutrient source for microalgal biomass production.

Keywords: Biomass, *Chlorella*, brewery wastewater, growth kinetic.

#### 1. Introducción

La producción anual de cerveza en la Argentina es de más de 20 millones hectolitros, de los cuales un 0,5% está representado por micro y pequeños emprendimientos. La industria cervecera genera

efluentes provenientes de la producción, lavado y otras, entre 2 y 8 litros por litro de cerveza producido (Ablin, 2014; Seluy & Isla, 2014).

Se han reportado productividades de biomasa de *Chlorella* entre 0,01 y 7,7 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> bajo regímenes de



cultivo auto-, mixo- y heterotróficos (Chen, Yeh, Aisyah, Lee, & Chang, 2011; Choi, 2016; Farooq et al., 2013; Mata, Martins, & Caetano, 2010; Safi, Zebib, Merah, Pontalier, & Vaca-Garcia, 2014), pudiendo llegar a concentraciones de biomasa máximas de hasta 21 g/L (Gao, Zhai, Ding, & Wu, 2010; Xiong, Li, Xiang, & Wu, 2008; Xu, Miao, & Wu, 2006). Las especies analizadas de *Chlorella* han demostrado que puede contener entre 42 y 58% de proteínas totales, valor que puede variar según el régimen de cultivo; entre 5 y 40% de lípidos totales; y entre 12 y 55% de carbohidratos bajo deficiencia de nitrógeno, siendo este valor aún menor bajo condiciones de cultivo óptimas (Becker, 2007; Safi et al., 2014). *Chlorella* puede producir tanto aminoácidos esenciales como no esenciales, lo que significa que la calidad de la proteínas que produce es de valor nutricional (Safi et al., 2014). Algunas especies de *Chlorella* se han ensayado previamente en efluentes varios de industria cervecera, sintéticos y reales, (Farooq et al., 2013; Mata, Melo, Simões, & Caetano, 2012; Raposo, Oliveira, Castro, Bandarra, & Morais, 2010), evidenciando una buena adaptabilidad al mismo. Sin embargo, no se han encontrado trabajos que hayan tratado efluentes con altas DQO como el aquí ensayado. En este aspecto, la búsqueda de procesos más sustentables tendiendo a reducir el consumo de agua, minerales y energía es un tema pendiente de estudio.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la producción de biomasa de *Chlorella vulgaris* utilizando un efluente cervecero como sustrato con un valor de demanda química de oxígeno (DQO) de 18000 mg O<sub>2</sub>/L y caracterizar la curva de crecimiento de la microalga en el medio propuesto. La suplementación del medio con sales fue también ensayada.

## 2. Materiales y métodos

### Material

El efluente cervecero fue suministrado por la cervecería artesanal "Kraken", ubicada en el partido de Tres de Febrero, Buenos Aires. El mismo presenta un valor de demanda química de oxígeno (DQO) de 36550 mg/L y pH de 6,2±0,2. La cepa no axénica de *Chlorella vulgaris* proviene del Río Chubut, Trelew; y fue gentilmente suministrada por el Laboratorio de Microalgas de la Universidad Nacional Patagónica San Juan Bosco. Las sales para la elaboración del medio BG-11, (NaNO<sub>3</sub> 1,5 g/L; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 40 mg/L; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 74 mg/L; CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 35,3 mg/L; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 6,5 mg/L; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 14,6 mg/L; citrato de amonio férrico 5,5 mg/L; Na<sub>2</sub>-EDTA·2H<sub>2</sub>O 1 mg/L; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2,9 mg/L; MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 1,8 mg/L; ZnSO<sub>4</sub> 0,12 mg/L; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,39 mg/L; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,08 mg/L; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0,05 mg/L), así como el

hidróxido de sodio para el ajuste de pH, son de grado analítico. El agua utilizada es deionizada por membrana.

### Preparación de los sistemas

Se preparó el medio de cultivo diluyendo el efluente hasta alcanzar valores de demanda química de oxígeno (DQO) de aproximadamente 18000 mg O<sub>2</sub>/L. El pH se ajustó a un valor de 6,6±0,1 (peachímetro ADWA, modelo AD 1300). Estos valores de concentración de efluente y pH fueron determinados como óptimos en ensayos previos de superficie de respuesta (Lois-Milevich, Álvarez, Mateucci, de Escalada Pla, & Busto, 2016). Los diluyentes utilizados fueron agua destilada y medio de mantenimiento BG-11. Los sistemas ensayados fueron:

- Sistema 1: Efluente diluido con agua destilada y expuesto a un ciclo de luz de 12 horas;
- Sistema 2: Efluente diluido con agua destilada y en oscuridad total;
- Sistema 3: Efluente diluido con agua destilada, suplementado con nitrato de sodio en la concentración presente en el medio BG-11 y expuesto a un ciclo de luz de 12 horas;
- Sistema 4: Efluente diluido con medio BG-11 y expuesto a un ciclo de luz de 12 horas;
- Control: Medio BG-11 y expuesto a un ciclo de luz de 12 horas.

Erlenmeyer de 250ml conteniendo 60 ml de los medios de cultivo fueron autoclavados a 121°C por 20 minutos. El inóculo se preparó a partir de un cultivo de *Chlorella vulgaris* en BG-11 de 20 días de crecimiento (DO ≈ 2, ≈ 1,8 x 10<sup>7</sup> células/ml). Los cinco sistemas fueron inoculados con 6 ml del inóculo y se incubaron por 6 días a 26±2°C, 100 rpm de agitación orbital, y 3000 lux de intensidad de luz cuando correspondía.

La biomasa se recolectó por centrifugación a 10000 rpm durante cinco minutos. Se lavó el pellet con agua destilada y se volvió a centrifugar. Se determinó el peso seco de biomasa por secado del pellet a 90°C hasta peso constante. Los resultados se expresaron en g de biomasa / L de medio de cultivo a base de efluente cervecero.

Los sistemas y las determinaciones se llevaron a cabo por duplicado.

### Determinación de la curva de crecimiento

A partir de los resultados obtenidos, se procedió a determinar la curva de crecimiento de la *Chlorella vulgaris* en los sistemas 1, 2 y 4. Para ello se repitieron lotes de ambos sistemas. Se incubaron por

6 días a  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ , 100rpm de agitación orbital, y 3000 lux de intensidad de luz para los sistemas correspondientes.

Se tomaron alícuotas a distintos tiempos a lo largo del período de cultivo; se midió densidad óptica (DO) a 680nm de longitud de onda (Shimadzu, modelo UV-1700, Japón) y se realizó el recuento de células por ml de cultivo en cámara de Neubauer con microscopio (Kyowa, modelo microlux-62, Japón).

Los puntos de las curvas se ajustaron mediante la ecuación (1) de Gompertz modificada (Zwietering, Jongenburger, Rombouts, & Riet, 1990):

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = C \cdot e^{\left\{-e^{\left[\left(\frac{\mu_{max}}{C}\right) \cdot (lag-t)+1\right]}\right\}} \quad (1)$$

Donde  $N/N_0$  representa el cambio en la biomasa de microalgas medida por DO o por recuento de células por cámara de Neubauer;  $C$  es el máximo cambio alcanzado en valor logarítmico;  $\mu_{max}$  es la velocidad específica máxima de crecimiento ( $\text{h}^{-1}$ );  $lag$  es la duración del periodo de adaptación expresado en horas; y  $t$  es el tiempo del periodo de incubación en (h).

Todas las determinaciones se realizaron al menos por duplicado para cada tiempo de medición y las curvas de crecimiento fueron repetidas dos veces.

#### Análisis Estadístico

Todos los resultados fueron informados en base a los valores promedios y sus correspondientes desvíos estándar. Los mismos se compararon mediante un análisis de varianza (ANOVA) seguido por un test de Tukey ( $\alpha$  0,05) para determinar diferencias significativas. Para la validación del ajuste al modelo no lineal, se tuvo en cuenta ( $R^2_{adj}$ ) mayor a 95% y un valor de Durbin Watson (DW) mayor a 1. Para el análisis de los resultados y las regresiones no lineales se utilizó el programa Statgraphics Centurion XV (V 2.15.06, 2007, Statpoint Technologies, Inc., Warrenton, VA, USA).

### 3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de biomasa de *Chlorella vulgaris* obtenidas luego de seis días de incubación para los cinco sistemas ensayados. Se puede observar que todos los sistemas presentaron concentraciones mayores al sistema control ( $p < 0,05$ ). La utilización del efluente cervecero permitió aproximadamente cuadruplicar la concentración final. Cuando la dilución del efluente se realizó con medio BG-11, la concentración de biomasa tuvo un aumento aún mayor (sistema 4),

debido fundamentalmente al aporte de nitrógeno adicional (sistema 3).

**Tabla 1. Concentraciones de biomasa de *Chlorella vulgaris* no axénica obtenidas al final del periodo de incubación**

Sistemas	Concentración de biomasa (g/L)
Sistema 1	$1,82 \pm 0,22^a$
Sistema 2	$1,84 \pm 0,22^a$
Sistema 3	$2,74 \pm 0,33^b$
Sistema 4	$3,17 \pm 0,38^b$
Control	$0,45 \pm 0,05^c$

Letras diferentes representan valores significativamente ( $p < 0,05$ ) diferentes

Se pudo observar que la microalga creció heterotróficamente utilizando como sustrato el efluente cervecero. El medio de cultivo presente en los sistemas 1 y 2 tiene idéntica composición, la diferencia entre ambos fue la presencia y ausencia de un ciclo de luz. No se observaron diferencias significativas en la concentración de biomasa obtenida al final del período de incubación debido al suministro de un ciclo de luz. Choi (2016) reportó concentraciones similares entre pares de sistemas, cuya única diferencia era el régimen de cultivo: 0,802 y 0,82 g/L para el sistema expuesto a ciclo de luz mientras que obtuvo valores entre 0,882 y 0,917 g/L para el sistema en oscuridad o puramente heterotrófico.

En la Tabla 2 se muestran los valores de velocidad específica de crecimiento para la etapa exponencial calculados según la expresión (2):

$$\mu = \frac{\ln X_2 - \ln X_1}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

Se eligió como punto 1 la densidad óptica medida a las 23 h; y como punto 2 la densidad óptica a las 53 h, de los datos obtenidos a partir de las curvas de crecimiento. Las velocidades se expresaron en unidades  $\text{d}^{-1}$  a fin de compararlas con las reportadas en bibliografía. Puede observarse que las mismas se encuentran dentro del orden de magnitud de los reportados por Farooq et al. (2013) de  $0,97 \text{ d}^{-1}$  para *Chlorella sp.* en efluente cervecero; y de  $0,839 \text{ d}^{-1}$  para *Chlorella sp.* GD por Kuo et al. (2015) para efluente de industria porcina.

**Tabla 2. Velocidad específica de crecimiento.**

Velocidad específica de crecimiento ( $\text{d}^{-1}$ )	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 4
	$1,091 \pm 0,004$	$1,022 \pm 0,004$	$0,98 \pm 0,04$

En la Figura 1 se muestran los ajustes al modelo de Gompertz modificado y los valores experimentales

obtenidos de DO a diferentes tiempos de incubación para los sistemas 1, 2 y 4. Si bien, el medio fue esterilizado previo a la inoculación, la cepa es no-axénica. Para verificar que el crecimiento registrado en las condiciones ensayadas se debe fundamentalmente a la microalga, se llevó a cabo la curva de crecimiento a partir de los resultados del recuento hecho con observación microscópica en la cámara de Neubauer (Figura 2).

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de la ecuación con los respectivos valores que verifican la bondad del ajuste. El modelo de Gompertz fue desarrollado para analizar el crecimiento de bacterias (Zwietering et al., 1990) y es ampliamente utilizado en microbiología de alimentos para registrar efectos estimulantes o inhibitorios de crecimiento de bacterias dependiendo el objetivo a analizar (Genevois, Flores, & de Escalada Pla, 2016; Schelegueda, Zalazar, Hracek, Gliemmo, & Campos, 2017). Este modelo permite representar tanto la fase exponencial, como las fases lag y estacionaria. Pocos trabajos se han encontrado acerca del modelado del crecimiento de microalgas, posiblemente debido a la complejidad de los mecanismos involucrados (Lam, Lee, Khoo, Uemura, & Lim, 2016; Polizzi, Bernard, & Ribot, 2017). Los modelos son herramientas no sólo de utilidad sino, además, costo-efectivas para comprender el comportamiento de un sistema.

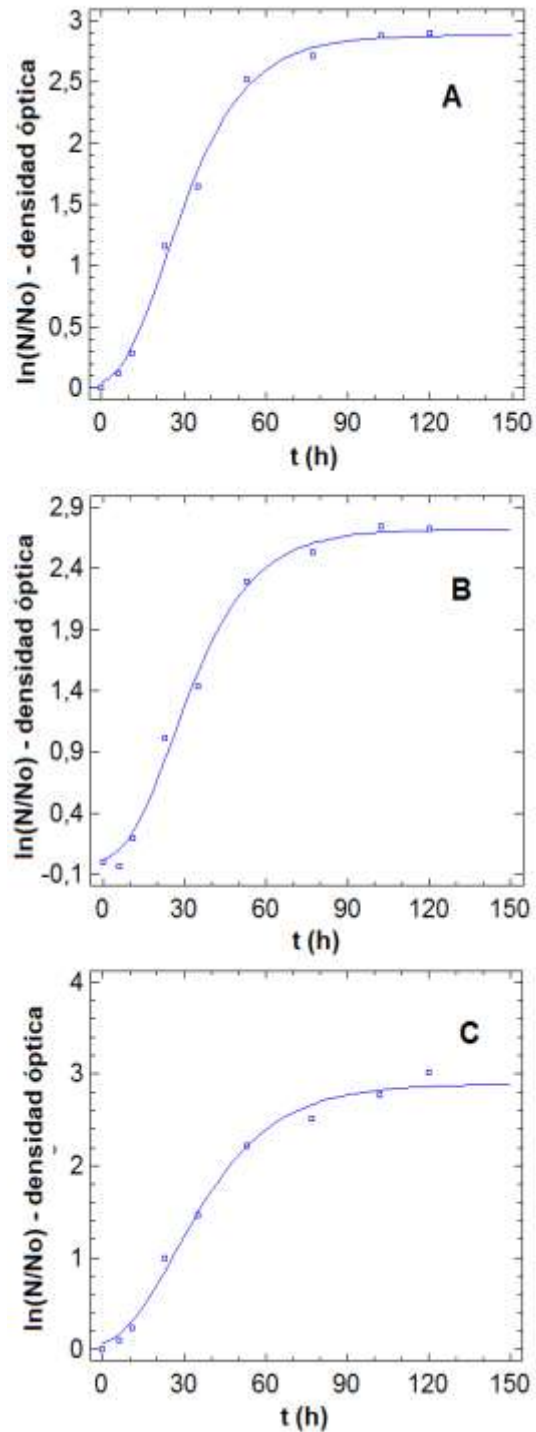


Figura 1. Curva de crecimiento a partir de la medición de la densidad óptica, para los sistemas: A) Sistema 1; B) Sistema 2; y C) Sistema 4. Los puntos representan los valores medidos, mientras que la línea continua representa el ajuste del modelo.

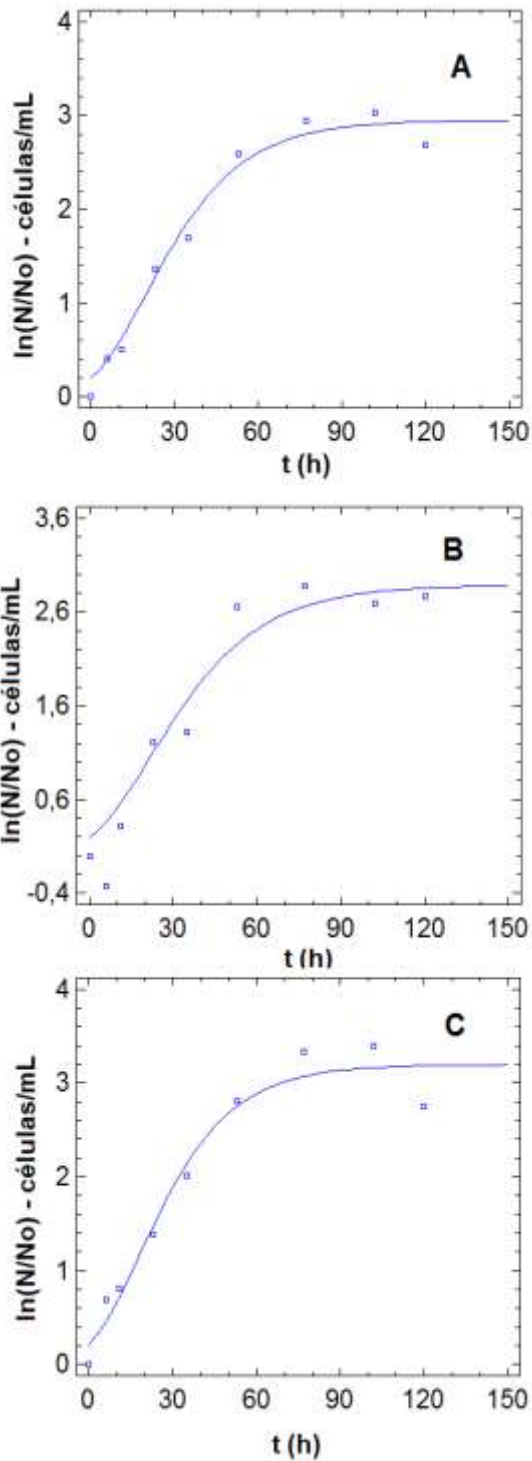


Figura 2. Curva de crecimiento a partir de los valores de recuento en cámara de Neubauer, para los sistemas: A) Sistema 1; B) Sistema 2; y C) Sistema 4. Los puntos representan los valores medidos, mientras que la línea continua representa el ajuste del modelo.

Tabla 3. Parámetros de ajuste al modelo de Gompertz modificado.

		Sistema 1	Sistema 2	Sistema 4
Densidad óptica	$C$	2,9±0,1 <sup>a</sup>	2,7±0,1 <sup>a</sup>	2,9±0,1 <sup>a</sup>
	$\mu_{max}$ (h <sup>-1</sup> )	0,18±0,01 <sup>b</sup>	0,17±0,02 <sup>b</sup>	0,15±0,01 <sup>b</sup>
	$lag$ (h)	7,3±1,5 <sup>c</sup>	9,2±2,0 <sup>c</sup>	7,0±2,3 <sup>c</sup>
	$R^2_{Aji}$ (%); DW	99,02; 1,82	99,51; 3,37	99,12; 2,75
Recuento en Cámara (cel/mL)	$C$	2,9±0,1 <sup>a</sup>	2,9±0,3 <sup>a</sup>	3,2±0,2 <sup>a</sup>
	$\mu_{max}$ (h <sup>-1</sup> )	0,15±0,01 <sup>bc</sup>	0,13±0,02 <sup>b</sup>	0,17±0,02 <sup>c</sup>
	$R^2_{Aji}$ (%); DW	95,76; 1,73	97,88; 1,96	92,13; 1,58

Iguales letras denotan ausencia de diferencias significativas entre valores.

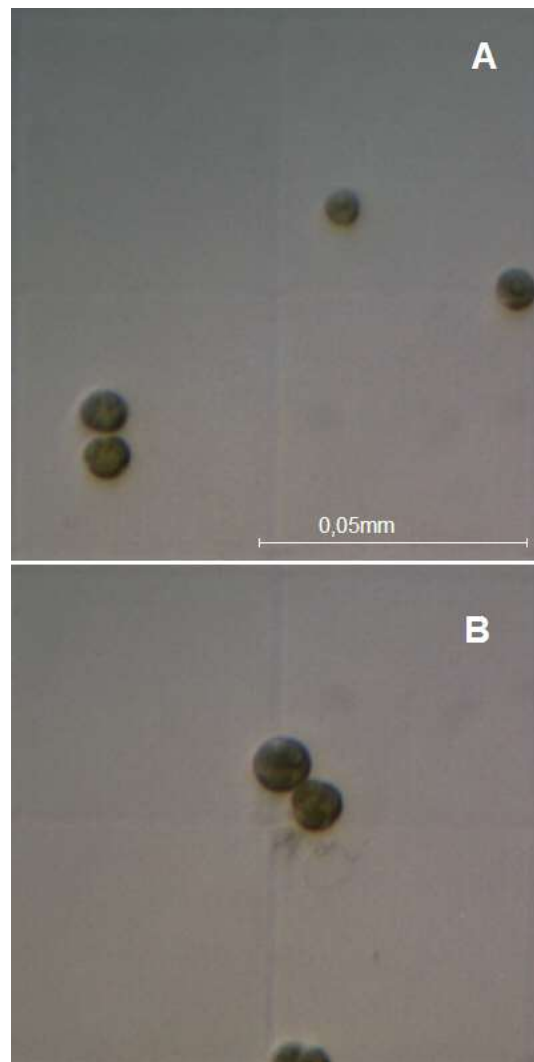
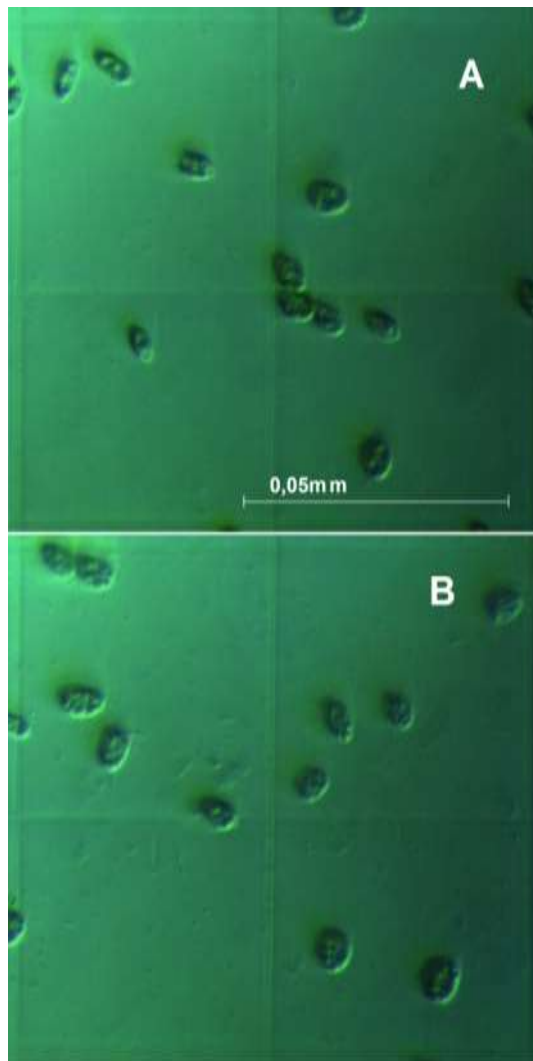


Figura 3. Foto microscópica de los sistemas A) 1, B) 2, en el momento de inoculación de la microalga (tiempo cero). Las líneas de fondo corresponden a los recuadros de 0,0025mm<sup>2</sup> de superficie de la cámara de Neubauer.

En la Tabla 3, se observa una tendencia a valores más altos de  $\mu_{max}$  para el ajuste de los resultados de DO. Sin embargo, no se encontraron diferencias

significativas ( $p > 0,05$ ) entre los parámetros de ajuste para los tres sistemas. Esto significaría que la presencia de luz no tendría efecto significativo sobre el incremento de la DO en las condiciones aquí ensayadas. Puede observarse además, que los valores de  $C$  y de  $\mu_{max}$  coinciden con los obtenidos para los resultados del recuento celular en cámara. Ello permitiría corroborar que el crecimiento estuvo asociado fundamentalmente a la *Chlorella*. En la Figura 3 se muestra una observación microscópica característica de las imágenes de recuento en cámara, a tiempo cero; y en la Figura 4 a los cinco días de incubación, momento en que se registró la máxima concentración en ambos sistemas.



**Figura 4. Foto microscópica de los sistemas A) 1, B) 2, en el quinto día de incubación (120h). Las líneas de fondo corresponden a los recuadros de 0,0025mm<sup>2</sup> de superficie de la cámara de Neubauer.**

Considerando la concentración de biomasa y la velocidad máxima de crecimiento se pudo calcular que los sistemas 1 y 2 presentaron una productividad máxima de 7,86 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> y 7,50 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente. Se han reportado valores de

productividad de biomasa de *Chlorella* entre 0,02 y 7,7 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> (Chen et al., 2011; Mata et al., 2010; Safi et al., 2014).

Es interesante remarcar que, de acuerdo con los recuentos en cámara de Neubauer, no pudo registrarse fase *lag*; lo que indicaría una adaptación rápida de la cepa al medio conteniendo el efluente cervecero. Sin embargo, la observación del cambio en la DO se vio retrasada aproximadamente 7 horas (Tabla 2).

#### 4. Conclusiones

Se pudo observar que *Chlorella vulgaris* creció heterotróficamente utilizando como sustrato el efluente cervecero. La suplementación del medio con nitrógeno aumentaría la concentración de biomasa. Los ciclos de luz no tuvieron un efecto significativo sobre la velocidad específica de crecimiento máxima ni sobre el parámetro  $C$ . La cepa pudo adaptarse rápidamente al medio propuesto. Estos resultados resultan de interés para el aprovechamiento de nutrientes presentes en los efluentes cerveceros para la producción de biomasa microalgal.

#### 5. Referencias

- Ablin, A. (2014). El mercado de cerveza. Recuperado a partir de <http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/sectores/sectores.php?secc=alcoholicas>
- Becker, E. W. (2007). Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25(2), 207–210. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.002>
- Chen, C.-Y., Yeh, K.-L., Aisyah, R., Lee, D.-J., & Chang, J.-S. (2011). Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 102(1), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159>
- Choi, H.-J. (2016). Parametric study of brewery wastewater effluent treatment using *Chlorella vulgaris* microalgae. *Environmental Engineering Research*, 21(4), 401–408. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.024>
- Farooq, W., Lee, Y.-C., Ryu, B.-G., Kim, B.-H., Kim, H.-S., Choi, Y.-E., & Yang, J.-W. (2013). Two-stage cultivation of two *Chlorella* sp. strains by simultaneous treatment of brewery wastewater and maximizing lipid productivity. *Bioresource Technology*, 132, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.034>

- Gao, C., Zhai, Y., Ding, Y., & Wu, Q. (2010). Application of sweet sorghum for biodiesel production by heterotrophic microalga *Chlorella protothecoides*. *Applied Energy*, 87(3), 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.09.006>
- Genevois, C., Flores, S., & de Escalada Pla, M. (2016). Byproduct from pumpkin (*Cucurbita moschata* Duchesne ex poiret) as a substrate and vegetable matrix to contain *Lactobacillus casei*. *Journal of Functional Foods*, 23, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.02.030>
- Kuo, C.-M., Chen, T.-Y., Lin, T.-H., Kao, C.-Y., Lai, J.-T., Chang, J.-S., & Lin, C.-S. (2015). Cultivation of *Chlorella* sp. GD using piggery wastewater for biomass and lipid production. *Bioresource Technology*, 194, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.026>
- Lam, M., Lee, K. T., Khoo, C. G., Uemura, Y., & Lim, J. (2016). Growth kinetic study of *Chlorella vulgaris* using lab-scale and pilot-scale photobioreactor: effect of CO<sub>2</sub> concentration. *Journal of engineering science and technology*, 93–107.
- Lois-Milevicich, J., Álvarez, P., Mateucci, R., de Escalada Pla, M., & Busto, V. (2016). Influencia de la concentración de un efluente cervecero y del pH en la producción de biomasa de *Chlorella* sp. Presentado en IV Simposio Argentino de Procesos Biotecnológicos, Buenos Aires.
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217–232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>
- Polizzi, B., Bernard, O., & Ribot, M. (2017). A time-space model for the growth of microalgae biofilms for biofuel production. *Journal of Theoretical Biology*, 432(Supplement C), 55–79. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2017.08.017>
- Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P.-Y., & Vaca-Garcia, C. (2014). Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35(Supplement C), 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.007>
- Schelegueda, L. I., Zalazar, A. L., Hracek, V. M., Gliemmo, M. F., & Campos, C. A. (2017). Effect of steviosides and potassium sorbate on the growth and thermal inactivation of *Zygosaccharomyces bailii* in acidified model aqueous systems. *LWT - Food Science and Technology*, 79(Supplement C), 659–663. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.009>
- Seluy, L. G., & Isla, M. A. (2014). A Process To Treat High-Strength Brewery Wastewater via Ethanol Recovery and Vinasse Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(44), 17043–17050. <https://doi.org/10.1021/ie500438j>
- Xiong, W., Li, X., Xiang, J., & Wu, Q. (2008). High-density fermentation of microalga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for microbio-diesel production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78(1), 29–36. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1285-1>
- Xu, H., Miao, X., & Wu, Q. (2006). High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *Journal of Biotechnology*, 126(4), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.05.002>
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., & Riet, K. van 't. (1990). Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(6), 1875–1881.

## 03TCAm. Efluente de una industria gráfica: Diseño, simulación y ensayo industrial de un sistema de sedimentación por coagulación/floculación.

### A graphic industry effluent: Design, simulation and industrial testing of a coagulation/flocculation sedimentation system.

Maximiliano Iván Dellestesse<sup>1</sup>, Paula Vitale<sup>1</sup>, Gastón Pablo Barreto<sup>1</sup>, Gladys Nora Eyer<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Área de Química, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET- UNCPBA-CICBA), Avda. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina. mdellestesse@fio.unicen.edu.ar

#### Resumen

El efluente de una industria gráfica de la Provincia de Buenos Aires proviene del lavado de equipos de impresión. Son aguas con alto contenido de tintas comerciales y barnices. 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. El volumen de agua de lavado depende de la tecnología que utilice la empresa. Actualmente, dicha industria realiza un tratamiento convencional del efluente que resulta ineficiente y costoso.

El presente trabajo, pretende aplicar los principios básicos de la ingeniería de las operaciones a una problemática industrial concreta, abordándolo desde diferentes instancias experimentales: laboratorio, piloto, simulación y corroboración del modelo en escala industrial.

El tratamiento propuesto logra reducciones de la carga orgánica del 53% en escala piloto; y 61% en escala industrial. Además, disminuye sustancialmente el tiempo de sedimentación de 24 h a 3,3 h y posibilita adaptar los equipamientos con los que cuenta actualmente la empresa.

Palabras clave: Industria gráfica, Tratamiento de efluentes, Diseño por similitud, Simulación.

#### Abstract

The effluent of a graphic industry in the Province of Buenos Aires comes from the washing of printing equipment. These are wastewater with a high content of commercial inks and varnishes. The inks have formulations based on cellulose or acrylic resins and high molecular weight polymers. The effluents also contain thickeners, dispersants and emulsifiers that keep the inks in suspension, making it difficult to separate them by decanting. The volume of wash water depends on the technology used by the company. Currently, this industry performs a conventional treatment of effluent that is inefficient and expensive.

The present work aims to apply the basic principles of operations engineering to a specific industrial problem, addressing it from different experimental instances: laboratory, pilot, simulation and corroboration of the model on an industrial scale. The proposed treatment achieves reductions in organic load of 53% in pilot scales; and 61% on an industrial scale. In addition, it substantially reduces the settling time from 24 h to 3.3 h and makes it possible to adapt the equipment currently available in the company.

Keywords: Graphic industry, Effluent treatment, Design by similarity, Simulation.

#### 1. Introducción

Una industria gráfica de la Provincia de Buenos Aires, produce diariamente cerca de 1000 L de efluente proveniente del lavado de equipos de impresión. Dicho efluente, se caracteriza por tener alto contenido de tintas comerciales y barnices. Las tintas tienen formulaciones a base de resinas

celulósicas o acrílicas y polímeros de alto peso molecular que le proporcionan una alta carga orgánica. Los efluentes además contienen espesantes, dispersantes y emulsionantes que mantienen las tintas en suspensión (Noonpui et. al, 2010) dificultando su separación por decantación. El volumen de agua de lavado y los tipos de tintas son

variables dependiendo de los períodos de producción y los diferentes lotes.

En la actualidad, la industria estudiada, realiza un tratamiento convencional en el efluente, para la sedimentación, separación y postratamiento de clarificado y barro. La duración del mismo es de 48 horas (la mitad corresponde a sedimentación). Dicho tratamiento, tiene una duración de un día y resulta ineficiente en cuanto a la separación. En la Tabla 1, se presentan las características fisicoquímicas (normas APHA) del efluente, lodo y clarificado, que dan cuenta de la alta carga orgánica y presencia de sólidos (Clesceri et. al, 1992).

**Tabla 1. Características fisicoquímicas del efluente, barro y clarificado (valores promedio período 2014-2015).**

	Efluente	Clarif.	Barro
Sólidos Totales (g/L)	14,446	10,932	52,436
Sólidos Fijos (g/L)	6,206	2,785	17,144
Sólidos Volátiles (g/L)	8,240	1,954	35,240
Humedad Rel. a tiempo $\infty$ ( $\frac{g_{H_2O}}{g_{sól.seco}}$ )	--	--	23,617
% v barros	53	--	--
DQO (mg/L)	65.433	3.339	50.390
pH	6-7	6-7	6-7
Densidad ( $kg/m^3$ )	1006	999,3	1017
Viscosidad (Pa.s)	$3,17 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-3}$

Con el objetivo de encontrar alternativas de separación más eficientes y económicas, en nuestro laboratorio se ha abordado la temática de sedimentación mediante procesos de coagulación/floculación. En estudios previos (Dellestesse et. al., 2015) se han determinado las condiciones óptimas de separación (combinación de productos coagulantes/floculantes y las correspondientes dosis), mediante test de jarras. De ellos, se obtuvieron los siguientes resultados:

- ✓ Coagulante: Policloruro de aluminio (dosis 140 ppm).
- ✓ Floculante: Poliacrilamida aniónica (dosis 1,1 a 1,4 ppm).

En las condiciones de trabajo de laboratorio (temperatura: 13-16°C, velocidad: 150 rpm), el proceso óptimo de coagulación/floculación, permite la eliminación de un 79% de sólidos totales que concentran alrededor del 97% de la carga orgánica del efluente en los lodos decantados. La separación óptima de barros, se observa en la Figura 1.



**Figura 1. Sedimentación óptima a escala piloto**

Con el fin de proyectar la implementación del sistema de coagulación/floculación en escala industrial, es necesario establecer parámetros de diseño y operación, a partir de ensayos a escala piloto y simulaciones que permitan determinar:

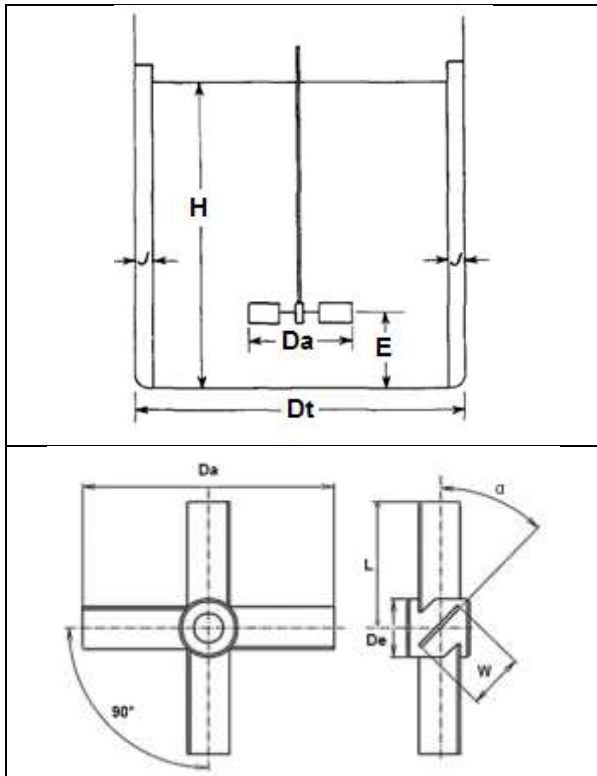
- ✓ Tipo de agitación.
- ✓ Dimensiones del tanque agitado.
- ✓ Tipos de tanques.
- ✓ Velocidades de agitación.
- ✓ Potencia del agitador requerida.
- ✓ Tiempos de sedimentación.
- ✓ Condiciones de operación.

El diseño del tanque agitador, es un componente central para el proceso de tratamiento propuesto. En el mismo se lleva adelante el mezclado del efluente líquido con los productos coagulantes y floculantes. Se busca una eficiencia tal que posibilite una distribución aleatoria de las diferentes fases. El sistema de agitación opera en dos periodos bien definidos: uno de velocidad alta en donde se realizan las inyecciones de los productos floculantes y coagulantes; y otro de velocidad baja en donde se mantienen las partículas sólidas en suspensión, para la formación de flóculos.

El período de agitación lenta, opera a una *velocidad crítica*. Ésta es definida por Zweetering como aquella en las que todas las partículas se encuentran en suspensión o bien permanecen estancas en el fondo por períodos de 1 ó 2 segundos (McCabe et. al., 1991). Esta velocidad se mide a partir de la observación directa.

El sistema propuesto, requiere de una agitación tipo batch, para el tratamiento de 7000 L. El diseño típico, consiste de un tanque cilíndrico, que puede o no tener placas deflectoras (baffles). La agitación es realizada por un eje, el cual contiene un rodete que, según el tipo, imprime diferentes flujos de mezclado o agitación (Figura 2; McCabe et. al., 1991).





**Figura 2. Dimensiones del tanque agitador (arriba; McCabe et. al., 1991) y del rodete (abajo).**

El diseño de tanques agitados requiere de una formalización propia de la mecánica de fluidos que es compleja de plasmar si se contemplan todas las variables. La adimensionalización de los parámetros más importantes, no conduce a ecuaciones numéricas, por lo que es necesario recurrir a la experimentación para resolver la problemática (McCabe et. al., 1991).

En este sentido, el diseño por similitud, surge como alternativa de resolución para este tipo de diseños. Para validar la solución, se debe asegurar la semejanza geométrica, cinemática y dinámica, entre el sistema piloto y el prototipo (industrial).

Para asegurar la similitud geométrica, el modelo y prototipo deben ser idénticos en forma, solo se diferenciarán en el tamaño. Considerando la Figura 2, se pueden definir los factores de forma que deben cumplir tanto el modelo como el prototipo:  $S_1 = Dt/Da$ ,  $S_2 = E/Da$ ,  $S_3 = J/Dt$ ,  $S_4 = L/Da$ ,  $S_5 = W/Da$  y  $S_6 = H/Dt$ .

La similitud cinemática relaciona las velocidades de ambos sistemas, por lo que se debe presentar una equivalencia dinámica (fuerzas inerciales y viscosas). Esto se asegura a partir de la igualdad del número adimensional Reynolds entre el modelo y el prototipo, es decir:

$$Re_M = Re_P$$

$$\frac{n_M \cdot \rho_M \cdot Da_M^2}{\mu_M} = \frac{n_P \cdot \rho_P \cdot Da_P^2}{\mu_P} \quad (1)$$

Siendo  $n$ = velocidad angular,  $\rho$ = densidad del fluido,  $Da$ = diámetro del agitador y  $\mu$ = viscosidad dinámica del fluido.

En cuanto a la similitud dinámica se considera la equivalencia entre las fuerzas más relevantes del sistema, como lo son las fuerzas gravitacionales, viscosas e inerciales. El número adimensional que considera estas fuerzas es el número de Froude, por lo que:

$$Fr_M = Fr_P$$

$$\frac{n_M^2 \cdot Da_M}{g_M} = \frac{n_P^2 \cdot Da_P}{g_P} \quad (2)$$

Siendo  $g$  la constante gravitatoria.

Cabe destacar que la similitud dinámica y cinemática, no se pueden considerar simultáneamente ya que igualar el número de Reynolds y Froude, se llegan a incongruencias matemáticas. En este sentido, hay que evaluar si los esfuerzos gravitacionales revisten de importancia frente a los viscosos.

El presente trabajo, pretende aplicar los principios básicos de la ingeniería de las operaciones a una problemática industrial concreta, abordándolo desde diferentes instancias experimentales: laboratorio, piloto, simulación y corroboración del modelo en escala industrial.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Preparación de la muestra.

Se tomaron 4 muestras de 5 L de efluente de una semana al azar. Se homogeneizaron y almacenaron en heladera hasta el momento del uso. Se homogeneizaron mezclando partes iguales de cada una. Esta última es la que se tomó como muestra representativa, para los ensayos realizados.

### 2.2 Ensayo a escala piloto.

Para el sistema piloto, se considera un tanque cilíndrico sin deflectores, con un rodete de cuatro paletas inclinadas, tal como se observa en la Figura 2. Este tipo de agitador, al igual que el de turbina, son los recomendados para mantener partículas en suspensión (Geankoplis, 1999). Las dimensiones de

esta escala, se presentan a continuación: H= 150 mm, Dt= 150 mm, Da= 50 mm, E= 50 mm, W= 10 mm, L= 25 mm, De= 10mm,  $\alpha= 45^\circ$ . El volumen de efluente ensayado es de 2,65 L.

La agitación se realiza utilizando un agitador de eje vertical, marca *Precytee*, con regulador de velocidad electrónico. La velocidad se controla utilizando un tacómetro láser.

Para el período lento de agitación, se ensayaron velocidades de: 0, 50, 100 y 150 rpm, observando en cada caso, que se alcance la *suspensión completa* de las partículas. Además, se mide en cada caso las alturas del límite entre el clarificado y el barro (torta) luego de la sedimentación.

El protocolo de ensayo se presenta según la Tabla 2.

**Tabla 2. Protocolo de ensayo en escala piloto.**

Tiempo	Agitación	Observación
0 min	Rápida	Agregado de coagulante
3 min	Rápida	Agregado de floculante
5 min	Lenta	--
25 min	Nula	Mediciones de alturas de torta

La velocidad de agitación rápida se definió según las recomendaciones de Susial (2007).

Se ensayan, además, diferentes configuraciones del eje de agitación (vertical y  $15^\circ$  de inclinación), analizando la formación de vórtices.

### 2.3 Diseño por similitud.

Se considera para el caso de análisis las proporciones típicas de un tanque agitado, tanto para el modelo como para el prototipo, asegurando de esta manera la similitud geométrica. Se presentan a continuación:  $S_1 = 3$ ;  $S_2 = 1$ ;  $S_4 = 0,25$ ;  $S_5 = 0$  y  $S_6 = 1$ . Debido a que no se contemplan deflectores en el sistema,  $S_3$  no se considera.

La similitud dinámica reviste mayor importancia frente a la cinemática. Esto se justifica en el hecho de que en todo momento, se requiere mantener todas las partículas en suspensión. Además, como se mencionó anteriormente, no se consideran placas deflectoras y se genera un vórtice controlado en la mezcla. En este sentido, la velocidad de agitación se calcula a partir de la similitud dinámica.

De la Ecuación 2, se despeja la velocidad angular del prototipo como:

$$n_P = n_M \sqrt{\frac{Da_M}{Da_P}} \quad (3)$$

Por otra parte, la potencia requerida se calcula a partir del período rápido de agitación ya que en esta etapa del proceso el requerimiento energético es mayor. Se utiliza la recomendada por la bibliografía (McCabe et. al., 1991):

$$P = \frac{N_p \cdot n^3 \cdot Da^5 \cdot \rho}{g} \quad (4)$$

Siendo P la potencia requerida y  $N_p$  el número de potencia que depende de la geometría del rodete.

En cuanto al período lento, se pretende lograr *suspensiones completas* que posibiliten el crecimiento de flocúlos para su posterior sedimentación.

### 2.4 Simulación.

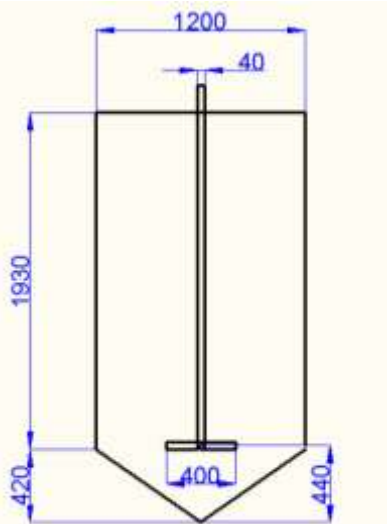
Para la simulación, se utiliza el software *VisiMix Turbulent*. En función del diseño del tanque agitado con paletas inclinadas, se definen las variables críticas del sistema. Se plantea analizar diferentes configuraciones de tanque cilíndrico, cónico y cónico con deflectores (Tabla 3).

**Tabla 3. Datos de entrada para la simulación VisiMix Turbulent para el período rápido de agitación.**

	Variabl e	Simulació n 1	Simulació n 2	Simulació n 3
Tanque	Tipo de tanque	Cilíndrico	Cónico	Cónico con baffles
	Dt (mm)	2130	2130	2130
	H (mm)	2130	2685	2685
	Ht (mm)	2500	3046	3046
	Baffles	No	No	4 baffles cilíndricos
Impulsor	Impulsor	Hélice marina de tres palas	Hélice marina de tres palas	Hélice marina de tres palas
	Da [mm]	710	710	710
	E [mm]	710	710	710
	n [rpm]	53	53	53
	P [W]	800	800	800
Fluido	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1006	1006	1006
	Fluido	Newtoniano	Newtoniano	Newtoniano
	$\nu$ [cSt]	3,148	3,148	3,148
Sólido	$\rho_P$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1124	1124	1124
	$\mu_P$ [Pa.s]	$3,17 \times 10^{-3}$	$3,17 \times 10^{-3}$	$3,17 \times 10^{-3}$
	$D_p$ [µm] Medio	$4,26 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$
	$D_p$ [µm] Máximo	$2,13 \times 10^4$	$2,13 \times 10^4$	$2,13 \times 10^4$
	Conc. de sólidos [kg/m <sup>3</sup> ]	17,1	17,1	17,1

### 2.5 Ensayo en escala industrial.

Con los datos recabados en las instancias anteriores, se plantea un ensayo en escala industrial en un tanque cónico con capacidad de 1600 L aproximadamente. La finalidad del ensayo es corroborar los datos experimentales y adaptarlos a los equipos disponibles en la industria. En la Figura 3, se presentan las dimensiones del mismo.



**Figura 3. Dimensiones (mm) del tanque agitador utilizado en la escala industrial.**

Se utiliza un agitador industrial marca CRISMET modelo SCO-75-8, con una potencia de 0,75 CV (560 W), que imprime una agitación vertical máxima de 142 rpm, sin control de velocidad. El rodete corresponde a un agitador de paletas planas inclinadas a 45°, tal como el utilizado en el modelo piloto.

Los tipos de coagulantes utilizados, se corresponden con los ensayados en escala de laboratorio. La dosis de floculante fue ajustada a 10 ppm, previos ensayos de jarras, debido a un cambio de marca en el proveedor del producto.

Previamente se simula el sistema utilizando el software *VisiMix Turbulent*, para corroborar la velocidad y tiempo de agitación del período rápido. En cuanto al período lento, debido a que no se cuenta con control de velocidad, se opta por detener el sistema de agitación para evitar que se rompan los flóculos formados.

El protocolo de ensayo se muestra en la Tabla 4:

**Tabla 4. Protocolo de ensayo en escala industrial.**

Tiempo	Agitación	Observación
0 min	Rápida	Homogenización del efluente
30 min	Rápida	Agregado de coagulante
60 min	Nula	Agregado del floculante
210 min	Nula	Toma de muestras

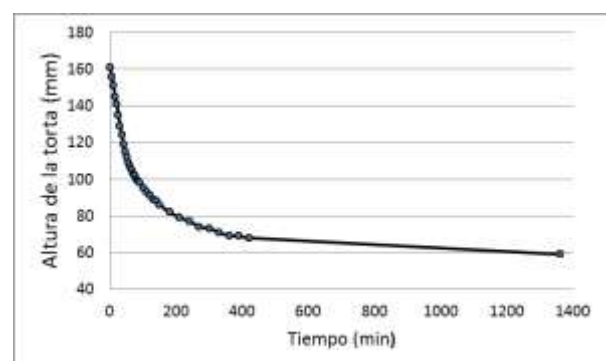
Pasado el tiempo de sedimentación estipulado, se procede a separar y medir el volumen de las fases (clarificado y barro). Se toman muestras del efluente inicial, el clarificado y el barro. Sobre los mismos se realizan mediciones de densidad, sólidos totales, fijos y volátiles, DQO y pH.

### 3. Resultados y Discusión

Del ensayo a escala piloto, a partir de observaciones directas, se desprende que para un buen crecimiento de los flóculos, las velocidades de agitación deben ser de 50 rpm o menores en el período de agitación lento y que inmediatamente después del agregado de floculante la velocidad debe disminuir. Si alguna de estas condiciones no se cumple, se generan flóculos que luego se rompen, sedimentando a igual velocidad que la sedimentación natural. En definitiva, para el periodo lento, se define la velocidad crítica como 50 rpm.

Analizando la disposición del agitador vertical y con ángulo de 15°, se observa que para ambos períodos de agitación, la formación de vórtices no es peligrosa para el desempeño de agitación. Es decir, los vórtices no alcanzan al rodete, ni arrastran aire al interior del fluido. En definitiva, una disposición vertical del eje tendrá buen desempeño.

En la siguiente gráfica se muestra la progresión de la sedimentación en las condiciones óptimas: agitación rápida de 150 rpm y lenta de 50 rpm. De ella se determina que el punto crítico es a los 55 min (109 mm) y la altura máxima de la torta es 59 mm a un tiempo infinito. En función de ella, se considera un tiempo coherente de sedimentación de 420 min, en donde la sedimentación es de un 90%.



**Figura 4. Velocidad de sedimentación.**

Una vez determinadas las velocidades de agitación en escala piloto, se procede a realizar el diseño por similitud. Considerando la *similitud geométrica* y las proporciones típicas, se dimensiona el tanque prototipo. Se tiene en consideración los estándares ASME (Chopey, 1994) para las dimensiones reales del tanque. De esta manera, el factor de escalado es de 1:14,22, siendo las dimensiones: H= 2,13 m, Dt= 2,13 m, Da= 0,71 m, E= 0,71 m, W= 0,14 m, L= 0,178 m y  $\alpha= 45^\circ$ .

La velocidad de agitación de cada período se calcula a partir de la Ecuación 3, Además de calcular los respectivos números de Reynolds y Froude para el prototipo. Los mismos se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5. Velocidad y números adimensionales del prototipo para diferentes periodos de agitación.**

	Período rápido	Período lento
n (rpm)	53	14
Re	$1,42 \times 10^5$	$3,55 \times 10^5$
Fr	$5,66 \times 10^{-2}$	$3,54 \times 10^{-3}$

En ambos períodos el régimen es turbulento, generando oleaje y vórtice en la superficie donde el Fr tiene relevancia frente al Re.

La potencia necesaria se calcula con la Ecuación 4, considerando el n del período rápido,  $N_p=1,37$  (Chopey, 1994) para el rodete de cuatro palas inclinadas, y una eficiencia estándar del 90%, por pérdidas de rozamiento; obteniendo  $P= 889$  W.

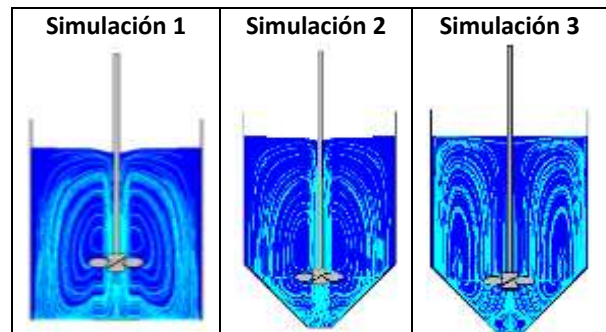
Con respecto a los resultados fisicoquímicos de la escala piloto (Tabla 6), se observan reducciones de la DQO y sólidos totales de 52% y 57% respectivamente. La dureza y bicarbonatos no varían con el tratamiento primario. La separación de fases se realizó a los 120 min, obteniendo un volumen de barros del 40%, algo menor a la media de los ensayados en escala de laboratorio (53%).

**Tabla 6. Características fisicoquímicas del efluente, barro y clarificado en escala piloto (tiempo de sedimentación: 120 min).**

	Efluente	Clarificado	Barro
Sólidos Totales (g/L)	8,870	3,823	21,50
Sólidos Fijos (g/L)	3,056	1,668	7,980
Sólidos Volátiles (g/L)	5,814	2,155	13,52
Humedad Rel. ( $\frac{g_{H_2O}}{g_{sól. seco}}$ )	--	--	46,25
% v barros	40	--	--
Dureza	1385	1385	--
Bicarbonatos	2675	2675	--
DQO (mg/L)	8.938	4.282	16.594
pH	7	7	7

Para analizar el efecto de los diferentes tipos de tanques y la presencia de deflectores, se recurre a la

simulación *VisiMix Turbulent*. En primera instancia se analiza el tipo de flujo generado en el tanque para el período rápido de agitación, tal como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4. Flujo generado en los diferentes tipos de tanques.**

Se observa que el flujo se dirige hacia el fondo del tanque, asciende por las paredes y luego retorna hacia el impulsor. En los dos primeros casos, se presentan mayores líneas de flujo sobre el eje del agitador, a diferencia del tanque con deflectores, que distribuye el fluido sobre la pared del recipiente. Con respecto al vórtice, es mínimo en los tres casos. Para los dos primeros casos la altura del vórtice es de 3 mm, mientras que el tanque con deflectores es prácticamente nulo. El vórtice es pequeño por lo que no generará grandes tensiones en el eje ni arrastre de aire.

Se realiza un análisis comparativo para el caso de la primera simulación, para determinar la velocidad angular de agitación que produce un vórtice que arrastre aire sobre el rodete. Se determinó que el valor límite es de 165 rpm.

Otro punto importante a analizar es la distribución de velocidades en el tanque. Este análisis, permite identificar si hay flujo estanco en el tanque, un efecto indeseado para nuestro sistema, para ello se presenta la Figura 5. Se observa el máximo gradiente de velocidad tangencial alcanzado en cada caso en función de la distancia radial con el eje del rodete. Como es de esperar, en proximidades de la pared del tanque, hay un film de pocos milímetros que es estanco, propio de la capa límite de velocidad. El máximo de velocidad se encuentra, en las tres simulaciones, entre 0,15 y 0,20 m de distancia con respecto a la pared del tanque. En el caso del tanque con deflectores (simulación 3), presenta menores valores de velocidad con respecto a los otros dos casos. Además el gradiente es más brusco y genera flujos mínimos en cercanías del eje. Es por ello que la velocidad debe ser reajustada para este caso con el fin de que alcance regímenes de circulación similares al establecido para el primer caso.

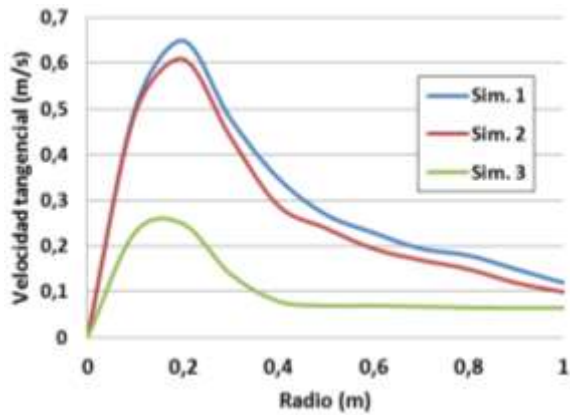


Figura 5. Distribución de la velocidad tangencial en función de la distancia al eje.

En la Tabla 7 se comparan los tiempos de agitación media y el flujo generado (en función del número de Re).

Tabla 7. Datos de entrada para la simulación VisiMix Turbulent.

	Variable	Sim. 1	Sim. 2	Sim. 3
Período Rápido	Tiempo medio de circulación [min]	31	38	--
	Re Fluido	99,2E+3	90,3E+3	67,4E+3
	Flujo	Turbulento	Turbulento	Turbulento
	Re agitador	1,41E+5	1,41E+5	1,41E+5
	Suspensión	Completa	Completa	Completa
Período lento	Tiempo medio de circulación [min]	151	178	--
	Re fluido	23,0E+3	20,8E+3	17,7E+3
	Flujo	Turbulento	Turbulento	Turbulento
	Re agitador	37,4E+3	37,4E+3	37,4E+3
	Suspensión	No completa (asentamiento parcial de sólido)		

Para el período rápido de agitación, las tres situaciones reflejan un buen régimen de mezcla, con flujo turbulento. Los dos primeros casos presentan tiempos medios de circulación del fluido razonables superiores a 30 minutos. En el caso de la simulación con deflectores, la turbulencia generada por los mismos, disminuyen el tiempo medio de circulación, sin embargo, este valor no fue determinado.

El período lento de agitación mantiene el flujo turbulento con tiempos de circulación cinco veces mayor a los del período anterior, para los dos primeros casos. Considerando la presencia de sólidos y el tamaño máximo de los flóculos, en ningún caso se alcanzan suspensiones completas,

aun variando la velocidad de agitación. Cabe destacar que en este período, las partículas se aglomeran y crecen su tamaño desde 1  $\mu\text{m}$  a 1,7 mm. En el período de crecimiento, se alcanza suspensión completa en los casos de tanque cilíndrico y cónico (simulación 1 y 2).

La simulación 3, presenta una suspensión cuestionable en todo el período de agitación lenta, considerando posible flujo estanco en el fondo del tanque. Este dato es razonable considerando las velocidades tangenciales del fluido. Una mejora para esta situación sería aumentar la velocidad de agitación. Se determinó (variando en la simulación) que valores superiores a 40 rpm, evitan el flujo estanco, sin embargo se corre el riesgo de que los flóculos generados se rompan y dificulten la sedimentación posterior.

En última instancia, se analizó el comportamiento del proceso de mezclado y sedimentación en escala industrial. Inicialmente se corroboró utilizando la simulación, que la velocidad de agitación del período rápido (160 rpm) sea suficiente como para lograr suspensión completa. Con la Ecuación 4, se determinó que la potencia requerida para agitar el fluido es de 231 W con una eficiencia de 0,9; por lo que el agitador disponible es adecuado.

Se procede según el protocolo presentado en la Tabla 4. Con el agregado del floculante y posterior detención de la agitación, se observa la rápida formación de flóculos en la superficie del líquido, tal como se muestra en la Figura 6. Se corrobora, además, que el vórtice generado es pequeño en comparación al tanque, acorde con el predicho con la simulación.



**Figura 6. Tratamiento a escala industrial. Efluente agitado (arriba) y formación de clarificado a los 5 min de agregado el floculante (abajo).**

Pasado el tiempo de sedimentación de 150 min, se procedió a separar las fases y realizar las mediciones y ensayos fisicoquímicos correspondientes (Tabla 8).

**Tabla 8. Características fisicoquímicas del efluente, barro y clarificado en ensayo a escala industrial.**

	Efluente	Clarificado	Barro
Volumen (L)	1600	1350	250
Sólidos Totales (g/L)	6,648	4,192	23,81
Sólidos Fijos (g/L)	2,654	1,860	8,226
Sólidos Volátiles (g/L)	3,994	2,332	15,544
Humedad Rel. ( $\frac{g_{H_2O}}{g_{sól. seco}}$ )	--	--	41,42
%v barros	16	--	--
DQO (mg/L)	8.551	3.306	16.594
DBO (ppm)	--	--	4350
pH	6	6	6
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1010	1005	1010

Se observa que el efluente con el que se realizó el ensayo industrial era más diluido con respecto a los presentados en la Tabla 1. Con el tratamiento primario, se disminuye un 37% la presencia de sólidos totales en el clarificado, dejando un remanente de sólidos en el clarificado menor a la media informada. La carga orgánica disminuyó en un 61%. A pesar de ello, el efluente requiere de un tratamiento secundario tendiente a disminuir la carga orgánica a los límites establecidos por la legislación. Con respecto a la DBO<sub>5</sub> de barros, a partir de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO = 0,262, se puede decir que tiene muy baja biodegradabilidad. Este resultado es contrastable con los obtenidos en trabajos previos (Vitale, 2017), sobre el efluente de la industria gráfica.

Con respecto al barro, la humedad es casi el doble que la medida a tiempo infinito. Esto nos podría indicar que la torta requiere más tiempo de compactación o bien un postratamiento de deshidratación. Sin embargo, presenta una calidad similar a la del tratamiento actual que realiza la industria.

Por último, es importante destacar que el tiempo de tratamiento se reduce de 24 h a 3,30 h. Este es el mínimo tiempo de sedimentación establecido para un barro de características similares a las actuales.

#### 4. Conclusiones

Se analizó en diferentes instancias experimentales un sistema real, complejo y variable. Se aplicaron las ecuaciones básicas de diseño de operaciones que

permitieron definir parámetros básicos como la geometría del sistema, velocidad crítica y potencia requerida.

El uso de la simulación permitió no solo disminuir costos y tiempos de ensayos sino que los resultados aportados por la misma pudieron ser validados en el ensayo de escala industrial.

Con el proceso propuesto se permitió reducir la carga orgánica (DQO) del efluente en un 97% en escala laboratorio, un 53% en escala piloto y un 61% en escala industrial. Por su parte el contenido de sólidos totales se redujo en un 79% en escala de laboratorio, 57% en escala piloto; y un 37% en escala industrial. En este último caso, se alcanza un barro similar al obtenido con el tratamiento tradicional por la industria. El tiempo de sedimentación del efluente en la empresa puede reducirse de 24 h a 3,3 h, lo que implica un considerable ahorro de tiempo y de mano de obra.

Los barros separados tienen naturaleza recalcitrante (no biodegradable), por lo que no sería factible un tratamiento biológico de los mismos.

La aplicación del nuevo tratamiento puede hacerse sin grandes modificaciones del equipamiento con que ya cuenta la empresa, y con una correspondiente capacitación del personal a cargo de la tarea.

Adicionalmente al tratamiento propuesto se necesita de un tratamiento secundario que permita reducir la carga orgánica del clarificado a valores aptos para la descarga. De igual manera, deben diseñarse tratamientos o aplicaciones de los barros separados.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología (SECAT - UNCPBA). M. I. Dellestesse es becario de CICBA y P. Vitale es becaria posdoctoral de CONICET. G. P. Barreto es investigador de CONICET, y G. N. Eyler es investigadora de CICBA.

#### 6. Referencias

Chopey, N. P. (1994). *Handbook of Chemical Engineering Calculations*, 2<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, USA.

Clesceri, L.; Greenberg A.; Rhodes Trussell, R. (1992). *Métodos Normalizados para el análisis de*

aguas potables y residuales. Díaz de Santos (ed.).  
17<sup>a</sup> ed.

Delletesse, M. I.; Vitale, P.; Ramos, P. B.; Eyler, G. N.; & Cañizo, A. I. (2015). *Eliminación de Barros/Tintas de alta carga orgánica en un efluente de la industria gráfica: Estudio de Caso*. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. San Rafael, Mendoza. Noviembre.

Geankoplis, C. J. (1999). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3<sup>a</sup> ed. CECSA. D.F. México.

McCabe, W. L.; Smith J. C.; Harriott P. (1991). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. 6<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill. Madrid. España.

Noonpui, S.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Netpradit, S. (2010) *Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon*. Chem. Eng. J. 162. 503–508.

Susial, P. (2007) *Estudio de un efluente real con tintas*. Tratamiento de aguas residuales, 445, 120-128.

Vitale, P. (2017). *Tratamiento mediante TAO's de efluentes provenientes de fábrica dedicada a las artes gráficas*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

## **04TCAm. Gestión Ambiental Del Cañón Del Atuel, San Rafael, Mendoza, Argentina**

### **Environmental Management Of The Cañón Del Atuel, San Rafael, Mendoza, Argentina**

Stella Maris De Lourdes Alcantú <sup>1</sup>.

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo Bernardo de Irigoyen 375

#### **Resumen**

En el departamento San Rafael, Mendoza, Argentina en los últimos años el sector con mayor crecimiento es el turismo. Características paisajistas naturales y las acciones antropocéntricas han creado parajes con potencial para actividades turísticas de imágenes espectaculares y de turismo aventura. Para realizar gestión ambiental en las tierras del Cañón del Atuel se generó una legislación propia en el año 1997. En el presente estudio se describen las dimensiones físicas, humanas, socio- económico y político del Cañón del Atuel desde el embalse de Valle Grande al km 2 y .la política de gestión ambiental preventiva denominada Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel La metodología fue de búsqueda bibliográfica, estudios de instituciones estatales sobre las diferentes dimensiones y análisis de las herramientas legales que actuaron sobre la gestión ambiental de la zona seleccionada para este estudio, y entrevistas a autoridades de la década donde se generó la primera ordenanza, funcionarios y agentes actuales de la Municipalidad de San Rafael. A la fecha se implementó parte de la normativa, y se hace necesaria la revisión de las herramientas legales existentes para la gestión ambiental en el marco del Plan de Ordenamiento Territorial aprobado en el presente año

Palabras clave **Gestión ambiental-Cañón del Atuel- Sostenibilidad**

#### **Abstract**

In the department of San Rafael, Mendoza, Argentina in recent years the sector with the highest growth is tourism. Natural landscaping features and anthropocentric actions have created places with potential for tourist activities of spectacular images and adventure tourism. To carry out environmental management in the lands of the Atuel Canyon, its own legislation was created in 1997. In the present study, the physical, human, socio-economic and political dimensions of the Atuel Canyon from the Valle Grande reservoir to km. 2 and the preventive environmental management policy called Code of Environmental Regulation and Tourism Development of the Atuel Canyon. The methodology was a bibliographic search, studies of state institutions on the different dimensions and analysis of the legal tools that acted on the environmental management of the area selected for this study, and interviews with authorities of the decade where the first ordinance was created, officials and current agents of the Municipality of San Rafael. To date, part of the regulations has been implemented, and it is necessary to review the existing legal tools for environmental management within the framework of the Territorial Ordinance Plan approved this year

Keywords: Environmental management-Atuel Canyon- Sustainability

#### **1. Introducción**

En el departamento San Rafael, provincia de Mendoza, Argentina en los últimos años se ha producido un cambio en la matriz productiva, teniendo en cuenta composición de la misma, el sector que muestra un crecimiento relevante es la actividad turística. Las características paisajistas

naturales y por acciones antropocéntricas han creado algunos parajes del departamento con un rico potencial para actividades turísticas de imágenes espectaculares y de turismo aventura. Las tierras del Cañón del Atuel pertenecían al estado provincial y en la década del 90 las transfiere al municipio con la condición que solo sea para emprendimientos turísticos, se lotea y se entrega a privados para la



concreción de los proyectos individuales presentados, esta primera gestión fracasa porque el título de propiedad se otorgaba al finalizar el emprendimiento, lo que hizo que los empresarios no realizaran la inversión. En forma posterior el Consejo Deliberante decide entregar el título de los lotes a priori para que se materialice la inversión de los emprendimientos. Por ser una zona con características especiales no se podía aplicar el Código de Urbanización de la ciudad y se hace necesario generar una legislación propia en el año 1997. En el presente estudio se analiza la política de gestión ambiental preventiva generada en 1997 denominada Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel previo análisis de las variables físicas, humanas, socio-económico y político del Cañón del Atuel desde el embalse de Valle Grande al km 23. La zona seleccionada para este trabajo representa un escenario que propició el desarrollo turístico en el paraje denominado Valle Grande, a 37 km de la ciudad de San Rafael. Existe un estrecho cañón formado por la erosión fluvial, producto del curso del río Atuel y la erosión del viento, el mismo recibe el nombre de Cañón del Atuel, comienza en el Embalse El Nihuil atraviesa el Embalse Valle Grande, con una extensión de 36 km aproximadamente. En el mismo se aprecian diversas formaciones de las rocas; algunas de ellas reciben el nombre en relación a su apariencia, por ejemplo Torta de Hojaldre, Cinturón de San Martín, Procesión, El Hongo, El Búho y El Submarino. Este territorio sin antecedentes en actividad turística se presentó ante la población y los gobernantes como una oportunidad para desarrollarla por su potencial paisajístico. Para propiciar esta actividad se apostó a la promoción del Cañón del Atuel preservando el medio ambiente, de esta forma se generó la necesidad de agrupar principios legales sistemáticos que regularan las actividades en este territorio, este código se conoce como el Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel y es aprobado por ordenanza N° 5730 el día 20 del mes de noviembre de 1997, por el Honorable Consejo Deliberante de la Municipalidad de San Rafael.



**Fig. 1: Cañón del Atuel. Imagen satelital. Fuente: Elaboración propia. Google Earth 2017 .Embalses de El Nihuil y de Valle Grande y el curso del río.**



**Fig. 2: Zona de estudio demarcada del caso de estudio. Fuente: Elaboración propia. Google Earth 2017 Imagen II desde el embalse Valle Grande y aguas abajo donde se ha desarrollado la actividad turística con mayor intensidad en el departamento de San Rafael hasta el km 23.**

## 2. Materiales y métodos

La metodología utilizada para cumplir el objetivo del trabajo fue de búsqueda bibliográfica y herramientas legales que actuaran sobre la gestión ambiental de la zona seleccionada para este estudio, también se recurrió para la descripción de las variables como medio físico, biótico, socioeconómico y político a la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación .Gobierno de Mendoza, al Departamento General de Irrigación - Proyecto PNUD/FAO/ARG/00/008. Plan Director del Río Atuel Informe Final – y al Aprovechamiento Integral del Río Grande. Harza Hissa UTE. 2000. Se realizaron entrevistas autoridades de la década donde se generó la primera ordenanza, funcionarios y agentes actuales de la Municipalidad de San Rafael.

## 3. Resultados y Discusión

Se realiza a continuación una descripción de las variables contenidas en las dimensiones seleccionadas para conocer el caso de estudio.

### MEDIO FÍSICO

#### AIRE

Es un área natural amplia con sectores específicos de desarrollo de actividades antrópicas y por lo tanto la calidad de aire tiene las características propias de un camino con variabilidad de tránsito y de las emisiones que este origina. La fuente de contaminación más próxima es Industrias Aceros Zapla SA, unida a los Altos Hornos Zapla de

Jujuy, ubicada al norte de la zona en estudio. Sin embargo por tratarse de una zona abierta y con fácil dispersión es muy poco probable encontrar concentraciones relevantes de los contaminantes propios de este tipo de industria.

### **CLIMA<sup>1</sup>**

La cuenca del río Atuel incluye tres tipos climáticos: en el Oeste domina el clima mendocino de altura (altas cumbres); en el Sur el clima estepario (valles profundos); en el Centro y Norte el clima desértico (páramos). Los factores determinantes del clima de esta cuenca son: altitud respecto al nivel del mar, latitud geográfica, lejanía al océano Atlántico y anteposición de la cordillera de los Andes a los vientos húmedos provenientes del océano Pacífico. Esto hace que no exista atemperización de los parámetros meteorológicos y por lo tanto el clima general sea de tipo continental, registrándose grandes variaciones estacionales de las condiciones atmosféricas.

### **Precipitaciones**

La lluvia presenta régimen monzónico, ya que los porcentajes más importantes del total anual de precipitación se registran entre los meses de octubre y marzo. Los porcentajes observados en la cuenca y sus inmediaciones varían del 75% en Rama Caída a 64% en la estación Loma Negra, en la zona Centro Oeste de la cuenca.

El gradiente de precipitación disminuye de Oeste al centro de la cuenca, y desde este punto comienza un nuevo incremento hacia el Este, donde la influencia de la precipitación de la zona pampeana es apreciable.

En términos de precipitación media anual, los registros más elevados corresponden a la estación San Rafael con 304 mm, mientras que la estación de Loma Negra registra la menor precipitación media con 206 mm. El resto de las estaciones tienen registros comprendidos entre estas dos estaciones. La precipitación media anual promedio de toda la cuenca es de 255 mm, elevándose a 386 mm en las zonas de aprovechamiento agrícola.

### **Temperaturas**

Los valores térmicos de la zona la caracterizan como continental. La temperatura media del mes más cálido en todas las estaciones no supera los 23 °C, mientras que la media del mes más frío está por encima de 8 °C, de acuerdo a valores tomados en la

---

<sup>1</sup> Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación .Gobierno de Mendoza  
Departamento General de Irrigación -  
Proyecto PNUD/FAO/ARG/00/008. Plan Director del Río Atuel

Estación INTA Rama Caída, a una altura de 692 msnm.

En toda la región, las temperaturas mínimas se registran durante el mes de julio y las máximas en enero. Los registros máximos medios más elevados, se observan en la Estación del Aeropuerto de San Rafael, con 31 °C durante el mismo mes. La temperatura mínima se registra en la Estación INTA Rama Caída con 0,3 °C en el mes de julio.

### **RECURSO HÍDRICO<sup>2</sup>**

El río Atuel tiene una longitud aproximada de 417 km, desde su nacimiento en los faldeos submeridionales del Paso de las Leñas (4.014 m) hasta llegar a la llanura desértica del sur mendocino (400 m.s.n.m), donde se pierde por infiltración. Sus principales afluentes son los arroyos Las Lágrimas, Lechuzza, Los Cisnes y Mallín Largo, entre otros.

A unos 500 metros aguas abajo de la presa embalse El Nihuil, el río comienza la travesía de la Sierra Pintada, formando un cañón de unos 50 km de longitud, denominado Cañón del Atuel. Este cañón finaliza en las últimas estribaciones de las Sierras de San Rafael.

En esta zona el río cubre un desnivel de aproximadamente 580 m, que es aprovechado, en su mayor parte, por una sucesión de aprovechamientos hidroeléctricos: Nihuil I, II, III y IV.

El área presenta innumerables ríos secos que llevan caudales solamente en el caso de lluvias, destacándose las de verano por la generación de caudales tipo creciente que son recolectados por el río en el mismo Cañón del Atuel.

La erosión recurrente de estos ríos secos ha dado forma quebrada y pintoresca al terreno a ambos lados del río principal.

El régimen del Río Atuel es el típicamente nival, con aporte dado fundamentalmente por la fusión de hielo y nieve en la alta cuenca. En el resto de la cuenca se comporta como un río alóctono. Debido a este comportamiento el periodo de mayores aportes está comprendido entre noviembre y marzo.

### **RELIEVE<sup>3</sup>**

La zona en estudio pertenece casi íntegramente al Bloque de San Rafael. Esta es una unidad morfoestructural pericordillerana ubicada en el departamento de San Rafael.

El rumbo general de sus estructuras es noroeste - sudeste, coincidente con una antigua franja de facturación paleozoica, integrada por elevaciones

---

<sup>2</sup> Informe Final – Aprovechamiento Integral del Río Grande.Harza Hissa UTE . 2000

<sup>3</sup> Informe Final – Aprovechamiento Integral del Río Grande.Harza Hissa UTE . 2000

pobres limitadas por depresiones de origen tectónico rellenas por depósitos cenozoicos. Su límite septentrional está definido por el río seco de Las Peñas y el sur no se encuentra totalmente definido por su falta de nitidez, unos metros al sur del paraje La Escondida. El límite oeste está dado por las primeras elevaciones que sobresalen del nivel de base constituido por la depresión de Los Huarpes - Llanquanelo y el oriental lo establece el sector de fracturación conocido como Falla Las Malvinas.

El relieve montañoso norte pertenece a la zona orográfica conocida como Sierra Pintada, con lo que se designa a la unidad geográfica constituida por una serie de elevaciones más o menos conexas de rumbo aproximado NO - SE, en la zona extracordillerana del departamento de San Rafael. La sierra alcanza alturas de hasta 1700msnm al norte del Río Diamante. Al sur del mismo el nivel topográfico pierde altura, oscilando entre los 1000 y 1500 msnm. El drenaje del área en estudio lo realiza en su mayor medida el Río Atuel.

El Río Atuel ha cortado a la sierra oblicuamente, formando un cañón que alcanza los 300 metros de desnivel relativo y que lo acompaña aguas arriba hasta el salto del Nihuil. La erosión recurrente de los arroyos que bajan al Atuel ha dado lugar a un terreno sumamente accidentado y pintoresco, que se extiende con un ancho de algunos kilómetros a ambos lados del río mostrándose en corte las distintas formaciones de la región.

El Bloque de San Rafael se caracteriza por la presencia de rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas de diversas edades, afectadas por metamorfismo dinámico, con gran diversidad litológica. La zona de estudio incluye el denominado Cañón del Atuel, constituyendo un profundo cañón o garganta de ancho variable entre 60 y 100 metros. La excepción a este ancho la constituye el denominado Valle Grande, llegando a un ancho de unos 800 metros en partes del corto recorrido.

El río ha recortado en el complejo formado por rocas sedimentarias en donde alternan bancos duros y blandos. La erosión de estos estratos ha dado forma a un relieve escalonado del fondo, en donde se producen rellanos del lecho en correspondencia con la parte superior de los estratos duros formando terrazas estructurales.

Los cauces de ríos secos y arroyos que descargan finalmente al Río Atuel, dado que son normalmente transitorios, no han logrado alcanzar el grado de erosión del cauce principal, de caudal permanente, por lo que sus perfiles en su tramo final presentan una serie de escalones antes de unirse al colector principal que es el Río Atuel.

Existen a ambos márgenes del Río Atuel afloramientos de diversas edades, lo que se transforma en un sector muy importante por cuanto

le confiere la diversidad litológica, textura y cromática que lo hace atractivo paisajísticamente.

#### **SISMICIDAD<sup>4</sup>**

A pesar de la inestabilidad estructural del borde oriental del Bloque de San Rafael, la sismicidad del sur mendocino puede definirse como escasa considerando un periodo de 100 años. Se destacan fundamentalmente los sismos del 4 de octubre de 1913 en San Rafael y, el más importante, el del 20 de mayo de 1929 con epicentro en cercanías de las localidades de Villa Atuel – Las Malvinas.

Se indica que “la intensidad máxima esperada en 100 años para la zona aguas arriba del Sistema Nihuales es de grado VII, mientras que en el sistema mismo y aguas abajo, dicha intensidad máxima de ocurrencia se eleva a grado VIII de la escala de Mercalli Modificada”, es de destacar que no hay estudios que indiquen la presencia de “fallas activas o de carácter histórico, dado que la definición de las mismas requeriría un relevamiento geológico de detalle no efectuado”

#### **SUELOS<sup>5</sup>**

En el área de estudio, predominan los suelos paleortides dentro del Orden de los Aridisoles, según la clasificación taxonómica de suelos del Soil Taxonomy (1975). Estos suelos presentan texturas franco arenoso a francas, son pobres en materia orgánica, con una fase fuertemente salina y ligera erosión hídrica y eólica.

También en la parte suroeste de la zona encontramos suelos denominados Torripsamientos Típicos, con perfiles profundos, de textura arenosa a franco arenosa, de contenido salino muy variable en profundidad y superficie, contenido de humedad bajo y drenaje interno excesivo.

#### **MEDIO BIOTICO**

##### **FLORA**

La zona presenta las características propias de los ambientes áridos o semiáridos, que determinan y condicionan su flora autóctona. En el estrato arbustivo son característicos la jarrilla, el chañar y el retamo. El Monte posee numerosas especies aromáticas y de uso medicinal.

En las siguientes imágenes se observan especies de la flora autóctona.

<sup>4</sup> Informe Final – Aprovechamiento Integral del Río Grande. Harza Hissa UTE . 2000

<sup>5</sup> Idem.



**Fig. 3:** PICHANILLA (*Senna aphylla*)



**Fig. 4:** TOMILLO MACHO (*Junellia seriphioides*)



**Fig. 5:** QUISCO (*echinopsis leucantha*)



**Fig. 6:** ROMERILLO - SALVIA DE LA PUNA  
(*Senecio subulatus*)



**Fig. 7:** CARDÓN - QUISCO (*Denmoza rhodocantha*)



**Fig. 8:** CORTADERA (*cortaderia selloana*)

## FAUNA

Existen varias especies de mamíferos, como el piche (*Zaedyus pichiy*) y al quirquincho grande, que excavan sus cuevas en suelos arenosos. También hay vizcacha (*Tympanoctomys barrerae*), cuis chico (*Microcavia australis*), varias especies de ratones (*Ctenomys* sp.)

El zorro colorado (*Lycalopex culpaeus*) y el zorro gris (*Lycalopex gymnocercus*) están presentes en el área.

Se pueden encontrar carnívoros como el puma (*Puma concolor*), el gato montés (*Oncifelis geoffroyi*), el gato del pajonal (*Oncifelis colocolo*) y el zorrino común.

Habitan en esta zona aves rapaces carroñeras como el cóndor (*Vultur gryphus*), el jote cabeza negra (*Coragyps atratus*), el jote cabeza colorada (*Cathartes aura*), y el chimango (*Milvago chimango*). Abundan también otros pájaros como la caminera común, el chingolo, la viudita, la calandria mora. Entre los reptiles, podemos encontrar lagartijas, culebra *Liophis sagittifer* y la culebra *Liophis gracilis*.

En los ambientes acuáticos hay una fauna diversa: peces, anfibios y aves acuáticas.

Numerosos patos encuentran en este ambiente, refugio, alimento y un sitio para nidificar, como el pato overo (*Anas sibilatrix*), el pato zambullidor (*Oxyura vittata*), y el pato capuchino (*Anas*

versicolor).

Entre las aves pescadoras, puede citarse al biguá (*Phalacrocorax olivaceus*), garzas y garcitas. Entre los anfibios, podemos citar al sapo andino, el sapo común, la ranita del monte, la rana criolla.

El recurso íctico está representado por las siguientes especies: perca o trucha criolla (*Percichthys trucha*), pejerrey flecha de plata (*Odentesthes bonariensis*), pejerrey patagónico (*Odentesthes microlepidotus*), carpa común (*Cyprinus carpio*) y trucha arco iris (*Salmo gairdneri*).

Los embalses han generado una oferta de ambientes acuáticos que potencialmente pueden ser ocupados por la población de peces y utilizados en acuicultura.

Las obras de los aprovechamientos hidráulicos de los Nihuales, dado que no tienen sistemas de transferencia de peces, ha generado un obstáculo para el desplazamiento longitudinal de los mismos

### PAISAJE

El paisaje del área presenta características diversas debido a las bellezas naturales espectaculares y las obras introducidas por el hombre, dando una singularidad propia especialmente del Cañón del Atuel.

Las vistas panorámicas desde el lugar en análisis en el Cañón son muy atractivas con características espectaculares y con posibilidades de realizar turismo aventura y deportes tales como montañismo, kayak, motocross, bicicleta todo terreno y rafting entre otros.



Fig. 9: Río Atuel

### MEDIO SOCIO ECONÓMICO

El Departamento de San Rafael posee una población de 188.018 habitantes (2010). La población del distrito de Rama Caída es de 6792 y del distrito de El Nihuil es de 1105 de acuerdo al Censo 2010.

Desde San Rafael se accede a la zona de Valle Grande por Ruta Provincial 173. También existe la posibilidad de ingresar al Cañón del Atuel por la zona de El Nihuil por la RP 173 hasta el dique Valle

Grande, y desde allí siguiendo aguas abajo por el camino que sigue el Río Atuel por el Cañón del Atuel.

En la zona predomina la actividad turística recreativa propia del Cañón del Atuel. El resto del área permanece natural con escasa presencia humana.

En el área existe: Delegación Municipal y Centro de Salud tanto en Rama Caída como en El Nihuil y todos los servicios de la Ciudad de San Rafael que dista a 30 km. La señal de telefonía móvil está disponible en algunas zonas del Cañón.

Se han establecido comercios tales como proveedurías que aprovisionan a la zona de alimentos y bebidas

Valle Grande, cuenta con abastecimiento de agua potable y tratamiento de efluentes cloacales. Asimismo se cuenta con servicio de energía eléctrica y no existe red de gas natural, se provee de gas en garrafas y tubos.

Valle Grande posee un servicio regular de pasajeros de una línea de transporte público.

De acuerdo a información de la Dirección de Turismo de la Municipalidad de San Rafael en la actualidad se encuentran en funcionamiento los siguientes emprendimientos:

Tabla 1: Relevamiento de hospedajes, campings y empresas de turismo en la zona de estudio

Lugar	Hospedaje (hoteles, cabañas, hostales)	Campin g	Empresas de turismo aventura
El Nihuil	1	2	-
Valle Grande	28	6	17
Rama Caída	17	-	-

Fuente: Elaboración propia. En base a fuente Municipalidad de San Rafael

Como se puede observar la zona seleccionada para el estudio concentra la mayor oferta turística de la zona.



Fig. 9 Emprendimiento particular de cabañas



Fig. 10 Emprendimiento particular de servicios turísticos.

## MEDIO POLÍTICO

Territorialmente, la República Argentina está organizada en 23 provincias y la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, en donde se encuentra la sede del gobierno federal. Las provincias dividen su territorio en departamentos y estos a su vez se componen de municipios, con la excepción de la provincia de Buenos Aires que solo lo hace en municipios denominados partidos.

La provincia de Mendoza se divide en 17 departamentos y cada uno de ellos es un municipio. El departamento de San Rafael se conforma de 18 distritos Rama Caída y El Nihuil son los dos distritos que comparte el Cañón del Atuel, en Rama Caída se encuentra en el paraje conocido como Valle Grande.

El departamento de San Rafael por medio de municipio autónomo regla su alcance y contenido en el orden institucional, político, administrativo, económico y financiero, administra los intereses y servicios locales. Está conformado por Departamento Ejecutivo (Intendente) y otro Deliberativo (Concejales), cuyos miembros durarán 4 años en el ejercicio de sus funciones, renovándose el Departamento Deliberativo por mitades cada 2 años; los distritos tiene un Delegado Municipal designado por el Poder Ejecutivo del Municipio.

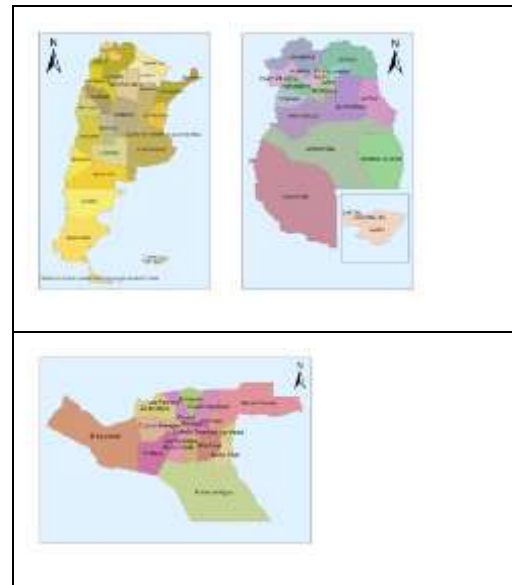


Fig. 11 División Política Argentina-Mendoza-San Rafael. s Fuente: IDERA , geoservicios

Luego de conocer las diferentes dimensiones se hace necesario analizar las herramientas legales que se aplican en el paraje y que buscan cumplir con la gestión territorial ambiental

En el año 1996 el Honorable Concejo Deliberante de la Municipalidad de San Rafael sanciona la Ordenanza 5730 aprobando el *Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel*.

En la propuesta de desarrollo turístico considera que por ser un área de alto valor ambiental, natural y antrópico, reconocida como recurso turístico por sus bellezas paisajísticas y sus disponibilidad recreativa-deportivas y culturales, está recibiendo fuertes impactos por múltiples usos y explotaciones por lo tanto surge la necesidad de generar proyectos, programas de desarrollo, sistemas de restricciones y controles y gestiones concretas

Se parte de la concepción de la idea que desarrollo y preservación son parte del mismo problema, buscando preservación del paisaje. Área que se presenta como un área de apropiación cultural, recreativa, formativa y educativa.

Plantea los siguientes objetivos:

- Reorientar un desarrollo equilibrado para el progreso de la región enfoque ecológico-económico aplicando criterios que compense conservación y desarrollo.

- Gestionar en forma real basado en un ordenamiento legal de lo existente y sumar instrumentos políticos, legales y administrativos, con participación directa de los interesados.
- Educar ambientalmente formal y no formal para concientizar de la necesidad de conservación y el desarrollo ambiental
- Incorporar el enfoque de proyectación ambiental considerado como un método eficaz para compatibilizar lo deseado con lo posible, lo proyectado con lo existente
- Gestionar política ambientales a través de proyectos, programas de desarrollo, políticas de ordenamiento y desarrollo recreativo, turístico, deportivo, educativo y culto

La metodología utilizada era reconocida y aplicada con anterioridad del Forest Service US Department of Agriculture EEUU, de parques Nacionales de Argentina y del Instituto Politécnico Nacional de México; consta de las siguientes fases:

Primera fase: obtención de datos del medio natural y cultural por imágenes satelitales, fotografías aéreas y antecedentes y relevamientos propios.

Segunda fase: definición de unidades de manejo mediante la evaluación paisajista, recursos naturales y culturales para cotejar con datos ambientales realizando la caracterización del área.

Tercera fase: se procede a la zonificación ambiental a partir de los objetivos de calidad; mantenimiento, conservación, preservación y modificación y una propuesta de desarrollo generando nodos, circuitos, recorridos, centros, programas, actividades entre otras.

Cuarta fase: presentación clara de la propuesta del proyecto de ordenamiento y desarrollo, con una visión integral, acompañado con un proceso de gestión ambiental (propuesta de administración), además tiene un paquete de anteproyectos, instrumentos y acciones legales.

Se definieron tres unidades-A-B-C, de acuerdo a las características paisajísticas distintivas, comunes y sin atractivos.

Se realizaron clasificaciones y evaluaciones de los recursos naturales y culturales mediante inventarios realizados por tramos definidos obteniendo índice de oportunidad recreativa.

Para establecer uso y ocupación del suelo se zonificó de la siguiente manera:

Zona intangible: reserva natural estricta y cultural, son zonas o núcleos que no pueden recibir alteraciones por actividad humana.

Zona restringida: toleran un mínimo de intervención humana

Zonas de recuperación: zonas donde el medio ambiente se encuentra en procesos de deterioro o con daños severos.

Zonas de uso especial: áreas de extensión limitada con espacios construidos, edificados, urbanizados, destinados a la producción existentes o en vías de desarrollo; incluye las áreas requeridas para administración, obras públicas y actividades destinadas al desarrollo turístico ambiental; se han distinguido cuatro áreas de acuerdo al objetivo de su uso:

Área de producción de bienes y servicios; área de intervención, área de apoyo y equipamiento turístico, áreas urbanísticas, en cada una de ellas se establece lo permitido y lo prohibido.

Instaura unidades de manejo y establece los objetivos en cada una de ellas

Propone programas de desarrollo educativo, recreativo, desarrollo de servicios espirituales (culto católico).

Cada una de las zonas, unidades de manejo están mapeadas en formato papel y es lo que actualmente se utiliza para trabajar en este sector.

En la ordenanza se rescatan los términos interpretación ambiental y se crean centros que concentran información que abarcan las siguientes áreas del saber: arqueología y antropología, geología y geomorfología, producción hidroeléctrica e industrial, establece de quien dependerá y de donde se extraerán los recursos.

Expresa los posibles actores sociales que puedan visitar (científicos, estudiantes universitarios, estudiantes secundarios, turistas, los programas y los requerimientos de capacitación que necesitan las personas que recepcionarán los visitantes.

Describe los circuitos (pedestre, vehicular y acuático) con secuencia, combinaciones y superposiciones) senderos a recorrer, miradores o puntos de observación para acontecimientos para elementos significativos.

Nombra la Administración del Atuel, sugiere la creación de un lugar para que funcione el Ente propuesto para el Ordenamiento y la Gestión de la Administración del Cañón del Atuel, define acciones para este ente tales como:

- Aplicar políticas que tiendan a la preservación y desarrollo del lugar a través de planes de manejo.
- Propone controlar las acciones que pudieran degradar el medio ambiente a través de un grupo de guardaparques.

- Realizar las mediciones necesarias para los controles de la contaminación.
- Maneja los fondos.
- Planificar tareas de mantenimiento, recuperar espacios.
- Centralizar y reunir a los integrantes de la administración.

Se establecen puntos de concentración de servicios existente o no (nodos), ferias artesanales, parque aborigen, cascada, introducción a la forestación para consolidar y revitalizar por medio de acciones políticas para mejorar instalaciones, recuperando entornos, accesos y promover actividades.

Establece sanciones y penalidades por incumplimiento parcial o total de las restricciones, especificaciones e instrucciones del código. Se adhiere a sanciones estipuladas en la ley 6045 de áreas naturales de la provincia y demás reglamentación vigente por uso de suelo, recursos naturales acciones sobre el medio ambiente, etc

Se determinan los indicadores de construcción: iluminación y ventilación, características de cierres, de seguridad, los indicadores que no figuran en el presente código se complementan con el código de urbanización de San Rafael.

Establece que los proyectos presentados deben constar de:

Memoria descriptiva y estudios complementarios, factibilidad de infraestructura y estudio de provisión (agua potable, energía eléctrica, drenaje pluvial, defensas aluvionales, sistemas de tratamientos cloacales y residuos, planos de anteproyectos de edificios, parquización, tratamiento e inserción en el entorno inmediato, estudio económico financiero, etapas de implementación, adecuación a las normas de protección ambiental y desarrollo paisajístico.

El expediente original que genera esta ordenanza proponía la creación de una persona jurídica autárquica de derecho público denominado Administración del Cañón del Atuel, la misma tendría competencia en el área comprendida entre la intersección de la ruta 143 y calle Primavera, hasta El Nihuil, comprendiendo embalse, márgenes (2000 m a cada lecho del eje del Cañón del Atuel o márgenes del río. Conformada por un Consejo administrativo permanente o ejecutivo compuesto por Municipalidad de San Rafael, Asociación Cañón del Atuel, Colegio de Arquitectos y Delegado Municipal del distrito, además propone integrarla por la Cámara de Turismo, Comisión de Turismo del Consejo Deliberante, Departamento General de Irrigación, Cámara de Comercio Industrial y Agropecuaria, EMSE( Energía Mendoza), dirección Provincial de Vialidad , Dirección de Recursos Naturales Renovables, Hidroeléctrica Los Nihuales S.A. ("HINISA"), Carbometal.

La formación de dicha Comisión estaba orientada a cumplir los siguientes objetivos:

- Elaborar herramientas e instrumentos que permitan unificar las múltiples jurisdicciones que se presentan perjuicio del lugar para una mejor gestión del mismo.
- Crear e implementar políticas de preservación, conservación y desarrollo del medio ambiente, cuidado de ecosistemas naturales u otros con intervención del hombre.
- Ejercer poder de policía.
- Propiciar desarrollo económico-social.
- Implementar mecanismos administrativos y legales para conformar el fondo para el desarrollo del Cañón.
- Posibilitar la participación orgánica de la comunidad y de todos los sujetos involucrados en el área como partes del proceso de ordenamiento y desarrollo territorial.
- Administrar, coordinar equitativamente las tensiones ecológico-económicas de los intereses instalados en la región.
- Actualizar permanentemente el presente Código.
- Ejecutar y actualizar directa e indirectamente el Plan de Manejo del Cañón del Atuel

Establece los deberes y atribuciones de la Administración, del Consejo, del financiamiento, creación de un fondo y como se conformara el mismo.

#### 4. Conclusiones

Las herramienta legales generadas no fueron aplicadas en su totalidad, del análisis realizado se puede concluir que no se aprobó el ente de aplicación del Código, algunas de las razones es la desconfianza generada por la masiva privatización de empresas del Estado y como la propuesta de conformación era mixta (actores públicos y privados), se decidió que el responsable de aplicación fuera el municipio y se derivó al área de planeamiento, lo que conllevó a que solo se aplique la parte del código que establece un ordenamiento legal dejando fuera todo los otros objetivos definidos, a la actualidad siguen vigentes la misma ordenanza y sus modificatorias.

Se hace necesaria la revisión del Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel Ordenanza 5730/97 y sus modificatorias 7421/2003 y 7600/2004, la creación del Ente de Administración del Atuel conformado por actores sociales públicos y privados.



Responsable de la aplicación de legislación generada e integrada a la Comisión de Ordenamiento Territorial del departamento creada en el año 2015, hoy con un replanteo de conformación y funciones a partir de la aprobación de la ley de Plan de Ordenamiento Territorial de la provincia N°8999/17 . También es relevante la concientización de las zonas de riesgos: diálogo y consenso con los actores sociales implicados in situ sobre la relevancia de trasladar en forma paulatina sus emprendimientos a zonas de bajo riesgo ante una crecida aluvionales, para evitar perjuicios materiales y pérdidas de vida.

## 5. Referencias

### BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Di Meo, G. 1998. Géographie sociale et territoires. Éditions Nathan, Paris.317p.

- Massiris Cabeza, Á. (2002). Ordenación del territorio en América Latina. Scripta Nova.

Revista electrónica de geografía y ciencias sociales. Vol. VI, núm. 125

- Leff, E. (Pensamiento Ambiental Latinoamericano: Patrimonio de un Saber para la Sustentabilidad\* Enrique Leff. <http://www.cep.unt.edu/papers/leff-span.pdf> 20/08/2015

- Gobierno Vasco (2004). Resumen del Estado del Medio Ambiente en la CAPV

2004. Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio

-Dávila Cabanillas, Nagore(2007) La aplicación del modelo DPSIR al área funcional Degernika-Markina (Bizkaia). Un ensayo metodológico de análisis territorial - XXXIII Reunión de Estudios Regionales Competitividad, Cohesión y Desarrollo Regional Sostenible.

-Jesús Rivas García, Marta Magadán Díaz 2007. Los Indicadores de Sostenibilidad en el Turismo \*REVISTA DE ECONOMÍA, SOCIEDAD, TURISMO Y MEDIO AMBIENTE - RESTMA N° 6.

-Enrique Aliste Almuna Gestión Ambiental, Ciencias Sociales y Territorio. Desafíos para la

Geografía en el marco de la sustentabilidad del desarrollo. Una visión desde el modelo chileno de gestión ambiental.

### LEGISLACIÓN CONSULTADA

Ordenanza 5730/97 Código de Ordenamiento Ambiental y Desarrollo Turístico del Cañón del Atuel. Honorable Consejo Deliberante de la Municipalidad de San Rafael.

Ordenanza 7421/2003. Modificatoria de la Ordenanza 5730/97.

Ordenanza 7600/2004. Modificatoria de la Ordenanza 5730/97.

Constitución de la Nación Argentina (1994).

### ACTORES SOCIALES CONSULTADOS

Ex Presidente del Consejo deliberante (Partido Peronista), período década del 90, Sr Hugo Morales

Concejal (Partido demócrata), fines de los años 90, comienzos del 2000 Ingeniero Ernesto Roland.

Secretaría de Turismo Provincial, Srta Paola Bressan

Dirección de Renta Municipalidad de San Rafael, Sr Duilio Orozco

Digesto de la Municipalidad de San Rafael, Sr Ricardo Cáceres.

Dirección de Planeamiento, Municipalidad de San Rafael Arq. Rodríguez.

Dirección de Obras Privadas, Municipalidad de San Rafael Arq. Omar Reina.

Dirección de Turismo, Municipalidad de San Rafael, administrativo

Área Ambiental, Municipalidad de San Rafael, administrativo.

Dirección de Hidráulica, Provincia de Mendoza, administrativo.

## 05TCAm. Algunos aspectos del diseño basado en riesgo. Dificultades y herramientas útiles.

### Some aspects of risk based design. Difficulties and useful tools

Brenda Santamaría<sup>1</sup>, Eliana Suarez<sup>1</sup>, Diego Ponzzone<sup>1</sup>, Paola Biscotti<sup>1</sup> y Nicolás Scenna<sup>1</sup>.

1. CAIMI-UTN-CONICET, Zeballos 1341, 2000 Rosario, nscenna@yahoo.com.ar

#### Resumen

En la actualidad se proponen numerosos procedimientos de diseño basados en la contemplación del riesgo, siguiendo una filosofía de diseño inherentemente seguro de procesos químicos. En este trabajo se resumen ciertas características y problemáticas específicas de tal filosofía de diseño, las herramientas desarrolladas por nuestro grupo de trabajo para implementar un procedimiento de diseño basado en riesgos, y finalmente, su aplicación a un caso de estudio, un parque de almacenamiento de metanol, asociado a una planta de producción de biodiesel.

Palabras clave: Diseño basado en riesgo; Biodiesel; Layout

#### Abstract

Today exist several design methods considering risk evaluation (Inherently Safe Design). In this work, characteristics and problems are described for this design philosophy. We also describe tools built by our group (CAIMI), and finally, a case study, a methanol park for a biodiesel plant.

Keywords: risk based design; Biodiesel; Layout.

#### 1. Introducción

Existen diferentes metodologías en cuanto al diseño de plantas industriales:

El enfoque clásico si bien tiene en cuenta los riesgos durante el diseño, las acciones correctivas y el análisis riguroso se realizan principalmente en las etapas finales, incorporándose elementos adicionales de control y seguridad con el objetivo de disminuir el riesgo del emprendimiento a valores aceptables (que en primer lugar implica una definición de tal término, en particular desde el punto de vista normativo). Los costos de esta estrategia pueden ser elevados y aún así, no disminuir lo suficiente el valor del riesgo (por las restricciones que representa un diseño ya definido). Esto implica la necesidad de retroceder a etapas anteriores del diseño para proponer modificaciones generalmente muy profundas, debido a su inviabilidad. La filosofía de diseño inherentemente seguro por el contrario, se propone detectar y eliminar los riesgos desde las primeras etapas de diseño (Khan y Amyotte, 2002). Esta es una metodología con un enfoque proactivo para la gestión de riesgos durante la etapa de diseño y la operación del proceso. Khan y Amyotte (2002) afirman que un enfoque inherentemente seguro es

una opción de costo óptimo considerando los costos de por vida del proceso y su operación.

Los principios generales del diseño inherentemente seguro son los siguientes (Kletz, 1991):

- ✓ **Minimizar:** Reducir la cantidad de material peligroso en el proceso
- ✓ **Sustituir:** Reemplazar un material por otro menos peligroso
- ✓ **Moderar:** Utilizar condiciones del proceso menos peligrosas tales como presiones y temperaturas más bajas.
- ✓ **Simplificar:** Diseñar procesos menos complicados y por lo tanto menos propensos a falla

En la práctica estos principios son difíciles de implementar, a menudo son contradictorios entre sí, y frecuentemente involucran costos crecientes, o directamente imposibilidad tecnológica; por ejemplo, imposibilidad racional (en el sentido operacional o económico) de sustituir las sustancias peligrosas que se manipulan en un proceso y por lo tanto no pueden eliminarse completamente los

riesgos vinculados al uso, procesamiento y/o almacenamiento de esos materiales peligrosos.

Una alternativa más realista permite contemplar aspectos vinculados a la seguridad del proceso desde las primeras etapas de diseño con el objetivo de reducir el riesgo a un nivel que pueda ser tolerado por todo el personal del emprendimiento y el público en general asentado o transitando la zona aledaña afectada por la instalación. De esta forma, al considerar la evaluación de la vulnerabilidad del entorno y/o del riesgo en todas las etapas del diseño, se pueden descartar aquellas alternativas cuyo riesgo resulta “intolerables”, durante el propio proceso de diseño y no al final, cuando todas las decisiones (operacionales, logísticas, económicas y financieras están definidas).

Existen en la bibliografía distintas variantes siguiendo esa filosofía, denominadas diseño basado en riesgo (Rathnayaka et al.,2014), diseño más seguro o directamente diseño seguro, entre otras.

En general, un análisis de riesgos es una tarea que requiere de mucho tiempo y esfuerzo ya que se debe contar con información detallada de los equipos de la planta, sus condiciones de operación y su distribución. Además, se deben utilizar modelos matemáticos complejos o software específico para evaluar las consecuencias de un evento. En la etapa de diseño conceptual esto aún es más difícil porque mucha de la información requerida aún no se encuentra disponible.

Este es el problema conceptual más importante para el desarrollo de la concepción del diseño basado en riesgo. Para poder realizar la evaluación del riesgo en las primeras etapas del diseño, sin perder rigurosidad en los resultados, es necesario realizar adecuadas e inteligentes simplificaciones.

Algunas estrategias propuestas en la bibliografía para tal fin, es decir, *establecer metodologías de “diseño seguro”*, se detallan a continuación:

- ✓ Identificar los equipos críticos y centrar el estudio en ellos. Estos equipos son los que tienen una cantidad significativa de alguna sustancia peligrosa o sus condiciones de operación son extremas muy rigurosas (generalmente elevada presión y/o temperatura o muy superiores a las de equilibrio a presión atmosférica).
- ✓ Utilizar modelos sencillos para una evaluación preliminar de las consecuencias de un evento y la vulnerabilidad del entorno. Estos modelos deben permitir una buena aproximación de

los resultados involucrando además solo los datos disponibles en la etapa del diseño donde se aplica.

- ✓ Diseñar / Implementar sistemas informáticos adecuados que permitan llevar a cabo los cálculos necesarios en forma eficaz, auxiliando al diseñador durante todas las etapas del diseño.

En general, para la tarea de diseño es habitual utilizar programas de simulación de procesos de acceso libre o bien comerciales; como por ejemplo Aspen HYSYS.

Por otro lado, si bien existen diferentes softwares que permiten simular procesos y otros que evalúan consecuencias o permiten calcular riesgo; normalmente no son compatibles entre sí, y menos aún con aquellos de diseño, optimización y/o simulación de procesos, tornándose el estudio de numerosas alternativas (síntesis de procesos) muy tedioso y complicado, debiendo el usuario prestar atención en no cometer errores en la transcripción de los datos al ingresarlos manualmente secuencialmente en uno y otro software, además de impedir un flujo automatizado de la información y del cálculo.

Habiendo descrito la importancia de establecer métodos para el diseño de procesos basados en riesgo, y el estado de situación de las problemáticas asociadas a tal tarea reportadas en la bibliografía (en particular en la candente actualidad, a jugar por los reportes bibliográficos, se explicitan a continuación los avances realizados por nuestro grupo de trabajo en el CAIMI. En primer lugar, se ha trabajado en el desarrollo de un software prototipo propio, denominado CEIBO (en continuo desarrollo), el cual cumple múltiples objetivos:

- ✓ Funciona como una interfaz que permite comunicar diferentes softwares, entre ellos simuladores de procesos, para obtener datos o volcarlos en ellos.
- ✓ Contiene una base de modelos para la cuantificación de las consecuencias de distintos tipos de eventos peligrosos.
- ✓ Contiene información de árboles de eventos generales para representar las posibles causas - consecuencias a partir de un evento base o iniciador y calcular sus probabilidades

En este trabajo se describe brevemente el sistema informático CEIBO y la metodología de diseño propuesta a un caso específico, un parque de

almacenamiento de metanol, materia prima para la producción de biodiesel.

Los biocombustibles, y en particular el biodiesel, son muy importantes desde el punto de vista ambiental, económico y tecnológico. En la última década existió una notoria y rápida expansión de la capacidad de producción de biodiesel instalada en el país y aún se continúan construyendo nuevas plantas o se incorporan nuevas líneas de producción a las ya existentes. Esto convierte a esta clase de emprendimientos en un objeto de interés y análisis dado el impacto que podrían generar sobre el medio ambiente y la población.

En el proceso de producción de biodiesel se pueden utilizar como materia prima distintos tipos de aceites (aceite de colza, palma, lino, soja, entre otros), siendo el de soja el más utilizado en Argentina. Además, se emplea metanol y un catalizador (generalmente metilato de sodio en solución de metanol) para llevar a cabo la reacción de transesterificación que da origen al biodiesel (producto deseado) y a la glicerina (subproducto). Luego una serie de etapas adicionales de purificación (destilación para recuperar el exceso de metanol, secado, etc.) acondicionan el producto para cumplir con las especificaciones requeridas para su comercialización.

Desde el punto de vista de los peligros asociados a las sustancias manipuladas en el proceso, se puede destacar que el aceite y el biodiesel son –poco inflamables mientras que el metanol es una sustancia que se caracteriza por su elevada inflamabilidad y toxicidad. Por esta razón, las instalaciones para el almacenamiento, transporte y manipulación del metanol (y del metilato de sodio) deben ser adecuadas y cumplir con las normativas vigentes.

Las industrias de biocombustibles están expuestas a una serie de riesgos debido a las condiciones de operación y las materias primas utilizadas, los cuales pueden derivar en daños severos a las personas, las instalaciones y el medioambiente. En general, los peligros más importantes se relacionan con el parque de almacenamiento de productos y materias primas. En efecto, como se ha brevemente comentado más arriba, aquí enfocamos el problema de diseño de un parque de almacenamiento de metanol para una planta productora de biodiesel, empleando una metodología para el diseño basado en riesgo, y un software adecuado para permitir dicha tarea, en este caso diseñar el layout, con el objetivo de reducir los riesgos de potenciales accidentes tales como fugas, explosiones, incendios y otros eventos peligrosos.

## 2. Materiales y métodos

### 1.1 CEIBO

Como hemos explicado, CEIBO ha sido concebido para auxiliar al diseñador a realizar una serie de tareas que se desarrollan en una secuencia lógica, esto es, una metodología de diseño basado en riesgos. Para ello, obviamente se debe desarrollar *un modelo de la tarea de diseño basado en riesgos*. Esto es, CEIBO no es un mero sistema informático que acopla o integra diversos software/sistemas ya existentes, ya sean de desarrollo propio o no; sino que consiste en una solución que integra herramientas de cálculo existentes (diseño, riesgo, identificación de peligros, etc) teniendo en cuenta su grado de conectividad relativa; y también la necesidad de responder a un modelo conceptual de diseño seguro, o basado en riesgos, tomando como referencia conceptual la filosofía de diseño inherentemente seguro.

En definitiva, se ha propuesto una metodología o procedimiento de diseño que permite la evaluación de la vulnerabilidad del entorno o el riesgo, en las primeras etapas de diseño de un proceso. Esta metodología de diseño basada en riesgos se muestra brevemente en el esquema de la figura 1.

Los requisitos para poder utilizar CEIBO son:

- ✓ Contar con un caso de HYSYS (o similar) convergido del proceso en estudio. (CEIBO extrae la información necesaria sobre las sustancias intervinientes, sus propiedades físicoquímicas y de las condiciones de operación de los equipos en dicho proceso).
- ✓ El usuario debe generar al menos un layout preliminar con la distribución de los equipos, en el entorno de CEIBO, el cual permite utilizar la información cargada en el caso del simulador HYSYS.

La arquitectura de CEIBO se muestra en la figura 2 donde se puede observar la interrelación entre los módulos principales que lo componen.

Para más información de los módulos que componen la herramienta y de la aplicación a un caso de estudio se puede consultar Ponzzone et al., (2015 y 2017).

Figura 2. Arquitectura de CEIBO.

**1.2 Modelos simplificados para la evaluación de consecuencias.**

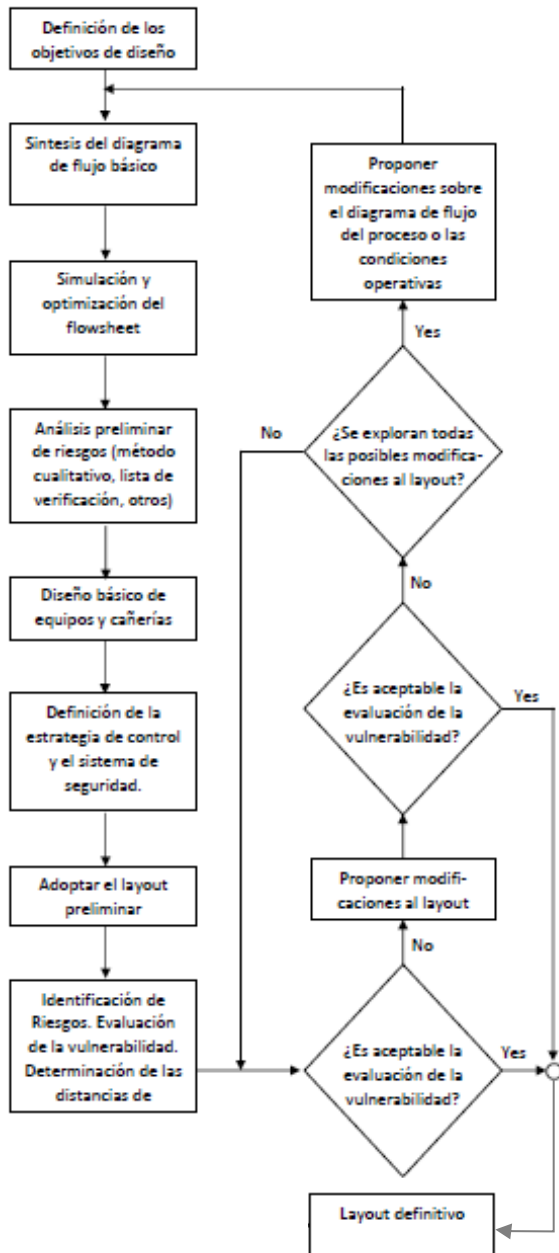
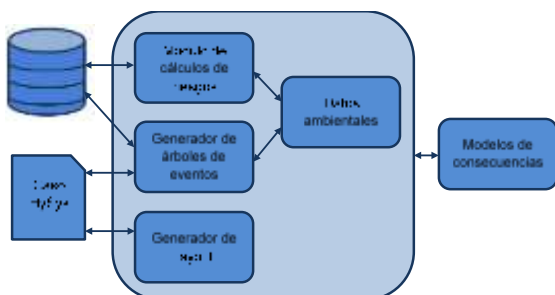


Figura 1. Metodología de diseño basado en el riesgo.



Las distancias de impacto o afectación de cada peligro evaluado (vulnerabilidad del entorno) son un factor muy importante para tomar decisiones durante el procedimiento de diseño. Si bien pueden obtenerse en cada caso utilizando los modelos rigurosos para cada tipo de evento (explosión, difusión de tóxicos, incendio en sus distintas variantes), el problema en las primeras etapas del diseño es la falta de datos necesarios para los modelos involucrados, y además, el tiempo de cálculo involucrado. Esta es la principal dificultad práctica para implementar metodologías de diseño basadas en riesgo. Más aún si pensamos en la evaluación de los potenciales efecto dominó y en la optimización del layout contemplando costos de la tierra, de las cañerías y uniones, las fundaciones y demás factores de costo fijo, y la altura de los equipos y conexiones (sistema 3D en la representación del layout).

Una forma de facilitar esta tarea, ya sea en algoritmos de optimización o aquellos que realizan el diseño etapa a etapa y optimizando secuencialmente y paramétricamente, es contar con métodos o modelos adecuados para estimar distancias de impacto o aislamiento, para cada tipo de peligro habitual en las industrias de proceso. Para ello se requieren modelos eficaces, que sean lo suficientemente rigurosos (exactos) y además, sencillos de utilizar.

La mayoría de los métodos analíticos no pueden asegurar un error de estimación acotado, mientras que los basados en datos experimentales (por ejemplo tablas surgidas de la experiencia) son limitados en cuanto a su representatividad y validez.

En nuestro caso, y en base a trabajos previos (Godoy et al, 2006), hemos desarrollado métodos para estimar distancia de impacto para la difusión de sustancias tóxicas debido a fugas en tanques de almacenamiento (por ejemplo, metanol).

Este método simplificado se obtuvo luego de realizar una correlación de los resultados mediante la utilización del software STRRAP (Godoy et al, 2007). Este software realiza un gran número de simulaciones de la difusión del gas considerando las variabilidades en las condiciones meteorológicas del lugar.

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, las gráficas generadas por dicho software correspondientes al mapa de frecuencias y de concentraciones en función de la ubicación con respecto a la fuente emisora.

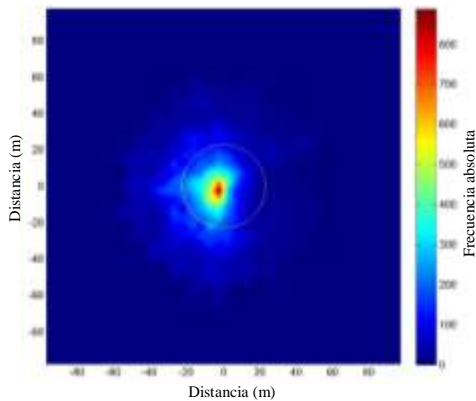


Figura 3. Mapa de frecuencia de impacto.

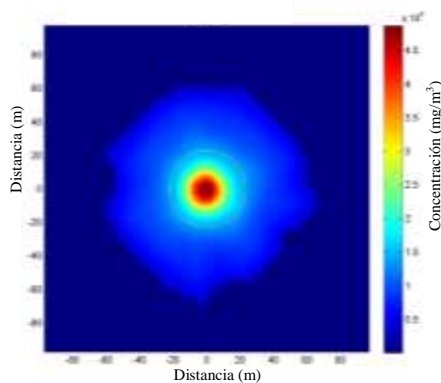


Figura 4. Mapa de concentraciones.

Dada la distribución de concentraciones, se obtiene la función de probabilidades acumuladas y el 90 percentil de la misma (círculos indicados en figura 3 y 4) representa la distancia de impacto.

## 2. Resultados y Discusión

A continuación se mostrará el uso del software CEIBO, para el diseño seguro basado en riesgos, utilizando como ejemplo nuestro caso de estudio. Como hemos mencionado, debemos diseñar un parque de almacenamiento de metanol (materia prima del proceso) ya que es aquí donde se encuentra la mayor cantidad de la sustancia, por lo que a continuación se estudiarán las alternativas de diseño y distribución de los tanques contemplando aspectos de riesgos.

El metanol se caracteriza por ser inflamable y tóxico por lo que si ocurre un derrame pueden ocurrir los siguientes eventos:



Figura 5. Árbol de eventos fuga de metanol.

De acuerdo con la capacidad de almacenamiento de metanol necesaria para asegurar la provisión del proceso productivo y teniendo en cuenta las reglamentaciones vigentes de la secretaría de energía (resolución 1296 / 2008) se proponen distintas alternativas para su comparación y evaluación. En la tabla 1 se resumen las principales exigencias de la normativa con respecto a las distancias mínimas recomendadas para la Zona I de la planta (zona de operación, almacenamiento de inflamables y plataforma de descarga de líquidos inflamables). Dicha norma clasifica las plantas en función de su capacidad productiva en tres niveles, en este caso suponemos una planta nivel III. Además establece condiciones generales que tienen que cumplir los tanques y contenciones como por ejemplo:

- ✓ Los tanques deben estar rodeados de un endicamiento con una capacidad de un 10 % más que el volumen útil del tanque. Cuando se trate de un agrupamiento de tanques, la capacidad de contención será un 10% mayor del volumen útil del tanque de mayor capacidad, calculada luego de deducir el volumen de los otros tanques.
- ✓ Solo pueden compartir endicamiento el mismo compuesto inflamable.
- ✓ La altura máxima del endicamiento sobre el nivel del suelo es 1,80m y una profundidad máxima de 1m.
- ✓ Los tanques en un endicamiento no se pueden disponer en más de dos filas

- ✓ Los distanciamientos mínimos entre los equipos para plantas categoría III se resumen en la tabla 1.

**Tabla 1: Defensas pasivas – Distanciamientos mínimos entre tanques**

Descripción	Distancia
Entre equipos	Diámetro del tanque (> 2 m)
Zona de operación a almacenamiento de inflamables	15 m
Entre tanques en el mismo endicamiento	1/6 de la suma de los diámetros (> 1,5m)
De la pared del tanque a la pared del endicamiento	>1,5 m
Entre zona de almacenamiento y cargadero	7,5 m
Al límite de la propiedad	Diámetro del tanque mayor (>15m)
A casa habitación	2 veces el diámetro del tanque mayor (>15m)

Uno de los principales problemas asociados al layout de un parque de almacenamiento es la “síntesis” de su estructura, esto es, el número de tanques y su topología, dado un terreno disponible y la cantidad de cada sustancia a almacenar. Generalmente la gravedad de las consecuencias de un evento está en función de la masa involucrada en el mismo. Justamente una de las premisas del diseño inherentemente seguro es minimizar el inventario de las sustancias peligrosas. Sin embargo, dado el total de materias primas necesarias para un determinado ritmo de producción, disminuir la cantidad de materia prima almacenada podría implicar que en cierto momento no esté disponible y se deba detener o disminuir la producción con las consiguientes pérdidas económicas.

Otra posible alternativa es la división del inventario total a almacenar en varios tanques más pequeños. Si bien se incrementan los costos de instalación al momento de construir la planta, se reduce significativamente el daño provocado por un potencial accidente en cada uno de ellos (de no incidir significativamente el efecto dominó) y por ende los costos asociados a la remediación de las consecuencias de dicho evento. No obstante, aunque las consecuencias asociadas a un evento de fuga en un tanque disminuyen, la frecuencia de dicho evento se incrementa - se multiplica por el número de tanques - por lo que el riesgo en los alrededores del parque de almacenamiento puede no disminuir significativamente o incluso hasta aumentar (Delpino et al., 2013)

A continuación se analizan, brevemente y mostrando solo un reducido número de pasos, a modo de

ejemplo, las posibles alternativas de distribución de tanques para almacenar 1000 m<sup>3</sup> de metanol utilizando los modelos simplificados para el cálculo de consecuencias que se encuentran programados en CEIBO. Estas forman parte de la metodología de diseño basado en riesgos indicada en la figura 1. Se destaca que el estudio se realizó sobre la tarea de diseño, no al final.

Se parte de un diseño preliminar del layout, compuestos por bloques para ubicar los distintos sectores de la planta. Este esquema se muestra en la figura 6.



**Figura 6. Layout base o preliminar de la planta de biodiesel y entorno**

Donde:

- AC: Almacenamiento de líquidos combustibles (biodiesel)
- AI: Almacenamiento de líquidos inflamables (metanol)
- AO: almacenamiento de líquidos no clasificados (aceite)
- C: cargadero
- D: descargadero
- M1 a 8: posible zona urbana
- O: oficina
- S.A.: servicios auxiliares

Se asume las siguientes hipótesis para diseñar las posibles alternativas para contener el metanol que se debe almacenar:

- ✓ Relación altura / diámetro de tanque: 1,75
- ✓ Cada tanque tiene su propia contención de derrame (dique) y la distancia mínima de la pared del tanque a la pared de la contención es medio diámetro del tanque.
- ✓ Siempre se verifica que la altura total de la contención sea menor a 2,8m

Las alternativas estudiadas y evaluadas se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2: Descripción de las alternativas de distribución de tanques**

Alternativa	Nº de tanques	Diámetro (m)	Altura (m)	Área total del dique (m <sup>2</sup> )
A	1	8,99	15,74	456,4
B	2	7,14	12,49	236,5
C	3	6,24	10,91	161,5
D	4	5,67	9,92	123,4

Como se muestra en la figura 5 los posibles escenarios asociados a la formación de un charco por la fuga de metanol son el incendio del charco, la explosión no confinada de la nube de vapor que se genera por la evaporación del mismo o la difusión de dicho vapor.

Si bien el metanol es un compuesto volátil, la concentración del mismo en el aire no alcanza el límite inferior de inflamabilidad (71800 ppm) por lo que la explosión del vapor no es probable. En caso de existir cierto grado de congestión o confinamiento en la zona, la concentración de metanol en aire se podría elevar superando el límite inferior de inflamabilidad, pero esta circunstancia podría ser más común en el área de procesos y no en la zona de almacenamiento la cual generalmente es abierta. Para el resto de los escenarios se utilizan los valores umbrales ERPG 1, 2 y 3 para los distintos niveles de daño que puede generarse. La definición de cada uno de estos valores se encuentra en las tablas 3 y 4.

Para el estudio de la dispersión de gas se utilizó en modelo reducido presentado en la sección anterior lo que permite obtener las distancias de impacto para cada una de las concentraciones con una confianza del 90 percentil (esto es, se consideró la variabilidad estocástica de todas las variables).

Para la evaluación de los niveles de radiación se considera el peor caso, incendio del total de la superficie del charco, parámetros meteorológicos, etc.

**Tabla 3. Nivel de daños a personas para los distintos niveles de concentración de tóxicos.**

Valor	Concent. (ppm)	Descripción de daño
ERPG 3	5000	Sin experimentar o desarrollar efectos que amenacen su vida.
ERPG 2	1000	Sin experimentar o desarrollar efectos serios o irreversibles o síntomas que pudieran impedir la posibilidad de llevar a cabo acciones de protección.
ERPG 1	200	Experimentando sólo efectos adversos ligeros y transitorios o percibiendo un olor claramente definido.

**Tabla 4. Niveles de daño a las personas para distintas intensidades de radiación.**

Valor	Intensidad de radiación térmica	Descripción de daño
ERPG 3	10.0 kW/m <sup>2</sup>	Potencialmente letal dentro de los 60 seg.
ERPG 2	5.0 kW/m <sup>2</sup>	Quemaduras de 2° dentro de los 60 seg.
ERPG 1	2.0 kW/m <sup>2</sup>	Daños leves dentro de los 60 seg.

A continuación se resumen los resultados obtenidos en la tabla 5.

**Tabla 5. Distancias de afectación para distintos niveles de daño.**

Alternativa	Toxicidad			Radiación		
	ERPG1	ERPG2	ERPG3	ERPG1	ERPG2	ERPG3
A	258 m	65 m	15 m	38 m	29 m	24 m
B	139 m	34 m	7,9 m	28 m	22 m	18 m
C	96 m	24 m	5,4 m	24 m	18 m	15 m
D	74 m	18 m	4,2 m	21 m	16 m	13 m

Para representar las consecuencias en el layout base o preliminar se escogen las distancias de afectación que corresponden al nivel de daño ERPG2, para radiación se utilizó el color rojo y para toxicidad el violeta (figuras 7 a 10).

En base a lo observado en las figuras 7 a 10 se puede afirmar que los niveles de radiación fuera de planta, para todos los casos estudiados, son bajos y no representan un riesgo significativo para las personas que se encuentran en los alrededores de la planta. En



cuanto a la toxicidad, una división del inventario resultó en una disminución de las distancias de impacto. En el caso de un solo tanque (figura 7), una parte de las manzanas 1 y 2 se verían afectadas con concentraciones mayores a la correspondiente al ERPG2, a idéntica situación se ve expuesto el personal que se encuentran en el sector de oficinas.



Figura 7. Alternativa de diseño A

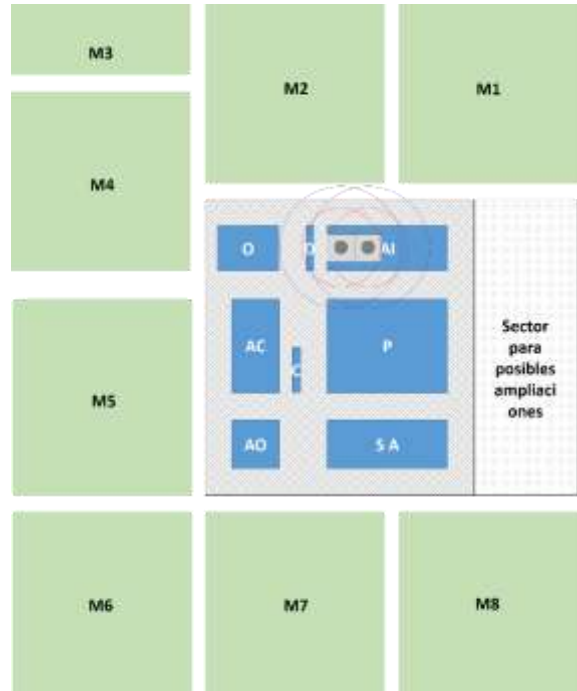


Figura 8. Alternativa de diseño B

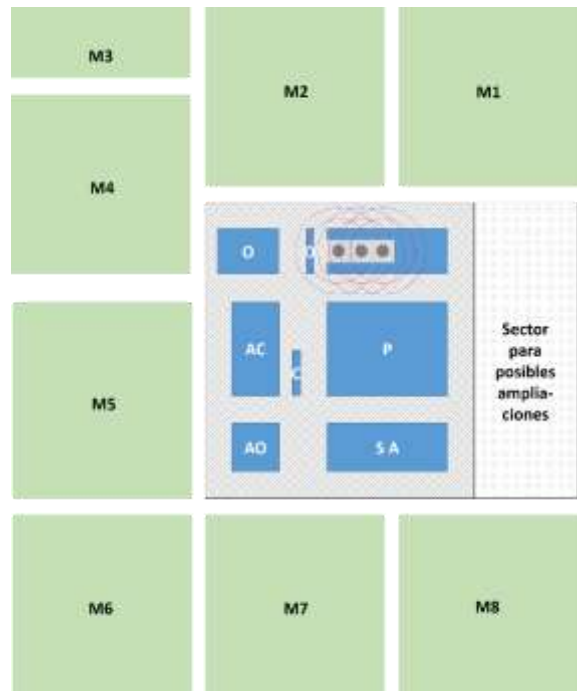


Figura 9. Alternativa de diseño C

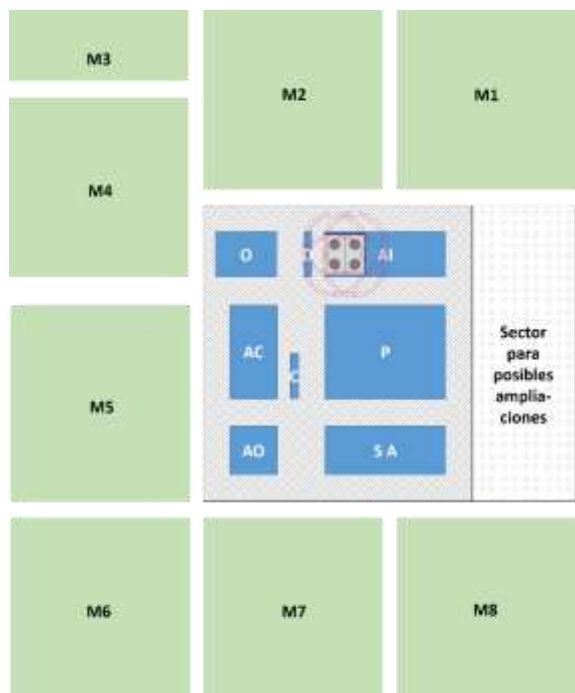


Figura 10. Alternativa de diseño D

Al dividir el inventario total de metanol en dos tanques (figura 8) la distancia de afectación disminuye, pero aún existen zonas en el exterior de la planta en la que la concentración de metanol podría superar el valor del ERPG2.

Al evaluar la alternativa que distribuye el metanol en tres tanques (figura 9) todas las distancias de afectación quedan incluidas en el interior del perímetro del establecimiento y en la zona de oficinas no se alcanza concentraciones ERPG2.

La alternativa que contiene cuatro tanques (figura 10) no disminuye significativamente las distancias de afectación con respecto a la alternativa de tres tanques mientras que los costos iniciales asociados a la instalación de un nuevo tanque se incrementarían considerablemente.

En base a lo expuesto anteriormente se puede concluir que la mejor alternativa, entre las estudiadas, sería la alternativa C que divide el inventario de metanol en tres tanques.

Un análisis más riguroso implica la definición de un modelo matemático para realizar una optimización y así asegurar que se ha arribado a la alternativa óptima para la distribución de equipos en el layout.

### 3. Conclusiones

Se ha demostrado la utilidad de contar con una herramienta informática que permita la evaluación

de consecuencias, distancias de impacto y/o riesgos en las primeras etapas del diseño de un proceso partiendo de la escasa información que se dispone en dichas etapas (caso con la simulación del proceso, heurísticos, normativas y legislaciones).

### 4. Referencias

CCPS (2010). *Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis*. American Institute of Chemical Engineers.

Delpino, C.; D'alessandro, A.; Díaz M.S.; Tonelli S. (2013). *Uso de Herramientas de Programación Matemática para el Manejo del Riesgo Industrial*. VII CAIQ 2013 y 2das JASP, Rosario, Argentina.

Godoy, S. M.; Santa Cruz, A. S. M.; Scenna, N. J. (2006). *Risk Analysis and Safe Distances Calculation Considering Atmospheric Parameters Uncertainty*. Latin American Applied Research, 36.

Godoy, S. M.; Santa Cruz, A. S. M.; Scenna, N. J. (2007). *STRRAP System—A Software for Hazardous Materials Risk Assessment and Safe Distances Calculation*. Reliability Engineering and System Safety 92 (2007) 847–857

Khan, F. I. & Amyotte, P. R. (2002). *Inherent safety in offshore oil and gas activities: a review of the present status and future directions*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 15, 279–289

Kletz, T. A. (1991). *Plant design for safety - A user friendly approach*.

Ponzzone, D.; Viscusso, S.; Biscotti, P.; Rodriguez, N.; Godoy, S.; Scenna, N. (2015). *Ceibo: Un Sistema Informático Para El Diseño Inherentemente Seguro De Procesos*. CLICAP 2015. San Rafael, Mendoza, Argentina

Ponzzone, D.; Biscotti, P.; Scenna, N. (2017). *CEIBO: Un Sistema Informático Para El Diseño, Basado En Riesgo, De Procesos Industriales*. JAIIO - SII, Simposio Argentino de Informática Industrial. Córdoba, Argentina

Rathnayaka, S., Khan, F., & Amyotte, P. (2014). *Risk-based process plant design considering inherent safety*. Safety Science, 438–464.

Resolución 1296/2008. *Establécense las condiciones mínimas que deben cumplir las Plantas de Elaboración, Almacenamiento y Mezcla de Biocombustibles en relación a la seguridad en caso de incendio*. Secretaría de Energía. Argentina

## **07TCAm. Producción de biogás a partir de estiércol bovino y suero ácido de quesería.**

### **Biogas production from bovine manure and acid whey**

Mariana Del Pópolo Grzona<sup>1,2</sup>, Kai Münnich<sup>2</sup>, Claudia Beatriz Grzona<sup>1</sup>.

1. Universidad Nacional de San Luis. Ruta Prov. N° 55, Ext. Norte, Villa Mercedes (SL) 2. Technische Universität Braunschweig. Beethovenstraße, 51a, 38106, Braunschweig, Alemania. claudiagrzona@gmail.com

#### **Resumen**

Se realizaron ensayos batch en recipientes de vidrio, las muestras se sumergieron en un baño de agua para mantener la temperatura a 35°C. Los biodigestores se cargaron con biomásas de estiércol bovino (E) y suero ácido de quesería (SA). Las proporciones utilizadas fueron: 100%E, 75%E:25%SA, 25%E:75%SA y 50%E:50%SA, cada una por duplicado. La producción de biogás se midió diariamente. Se analizó la composición del biogás de aquellas muestras con mayor producción. La caracterización química de la materia prima se realizó de acuerdo al sistema fotométrico LCK. Se midió el valor de COD y relacionando el resultado con aquél medido en una muestra de suero dulce, se calcularon los otros valores. Para la aceleración de la digestión se utilizó un inóculo proveniente de los lodos de depuración de una planta de tratamiento de residuos de la ciudad de Göttingen. El pH de cada mezcla se reguló a 8 al inicio del proceso. La biodigestión anaeróbica se mantuvo durante 57 días. A partir de la evolución de cada experiencia, se calcularon las producciones finales, y comparando con el resultado del análisis de la composición, se concluyó que las mezclas con mayor contenido de SA fueron las más productivas pero de menor calidad.

Palabras claves: biogás, suero, estiércol, digestión.

#### **Abstract**

In order to determine biogas production, batch tests were made in glass containers, the samples were immersed in water bath, so that temperature was maintained at 35°C. Bio-digesters were loaded with bovine manure (E) and acid whey (SA). Proportions were: 100%E, 75%E:25%SA, 25%E:75%SA y 50%E:50%SA, each one was done for duplicate. Biogas production was measured every day. The samples, which had more production, were analysed to identify biogas composition. Chemical characterization of substrates was made by LCK photometry. COD (chemical oxygen demand) value was measured and it was compared with a COD value of sweet whey from a previous project. After the comparison, values of other analysis were calculated. In order to accelerate digestion process, an inoculum from a treatment plant from Göttingen was added to samples. The pH values were regulated to 8 at the beginning of each process. Anaerobic digestion lasted 57 days. From each test, final productions were calculated and, comparing to biogas composition results, the samples with more SA, produced more biogas than the other samples but in lower quality.

Keywords: biogas, whey, manure, digestion.

## 1. Introducción

La producción de biogás posee aspectos medioambientales beneficiosos, como el tratamiento de residuos, la producción de energía a partir de estos residuos y sustratos y la capacidad de utilizar los residuos fermentados de los digestores como nutrientes mejorados tanto en el aspecto composicional como en la formas de distribución sobre los cultivos o terrenos.

El suero es un subproducto de la producción de queso y representa el 80% al 90% del volumen de leche procesada (INTI., 2013). Debido a los nutrientes presentes (proteínas, lactosa, lípidos y minerales) se ha convertido en materia prima de diversos procesos tecnológicos (M. Hernández *et al.*, 2013) (F. Carvalho *et al.*, 2013) y como sustrato en biodigestores anaeróbicos (F. Carvalho *et al.*, 2013) (B. Kavacik, B. Topalogh, 2010) (M. Carlini *et al.*, 2015) (E. Comino *et al.*, 2009) (E. Comino *et al.*, 2012) (J. L. Magaña Ramírez *et al.*, 2011) (C. Rico *et al.*, 2015) (L. Berti *et al.*, 2013). Existe un gran interés en aprovechar los residuos de diversas actividades, convertirlos en un co-producto y así participar en el cuidado del medioambiente y el bienestar de los seres vivos. La generación y utilización de energías renovables se ha incrementado en los últimos años. Numerosos estudios han reportado la importancia y los beneficios del uso del biogás como una fuente de energía renovable, el cual puede ser obtenido a partir de desechos orgánicos, sometiéndolos a una digestión anaeróbica.

En Argentina debido al surgimiento de nuevas reglamentaciones, se pretende incentivar el aprovechamiento de desechos, de esta manera lograr reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, solucionar la disposición final de los residuos y obtener bioenergía para alcanzar el 20% de participación en la matriz eléctrica al 31 de diciembre del año 2025 (Resolución, 2016). Aunque también se logran otros beneficios como reducción de patógenos (Sahlström, L. 2003) mineralización de nitrógeno orgánico y reducción de olores. Por ejemplo, en las queserías o industrias lácteas, los principales residuos son el suero y el estiércol bovino, éstos pueden ser aprovechados para abastecer con bioenergía a la planta. Estudios realizados por otros investigadores sobre la co-digestión anaeróbica de suero de queso y fracción líquida de estiércol bovino, presentaron resultados satisfactorios al resolver los problemas de la acidificación en la digestión de muestras que contenían únicamente suero. Además informan que la incorporación de una pequeña cantidad de estiércol líquido, no disminuye la eficiencia en la producción de biogás (Rico, C. *et al.*, 2015). Otros autores (Carlini, M. *et al.*, 2015), estudiaron mezclas

de estiércol aviar y suero de queserías, indicando que una mezcla 1:1 permite una mayor producción de metano, reduce la tendencia a la acidificación que causaría la digestión de sólo suero, mejora la proporción de C/N y reduce la concentración de sólidos totales en la planta. El tratamiento de los residuos remanentes de la producción de quesos y la producción simultánea de energía, podría aportar una solución a la protección de las fuentes naturales de agua, impedir el deterioro del suelo y aumentar la disponibilidad energética en lugares donde el acceso a la misma es más difícil.

Además, la eficiencia de la co-digestión de dos o más sustratos permite obtener un mejor balance de nutrientes, eliminar o disminuir los efectos negativos que ocurrirían de digerirse en forma separada y reducir los costos al procesarlos a través de una única instalación (Carlini, M. *et al.*, 2015). En muchos casos también es necesario el agregado de ciertos microorganismos que permitirán mejorar la biodigestión, la adaptación de microorganismos a sustancias inhibidoras y la incorporación de métodos para eliminar o neutralizar tóxicos (Cheng, Y. *et al.*, 2008). Investigadores han mencionado las ventajas de utilizar un inóculo para crear un mejor desarrollo microbiano, de manera de acelerar el proceso y obtener una mayor producción de biogás en menor tiempo (Kavacik B., Topalogh B., 2010) (Magaña Ramírez, J. L. *et al.*, 2011). Diversas mejoras y avances tecnológicos se han producido en los procesos de digestión anaeróbica, incluyendo pretratamiento físicos, químicos y/o biológicos de sustratos (Ali Shah, F. *et al.*, 2015) mejoras operacionales, configuración de los biorreactores, etc. Si bien los temas investigados cubren un amplio espectro, se puede observar que aún existe la necesidad I+D sobre esta tecnología (Zhang, Q. *et al.*, 2016).

La preocupación sobre implementar estrategias que mejoren el aprovechamiento de los recursos naturales y la necesidad de mitigar los impactos ambientales asociados con la generación de energía a partir de combustibles fósiles ha incrementado el despliegue de tecnologías para la generación de energías renovables como el biogás (Hijazi, O. *et al.*, 2016), estos autores evaluaron el estado de producción de biogás en la Unión Europea y sus efectos sobre el medio ambiente debido a los gases de efecto invernadero (GEI/GHG) y otros impactos ambientales. El propósito de estos autores fue realizar una evaluación de impacto del ciclo de vida (EICV/LCIA) y convertir estos resultados de ICV en los impactos ambientales relacionados, es decir, los efectos sobre recursos naturales, medio ambiente y salud humana. Para poder clasificar los resultados del ICV es necesario dividirlos en categorías de impacto como son: acidificación (CA), eutrofización (EP), calentamiento global (GW), toxicidad humana

vía aire (HTa), a través del agua (HTw) y vía suelo (HT), Uso de la tierra (LU), Depleción de ozono (OD) y Oxidación fotoquímica (PO), Consumo de recursos (RC) y Consumo de agua (WC). Todos los resultados de los estudios presentados fueron preparados de acuerdo con las normas ISO específicas, los autores concluyen que los principales beneficios ambientales de los sistemas de energía de biogás en comparación con el suministro de energía de los combustibles fósiles se producen en términos de calentamiento global y el consumo de recursos. Afirman que el impacto de utilizar estiércol animal para la producción de biogás es inequívoco al respecto, ya que las emisiones evitadas del sistema de manejo convencional de estiércol pueden acreditarse al sistema de producción de biogás. En cambio dicen que no hay mejoras significativas en la acidificación y eutrofización. Concluyen planteando la necesidad de implementar una metodología armonizada regional que evalúe el potencial bioenergético general y sus impactos ambientales y económicos en función de las vías de utilización seleccionadas.

Otros autores (Budzianowski W. y Postawa K., 2017) analizan la huella de CO<sub>2</sub> de la energía renovable a partir de biogás. Dicen que la energía renovable del biogás tiene el potencial para descarbonizar los sistemas energéticos. Por ejemplo, el biometano derivado del biogás en bruto puede desplazar parcialmente a los combustibles fósiles en el sector de transporte. La energía renovable implementada actualmente descarboniza los sistemas de energía sólo si su ciclo de vida de la huella de CO<sub>2</sub> es menor que la de las tecnologías convencionales desplazadas, que a veces es incierta. El estudio lo realizan para revisar y sintetizar los conocimientos disponibles en la literatura académica sobre la huella de carbono de la energía renovable a partir del biogás. Los resultados muestran que debido al enriquecimiento de metano en el biogás (94% de CH<sub>4</sub> en los digestores a 5MPa) la huella de CO<sub>2</sub> es reducida. Revela que las plantas de biogás basadas en digestión anaeróbica a presión (PAD) pueden generar biometano de alta pureza con la huella de CO<sub>2</sub> extremadamente baja de aproximadamente 13 kg de CO<sub>2</sub> / MW hf que contrasta con los sistemas convencionales combinados de producción de electricidad y calor (CHP).

Dado los importantes beneficios ambientales que surgen de la producción de bioenergías y específicamente de biogás, en numerosos países se ha incrementado la producción de este biocombustible a partir de los subproductos o co-productos de la industria agroalimentaria. Investigadores de Universidades de Polonia (Piwowar, A. *et al.*, 2016), analizaron el aumento de la capacidad total de las plantas de producción de

biogás en este país. Considerando que aún no se utiliza toda la capacidad que tiene el país para producir calor y electricidad a partir de este biocombustible. Afirman que Polonia poseen una industria láctea bien desarrollada y que el suero proveniente de la producción de queso podría convertirse en parte de los substratos utilizados en los procesos anaeróbicos. Aseguran que es importante implementar política adecuadas para vencer barreras legales, económicas e institucionales.

En Uruguay un investigador de la facultad de ingeniería (Moreda, I. 2016), analiza la posibilidad de la instalación de plantas centralizadas que procesen los substratos de fuentes diversas originando con esto cambios en muchas áreas productivas y un aumento potencial en la producción de biogás.

En trabajos realizados anteriormente, se estudió la producción de biogás a partir de estiércol bovino de la raza "Holsteiner Milchkuh" y suero dulce de quesería (SD). El test de caracterización físico química del suero dulce se muestra en la tabla 1. El proceso de co-digestión con suero dulce se realizó durante 27 días, tiempo en el cual se generó un volumen de biogás en relación al volumen de biomasa cargada de 3,485, 2,445, 1,315 y 1,480, valores correspondientes a las mezclas 100%E, 75%E, 50%E y 25%E respectivamente. Se observó que las muestras con SD tuvieron una buena producción al inicio de la digestión, obteniéndose curvas con una importante pendiente en los primeros días. La muestra con 75%E presenta una segunda etapa de producción a partir del día 19 con una pendiente moderada hasta el día 24. Las otras muestras con contenido de SD sólo presentaron producción de biogás durante los primeros 4 días (50%E) y 5 días (25%E). La digestión de estiércol sólo, fue lenta al inicio, manteniendo una producción de biogás hasta el día 25 sin reportar producciones posteriores. Los resultados indicaron que las mezclas que produjeron mayor cantidad de biogás fueron aquellas con mayor proporción de estiércol bovino. La variedad de quesos que se elaboran es amplia, originando según el tipo de coagulación suero dulce (coagulación enzimática) o suero ácido (coagulación ácida). Dado que ambos sueros pueden originarse en la producción, surgió la necesidad de llevar a cabo el mismo tipo de estudio pero utilizando suero ácido como sustrato.

En este trabajo, el objetivo es estudiar el volumen de gas obtenido a partir de la co-digestión de mezclas de suero ácido y estiércol bovino, en diferentes proporciones, esto permitirá conocer la relación estiércol/suero ácido que produce más biogás. También con los datos obtenidos en las experiencias con suero dulce se podrá analizar la influencia del

tipo de suero. Finalmente hacer una selección de aquellas experiencias más productivas para someterlas a un análisis de la composición del biogás.

## 2. Materiales y métodos

Para llevar a cabo la producción de biogás, se utilizó suero ácido (SA) de quesería y estiércol bovino (E) de la raza "Holsteiner Milchkuh"

El suero se obtuvo de queserías que lo comercializan envasado en botellas de plástico reutilizables, con cierre inviolable y en ellas consta el tipo de suero y fecha de caducidad. El estiércol se retiró de la estación de ensayos del Instituto Friedrich-Löffler, perteneciente al Instituto de Investigación Federal para la salud animal, en un bidón plástico con cierre hermético.

Se realizó un análisis de la composición química del estiércol, evaluando porcentaje de sólidos totales mediante el uso de una mufla, para medir el valor de pH se utilizó un medidor electrónico "Checker Hi 98103" de la marca Hanna. A través del sistema fotométrico LCK de la empresa HACH, se midió la concentración de sulfatos (SO<sub>4</sub>), fosfatos (PO<sub>4</sub>), nitrógeno total (TNb), demanda química de oxígeno (COD) y carbono orgánico total (TOC) de las muestras previamente filtradas.

A fin de evaluar diferentes condiciones, los substratos se mezclaron en las siguientes proporciones, 100%E, 75%E:25%SA, 25%E:75%SA y 50%E:50%SA. Cada mezcla se hizo por duplicado. Debido a que las mezclas con mayor proporción de suero ácido, producen gran



Figura 1. Muestras después de la digestión

cantidad de biogás al comienzo de la experiencia, superando la capacidad del equipo en poco tiempo, el volumen cargado es la mitad que las de mayor proporción de estiércol. A cada mezcla se le añadió 25 mL de un inóculo proveniente de los lodos de depuración de una planta de tratamiento de residuos de la ciudad de Göttingen, de manera de activar más rápidamente los microorganismos, acelerar el proceso de digestión y obtener una producción en menor cantidad de días.

Los resultados que muestra la tabla 1 indican que el contenido de materia seca es muy bajo para ambos substratos, de manera que no es necesario el agregado de agua y además las mediciones se hicieron en base a volumen.

Luego de armar cada mezcla en recipientes de vidrio, se midió el pH, obteniéndose los siguientes valores: 7,78; 7,26; 7,04 y 6,67 para las mezclas de 100% E, 75% E, 50% E y 25% E. Finalmente antes de conectar los recipientes se elevó el pH de cada



Figura 2. Equipo

mezcla hasta un valor de 8 con NaOH para igualar las condiciones de cada una de ellas.

La figura 1 muestra los recipientes después del proceso de digestión anaeróbica. La numeración de los cuatro recipientes que se encuentran en la primera fila corresponden a: 35 (100% E); 37 (75% E); 41 (50% E) y 39 (25% E).

### Equipo

La figura 2 muestra el equipo utilizado para la co-digestión de los substratos. Para las mediciones de biogás, se utilizaron eudiómetros de vidrio, los recipientes con las mezclas fueron instalados bajo un baño térmico para la mantención de la temperatura a 35°C. Cada boquilla de los recipientes contenedores de las mezclas, se limpió rigurosamente y se untó una pequeña cantidad de vaselina, de manera que al conectarlos al tubo receptor del gas, se asegurara un buen sellado y así evitar pérdida de gas o ingreso de oxígeno. A estos tubos también se les colocó vaselina en las boquillas.

Los eudiómetros, a través de mangueras, se encontraban conectados a recipientes con agua.

Luego de ubicar las mezclas en el baño térmico, se introdujo una cierta cantidad de nitrógeno gaseoso para expulsar el oxígeno y se conectaron rápidamente a los tubos. En su extremo superior, se halla una válvula para permitir el escape del gas, cuando la producción superara la capacidad del tubo. Mediante esta válvula, se fijó el nivel de agua en los tubos a 25 mL, luego de la conexión con los recipientes. De esta forma, al producirse gas, este empujaba el agua en los tubos, almacenándose en el extremo superior y retornando el agua al recipiente. Así, se llevaron a cabo las lecturas de volumen de gas producido durante los 57 días que duraron las experiencias.

A partir de los resultados que se obtuvieron en esa experiencia, se repitió aquellas proporciones que mayor volumen de biogás generaron. Se tomaron muestras periódicas para el análisis de contenido de metano, dióxido de carbono y nitrógeno. El procedimiento consistió en liberar el biogás



Figura 3. Bolsas de aluminio

producido después de los dos primeros días de haber comenzado la nueva experiencia. Debido a que normalmente esa primera cantidad está conformada casi completamente por CO<sub>2</sub> y una pequeña fracción de oxígeno remanente. La figura 3 muestra el estilo de bolsas utilizadas. La toma de muestra se llevó a cabo conectando estas pequeñas bolsas de aluminio con picos para asegurar una conexión bien sellada con la salida superior del tubo. Al abrir la válvula superior se llenaron las bolsas con el biogás hasta que el nivel de agua en el tubo alcanzara nuevamente 25 mL.

### 3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se puede observar los valores resultantes del análisis químico realizado en el estiércol, suero dulce y los valores calculados para suero ácido. Considerando que COD, TOC, TNb, PO<sub>4</sub> y SO<sub>4</sub> se representan en mL/g y %ST equivale a porcentaje de sólidos totales.

En la figura 4 se representa el volumen acumulado de biogás producido por volumen de biomasa vs el tiempo. Los valores en cada curva son el promedio

aritmético de los duplicados de cada mezcla. Cada volumen fue ajustado a la presión y temperatura estándar y a la producción de una muestra estándar. Esta muestra fue preparada con 25 mL del inóculo y 1 gramo de celulosa en 250 mL de agua.

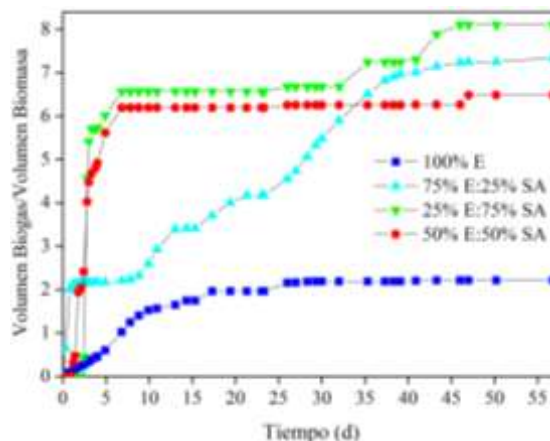


Figura 4. Volumen de gas acumulado

El proceso de biodigestión se realizó durante 57 días, tiempo en el cual se generó un volumen de biogás en relación al volumen de biomasa cargada de 2,215, 7,34, 6,485 y 8,105, valores

Tabla 1. Caracterización química de los substratos

Test	Substratos		
	Suero dulce	Estiércol	Suero ácido
<b>COD</b>	74800	7100	67200
<b>TOC</b>	22750	2457,5	20438,5*
<b>TNb</b>	1210	496,5	1087*
<b>P</b>	510	186,5	458*
<b>SO<sub>4</sub></b>	150	88	134*
<b>pH</b>	6,33	7,51	5,14
<b>%ST</b>	6,03	1,63	5,42*

correspondientes a las mezclas 100% E, 75% E, 50% E y 25% E respectivamente.

Tabla 2. Composición del biogás

Muestra	Proporción	Tiempo (días)	CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>		
			% (v/v)		
36	75% E:25% SA	3	44	27	29
		12	52	30	18
		21	59	32	9
37	SA	3	41	25	34
		12	54	32	14
		21	61	37	2
38	25% E:75%	3	47	26	27
39	SA	3	42	25	33

Se puede observar que las muestras con mayor contenido de SA e igual contenido que E tuvieron una gran producción al inicio de la experiencia, teniendo ambas curvas una gran pendiente. Después del séptimo día se detiene la producción de biogás, presentando la mezcla con mayor contenido de suero dos pequeñas producciones a los 30 días y 39 días, y la mezcla de partes iguales tuvo una pequeña producción extra a los 45 días. La muestra con estiércol solamente, presentó una pequeña producción hasta el día 25, sin reportar producciones posteriores. La mezcla con 75% de estiércol mantuvo producciones a lo largo de casi los 57 días con variaciones de pendientes y períodos de pequeña o nula producción. Es posible que el comportamiento de alta producción al inicio de las co-digestiones de las muestras con mayor contenido de suero pueda atribuirse a una etapa de producción de CO<sub>2</sub> y la producción de metano se incrementa pasada esta etapa.

A partir de estos resultados se decidió repetir las muestras de mayor producción, es decir, aquellas cuyas proporciones fueron 75% E:25% SA y 25% E:75% SA, para analizar la composición del biogás generado. En la tabla 2, se puede observar el resultado del análisis;

La nueva experiencia duró 21 días. Las muestras 38 y 39 no produjeron un volumen de biogás significativo a partir del tercer día como para poder realizar el análisis. Podría deberse a que la materia prima utilizada fue la misma que en la primera experiencia, y debido al tiempo transcurrido entre una y otra, haya ocurrido una gran parte de la digestión anaeróbica en alguno de los substratos almacenados. Las muestras de 75% E:25% SA sí continuaron produciendo e incluso el contenido de metano fue óptimo al final de la experiencia.

#### 4. Conclusiones

El propósito de este trabajo fue obtener biogás a partir de dos desechos de la industria láctea. Las experiencias permitieron comprobar que la co-digestión de estos desechos es una buena alternativa para obtener bioenergía. Los resultados obtenidos permitirán estimar dimensiones potenciales de biodigestores para aprovechar los efluentes producidos en las queserías argentinas y así generar bioenergía aprovechable por la misma planta láctea.

Se determinó que la mayor cantidad de biogás acumulado cuando se utiliza suero ácido de quesería en relación al volumen de biomasa cargada se obtuvo con la muestra 25%E (7,78), seguido en orden decreciente por las muestras con 75%E (7,26), 50%E (7,04) y 100%E (6,67). Además, a partir del análisis del biogás, se confirma que el porcentaje de

metano producido en el biogás es óptimo, y que el mayor rendimiento lo obtuvo la muestra con el de 75% E, lo que equivale a una gran posibilidad en el aprovechamiento de estos desechos en la industria láctea.

Los resultados obtenidos anteriormente con suero dulce indicaron que las muestras con mayor proporción de estiércol fueron las más productivas, no presentando la misma tendencia las muestras con suero ácido. Esto indicaría que el tipo de suero va a influir en la determinación de la relación (Suero/Estiércol) en la alimentación al biodigestor.

Queda por analizar la producción de biogás a partir de la mezcla de los tres substratos, considerando que la diversidad de quesos producidos en las industrias lácteas argentinas genera habitualmente tanto el suero dulce como el suero ácido. Además es de importancia verificar si es necesario implementar tratamientos de depuración para reducir riesgos en la salud, corrosión en los equipos y emisiones nocivas a la atmósfera.

#### 5. Referencias

- INTI. (2013) *Calidad de suero: Tendencias y Calidad Analítica*. I Jornadas de Actualización analítica.
- Hernández – Rojas, H.; Vélez – Ruíz J. F. (2014) *Suero de leche y su aplicación en la elaboración de alimentos funcionales*. TSIA 82 13-22.
- Carvalho, F.; Prazeres, A. R.; Rivas, J. (2013) *Cheese whey wastewater: Characterization and treatment*. Science of the Total Environment 445-446, 385-396.
- Kavacik, B.; Topalogh, B. (2010) *Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure*. Biomass and Bioenergy 34, 1321-1329.
- Carlini, M.; Castellucci, S.; Moneti, M. (2015) *Biogas production from poultry manure and cheese whey wastewater under mesophilic conditions in batch reactor*. Energy Procedia 82, 811-818.
- Comino, E.; Rosso, M.; Riggio, V. (2009) *Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix*. Bioresource Technology 100, 5072-5078.
- Comino, E.; Riggio, V.; Rosso, M. (2012) *Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey*. Bioresource Technology 114, 46-53.
- Magaña Ramírez, J. L.; Rubio Núñez, R.; Jiménez Islas, H.; Martínez-García, M. T. (2011) *Anaerobic treatment of lactic waste and goat manure*. Ingeniería e Investigación 31 (1), 93-98.



Rico, C.; Muñoz, N.; Rico, J. L. (2015) *Anaerobic co-digestion of cheese whey and the screened liquid fraction of dairy manure in a single continuously stirred tank reactor process: Limits in co-substrate ratios and organic loading rate*. *Bioresource Technology* 189, 327-333.

Berti, L.; Grilli, S.; Spagni, A.; Fava, F. (2013) *Innovative two-stage anaerobic process for effective codigestion of cheese whey and cattle manure*. *Bioresource Technology* 128, 779-783.

Resolución 213-E/2016. (2016) Ministerio de Energía y Minería. Boletín oficial de la República Argentina.

Sahlström, L. (2003) *A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants*. *Bioresource Technology* 87, 161-166.

Cheng, Y.; Cheng, J. J.; Creamer, K. S. (2008) *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. *Bioresource Technology* 99, 4044-4064.

Ali Shah, F.; Mahmood, Q.; Rashid, N.; Pervez, A.; Ahmad Raja, I.; Maroof Shah, M. (2015) *Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, 627-642.

Zhang, Q.; Hu J.; Duu-Jong Lee (2016) *Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates*. *Renewable Energy* 98, 108-119.

Piowar, A.; Dzikuc, M.; Adamczyk, J. (2016) *Agricultural biogas plants in Poland – selected technological, market and environmental aspects*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 69-74.

Moreda, I.V. (2016) *The potential of biogas production in Uruguay*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54 1580-1591.

Hijazi, O.; Munro, S.; Zerhusen, B.; Effenberger, M. (2016) *Review of life cycle assessment for biogas production in Europe*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54 1291-1300.

Budzianowski, W. M.; Postawa, K. (2017) *Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configurations and operating pressures*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 852-868.

## **08TCAm. Indicadores globales y organizacionales para el fortalecimiento industrial.**

### **Global and organizational indicators for industrial strengthening.**

Gloria del Carmen Plaza<sup>1,2</sup>, Federico Fabián Quispe<sup>1</sup>.

1. Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150 Salta, Argentina.
2. INIQUI CONICET. [gplza507@gmail.com](mailto:gplza507@gmail.com).

#### **Resumen**

Con el interés de desarrollar herramientas político-administrativas que permitan crear un entorno económico local favorable, proteger las actividades de interferencias externas e impulsar el desarrollo sustentable se desarrolla el presente trabajo. Asimismo, se propicia el manejo de indicadores globales, regionales y locales para el fortalecimiento del sector industrial. Se realizan visitas a empresas del parque industrial. Se entrevista a distintos actores pertenecientes a las empresas seleccionadas y organizaciones institucionales en relación con Parques Industriales. Mediante un análisis de fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas a nivel regional y con el uso de indicadores se proponen pautas de sostenibilidad con evaluación de las mejoras propuestas. Se determina que las medidas de mejora de huella hídrica deben abocarse a disminuir la huella gris y la mejora en huella de carbono a medidas de eficiencia energética con introducción de energías renovables. Sin embargo la compensación con implantación de árboles es importante no solo como medida de compensación sino con el aprovechamiento de todas las funciones de los árboles.

Palabras clave: Huella hídrica, Huella de carbono, indicadores operativos, parques industriales

#### **Abstract**

The present work is developed with the interest of developing political-administrative tools that allow to create a favorable local economic environment, to protect the activities of external interferences and to promote sustainable development. Likewise, the management of global, regional and local indicators for the strengthening of the industrial sector is encouraged. Visits are made to companies in the industrial park. Different actors belonging to the selected companies and institutional organizations in relation to parks are interviewed. Through an analysis of strengths, opportunities, weaknesses and threats at the regional level and with the use of indicators, sustainability guidelines are proposed with evaluation of the proposed improvements. It is determined that measures to improve the water footprint should lead to a reduction in the gray footprint and the improvement in carbon footprint to energy efficiency measures with the introduction of renewable energies. However, the compensation with tree implantation is important not only as a compensation measure but with all the functions of the trees.

Keywords: Water footprint, carbon footprint, operational indicators, industrial parks.

#### **1. 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. Los empresarios locales, quienes usan su capacidad para organizar los factores productivos con niveles de productividad suficientes para ser competitivos, deben incorporar una visión integral del desarrollo económico. Al respecto Albuquerque en CEPAL (2001; cap. X) establece que la visión del desarrollo

económico local supone un planteamiento más integral y menos simplificador y agregado sobre el funcionamiento de las economías. 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. Se trata, en suma, de completar las exigencias del ajuste ante el cambio estructural, de forma que incluya el conjunto de la economía y los actores locales, y no sólo los actores financieros y los grupos de la “nueva economía” globalizada.

Para alcanzar un desarrollo económico integral es importante el uso de indicadores de gestión que incluyan lo ambiental como dimensión fundamental, que son utilizados para evaluar el desempeño de la organización en relación a problemáticas ambientales globales, regionales y locales. En este sentido además de los indicadores que generalmente se utilizan, es importante incorporar a la huella de Carbono y a la Huella de Agua.

La huella de carbono se define como la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera derivados de las actividades de producción o consumo de bienes y servicios de los seres humanos, variando su alcance, desde un mirada simplista que contempla sólo las emisiones directas de CO<sub>2</sub>, a otras más complejas, asociadas al ciclo de vida completo de las emisiones de gases de efecto invernadero, incluyendo la elaboración de materias primas y el destino final del producto y sus respectivos embalajes, *Shneider et al. (2010)*.

La huella hídrica es un indicador de uso de agua que tiene en cuenta tanto el uso directo como indirecto por parte de un consumidor. Por lo tanto podemos definir la huella hídrica como el volumen total de agua dulce que se utiliza para producir los bienes y servicios de un individuo, de una comunidad o de una organización. La huella hídrica distingue tres tipos de agua: azul (consumida por el ser humano y las empresas), verde (la que se evapora) y gris (la que es contaminada durante la producción de los bienes y los servicios)

Además de los indicadores mencionados, resulta conveniente incorporar otros de la organización de manera de fortalecer a través del análisis de la cadena de valor, que comprende analizar el valor como "... la suma de los beneficios percibidos que el cliente recibe menos los costos percibidos por él al adquirir y usar un producto o servicio..." y la cadena de suministro que abarca todas las actividades de gestión y logística y es por esto que siempre está presente en cada fase del proceso. Esto permite una gestión más efectiva a través de los flujos de información, mejorando el servicio al cliente y de la **cadena de valor**.

## 2. Materiales y métodos

En el presente trabajo se plantea el estudio un Parque industrial, en donde se realizaron visitas a diferentes empresas para recolectar datos. Se entrevistó a distintos actores pertenecientes a las empresas seleccionadas y organizaciones institucionales en relación con Parques Industriales.

Un Parque Industrial es un terreno urbanizado y subdividido en parcelas, conforme a un plan general,

dotado de carreteras, medios de transporte y servicios públicos, que cuenta o no con fábricas construidas (por adelantado), que a veces tiene servicios e instalaciones comunes y a veces no, y que está destinado para el uso de una comunidad de industriales. (Rodriguez et al, 2014).

Se plantea un abordaje desde lo global a lo local. En el primer caso realizando un estudio general de la zona en la que se emplaza el Parque Industrial de Güemes, su entorno y poblaciones aledañas. En lo particular se relevan tres organizaciones productivas y se analizan las posibilidades de mejorar sus indicadores y un fortalecimiento en el marco del desarrollo sustentable.

Se procede a determina Huella de Carbono e hídrica de la ciudad aledaña, de parques y de la organización. Se determina mediante la metodología de Fortaleza, Oportunidades, Debilidades y Amenaza (FODA) el diagnóstico regional y las posibles mejoras de parques para garantizar el Desarrollo Sustentable-

## 3. Resultados y Discusión

El Parque seleccionado es el Parque Industrial de General Güemes se localiza sobre Ruta Nacional N°34 en el Km 1135. Dista del éjido urbano de Gral. Güemes a 2,5 km aproximadamente.

### 1.1 El Entorno

El departamento de General Güemes se encuentra haciendo límite con el extremo sureste de la provincia de Jujuy. Sus coordenadas geográficas lo ubican entre los 64°37' y 65°19' de longitud oeste y los 24°32' y 25°15' de latitud sur. Posee una superficie de 2.365 km<sup>2</sup>, las 2,3 partes del Dpto. es una llanura cortada por cordones montañosos de relativa altura que forman numerosos valles. Hacia el oeste del departamento ofrece un clima fresco y agradable, mientras que en el oriente, a medida que descendiendo hacia las llanuras del chaco salteño, la temperatura aumenta y la humedad se torna pesada. Las precipitaciones pluviales son menores en esta parte, incrementándose hacia el poniente.

Existen dos regiones montañosas. La del oeste, límite con el Dpto. La Caldera y Capital con los cerros Antilla, La Despensa, del Paraíso en el primero y el Abra de Los Loros y el Cerro de los Dos Morros en el segundo. La región del este está formada de norte a sur por el cerro Crestón, los de la Cresta del Gallo, la Sierra del Gallo, los cerros Altos de las Minas, Pan de Azucar, Alto del Cerro y la Sierra de San Antonio. Al norte de Palomitas se ubica el cerro El Pabellón. El Rio más importante es Mojotoro que lo cruza de oeste a este y se desvía

en el centro del Dpto. hacia el norte, cambiando de nombre por Lavallén cuando forma límite con la Provincia de Jujuy y se une con el río de Las Pavas. Al sur del Dpto. se encuentra el río Pasaje o Juramento haciendo límite con Metán. Entre las principales actividades económicas se destaca:

- Agricultura con riego: Frutales de carozo, olivos, pimiento, frutilla, nogales, caña de azúcar, uva de mesa.
- Agricultura a secano: Poroto (frijol), cereales, forrajes.
- Ganadería: Vacunos de carne y leche, caprinos, porcinos.
- Forestación: Implantación de Eucalytus, Pinus, Sauces y Alamos
- Agroindustria Transformadora: Frigorífico, industria láctea, ingenio azucarero, aserraderos, etc.
- Industria: Energía Eléctrica

La población de Gral. Güemes se estima en 53161 habitantes al año 2017.

La flora es característica del Bosque Chaqueño con escasa especies tales como algarrobo blanco y negro (*Prosopis alba* y *Prosopis nigra*), cocucho (*Fragaria coco*), tala blanca (*Celtis spinosa*), lecherón (*Sapium glandulosum*); en el estrato arbustivo se encuentran ejemplares de atamisqui (*Atamisquia emarginata*), hediondilla (*Cestrum parquii*), Senecio (*Senecio hieronymi*), y pasturas como barba de viejo (*Clematis montevidensis*) y tesaría (*Tessaria dodoneifolia*). En los espacios muy antopizados se observan matorrales de pasto o yuyo cubano (*Tithonia tubaeformis*) principalmente en sectores aledaños al Río Ancho, en ambas márgenes. A su vez, tanto en los sectores márgenes del loteo y dentro del predio no se observan ejemplares arbóreos

## 1.2 El Parque Industrial Güemes

El Parque Industrial Güemes fue creado en el año 1999, a través del Ley 7056. Desde su inicio cuenta con una superficie total de 200 hectáreas, de las cuales 130 has están distribuidos en 127 lotes del predio, con superficies variables que van desde 3.000 m<sup>2</sup> como mínimo hasta 13 has de máximo. Para los espacios verdes, calles y espacios comunes se destinan 70 has del total.



Figura 1: El Entorno del Parque Industrial

Las actividades desarrolladas en el parque industrial Güemes son:

- Fábrica de premoldeo de hormigón
- Cocina industrial
- Planta industrial de procesamiento y acopio de granos
- Planta de tratamiento de amarantos
- Empresa de transporte y acopio a granel de sustancias
- Matadero y frigorífico de aves
- Fábrica de alimentos balanceados
- Planta de recepción, almacenaje y despacho de gas líquido, petróleo y combustibles
- Operación de residuos peligrosos
- Planta extrusora de granos de soja
- Casilla de comando y funcionamiento de antenas para celulares
- Planta de fraccionamiento de gas licuado de petróleo
- Planta de procesamiento, fraccionamiento y comercialización de legumbres
- Fábrica de snacks

### 3.3 Huella hídrica

El área de estudio integra la Cuenca del Río Mojotoro, más precisamente la subcuenca del Mojotoro – Lavayén. Los componentes de huella hídrica verde y azul para el sector industrial son factibles de calcularse de forma directa. El componente de la huella hídrica gris presenta el mayor reto y, dependiendo de los sistemas de tratamiento de aguas vigentes y la manera como los límites de la evaluación se definen, puede conformar un porcentaje importante de la huella hídrica total. El efluente de algunas empresas del parque se disponen sin tratar, la huella hídrica gris correspondiente es más simple de calcular ya que los volúmenes de efluentes y la contaminación del agua probablemente son conocidos. En el caso de la operadora situada en parque, se ingresa efluente del exterior para su tratamiento y disposición. El agua gris para este caso se suma al agua propia de la cuenca. La huella hídrica gris también depende del alcance de la evaluación y de dónde se colocan los límites físicos.

La fuente profunda de agua, que abastece al parque Industrial de Gral. Güemes posee un caudal de 135 m<sup>3</sup>/h. En la localidad de Gral. Güemes existen varios pozos, el consumo en esta localidad es de 480 lt/dia/hab

El Parque Industrial Gral. Güemes utiliza un total 135.000 l/d de agua azul

El uso doméstico de la localidad de Gral. Güemes es de 25.517,28 l/día

El parque industrial tiene aproximadamente 5 veces más grande la huella hídrica que la ciudad de Güemes.

La situación de disminución del suministro de agua en la región geográfica de Güemes se completaría con la evaluación de los indicadores y propuestas de mejora en el desempeño de distintas organizaciones que deben evaluarse a través de indicadores

Para el caso del indicador de condición ambiental (ICA) podría tenerse en cuenta:

- Nivel de agua subterránea

Para el Indicador de desempeño ambiental operativo (IDO) se tiene:

- Cantidad de agua utilizada por día

- Cantidad de agua utilizada por unidad de producción

Los indicadores de desempeño ambiental de gestión (IDG) se pueden considerar:

-Recursos invertidos en investigación de métodos para la reducción del consumo de agua

-Disminución de consumo en relación con inversión

### 3.4 Huella de carbono

En base a consulta realizada a diferentes organismos públicos y datos obtenidos de campo se tiene un consumo eléctrico mensual para el Parque Industrial (PI) de 2.369.600 KWh/mes que corresponde a la siguiente emisión de carbono equivalente:

Emisión por energía eléctrica Parque Industrial Gral. Güemes= 1540,24 Tn C equivalente/mes

El consumo de gas natural en parques es de 6.190 m<sup>3</sup>/mes y de gas licuado de 75m<sup>3</sup>/mes, lo que corresponde a las siguientes emisiones de carbono equivalente:

Emisión quema combustible PI Gral. Güemes: 13,36 Tn C equivalente/mes (gas natural) + 0,221 Tn (gas licuado) = 13,581Tn equivalente de carbono/mes

Emisión doméstica localidad de Güemes = 4,747 Tn C equivalente/habitante x 53161 habitantes= 252.355,267 Tn equivalente de carbono/12 = 21029,6 Tn/mes (factor de emisión año 2014) .

La comunidad de Güemes tiene una huella de carbono aproximadamente 13 veces mayor que el parque industrial.

La situación de disminución de las emisiones de Carbono equivalente en la región geográfica de Güemes se completaría con la evaluación de los indicadores de desempeño de las organizaciones y propuestas de mejor desempeño:

Para el caso de indicador de condición ambiental (ICA) se tiene:

- Nivel total de emisiones a la atmósfera de carbono equivalente

Los indicadores de desempeño ambiental operativo (IDO) comprenden:

- Cantidad de combustible fósil/energía eléctrica utilizado por día

- Cantidad de combustible/energía eléctrica utilizada por unidad de producción

Los indicadores de desempeño ambiental de gestión (IDG) pueden ser:

-Recursos invertidos en investigación de métodos para la reducción de emisiones a la atmósfera

-Disminución de emisiones en relación con inversión

### 3.5 Organizaciones y capacidad de mejora

Las organizaciones visitadas comprenden dos empresas del rubro de alimentos (una productora y fraccionadora de mani principalmente y otra netamente acopiadora y fraccionadora) y de

materiales de construcción. Los datos operativos de uso de agua azul son despreciables para el caso de la organización 1 y 2. Para el caso de la organización 3 el valor obtenido refleja una oportunidad de mejora, Tabla 1.

**Tabla 1. Indicadores de la organización productiva**

Organización productiva	Huella hídrica azul (l/día)	Huella de carbono (Tn CO2/mes)	Indicador operativo: Residuos % de producción
1 alimento	376	1,538	2% (Remanente de lo aprovechado como alimento porcino)
2 fraccionadora de granos	650	0,693 (uso de paneles solares para abastecer el 10% 200kW/mes)	1
3 construcción de materiales para la construcción	1842	26,6	1 (Remanente de lo reciclado sustituyendo materia prima)

Dado que en las empresas 1 y 2 es relevante la producción agrícola, se tiene que para el proceso de producción en su totalidad, el indicador considerado debería valorar desde la producción de materia prima y para esta situación sería conveniente determinar la huella verde como valor significativo en el cálculo.

En las organizaciones visitadas, la huella gris es despreciable, dado que las empresas 1 y 2 operan en seco y la 3 no comprende un proceso con generación de contaminantes que amerite un sistema de tratamiento.

### 3.6 Propuesta de compensación

Se plantea una propuesta de realizar plantaciones de árboles característicos de la región, dentro de los espacios verdes y veredas del Parque Industrial de Güemes.

En la figura 2 se observa los escasos espacios verdes dentro de parque. Se propone plantar las especies seleccionadas teniendo en cuenta su función. Así, cassuarina, pino y gravillea cumplirán las funciones de cortina al viento y polvo, lapachos poseen interés paisajístico y algarrobo interesa como especie típica de la región aprovechable. Esta última especie se desea plantar en el entorno externo recuperando su abundancia original.

**Tabla 2. Captura de carbono**

(Carbono absorbido a 10 años de crecimiento- C 20 kg/año. Norverto (2006))

Especie	Entrada y entorno externo	Entorno interno	Calles	C kg absorbido /mes
Cassuarina				1553
Pino gravillea		1864		
lapacho			733	610,83
algarrobo	450 entrada 330 entorno externo			650
Total				2813



**Figura 2: Plano de parque industrial Güemes**

El espacio disponible para el desarrollo forestal es bajo y solo representa el 0,2 % de la huella de carbono del parque. Por lo que son necesarias medidas de mitigación mediante la sustitución de energía convencional por energía renovable y/o otras estrategias de eficiencia energética.

### 3.7 Análisis de sustentabilidad

Los resultados de diagnóstico de un primer análisis de sustentabilidad regional se observan aplicando FODA en las dimensiones económico social y ambiental (Tabla 3, 4 y 5)

**Tabla 3. Sustentabilidad. Dimensión económica**

PI Gral. Güemes y entorno	
Fortaleza	Capacidad productiva y exportadora de la región Incremento del producto bruto geográfico de la región. Facilidades económicas para la instalación
Oportunidad	Posibilidad de futuras expansiones Sustituir bienes importados por regionales
Debilidad	Bajo desarrollo en la cadena de valor
Amenaza	Relativa estabilidad económica nacional

La tabla 3 muestra que existe crecimiento económico. Sin embargo para mayor efectividad se necesita integrar la dimensión social y ambiental de manera de lograr la equidad social y calidad del ambiente.

**Tabla 4. Sustentabilidad. Dimensión social**

PI Gral. Güemes y entorno	
Fortaleza	Provisión de trabajo a habitantes de localidades aledañas.
Oportunidad	Potencial reclutamiento de mano de obra técnicamente especializada regional.
Debilidad	Baja vulnerabilidad frente el cambio climático
Amenaza	Presión de la comunidad por mayores puestos de trabajo Cercanía de institución penitenciaria

El desarrollo industrial del parque generará mayores puestos de trabajo.

**Tabla 5. Sustentabilidad. Dimensión ambiental**

PI Gral. Güemes	
Fortaleza	El PI cuenta con una empresa con paneles fotovoltaicos reduciendo la generación de Gases Efecto Invernadero (GEIs)
Oportunidad	Replicar la experiencia de sustitución de energía renovables en otras empresas productivas del PI Desarrollo forestal con mejora en la reducción de CO <sub>2</sub>
Debilidad	Empresas con gestión inadecuada de residuos
Amenaza	Alta contaminación por falta de instalaciones de tratamiento de efluentes

Siendo la Localidad de Güemes una zona estratégica de desarrollo, se debe garantizar la producción sustentable con el seguimiento de indicadores de sustentabilidad para lograr una producción económica no lineal de alto crecimiento.

#### 4. Conclusiones

El parque industrial Gral. Güemes debe responder a una estrategia de desarrollo sustentable, esto

conlleva a identificar el tipo de industrialización y articulaciones productivas que se deben impulsar.

La política de desarrollo industrial debe considerar los indicadores regionales.

El proceso de producción de maní consume poca cantidad de agua, pero al ser un producto agrícola lleva consigo mucha cantidad de agua asociada. En cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub> también es pequeña la cantidad por lote de producción. Sin embargo, para obtener un análisis más exacto de estos indicadores se deben tener en cuenta otros factores que están involucrados en estas determinaciones.

La empresa fraccionadora de granos es pionera en la utilización de paneles solares, que le permitía cubrir un 10 % de su consumo de energía y el alumbrado. Siendo la única en donde observamos este tipo de tecnologías y tiene por objetivo la expansión del espacio para ampliar su capacidad productiva.

La empresa productora de adoquines y bloques de hormigón lo realiza bajo un proceso industrial de última generación y es líder en la región y países limítrofes. Su performance tiene oportunidad de mejorar por el tipo de proceso que involucra.

Se determina que las medidas de mejora de huella hídrica deben abocarse a lograr una disminución de la huella gris y a una mejora en huella de carbono a través de medidas de eficiencia energética y con introducción de energías renovables. Sin embargo, la compensación con implantación de árboles es importante para todas las funciones de los árboles.

#### 5. Referencias

Aghón, G. (Dir), Albuquerque, F., y Cortés, P. (comp.) (2001) Desarrollo económico local y descentralización en América Latina: Un análisis comparativo. CEPAL/GTZ. Santiago de Chile.

Banco Mundial (2014). Emisiones de CO<sub>2</sub> (Tn/cápita)  
<https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC?locations=AR>

Norverto, Carlos A. (2006), La fijación de CO<sub>2</sub> en plantaciones forestales y en productos de madera en Argentina. Anexo Jardín p.1

Rodriguez Miranda Adrián, Trncoso, Carlos Gariazzo Florencia y Cecilia Parada, (2014) *La herramienta "Parques Industriales" y el Desarrollo territorial: algunas reflexiones sobre la iniciativa en Uruguay*. Instituto de Economía. Serie Documentos de trabajo. ISSN 1510-9305.

Schneider. Andreas Buehn. Claudio E. Montenegro. (2010) The World Bank. Development Research

Group. Poverty and Inequality Team. &. Europe and Central Asia Region. Human Development Economics Unit.

Unión Europea, Gobierno de Aragón, Dpto. de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente (2012) Cálculo de emisiones totales en relación a los consumos energéticos.



## **09TCAm. Diseño de las Líneas de Base de Consumo Energético de la Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos (UNCo).**

### **Design of the Baselines of Energy Consumption of Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos (UNCo).**

Claudio Fioretti<sup>1,2</sup>, Juan Manuel Salaberry<sup>3</sup>, Adriana Simes<sup>1</sup>, José Luis Maccarone<sup>4</sup>.

1. Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos, Reconquista y 25 de Mayo, Villa Regina RN.
2. Grupo EDESA, Reconquista y 25 de Mayo, Villa Regina RN.
3. Productores SA, Rivadavia 192, Villa Regina RN.
4. UTN Regional La Plata – Grupo GyTE. Av. del Petróleo Argentino 417, Berisso, Bs.As. adrianasimes@gmail.com

#### **Resumen**

Entre las principales acciones tendientes al ahorro energético, la obtención numérica real del consumo de energía eléctrica o de gas de los artefactos de un edificio determinado, es el punto de partida más importante. El relevamiento de cada uno de los equipos y artefactos de la sede de la Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos de la Universidad Nacional del Comahue, sita en Villa Regina, Río Negro, fue realizado no sólo en su aspecto nominal, sino en cuanto a la cantidad de horas y potencia utilizada a lo largo del día durante el mes de Junio. Los datos obtenidos, fueron trabajados a fin de construir las Líneas de Base Energética Eléctrica y de Gas Natural (LBEs). Los resultados arrojados por este estudio, mostraron que, si bien están asociados a comportamientos sociales, son altamente dependientes de la utilización de energías para la producción de confort térmico. Este trabajo es un punto de partida a fin de gestionar acciones tendientes al ahorro en el consumo de energía en forma eléctrica y de gas natural en el edificio estudiado.

Palabras clave: Línea de Base Energética, Consumo, Gestión Energética.

#### **Abstract**

Among the main actions aimed at energy saving, the numerical obtention of the electrical energy or gas consumption from the artifacts of a given building, is the most important starting point. The survey of each equipment and devices of the facilities of Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos of Universidad Nacional del Comahue, located in Villa Regina, Río Negro, was carried out not only in its nominal aspect, but also in the number of hours and power used throughout the day during the month of June. Data obtained was worked on in order to construct the Electric and Natural Gas Energy Baselines (LBEs). The results of this study showed that, although associated with social behavior, are highly dependent on the use of energy for production of thermal comfort. This work is a starting point in order to manage actions aimed at saving energy consumption in electric form and natural gas in the building studied.

Keywords: Energetic Baseline, Consumption, Energy Management .

## 1. Introducción

Aproximadamente, el 30% del consumo total de energía y el 60% del consumo de electricidad a nivel mundial, se gastan en edificios. A medida que los edificios sufren años de explotación, sus características térmicas se deterioran, los espacios interiores (especialmente en los edificios comerciales) se reorganizan y los patrones de uso cambian (Manic *et al.*, 2016). En el caso de nuestro país, según datos del año 2015, este consumo sigue patrones semejantes, con el 27% de la energía total para el sector residencial aunque en el caso de industrias, el consumo eléctrico asciende a un 39% del total (MEM, 2017).

Por otra parte, el aumento del tendido de la red de gas natural, derivó en un aumento del consumo de mismo, con un fuerte impacto en el sector residencial, el cual tiene hoy, uno de los porcentajes mayoritarios de utilización de esta fuente (44%), aún mayor que el sector industrial (37%)(MEM, 2017).

Sumada a esta situación, la demanda energética de la República Argentina, se encuentra en constante crecimiento a través de los años, aspecto esperable dado el aumento demográfico y desarrollo social del país. Tomando en cuenta los datos suministrados por la Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico en su informe de Febrero de 2016, la demanda energética se ha duplicado respecto a la de 1996, en el lapso de 20 años (CAMMESA, 2016)

En Diciembre de 2015, el Poder Ejecutivo Nacional, emitió el Decreto 134/2015, de Emergencia Energética, donde consta, entre otras causas, “la falta de inversiones suficientes, unida a una deficiente planificación en el ámbito de la distribución de energía que profundizaron los inconvenientes derivados de la falta de renovación de las redes y su ampliación acorde a los cambios de hábitos de consumo de la sociedad, así como al avance tecnológico y la intensificación del consumo por el uso de equipamiento eléctrico domiciliario, especialmente sistemas de climatización, incluyendo sustituciones de otras fuentes de energía por el uso de la electricidad...”.

Si bien este Decreto establece el estado de Emergencia hasta el 31 de Diciembre de 2017, la concientización de la población, como así de integrantes de organizaciones públicas y privadas capaces de llevar a cabo las gestiones de ahorro energético, mejorarían la calidad del consumo en una forma, incluso, amigable con el ambiente.

El Instituto Argentino de Normalización y Certificación, IRAM, adhirió a la Norma Internacional ISO 50001, asumiendo el compromiso de participar en su implementación y siendo

organismo capaz de Certificar esta norma, concerniente a la Gestión Energética de las organizaciones.

Así, la implementación de esta norma, otorga a la empresa un sello de validez internacional a la vez que genera conciencia, impulsando acciones tendientes a optimizar la utilización de la energía a partir de sus fuentes primarias, como son la electricidad y el gas.

### VARIABLES SOCIALES DEL CONSUMO ENERGÉTICO

Se estima que el mayor consumo energético, está determinado por la utilización de distintas formas de energía para la producción de calefacción.

Según Jeong, Kim y Lee (2011), muchos investigadores han abordado los patrones de consumo de energía de los hogares y han identificado los factores que afectarían o determinarían las cantidades de energía consumida. Karns y Kera (1983) consideran que la percepción, la actitud y los comportamientos son los principales factores que afectan el uso de la energía residencial.

La tecnología también es un factor importante dado que ayuda a los usuarios a entender qué actividades ahorran energía, favoreciendo los cambios en los comportamientos (Heijs, 2006). Lutzenhiser (1992) considera que las formas culturales (estilos de vida) afectan los patrones del consumo de energía, señalando que los individuos toman decisiones basadas en su contexto cultural.

Ugursal y Fung (1996) examinaron el efecto de la eficiencia de los electrodomésticos y la sustitución de combustibles en el consumo de energía de los hogares mediante estudios de simulación y señalaron que, entre las fuentes de energía de calefacción, la sustitución de combustibles tiene un potencial de mejoramiento del ahorro energético.

Por otra parte, Lee y Yik (2004) también encontraron que los esquemas políticos-económicos basados en incentivos pueden afectar el consumo de energía. De esta forma, los consumos estarían determinados por las características socio culturales de los habitantes más que por el tipo de insumo utilizado.

Jeong, Kim y Lee (2011) concluyen que dado que la demanda energética para los equipos de calefacción doméstica no es elástica la política de aumento en los precios no es apropiada para controlar la demanda de electricidad.

Para reducir el consumo de electricidad para calefacción, los gobiernos pueden sugerir fuentes y equipos de energía de calefacción alternativos, tales como gas y fuentes de energía renovables, así como equipos de calefacción apropiados.

### **La Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos de la Universidad Nacional del Comahue (FACTA)**

El edificio donde se desarrollan las principales actividades de la Facultad se encuentra dentro del Patrimonio Histórico de la ciudad de Villa Regina. Río Negro. Este inmueble fue construido a mediados de la década del '40, y, a lo largo del tiempo, se le fueron anexando otras construcciones.

La estructura principal cuenta de dos plantas, donde se ubican las oficinas del personal y las aulas. Dada su connotación histórica, la remodelación de la fachada no está permitida por las autoridades municipales, lo que limita muchas refacciones. Esta área, cuenta con servicios de gas natural y electricidad, aunque no dispone de agua caliente sanitaria.

Existen otros dos bloques donde se encuentran los Laboratorios de Docencia e Investigación. Estas edificaciones, un poco más nuevas, se conectan con la estructura principal a través de patios externos y cuentan con los servicios de electricidad y gas natural.

El personal de este establecimiento está dividido en un amplio rango de horarios, comenzando a las 5:00 hs. con el Personal de Limpieza, seguido por parte del Personal No Docente, que ingresa a las 7:00 hs. y luego el Personal Docente que ingresa a oficinas y aulas a partir de las 8:30 hs.

En este rango de horarios, en los meses de invierno, es que se registra el mayor incremento en los consumos dados por el encendido de los calefactores eléctricos o la llevada al máximo de los calefactores a gas.

Entre las mayores pérdidas de calor que pueden observarse, está la debida a la entrada y salida de los docentes, no docentes y alumnos, donde las puertas no permanecen cerradas.

Por otra parte, la antigüedad de la construcción hace que los techos estén deteriorados, registrándose filtraciones posteriores a las lluvias, aumentando la conducción calórica hacia el exterior, dificultando la confortabilidad en algunas oficinas de Planta Alta.

A partir de las 19:00 hs., comienza la finalización de las tareas, tanto de oficina como áulicas, por lo que

se observa una disminución gradual del consumo energético, que llega a un mínimo, a las 21:00 hs.

El objetivo de este trabajo, fue determinar el consumo energético de la FACTA a fin de registrar las variables con mayor peso en el mismo y gestionar así un mejor uso de la energía eléctrica y de gas natural.

## **2. Materiales y métodos**

Se determinó el Balance Energético de la sede de la FACTA (aulas, oficinas y laboratorios) a lo largo del mes de junio de 2017.

Se determinaron las Líneas de Base Energética para Electricidad (LBE Eléctrica) teniendo en cuenta el consumo de todos los equipos y luminarias en kWh y las Líneas de Base Energética para Gas Natural (LBE Gas), con los consumos en kCal/h.

Los aparatos y equipos cuyos consumos tenían regímenes intermitentes, fueron tabulados de acuerdo a las fracciones de hora en que permanecían encendidos.

En el caso de los equipos de gas, se establecieron factores de consumo de acuerdo a la potencia con que eran utilizados a lo largo del día, considerándose como "0" el consumo cuando el equipo se encontraba en "Piloto", y asignando factores de 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 y 1 para la estimación de la utilización de gas sobre las kcal/hora nominales registradas por el fabricante.

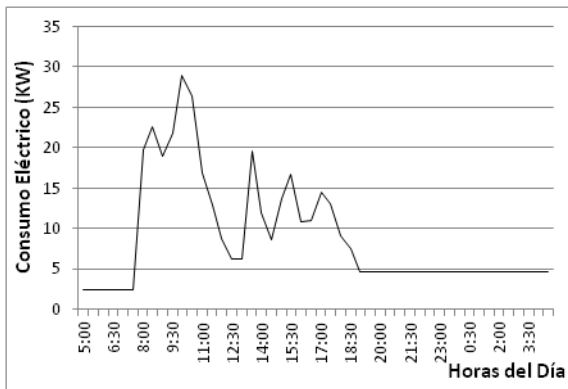
Los equipos automáticos (calderas con termostatos) fueron examinados para determinar la cantidad real de minutos que permanecían encendidos o apagados.

Los resultados obtenidos, fueron cotejados con las boletas de gas (Camuzzi Gas del Sur) en m<sup>3</sup> y electricidad (EDERSA) en kWh para el período estudiado.

## **3. Resultados y Discusión**

El relevamiento eléctrico de los equipos y horas de consumo reveló un total de 4320,8 kWh, equivalentes a 15.555 MJ correspondientes al consumo eléctrico a lo largo de 20 días hábiles por mes (lunes a viernes). El registro de los equipos a gas natural y el tiempo y condiciones de encendido, arrojó un valor de 2440,20 metros cúbicos, correspondientes a 95.160 MJ para el mismo período.

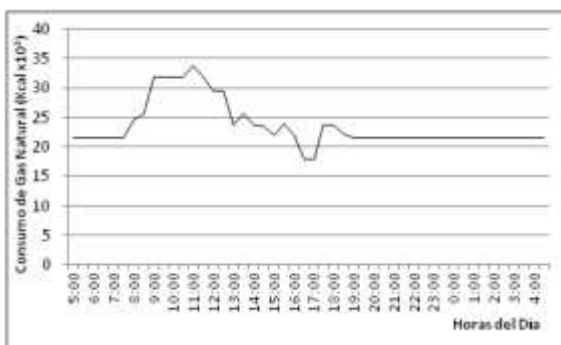
Sin embargo, se observó una importante variación en el consumo eléctrico de acuerdo a las horas del día (Figura 1).



**Figura 1. LBE Eléctrica.** Registro del consumo eléctrico global en bloques de 30 minutos para un día promedio de invierno.

Como se observa, el pico máximo de consumo, para el mes estudiado, se produce a las 10:00 hs, llegando a un valor de 28,94 kW. El consumo nocturno está asociado a luminarias principalmente exteriores, que son apagadas al llegar el personal de limpieza a las 5:00 hs. Los picos más importantes, estuvieron asociados a la utilización de calefactores eléctricos en oficinas que no contaban con estufas a gas natural.

De la misma forma, la LBE de Gas Natural, mostró un patrón semejante a la LBE Eléctrica, asociada principalmente con el ingreso y egreso del personal y los alumnos a las distintas instalaciones de la sede (Figura 2).



**Figura 2. LBE de Gas natural.** Registro del consumo de gas natural global en bloques de 30 minutos para un día promedio de invierno.

Una de las facetas principales que se pudo observar a lo largo de las mediciones, fue que las conductas o comportamientos de las personas que estaban en la sede, fueron determinantes en el funcionamiento de los equipos. De esta forma, se encontraron mayores

frecuencias en el encendido de los calefactores automáticos (principalmente en el equipo de planta baja) asociados a la entrada y salida de las personas del establecimiento o, aún más, a las conductas de no observar el cierre de las puertas que comunican hacia la calle o a los patios internos.

Si bien los picos más importantes en energía eléctrica estuvieron asociados al consumo por estufas, este valor representó un 11,2% del total diario, en tanto que el consumo de gas natural para confort térmico constituyó el 95,6% del total de la energía utilizada a partir de esta fuente.

A nivel general, estos picos infrecuentes en la demanda tienen un impacto económico significativo, en muchos sistemas de suministro energético. Así, se incurre en el 10% (o más) de los costos para satisfacer las demandas que ocurren menos del 1% del tiempo (EnerNOC, Inc, 2007). De poder redistribuir el consumo energético, disminuyéndolo durante los períodos pico, se podrían generar ahorros significativos en términos del gasto de energía.

En los mercados mayoristas, los precios *spot* de la energía durante los períodos pico muestran valores superiores debido al aumento de la demanda (Shen *et al.*, 2012).

De esta forma, los precios de la energía también pueden aumentar durante los períodos pico ya que se utilizan unidades productoras de energía menos eficientes (es decir, con tasas de producción de calor más altas) a fin de satisfacer la creciente demanda, efecto que no es amigable con el ambiente.

Como las tarifas de energía minorista tienden a no reflejar el costo real de la energía durante los períodos pico, la costosa utilización de la generación durante estos tiempos se socializa entre todos los clientes. Al reducir la necesidad de comprar energía de alto precio, todos los clientes de un sistema se ven impactados positivamente. Sin embargo, resulta dificultoso eliminar los consumos energéticos en horas pico, como el inicio de las actividades al comenzar el día o el horario vespertino asociado al regreso hogareño (Shen *et al.*, 2012)

Por otra parte, los consumos energéticos tienen una variación altamente asociada con la estacionalidad. A nivel provincial, durante las épocas de poscosecha, la utilización de energía en el área industrial es altamente superior (Salaberry, 2017). Así, los picos de energías empleadas pueden mostrar costos mayores debido a la necesidad de las empresas de suministrar mayor cantidad de energía a las redes.

Con los datos obtenidos, el consumo energético de la FACTA, sita en una ciudad de la Patagonia, con un rango de temperaturas promedios mínimas de 1°C hasta máximas de 15°C en invierno (Accuweather.com, 2017), el consumo eléctrico ascendió a un valor de 15.555 MJ, en tanto que el consumo de gas natural alcanzó un total de 95.160 MJ, significando este último el 86% de la energía total consumida diariamente en el predio de la edificación. Coincidentemente con Manic *et al.*, 2016, el mayor porcentaje de la energía utilizada en edificios está atribuida a calefaccionar los mismos, más aún en ciudades de climas fríos como Villa Regina.

Entre los aspectos tecnológicos *in situ* observados, muchos de los artefactos se mostraban obsoletos, disminuyendo el rendimiento nominal esperado. Se pudo cotejar que las oficinas que mayor consumo presentaron, tanto eléctrico como de gas natural, mostraban problemáticas asociadas al envejecimiento de la estructura, como humedad debida a filtraciones de cañerías en mal estado o falta de aislamiento de los cerramientos, condiciones asociadas principalmente al deterioro normal de las estructuras a lo largo de los años.

#### 4. Conclusiones

La realización de las LBE Eléctrica y de Gas Natural en los edificios que componen la sede de la Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos, permite conocer las fuentes más importantes de consumo energético, distribuidas, para el caso de este estudio, en el rango horario de un día del mes de junio, con temperaturas invernales.

El conocimiento del desempeño energético de los distintos sectores y equipos, permitió determinar que los principales puntos en la Gestión Energética del lugar, pueden modificarse a través de cambios en las conductas de las personas que transitan la sede (docentes, no docentes y alumnos). Así, la utilización de vías de comunicación, como carteles en las distintas áreas, llevaría a la toma de conciencia de acciones conducentes a ahorros en los distintos tipos de energías.

Además, los gastos incurridos en algunos aspectos del mantenimiento del edificio, como reparación de algunos techos y aberturas, podrían amortizarse en el tiempo, a fin de lograr un mejor aislamiento térmico, característica que reduciría el consumo más importante a nivel energético que se observó a raíz de este estudio.

El registro del funcionamiento y consumo de los equipos, constituye el primer paso para la Gestión Energética de este establecimiento. A fin de

completar la misma, sería conveniente realizar este relevamiento a lo largo de un año para poder estimar cuantitativamente la utilización de las energías de red en esta sede y extrapolar el impacto ambiental asociado al desarrollo de las actividades llevadas a cabo en este predio.

#### 5. Agradecimientos

Los integrantes del grupo queremos reconocer el apoyo recibido por el Dr. Maccarone, José Luis, desde la ciudad de La Plata, en el diseño de las tablas de datos que fueron utilizados para el relevamiento y cálculo de los consumos de las energías estudiadas.

#### 6. Referencias

Accuweather.com. (16 de noviembre de 2017). Obtenido de <https://www.accuweather.com/es/ar/villa-regina/10207/june-weather/10207>

Aguer, M., Jutglar, L., Miranda, M., & Rufes, P. (2004). *El Ahorro Energético*. Madrid: Díaz de Santos S.A.

Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico. (2016). *Informe Anual 2016*. Buenos Aires.

Energas. (5 de 8 de 2017). *El consumo de gas de los artefactos*. Obtenido de <http://www.enargas.gov.ar/secciones/eficiencia-energetica/consumo-artefactos.php>

EnerNOC Utility Solutions. (2013). *Energy Baseline Methodologies for Industrial Facilities*. Walnut Creek.

EnerNOC, Inc. (2007). *Analysis of US and Australian Electricity System Data*.

Gobain, I. S. (1 de Octubre de 2017). *ISOVER Saint Gobain*. Obtenido de <http://www.isover.com.ar/http://www.sg-isover-ar.com.ar/folleto/rolac-plata-cubierta-hr.pdf>

Heijs, W. (2006). Household energy consumption: habitual behavior and technology. En P. Verweek, & A. Slob, *User Behavior and Technology Development: Sharpening Sustainable Relations Between Consumer and Technologies*. (págs. 149-157). Holanda.

Jeong, J., Kim, C., & Lee, J. (2011). Household electricity and gas consumption for heating homes. *Energy Policy*, 39: 2679–2687.

Karns, D., & Khera, I. (1983). U.S. consumer attitudes and home-heating conservation behavior: a multiattribute longitudinal model. *Journal of Economic Psychology*, 4: 57-70.

Lutzenhiser, L. (1992). A cultural model of household energy consumption. *Energy*, 17: 47 - 60.

Manic, M., Wijayaseka, D., Amarasinghe, K., & Rodríguez-Andina, J. (2016). Building Energy Management Systems. The Age of Intelligent and Adaptive Buildings. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 25-39.

MEM, M. d. (14 de 8 de 2017). *Ministerio de Energía y Minería. Presidencia de la Nación. Balances Energéticos*. Obtenido de <http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>

Salaberry, J. M. Comunicación Personal (2017).

Shen, B., Ghatikar, G., Ni, C., & Dudley, J. (2012). *Addressing Energy Demand through Demand Response: International Experiences and Practices*. Berkeley: Azure International.

Ugursal, V., & Fung, A. (1996). Impact of appliance efficiency and fuel substitution on residential end-use energy consumption in Canada. *Energy and Building*, 24: 137 - 146.

## **10TCAm. Remoción de cromo hexavalente empleando carbón activado como adsorbente**

### **Removal of hexavalent chromium using activated carbon as adsorbent**

Jorge Pellegrini<sup>1</sup>, Jorge de Celis <sup>1</sup>, Juan Apesteguy<sup>2</sup>.

1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, (LIDIQ). Dto. Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda. UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico, Avellaneda. Buenos Aires. Argentina.

2. DIQuiMMa - Dto. Química - FIUBA. Av. Paseo Colon 850 (CP: 1063). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

jorgepellegrini@yahoo.com.ar

#### **Resumen**

En el presente trabajo se estudió la factibilidad de remoción de Cr(VI) empleando como material adsorbente un carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de nuez de nogal por activación química y en atmósfera autogenerada. El estudio de las características morfológicas y la química superficial de las muestras preparadas evidenciaron el desarrollo de una elevada porosidad y la presencia de grupos funcionales de distinto tipo. Esto permitiría explicar su capacidad de adsorción. Se realizaron ensayos cinéticos de adsorción de Cr(VI), a distintas temperaturas, con el fin de ensayar los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Además, los resultados obtenidos permitieron observar y ponderar las resistencias involucradas durante el proceso de adsorción. La ecuación cinética de pseudo segundo orden modeló en forma más adecuada el proceso de adsorción a las distintas temperaturas empleadas. El efecto de la temperatura fue más notorio en la última etapa de adsorción, proceso que ocurre en los poros más pequeños. Los resultados indican que el carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de nuez de nogal presenta una remoción efectiva de cromo hexavalente.

Palabras clave: carbón activado, cascara de nuez, activación química, cromo.

#### **Abstract**

In the present work, the feasibility of Cr(VI) removal using an activated carbon as an adsorbent material synthesized from walnut shell by chemical activation and in a self-generated atmosphere is studied. The morphological characteristics studies and surface chemistry of the prepared samples showed the development of a high porosity and the presence of functional groups of different types. This would explain the activated carbon adsorption capacity. Kinetic experiments of Cr(VI) adsorption were carried out at different temperatures in order to test the pseudo first order and pseudo second order models. In addition, the results obtained allowed observing and weighing up the resistances involved during the adsorption process. The kinetic equation of pseudo second order modeled in a more appropriate way the adsorption process at the different temperatures used. The effect of temperature was more noticeable in the last stage of adsorption, a process that occurs in the smallest pores. The results indicate that the activated carbon synthesized from walnut shell presents an effective hexavalent chromium removal.

Keywords: activated carbon, walnut shells, chemical activation, chromium.

## 1. Introducción

El cromo es un metal inodoro e insípido que se encuentra naturalmente en rocas, en el suelo y en los animales. Presenta diferentes estados de oxidación, siendo el cromo trivalente y el hexavalente los predominantes en el medio ambiente (Kotás y Stasicka, 2000). El Cr(III) es un nutriente esencial para el organismo humano ya que interviene en el mantenimiento de los lípidos, la insulina y participa en el metabolismo de la glucosa (Martone *et al.*, 2013). La falta del mismo puede conllevar a la diabetes. Además, se encuentra presente en vegetales, frutas y carnes. El cromo con estado de oxidación +6 presenta una mayor toxicidad comparado con su forma trivalente, ya que puede ser adsorbido en mayor proporción por las células y los sistemas biológicos. La elevada toxicidad del cromo radica en su capacidad de oxidarse y formar radicales libres, por el cual tiene un efecto cancerígeno (ATSDR, 2012). Por esta razón, la agencia internacional de investigación sobre el cáncer (International Agency for Research on Cancer - IARC) lo clasificó en el grupo 1 para el ser humano. Además, su inhalación prolongada produce problemas respiratorios como asma, bronquitis y neumonía. El contacto dérmico produce alergias y dermatitis (Dayan y Paine, 2001).

La formación de Cr(VI) ocurre naturalmente por erosión de depósitos naturales. La contaminación antropológica es ocasionada predominantemente en los procesos de las industrias textiles y del acero. Al presentar una resistencia elevada a agentes corrosivos es útil en revestimientos en el curtido del cuero.

El cromo total se refiere a todas las formas de cromo presente en la naturaleza. La US EPA (United States Environmental Protection Agency) define un estándar, para el contenido de cromo total en agua de consumo, en un valor de 0,1 ppm. Para definir los límites permisibles, esta agencia considera que todo el cromo se encuentra como cromo hexavalente para situarse en la situación más desfavorable para la salud humana.

Existen diversos métodos para la disminución de la concentración de cromo en aguas residuales como precipitación química, precipitación electroquímica, intercambio iónico, extracción con solventes, osmosis inversa y adsorción, entre otros. Entre las mencionadas la remoción de cromo mediante el empleo de un adsorbente ha mostrado ser efectivo para realizar esa tarea (Chwastowski *et al.*, 2017).

Es importante resaltar la necesidad de encontrar soluciones para la remoción de este contaminante que sean económicas y accesibles. En esta dirección,

se propone el empleo de un material adsorbente sintetizado a partir de residuos naturales. El carbón activado (CA) es un adsorbente carbonoso que se caracteriza por poseer una alta superficie específica, porosidad desarrollada y presencia de grupos funcionales en su superficie. Esto le concede una gran capacidad de adsorción de contaminantes, como metales pesados (Fu *et al.*, 2017) y compuestos orgánicos (Wang *et al.*, 2016), presentes en corrientes gaseosas y líquidas. Puede sintetizarse a partir de carbón y de residuos lignocelulósicos (Jiménez *et al.*, 2017). Es imprescindible orientar la búsqueda de materiales lignocelulósicos de bajo costo y de residuos de origen natural. Esto permitiría reducir los costos ocasionados por el tratamiento de efluentes y, además, la reutilización de residuos que de otra forma serían descartados en rellenos sanitarios. Para esto, se han usado una variedad de desechos naturales y de la agricultura con el objetivo de sintetizar carbón activado para la remoción de cromo (+6) como cáscara de semilla Longan (Yang *et al.*, 2015), cáscara de semilla de girasol (Zou *et al.*, 2015), cáscara de maní (Xu *et al.*, 2017), entre otros.

En este contexto y en este trabajo, se decidió emplear cáscara de nuez de nogal (*Juglans regia*) como precursor en la obtención de CA, ya que es un residuo producido en la industria agropecuaria Argentina (Instituto de Desarrollo Rural Mendoza, 2007; Dorestes, 2009). El mismo se empleó para estudiar la cinética de remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas modelo.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Preparación de la muestra de carbón activado:

La cascara de nuez (precursor) se trituró y tamizó para obtener un tamaño de partícula homogéneo, secándola a temperatura ambiente. El proceso de activación fue realizado por la vía química y en atmósfera autogenerada. El mismo consistió en la impregnación del precursor con una solución de ácido fosfórico al 50% m/m en una relación másica 2:1 (ácido/precursor) durante 30 minutos. Luego se procedió a un tratamiento térmico a 110°C en una estufa, durante un período de 2 horas. Posteriormente, se llevó a cabo la carbonización del precursor impregnado en una mufla, empleando una rampa de temperatura hasta alcanzar los 400°C; la misma se mantuvo durante 1 hora. Las muestras de CA se lavaron con agua destilada hasta no detectar la presencia del ácido.

Finalmente, el CA obtenido se secó en estufa a 110°C hasta peso constante. El rendimiento del



proceso global respecto a la masa del precursor utilizado fue del 37%.

## 2.2. Caracterización de las muestras de CA obtenidas por activación química:

La caracterización morfológica de las muestras de CA original y usado en los ensayos de adsorción, se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis dispersivo en energía (EDS) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40. El análisis próximo del CA que incluye: el análisis de humedad superficial, material volátil, cenizas y carbono fijo se realizó de acuerdo a las normas ASTM (D-3173, D-3175, D-3174 y D-3172). El análisis de la química superficial del CA original fue realizado por espectroscopía infrarroja empleando el equipo Thermo Scientific nicoleet iS5, por reflectancia total atenuada. El punto de cero carga (PZC) fue determinado mediante el uso de un medidor de pH digital marca sku-sen0161, donde el experimento consistió en poner en contacto el adsorbente con agua destilada a diferentes valores de pH, produciéndose la adsorción de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Cuando el valor de pH es tal que no sufre un cambio durante la adsorción, corresponde al PZC.

## 2.3. Ensayos de adsorción de Cr(VI) para la obtención de la cinética de adsorción:

El modelado de la cinética de adsorción de Cr(VI) a partir de ensayos batch a distintas temperaturas, empleando dosis fijas de carbón y variando el tiempo del proceso. Para ello, se usó una dosis de 0,1 g de CA preparado en 100 ml de solución de  $K_2Cr_2O_7$  con una concentración inicial de 50 ppm de Cr(VI). Se realizaron ensayos a 18°C, 22°C y 25°C para poder estudiar la influencia de la temperatura. El pH se mantuvo constante para todos los ensayos en un valor de 5. Se realizó la agitación utilizando un agitador orbital a una velocidad de 185 rpm.

Posteriormente el adsorbente fue separado por filtración. La concentración del soluto en la solución filtrada se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a  $\lambda=540$  nm, empleando como reactivo 1,5-Difenilcarbazida (APHA, 1999). Todos los ensayos fueron realizados por duplicado.

La masa de Cr(VI) adsorbido por masa del material adsorbente en  $mg \cdot g^{-1}$  en el tiempo,  $q_t$ , se define como la capacidad de adsorción y se expresa como:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

Siendo  $C_i$  y  $C_t$  [ $mg \cdot L^{-1}$ ] la concentración del soluto inicial y a un tiempo "t" respectivamente,  $V$  [L] es

el volumen de la solución y  $m$  [g] es la masa de CA utilizado en cada ensayo.

Para el estudio de la cinética se aplicaron los siguientes modelos:

Pseudo-primero orden (Lagergren, 1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

Pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1998)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de adsorción en el equilibrio y la correspondiente al tiempo.  $K_1$  es la constante de adsorción de primer orden [ $min^{-1}$ ] y  $K_2$  es la constante de adsorción de segundo orden [ $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ].

Difusión intraparticular (Weber y Morris, 1963)

$$q_t = K_i \cdot (t)^{1/2} \quad (4)$$

Donde  $K_i$  es la constante de adsorción [ $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ ]

En este modelo se considerarán tres etapas de adsorción que se detallan en la próxima sección.

Para el cálculo de la difusividad en los ensayos de adsorción de Cr(VI) sobre CA se empleó la ecuación propuesta por Crank. Consideraremos, para la difusión, al CA como una esfera libre de soluto con una concentración superficial constante. Esta consideración sería válida para la segunda zona del modelo de difusión intraparticular.

## 3. Resultados y Discusión

Los resultados de la microscopía electrónica de barrido y el análisis elemental en la superficie se muestran en la Figura 1, para el CA original y una de las muestras usadas en el proceso de adsorción de Cr(VI) como comparación.

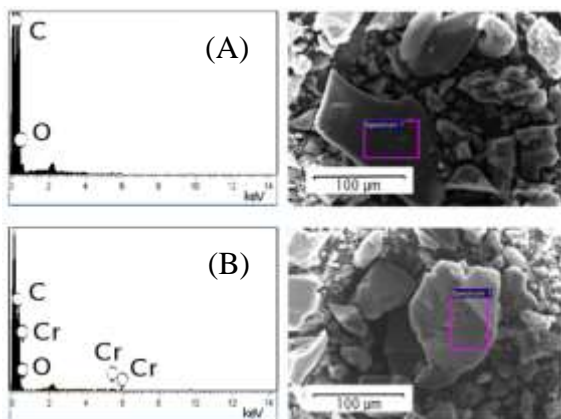


Figura 1. Análisis SEM-EDS del CA original (A) y el CA usado en los ensayos de adsorción (B).

En la Tabla 1 se presenta la composición superficial de las muestras representadas en la Figura 1 por EDS.

Tabla 1. Composición superficial de las muestras de CA original y usada en el proceso de adsorción.

CA original		CA usado	
Elemento	%m/m	Elemento	%m/m
C	82,2	C	80,5
O	17,8	O	18,3
		Cr	1,2

La cantidad de oxígeno en la muestra original se debe principalmente al contenido que presenta el precursor empleado, dada la alta presencia de celulosa y lignina. Al comparar los resultados, para ambas muestras, se puede apreciar el cromo adsorbido en la superficie del CA usado. A partir de las imágenes SEM se observan la estructura porosa muy desarrollada para las muestras de CA; esto le confiere al CA una gran área superficial específica.

Los resultados del análisis próximo del CA se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis Próximo del carbón activado.

Análisis Próximo (% en masa)			
Humedad	Material Volátil	Cenizas	Carbono Fijo
12,2	23,7	2,2	61,9

La muestra desarrollada por activación química presenta un contenido elevado de humedad, ya que el material es un adsorbente de gran porosidad. La cantidad de cenizas se encuentra entre los valores característicos para precursores lignocelulósicos, debido al contenido de material inorgánico presente. Por otra parte, el contenido de volátiles manifiesta el oxígeno presente en la estructura del CA y

especialmente conformando grupos funcionales oxigenados (Rincón Silva *et al.*, 2014).

Con el fin de analizar las características de la química superficial respecto a los grupos funcionales desarrollados durante el proceso de activación, se presenta el espectro IR para el CA en la Figura 2.

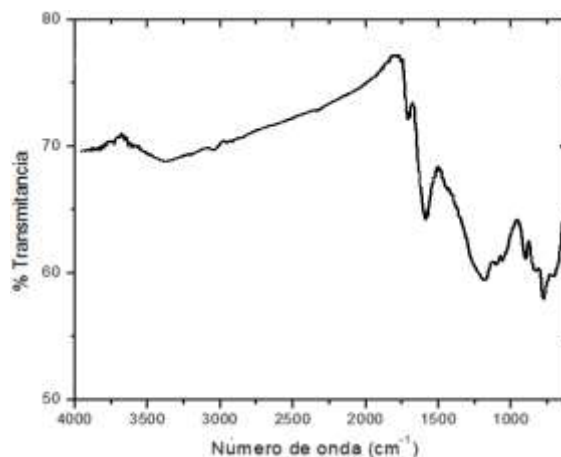
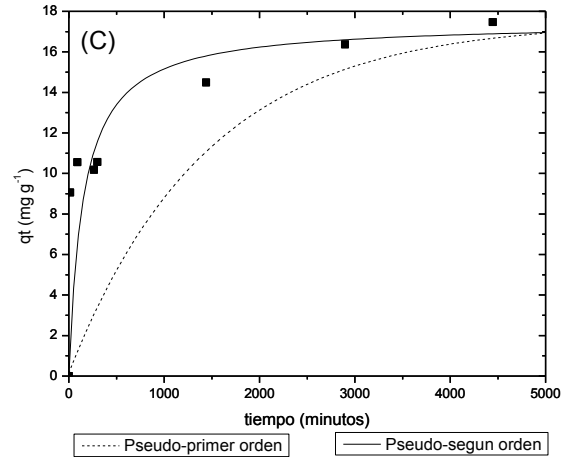
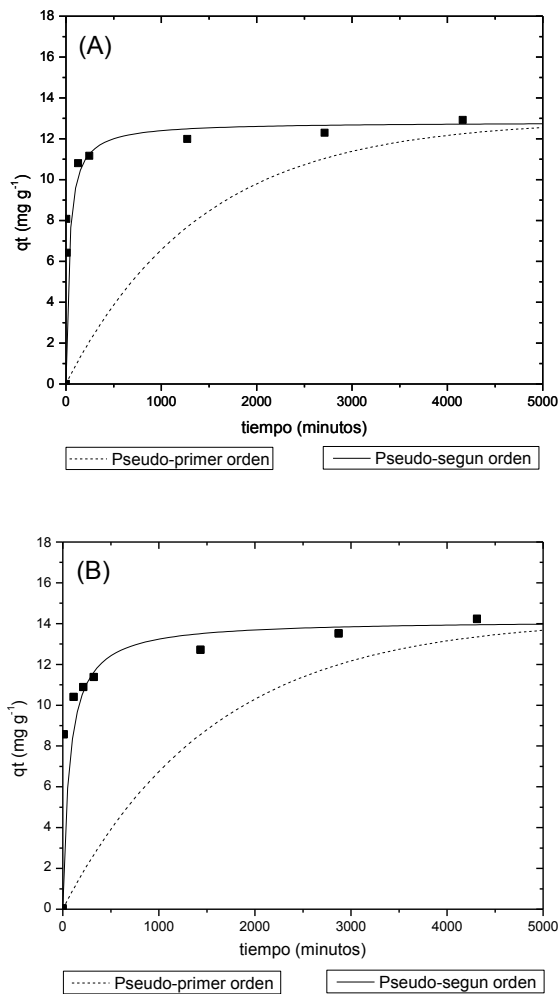


Figura 2. Espectro IR del carbón activado preparado en atmósfera autogenerada.

Las bandas registradas en el rango de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de grupos hidroxilo (-OH), pertenecientes a alcoholes, fenoles y a agua quimisorbida. Una segunda banda de absorción, entre los 1400 y 1750  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna preferentemente a grupos carboxílicos, quinonas, dicetona, cetoéster y cetoenol. Los picos a 1600  $\text{cm}^{-1}$  son ocasionados debido al estiramiento del enlace C=C en anillos aromáticos realizado por grupos funcionales polares. Los carbones activados desarrollados a partir de cáscara de nuez muestran una amplia banda de absorción entre los 1000 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , generalmente asignada a la vibración de estiramiento del enlace covalente C-O presente en éteres, fenoles, ácidos y ésteres, además de a estructuras conteniendo fósforo (Guo y Rockstraw, 2007). La correspondiente a 1100  $\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de enlaces carbono-oxígenos de los ácidos carboxílicos y a 800  $\text{cm}^{-1}$  se aprecian los grupos alquenos (Rincón Silva *et al.*, 2014; Naiya *et al.*, 2011; Ensuncho *et al.*, 2015). Es importante resaltar que los CAs, desarrollados mediante activación química con ácido fosfórico, muestran generalmente una amplia banda de absorción localizada entre 950 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . En esta región, se superponen señales correspondientes a grupos funcionales oxigenados tipo éter, fenoles y lactonas, como así también estructuras conteniendo P(V) en la matriz carbonosa. La formación de estas estructuras que son térmicamente estables aún a temperaturas de activación altas, se ha atribuido a la reacción entre el precursor y el ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Guo y Rockstraw, 2007). El PZC obtenido fue de 2,43; por lo tanto en

la superficie del carbón activado predominan los grupos ácidos. Es conveniente que en la superficie del carbón activado abunden grupos ácidos ya que el cromo (VI) está en la forma de cromato al pH de trabajo y por lo tanto la adsorción será favorable (Naiya *et al.*, 2011).

En la Figura 3(A), 3(B) y 3(C) se ilustran, en forma comparativa, los resultados experimentales de los ensayos cinéticos realizados a 18°C, 22°C y 25°C. A su vez, se muestran los ajustes logrados aplicando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la misma, se representa la capacidad de adsorción,  $q_b$ , en función del tiempo de adsorción.



**Figura 3. Resultados experimentales de los ensayos cinéticos de adsorción de Cr(VI) y los ajustes de los modelos Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden realizados a 18°C (A), 22°C (B) y 25°C (C).**

En la tabla 3 se presentan los parámetros correspondientes a los modelos cinéticos representados en la Figura 3.

**Tabla 3. Parámetros de las ecuaciones de Lagergren y Ho para el modelado cinético del proceso de adsorción de Cr(VI) mediante CA.**

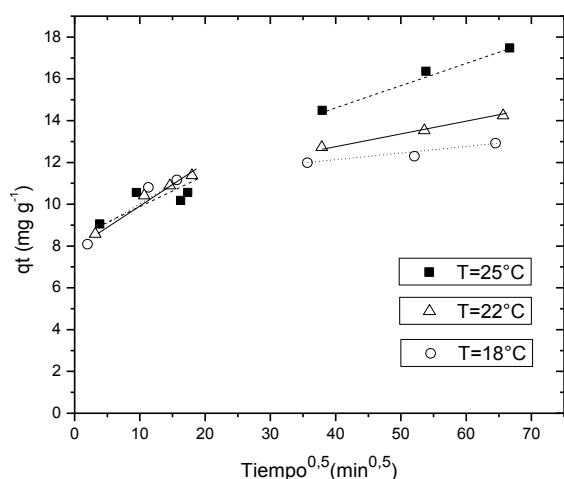
Temperatura (°C)	$q_e$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	Modelo Pseudo-primer orden		Modelo Pseudo-segundo orden	
		$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	$K_2$ [gr.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
18	12,92	0,00071	0,77	0,00229	0,999
22	14,25	0,00064	0,89	0,00099	0,998
25	17,47	0,00069	0,84	0,00038	0,996

El modelo cinético de pseudo-segundo orden logra un mayor grado de correlación respecto al modelo de pseudo-primer orden al realizar los ajustes a los datos obtenidos experimentalmente. Esto estaría en concordancia con lo publicado por otros autores (Zou *et al.*, 2015; Doke y Khan, 2012; Arulkumar *et al.*, 2012). Esto estaría mostrando que el modelo de pseudo-segundo orden sería el que mejor predice el comportamiento cinético en el proceso de adsorción de cromo hexavalente, por parte del carbón activado. Se explica por la naturaleza misma del proceso de adsorción.

En un principio el cromo debe transportarse a la superficie del carbón activado, etapa que ocurre rápidamente, ya que la intensa agitación disminuye la resistencia al transporte del soluto. Luego habrá una resistencia interna debida a la difusión dentro de los poros. Estas diferentes etapas provocan un cambio en la resistencia predominante en el transcurso de la adsorción. Siendo en primera instancia la resistencia a la adsorción baja, ya que ocurre principalmente el transporte externo;

posteriormente aumenta cuando predomina la difusión poral. Esto es tenido en cuenta por el modelo de Ho, al considerar una fuerza impulsora cuadrática.

El modelo de difusión intra particular propuesto por Weber y Morris considera que la capacidad de adsorción varía proporcionalmente en forma lineal con  $t^{1/2}$ . Esto se presenta en la Figura 4. En la misma, se representa la capacidad de adsorción,  $q_t$ , en función de la raíz del tiempo de adsorción ( $t^{1/2}$ ) a distintas temperaturas.



**Figura 4. Modelo cinético de difusión intra particular para las distintas temperaturas ensayadas en la remoción de Cr(VI) empleando CA.**

El modelo estipula que la recta de tendencia pasa por el origen, si la difusión intra particular es la etapa limitante en la velocidad de adsorción. Si esto no ocurriera la resistencia en la película líquida cobra relevancia. Cuando en estos gráficos se observa una múltiple linealidad se concluye que existen varias etapas que influyen en el proceso de adsorción (Sun y Yang, 2003; Allen *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 2001).

En el caso de estudio, la primera etapa representa una transferencia rápida del soluto desde la solución a la superficie del carbón activado, debida principalmente a la elevada agitación que se empleó en el proceso (no se representa en la Figura 4). En la segunda zona predomina la adsorción ocasionada por la difusión intra particular macro y mesoporosa. Por último, se puede apreciar la saturación de los microporos del CA con el contaminante empleado.

Se calculan los parámetros de la ecuación 4 para cada una de las etapas mencionadas y los resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intra particular.**

Temperatura [°C]	$K_{i2}$	$K_{i3}$
	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1.5</sup> ] Etapa 2	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1.5</sup> ] Etapa 3
18	0,236 (R <sup>2</sup> =0,96)	0,032 (R <sup>2</sup> =0,93)
22	0,191 (R <sup>2</sup> =0,98)	0,055 (R <sup>2</sup> =0,99)
25	0,103 (R <sup>2</sup> =0,97)	0,105 (R <sup>2</sup> =0,99)

Se observa que los valores de las constantes muestran la siguiente tendencia  $K_{i1} > K_{i2} > K_{i3}$ . Esto muestra que, debido a la turbulencia producida mediante el agitado de la solución durante los ensayos, la resistencia al transporte del contaminante modelo a la superficie del CA es mínima. Luego la difusión macro y mesoporosa crece y se pone de manifiesto ya que ofrece una resistencia a la velocidad de adsorción, limitada por la velocidad de difusión poral. En las dos primeras etapas no se observa una influencia apreciable de la temperatura, ya que la diferencia de dicha variable en los experimentos, no fue lo suficiente grande como para generar una influencia en la fluidodinámica de la agitación o en la difusión en los poros más grandes.

Sin embargo, en la tercera etapa se exhibe un cambio en el comportamiento de la cinética como consecuencia de la temperatura empleada. La difusión del cromo hexavalente en los poros más pequeños se ve dificultada y, por lo tanto, la saturación de los sitios disponibles para alcanzar el equilibrio.

Además, la disponibilidad de sitios activos para la adsorción depende de la temperatura ya que la capacidad de adsorción en el equilibrio se modifica. Esto implica que la saturación de contaminante sobre la superficie del CA, en el equilibrio, exhibirá diferencias a las diferentes temperaturas empleadas.

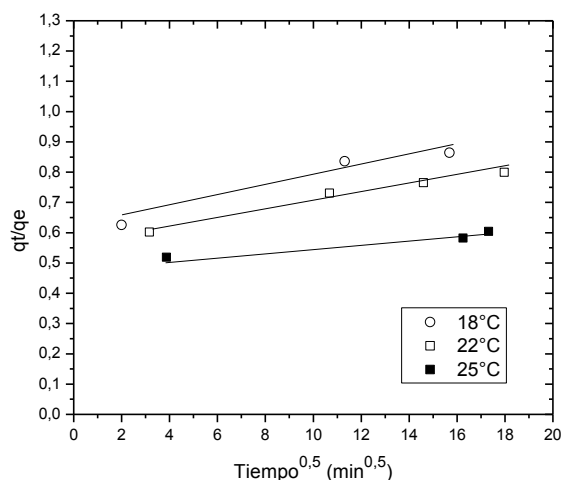
La capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta con la temperatura, quiere decir que la adsorción es beneficiada por la misma (Di Natale *et al.*, 2015; Duranoglu *et al.*, 2012).

En concordancia con esto, al analizar el modelo de pseudo-segundo orden se observa que los valores de  $K_2$  obtenidos disminuyen con la temperatura (Tabla 3). Esto se debería a que las variaciones de temperatura influyen, solamente, en el último tramo del proceso de adsorción, que es cuando se terminan de saturar los sitios activos y que con el incremento de la misma estos sitios aumentarían. Ese efecto se observa en el valor del parámetro  $q_e$ , de este modelo, ya que a tiempos grandes la capacidad de adsorción tiende al valor de equilibrio.

Por lo tanto, el parámetro  $K_2$  ejercería su influencia, mayormente, en el primer tramo de la curva de

adsorción. Esto estaría asociado a que la temperatura interviene débilmente en el transporte externo y en la difusión de poros más grandes. Por lo que si la capacidad de adsorción aumenta, entonces  $K_2$  debe disminuir para equiparar el comportamiento en las primeras zonas, que no dependerían de la temperatura.

En la Figura 5, se presenta el gráfico  $q_t / q_e$  vs  $t^{1/2}$  correspondiente a los resultados obtenidos en la segunda etapa del proceso de adsorción.



**Figura 5. Capacidad de adsorción sobre la cantidad removida en el equilibrio en función del  $t^{1/2}$  para la segunda etapa a las distintas temperaturas ensayadas.**

Se estiman las difusividades internas,  $D_s$ , para cada temperatura a partir de las pendientes obtenidas representadas por:  $6(D_s / \pi R^2)^{0.5}$ . Donde R es el tamaño de la partícula ( $\sim 0,125$ mm). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. Resultados del cálculo de la Difusividad.**

Temperatura [°C]	Pendiente [min <sup>-0,5</sup> ]	R <sup>2</sup>	Ds [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
18	0,0058	0,97	7,85. 10 <sup>-12</sup>
22	0,0133	0,98	4,07. 10 <sup>-11</sup>
25	0,01824	0,96	7,56. 10 <sup>-11</sup>

Los resultados de la difusividad efectiva del contaminante dentro de la partícula de carbón activado muestran valores consistentes con aquellos obtenidos por otros autores (Mckay y Poots, 1980).

#### 4. Conclusiones

El estudio realizado mostró que la cáscara de nuez de nogal es un prometedor precursor para la síntesis de un carbón activado con capacidad de remoción favorable de Cr (VI).

El método de preparación mostró una estructura porosa altamente desarrollada y una fuerte presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado.

Los resultados evidenciaron que el modelo de pseudo-segundo orden sería el que mejor predice el comportamiento cinético en el proceso de adsorción de Cr(VI), por parte del carbón activado desarrollado por activación química en atmósfera autogenerada. Esto es explicado por la naturaleza misma del proceso de adsorción.

El proceso de adsorción estudiado consistió en tres etapas bien diferenciadas, una correspondiente al transporte externo de materia, otra asociada a la difusión intraparticular y la adsorción química, siendo las dos primeras las más influyentes en el proceso de remoción de Cr(VI).

El incremento de la temperatura benefició la adsorción del contaminante; esto se observó marcadamente hacia el final del proceso.

#### 5. Referencias

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2012). *Toxicological profile for Chromium*.

Allen, S.J.; McKay, G.; Khader, KYH. (1989). *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*, Environ Pollut, 56:39-50.

American Cancer Society. *Known and Probable Human Carcinogens*. <http://www.cancer.org/Cancer/CancerCauses/OtherCarcinogens/GeneralInformation/aboutCarcinogens/knownand-probable-human-carcinogens> (Visitado 10/11/2017).

APHA, 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th (ed.), American Public Health Association, Washington, DC.

Arulkumar, M. y otros tres autores, (2012). *Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon*, Chemical Engineering Journal 185-186, 178-186

- Chwastowski, J. y otros tres autores, (2017). *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber*, Journal of Molecular Liquids 248, 981-989.
- Dayan, A.D.; Paine, A.J. (2002). *Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000*. Human & Experimental Toxicology 20, 439 – 451.
- Di Natale, F. y otros 3 autores, (2015). *Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon*, Journal of Hazardous Materials 281, 47-51.
- Doke, K.m.; Khan, E.M. (2012). Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell, Arabian journal of Chemistry.
- Dorestes, P. (2009). *El nogal y sus perspectivas*. Alimentos Argentinos. Publicación de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos, realizada por la Subsecretaría de Agroindustria y Mercados 45, 28-32.
- Duranoglu, D; Trochimczuk, A.W.; Beker, U. (2012). *Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer*, Chemical Engineering Journal 187, 193-202.
- Ensuncho, A; Milanés, N.; Robles, J.R. (2015). *Remoción del Colorante Rojo Allura en Solución Acuosa utilizando Carbones Activados obtenidos de Desechos Agrícolas*, Información Tecnológica 26 (2), 69-78.
- Fu, Y. y otros cuatro autores, (2017). *NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification*, Journal of the Energy Institute 90 (5), 813-823.
- Guo, Y.; Rockstraw, D. A. (2007). *Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*. Bioresource Technology, 98(8), 1513-1521.
- Ho, Y.S.; McKay, G. (1998). *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. Chemical Engineering Journal 70, 115-124.
- Instituto de Desarrollo Rural Mendoza (IDR) 2007. *Nogalicultura: Contexto Internacional, Nacional y Provincial*. Censo Provincial. Mendoza, Argentina.
- Jiménez, V.; Sánchez, P.; Romero, A. (2017). *Materials for activated carbon fiber synthesis, Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing, 21-38.
- Kotás, J.; Stasicka, Z. (2000). *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation*. Environmental Pollution 107, 263-283.
- Lagergren, S. (1898). *About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24, 1-39.
- Martone, N. y otros tres autores, (2013). *Determination of Chromium Species in Dietary Supplements Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry with Mass Balance*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 61, 9966-9976.
- McKay, G.; Poots, V.J.P. (1980). *Kinetics and diffusion processes in color removal from effluent using wood as an adsorbent*, J. Chem. Technol. Biotech. 30, 279–292.
- Naiya, T.K.; Singha, B.; Das, S.K. (2011). *FTIR Study for the Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions Using Rice Water*, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process (IPCBEE).
- Rincón Silva N.G. y otros cinco autores, (2014). *Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa*, Ingeniería y Competitividad 16, 207-219.
- Sun, Q.; Yang, L. (2003). *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*, Water Res. 37, 1535–1544.
- Wang, D. y otros cuatro autores, (2016). *Evaluating the removal of organic fraction of commingled chemical industrial wastewater by activated sludge process augmented with powdered activated carbon*, Arabian Journal of Chemistry 9 (2), S1951-S1961.
- Weber, W. J.; Morris, J. C. (1963). *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the Sanitary Engineering Division, 89(2), 31-60.
- Wu, F.C. ;Tseng, R.L.; Juang, R.S. (2001). *Adsorption of Dyes and Phenols from Water on the Activated Carbons Prepared from Corn cob Wastes*, Environmental Technology, 22:2, 205-213.
- Yang, J.; Yu, M.; Chen, W. (2015). *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*, Journal

of Industrial and Engineering Chemistry 21, 414-422.

Xu, W. y otros seis autores, (2017). *Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology*, Vacuum 141, 307-315.

Zou, Z.; Tang, Y.; Jiang, C.; Zhang, J. (2015). *Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon*, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 , 898-905.

## 11TCAm. Acople de un proceso de Coagulación/Floculación a un tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre un efluente real de la Industria Gráfica.

### Coupling of a Coagulation / Flocculation process to a UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment on a real wastewater of the Graphic Industry.

Paula Vitale<sup>1</sup>, Maximiliano Iván Dellellesse<sup>1</sup>, Pamela Belén Ramos<sup>1</sup>, María Belén Fernández<sup>1</sup>, Nora Eyler<sup>1</sup>.

1. CIFICEN (CONICET – UNCPBA – CICPBA). Av. Del Valle 5737. Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

#### Resumen

Este trabajo plantea el acople de dos tratamientos desarrollados en trabajos anteriores a escala laboratorio y piloto para un efluente real de la industria gráfica. Se presentan los resultados de la experiencia en escala piloto de acoplar un proceso de Coagulación/Floculación optimizado a un sistema de tratamiento por tecnologías de oxidación avanzadas (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue desarrollado para el mismo efluente centrifugado. Los resultados muestran que el contenido de sólidos totales en el efluente se reduce de 8,8 a 3,5 mg/L. Mientras que la DQO disminuye de 23800 mg/L a 8580 mg/L (64%). El proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el líquido clarificado permitió alcanzar solo un 17 % de degradación en 7 h cuando se acopla (frente a un 79% partiendo del efluente centrifugado). La reducción en la eficiencia del proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se debería al sólido remanente en la separación primaria que dispersa la luz utilizada en el tratamiento.

Palabras clave: Efluente industrial real, Coagulación/floculación, Tecnologías de Oxidación avanzadas, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Abstract

This work proposes the coupling of two treatments developed in previous lab and pilot scale work for a real wastewater from graphic industry. The results of the experience on a pilot scale of coupling an optimized Coagulation / Flocculation process to a treatment system by advanced oxidation technologies (UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) are presented. The UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment was developed for the same centrifuged effluent. The results show that the content of total solids in the effluent is reduced from 8.8 to 3.5 mg / L. While the COD decreases from 23800 mg / L to 8580 mg / L (64%). The UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process on the clarified liquid allowed to reach only 17% degradation in 7 hours (when coupled to 79% starting from the centrifuged effluent). Possibly the reduction in the efficiency of the UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process is due to the solid remaining in the primary separation that disperses the light used in the treatment.

Keywords: Industrial wastewater, coagulation/flocculation, Advanced oxidation technologies, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 1. Introducción

Muchos efluentes industriales contienen compuestos orgánicos resistentes a los procesos convencionales de tratamiento requiriendo tratamientos especiales. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) resultan efectivas dado que permiten degradar dichos compuestos mediante el ataque de radicales

OH• (generados in situ) atacando en forma no selectiva a las moléculas de contaminante (García Montaña, 2007; Ghafoori *et. al*, 2012). La mayoría de los trabajos de aplicación de TAO's corresponden a estudios y la determinación de los mecanismos de reacción sobre la degradación de un compuesto específico en efluentes simulados (Bergamini *et. al*, 2009; Caceres Vazquez, 2002; García Montaña,



2007; Malpei *et. al.*, 1998; Oller *et. al.*, 2011); sin embargo, son escasos los trabajos de aplicación de TOA's a un efluente real.

El efluente estudiado en este trabajo pertenece a una industria gráfica. Su actividad se centra en la producción de envases multipliegos de papel para diversos usos industriales y comerciales (para cemento, cal, harina, fertilizantes, leche en polvo, té, químicos, entre otra gran cantidad de productos). Las materias primas principales de esta industria son bobinas de papel, plástico y aluminizado, adhesivos y tinta de impresión.

La producción es muy variada, tanto en los tipos de envase que se elaboran, los diseños y colores utilizados, como también el tamaño y la estacionalidad de los lotes. Esto influye fuertemente en el tipo de efluente que se obtiene, su composición y concentración. El efluente líquido es generado por la limpieza de las bateas de tinta de las impresoras. Estas se lavan cuando se cambia la tinta en las máquinas, porque se termina un lote productivo o los días destinados a la limpieza. El lavado de bateas con restos de tintas se realiza en un sector de lavado. El proceso de lavado es de tipo batch, generando volúmenes variables de efluente de forma discontinua. Actualmente, la empresa realiza un tratamiento convencional del efluente que resulta costoso e ineficiente.

El efluente generado posee un gran contenido de sólidos (mayoritariamente orgánicos; aprox. 2% de sólido que aporta el 90% de la carga orgánica). Es por ello que reviste de gran importancia un tratamiento primario tendiente a separar ambas fases (clarificado y barro). En este sentido, los procesos de coagulación/floculación han presentado buen desempeño en escala de laboratorio (Dellestesse *et. al.*, 2015).

Una vez despojado del sólido, el líquido separado posee una DQO mucho más elevada (entre 7000 y 15000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) que el requerimiento legal (Resolución 336/03 Pcia. Buenos Aires), y no es biodegradable.

Los numerosos factores que afectan el tratamiento de un efluente real requieren de un estudio estadístico para obtener los parámetros óptimos que permitan lograr una mayor degradación de los contaminantes y conseguir finalmente la mineralización del mismo. Por este motivo en trabajos anteriores se evaluó la aplicación de diferentes TAOs: fotólisis UV, oxidación convencional con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotooxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton heterogéneo con hierro cerivalente

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup>, y en presencia de luz tipo Fotofenton H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe<sup>0</sup>; (Vitale *et. al.*, 2013). Luego sobre el tratamiento que dio mejores resultados, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se obtuvo un modelo de la degradación de efluente (medida como reducción de DQO) considerando las variables de mayor significancia para el proceso (Vitale *et. al.*, 2017). Las mayores degradaciones en escala laboratorio alcanzaron valores ca. 98% de reducción de DQO en 300 min. En los trabajos previos se trabajó sobre el efluente real despojado del sólido mediante centrifugación.

En este trabajo se plantea acoplar un proceso de coagulación/floculación, desarrollado (Dellestesse *et. al.*, 2015) y optimizado para el mismo efluente, al proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propuesto. La experimentación se realizó en escala piloto para determinar la factibilidad de reproducir el tratamiento a escala industrial.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Toma de muestras

Se realizó una toma de muestras de 15 L. El efluente se almacenó durante 7 días en un tanque de reserva de 1600 L el cual se sometió a agitación, para homogeneizar el efluente antes de la toma de muestra. El efluente se guardó en heladera sin clarificar a 4°C para su conservación (Rosario-Ortiz *et. al.*, 2010) y se procesó en su totalidad en el término de 2 semanas (Efluente F). Se utilizó también efluente correspondiente a un muestreo anterior (Efluente M) el cual tiene una carga orgánica dos veces mayor al efluente F, este solo fue utilizado en los ensayos de contraste, a escala de laboratorio. Los ensayos de degradación se realizaron sobre efluente centrifugado (4500 rpm, 10 minutos, temperatura ambiente) y sobre efluente clarificado por proceso de coagulación/floculación.

### 2.2 Caracterización del efluente

La caracterización inicial del efluente se realizó mediante métodos normalizados APHA (1998). El seguimiento de las degradaciones se realizó midiendo DQO. Se midió además dureza, carbonatos y bicarbonatos al inicio y al final de cada corrida experimental ya que son los parámetros que se modifican durante la degradación (Vitale, 2017).

### 2.3 Diseño experimental

Se ensayaron las muestras del efluente sin diluir, clarificado mediante dos procesos de coagulación/floculación (Tabla 1, Procesos A y B) o

por centrifugación (Proceso C: 4500 rpm, 10 min, temperatura ambiente).

Las condiciones de trabajo ensayadas son las que permiten alcanzar la máxima degradación del efluente estudiado, estas condiciones fueron obtenidas previamente mediante un diseño estadístico experimental (Tabla 2; Vitale, 2017). Como parámetro de seguimiento cinético se midió la reducción de DQO (APHA 1998, Método 5220 D) durante 8 horas de reacción. Se realizaron ensayos de degradación en escala de laboratorio con efluentes de diferentes días y con distintos procesos de separación de sólidos.

**Tabla 1. Procesos de coagulación/floculación en escala piloto (3 L de efluente)**

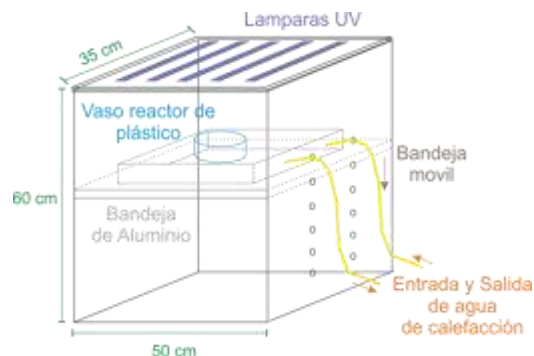
Proceso	Coagulante	Floculante	Protocolo
A	Policloruro de aluminio Marca Arquimia (dosis 140 ppm)	Poliacrilamida aniónica Marca Makinthal (dosis 1,4 ppm)	Agitación rápida de 150 rpm con agregado de productos coagulantes y floculantes (7 minutos). Luego, agitación lenta de 50 rpm durante 18 min. Finalmente sedimentación de 120 min.
B	Policloruro de aluminio Marca Arquimia (dosis 140 ppm)	Poliacrilamida aniónica Marca Arquimia (dosis 10 ppm)	

**Tabla 2. Condiciones de operación óptimas para maximizar la degradación en el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Parámetro	Valor óptimo
Irradiación UV (Einstein s <sup>-1</sup> )	1,6x10 <sup>-5</sup>
Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	0,06
Temperatura (°C)	44

## 2.4 Instalación experimental

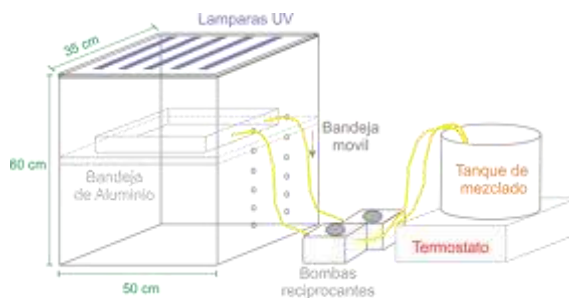
Las *experiencias de laboratorio* se realizaron en un reactor batch de 50 mL, acoplado a un baño termostático de agua ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), una bandeja de aluminio permitió reflejar la luz UV (Figura 1). Un arreglo de 5 lámparas (253,7 nm) de 6 W permitió irradiar las muestras desde arriba.



**Figura 1. Esquema del dispositivo utilizado para ensayos de escala laboratorio.**

En un ensayo típico, se agregaron 50 mL de muestra y se inició la degradación agregando del oxidante y encendiendo las lámparas simultáneamente.

En las *experiencias de escala piloto* se trataron 5 L de efluente en un sistema de recirculación total (Batch). La bandeja de irradiación admite dos litros de líquido y los tres litros restantes son contenidos en un tanque exterior con calentamiento (Figura 2). La velocidad de circulación del tanque a la bandeja se ajustó en 0,5 L min<sup>-1</sup> mediante dos bombas peristálticas.



**Figura 2. Esquema del dispositivo utilizado para los ensayos en escala piloto.**

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización del efluente

El efluente crudo fue caracterizado convenientemente (Tabla 3). La DQO, sólidos totales, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Fe, son parámetros que exceden el límite legal (Resolución 336/03. Pcia. De Bs. As.).

**Tabla 3. Caracterización inicial del efluente**

Parámetros	Efluente Crudo	Límite legal para absorción

		por suelo
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	23800	500
Cloruros (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01	--
Sólidos totales (mg L <sup>-1</sup> )	8,87	0,1
Sólidos volátiles (mg L <sup>-1</sup> )	5,81	--
pH	7	6,5 - 10
Conductividad (mS cm <sup>-1</sup> )	3,67	--
Dureza total (mg L <sup>-1</sup> )	1385	--
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	96	1000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	110	<75
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	7,2	<0,1

La carga orgánica de la muestra de efluente analizada (DQO) es menor (la mitad) que la observada en trabajos previos (Vitale, 2017). Se realizó un análisis de los sólidos fijos (SF) por SEM/EDS y por LIBS. Se detectó la presencia de Ca, Na, Mg, Sr y trazas de Ba, Mn y Cu. En la Figura 3 se muestra el aspecto del efluente antes y después de cada tratamiento.

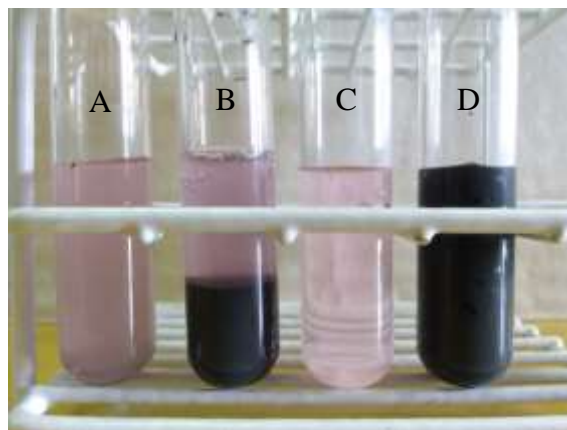
#### a. Eliminación de sólidos

En la Tabla 4 se detalla la caracterización de los efluentes clarificados mediante pretratamiento por centrifugación (Tratamiento C), y mediante el proceso de Floculación – Coagulación, utilizando las dos opciones comerciales que dieron mejores resultados (Tratamiento A y B).

**Tabla 4. Caracterización de los efluentes clarificados por los diferentes procesos propuestos.**

Parámetro	Tratamiento A	Tratamiento B	Tratamiento C
DQO (mg/L)	4200	4470	4190
Sólidos Totales (mg/L)	4,1	3,71	2,18
Sólidos Volátiles (mg/L)	2,26	2,14	1,65
Dureza Total (mg/L)	1380	1380	1380
Bicarbonatos (mg/L)	2670	2670	2670

Se puede observar que el contenido de sólidos en los efluentes tratados por coagulación floculación es mayor que en el efluente centrifugado (Tabla 3) aunque la variación en la DQO es mínima.



**Figura 3. Aspecto del efluente: A: Clarificado natural luego de 24 h. B: Efluente crudo con 24 h de reposo, C: Efluente clarificado mediante tratamiento A, D: Barro separado mediante tratamiento A.**

Los parámetros de dureza y alcalinidad (bicarbonatos) no se ven modificados.

#### 3.3 Ensayo de escala piloto sobre efluente centrifugado (C)

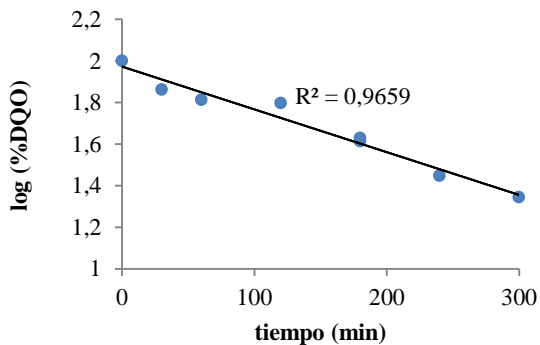
Se trató un volumen de 5 L totales en un sistema de recirculación total (Batch). Los resultados de la degradación en el tiempo se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 4 (ajuste a una cinética de pseudo primer orden).

**Tabla 4. Resultados de la degradación en escala piloto. Efluente centrifugado, con adición de 0,06mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una irradiación de 1,6 x 10<sup>-5</sup> Einstein s<sup>-1</sup>**

Tiempo (min)	DQO residual (%)
0	100
30	72
60	64
120	62
180	41
180	42
240	28

300	22
360	9

Se puede observar una degradación de *ca.* 78% en 300 min (frente al 98% obtenido en escala laboratorio; Vitale *et. al.*, 2017), lo cual es un buen valor considerando que sólo 2 de los 5 litros están bajo irradiación. Con una hora más de tratamiento se logró alcanzar una degradación por encima del 90%. A partir de la ecuación cinética obtenida se estimó que para alcanzar una degradación de 95% se necesitarían 10 horas (Figura 4).



**Figura 4. Cinética de pseudo-primer orden del ensayo piloto.**

La eficiencia del tratamiento respecto de los resultados de laboratorio fue de 0,79. En la Figura 5 (a y b) se muestra el equipo utilizado.

El valor de constante de velocidad obtenido para la cinética ( $k_{deg} = 0,0023 \text{ min}^{-1}$  escala laboratorio) es cercano al obtenido en la prueba piloto ( $k_{deg} = 0,0021 \text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 5. Arriba: Ensayo de degradación en escala piloto. Abajo: Bandeja de irradiación en el ensayo de escala piloto.**

### 3.4 Ensayo de escala piloto sobre el efluente tratado por coagulación floculación (A).

Se realizaron dos ensayos con el efluente tratado por el proceso A en escala piloto, uno en las mismas condiciones que el efluente centrifugado ( $T_1$ ) y otra con adición de oxidante en pulsos ( $T_2$ , se adicionó la misma cantidad de oxidante pero en pequeñas porciones cada una hora).

La degradación alcanzada en  $T_1$ , fue de tan solo 17% en 8 horas, y en  $T_2$  de 32%. Esto evidencia que si bien la adición del oxidante en pulsos durante todo el tratamiento favorece la degradación, la mayor concentración de sólidos en el efluente (Tabla 3) perjudicaría el paso de la luz UV, o aumentaría el consumo de oxidante y de esta forma la degradación resulta menor. Otro factor probable es que la presencia de coagulante y el floculante generen algún efecto adverso en la degradación (podrían actuar como atrapadores de radicales o favorecer la descomposición del oxidante como  $O_2$  y agua). Para evidenciar estos efectos se realizaron una serie de ensayos de contraste.

### 3.5 Ensayos de contraste en escala laboratorio.

Se realizaron una serie de ensayos en escala de laboratorio que permitieron dilucidar si la menor degradación de DQO en el tratamiento a partir del proceso A respecto de C es debida a la presencia de sólido, a la concentración efectiva de oxidante o al efecto del coagulante y floculante. En la Tabla 5 se muestran las degradaciones obtenidas en 300 min de tratamiento con una irradiación de luz UV (254 nm) de  $1,6 \times 10^{-5} \text{ Einstein s}^{-1}$  y  $44^\circ\text{C}$  de temperatura. En la Figura 6 se muestran los ensayos realizados en escala laboratorio, en el tiempo cero y a los 300 minutos de degradación. Se puede apreciar

claramente la pérdida de coloración en las muestras de menor DQO inicial.

Se evaluó el efluente comparando la muestra fresca (F) con la muestra con el doble de carga orgánica (M), (de la Tabla 5, T<sub>3</sub> y T<sub>5</sub> - T<sub>6</sub> y T<sub>8</sub>). Se puede apreciar que en los ensayos con concentración menor de oxidante se obtuvieron mejores resultados. No parece haber un efecto debido a la muestra de efluente.

**Tabla 5. Reducciones alcanzadas en los ensayos de contraste.**

Ensayo	Efluente	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Proceso de clarificación	% reducción DQO
T <sub>3</sub>	F	0,06	C	44
T <sub>4</sub>	F	0,06	A	54
T <sub>5</sub>	M	0,06	C	74
T <sub>6</sub>	F	0,03	C	85
T <sub>7</sub>	F	0,03	A	21
T <sub>8</sub>	M	0,03	C	77
T <sub>9</sub>	F	0,06	B + C	0
T <sub>10</sub>	F	0,03	B + C	10
T <sub>11</sub>	F	0,03	B	12
T <sub>12</sub>	F	0,03	B (escala industrial)	0

Se comparó la dosis de oxidante probando la dosis óptima hallada en trabajos previos (0,06 mol L<sup>-1</sup> Vitale, 2017) y una dosis menor (0,03 mol L<sup>-1</sup>), de la Tabla 5, T<sub>3</sub> y T<sub>6</sub> - T<sub>4</sub> y T<sub>7</sub>.

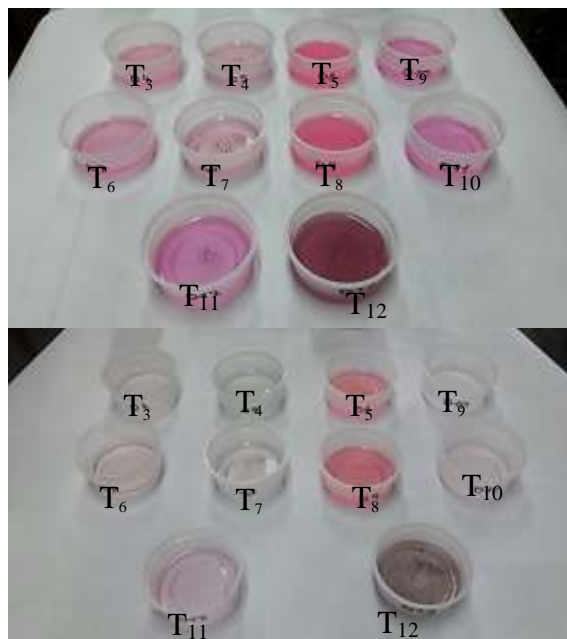
Para el pretratamiento C se obtuvo mejor degradación a menores concentraciones de oxidante, pero para el pretratamiento A el efecto es inverso, lo que podría deberse a que el sólido remanente del proceso A o la presencia de Coagulante/Floculante consuman parte del peróxido agregado dando una concentración efectiva menor de radicales OH•.

Para evaluar el efecto del contenido de sólidos en el efluente con pretratamiento B (dosis mayor de floculante que el pretratamiento A) se le efectuó una centrifugación para eliminar el sólido remanente antes de degradar (de Tabla 5, T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub> y T<sub>11</sub>).

Se puede observar claramente que con el pretratamiento B las degradaciones son mínimas,

teniendo resultados levemente mejores para el proceso con centrifugado posterior.

Finalmente se ensayó T<sub>12</sub>, con la finalidad de comparar la calidad de clarificado realizado en escala industrial (tratamiento de 1600 L) por el método B, se puede apreciar que no hubo degradación en el tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la Figura 6 se observa que este proceso da un clarificado con un contenido de sólidos mucho mayor.



**Figura 6. Arriba: Aspecto de los efluentes luego de diferentes pretratamientos aplicados y antes de la degradación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Abajo: Aspecto luego de 300 minutos de degradación.**

#### 4 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo puede concluirse que:

- No es posible acoplar un sistema de separación primaria de barros por Coagulación/Floculación al tratamiento por la tecnología de oxidación avanzada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este tratamiento resultó efectivo en las muestras de efluente real clarificadas por centrifugación, lográndose una degradación de 90% en 6 horas en escala laboratorio, mientras que las muestras pretratadas por Coagulación/Floculación alcanzaron un 17% en 8 horas. Esto puede deberse al mayor contenido de sólidos

totales en el clarificado. La adición de oxidante al sistema en pulsos dio mejores resultados que la adición al inicio del tratamiento.

- En los ensayos de contraste realizados se comprobó que las muestras tratadas por Coagulación/Floculación presentan un efecto negativo sobre la degradación, debido al sólido presente en el clarificado. Así mismo la presencia de los compuestos adicionados al proceso podrían consumir tanto el oxidante como los radicales generados en reacciones no productivas.

## 5 Agradecimientos

Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología (SECAT - UNCPBA). P. Vitale es becaria posdoctoral de CONICET, M. I. Dellestese es becario de CICBA y P. B. Ramos es becaria de CONICET. M. B. Fernández es investigadora de CONICET, y G. N. Eyler es investigadora de CICBA.

## 6 Referencias

Bergamini, R. B. M.; Azevedo, E. B.; Araújo, L. R. De. (2009). *Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics*. Chemical Engineering Journal, 149(1–3), 215–220.

Caceres Vazquez, J. (2002). *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. Tesis de Doctorado, Departamento de hidrología y química analítica Universidad de Almería, Almería, España.

Dellestese, M. I.; Vitale, P.; Ramos, P. B.; Eyler, G. N.; Cañizo, A. I. (2015). *Eliminación de Barros/Tintas de alta carga orgánica en un efluente de la industria gráfica: Estudio de Caso*. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. San Rafael, Mendoza. Noviembre.

García Montañó, J. (2007). *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive dyes removal*. Tesis Doctoral. Departament de química. Facultat de ciències. Universitat Autònoma de Barcelona. Barcelona, España.

Ghafoori, S.; Mehrvar, M.; Chan, P. K. (2012). *Free-Radical-Induced Degradation of Aqueous Polyethylene Oxide by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Experimental Design, Reaction Mechanisms, and Kinetic Modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 14980–14993.

Malpei, F.; Bonomo, L.; Rozzi, A. (1998). *Anaerobic biodegradability of print pastes plus primary sewage sludge*. Bioresource Technology, 63, 57–63.

Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A. (2011). *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review*. The Science of the Total Environment, 409 (20), 4141–66.

Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C., Snyder, S. A. (2010). *Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater*. Water Research, 44(5), 1440–1448.

Vitale, P. (2017). *Tratamiento mediante TAO's de efluentes provenientes de fábrica dedicada a las artes gráficas*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

Vitale, P.; Ramos, P. B.; Eyler, G. N.; Cañizo, A. I. (2013). *Significancia de las variables en procesos fotocatalíticos aplicados sobre efluentes reales*. VII Congreso Argentino de Ingeniería Química (p. 15). Rosario, Santa Fe, Argentina. Octubre.

Vitale, P.; Ramos, P. B.; Fernández, M. B.; Eyler, G. N. (2017). *Tratamiento de efluentes reales de la industria gráfica mediante TAO's: modelos de degradación*. IX Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ) (pp. 1–6). Bahía Blanca. Buenos Aires. Argentina. Agosto.

## 12TCAm. Degradación de un efluente textil real mediante la aplicación de Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Diseño de un sistema de tratamiento a escala industrial.

### Degradation of a real textile effluent through the application of Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: design of an industrial scale treatment system.

Pamela B. Ramos<sup>1</sup>, Luciana Mentasti<sup>1</sup>, Gastón P. Barreto<sup>1</sup>, Gladys N. Eyler<sup>1</sup>.

1. Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA). Av. del Valle 5737. pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar .

#### Resumen

En este trabajo se presenta el diseño de un sistema de tratamiento de un efluente textil real a partir de Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se utilizó Lana de Acero Comercial (LAC) como fuente de hierro y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. El efluente textil real (proveniente de una empresa dedicada al teñido y acabado de prendas) se caracterizó mediante normas APHA. Se realizó un ensayo a escala laboratorio y dos a escala piloto (C1: LAC no compacta y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado al comienzo y C2: LAC compacta y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en pulsos). Los resultados se ajustaron a cinéticas de pseudo primer orden, cuyas constantes fueron 0,0064 min<sup>-1</sup>, 0,0035 min<sup>-1</sup> y 0,0068 min<sup>-1</sup> respectivamente. Se calculó una eficiencia asociada al cambio de escala a partir del pasaje de escala laboratorio a escala piloto C1, resultando de un 81,9%. A partir de estos cálculos se realizó el diseño del reactor batch, teniendo en cuenta dos disposiciones finales del efluente tratado: reuso o descarga. Se obtuvieron tiempos de tratamiento de  $t_{reuso}$  500 min y  $t_{descarga}$  128 min. Los valores de DQO y de Fe soluble total están por debajo del máximo permisible (Resolución 336/03). Luego de cuatro ciclos de tratamiento reutilizando la LAC, la DQO del efluente tratado fue de 443,8 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Palabras clave: diseño de reactores, TAO's, efluente textil real, cinética de degradación.

#### Abstract

This work presents the design of a treatment system for a real textile effluent using Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Commercial Steel Wool (CSW) was employed as source of iron and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant agent. The real textile effluent was characterized by APHA standards. A laboratory-scale and two pilot-scale tests were carried out (C1: non-compact LAC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added at the beginning of the test and C2: compact LAC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added in pulses). The results were adjusted to pseudo first order kinetics, whose constants were 0,0064 min<sup>-1</sup>, 0,0035 min<sup>-1</sup> and 0,0068 min<sup>-1</sup> respectively. An escalation efficiency was calculated from the laboratory to pilot scale passage, obtaining a value of 81,9%. Based on these measurements, the design of the batch reactor was carried out according to the disposal of the treated effluent: reuse or discharge. The treatment times obtained was  $t_{reuse}$  500 min and  $t_{discharge}$  128 min. The values of COD and total soluble Fe are below the maximum allowed (Resolution 336/03). After four cycles of treatment reusing the LAC, the COD of the treated effluent was 443,8 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Keywords: reactors design, AOT's, real textile effluent, degradation kinetics.

#### 1. Introducción

El mundo actual es testigo de los impactos socioeconómicos revolucionarios de varias industrias. Desafortunadamente, el desarrollo del sector industrial ha provocado ciertas repercusiones no intencionadas, lo que ha dado lugar a una relación ineludible entre el progreso industrial y la contaminación ambiental. Determinadas industrias generan cantidades sustanciales de efluentes, en su

mayoría recursos no utilizados, que no son adecuados para su uso posterior por sus características fisicoquímicas. Estos efluentes pueden causar problemas ambientales si son descargados sin previo tratamiento.

La industria textil ha presentado notables problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y la gestión del recurso hídrico; tiene un alto consumo de agua de red y subterránea en sus

procesos, y sus aguas residuales son una de las más contaminantes de todos los sectores industriales (Manu y Chaudhari, 2003). Entre los principales aspectos medioambientales generados por la industria textil (consumo de agua y energía, generación de residuos sólidos, emisiones atmosféricas y generación de aguas residuales), los que provocan una mayor incidencia sobre el medio son el consumo de agua (entre 100 y 150 m<sup>3</sup> de agua por cada 1000 kg de producto textil terminado) y la generación de aguas residuales. Estos vertidos presentan altos valores de DQO (40-7000 mg L<sup>-1</sup> de DQO en sus aguas residuales), gran variedad de productos orgánicos, baja biodegradabilidad con relaciones de DBO/DQO cercanas a 0,25 (implica una fracción no biodegradable muy elevada, debido a la presencia de materiales refractarios), DBO de 80 a 6000 mg L<sup>-1</sup>, color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados y salinidad (Pignatello *et al.*, 2006; García Montaña, 2007; Gogate y Pandit, 2004). Estas aguas, una vez tratadas, generalmente son vertidas al alcantarillado público. Por lo tanto, la reutilización de los efluentes representa un reto económico y ecológico para todo el sector.

La mayoría de los compuestos orgánicos que se encuentran en los efluentes industriales son resistentes a los métodos convencionales de tratamiento químico y biológico (Noonpui *et al.*, 2010; Oller *et al.*, 2011; Sponza y Oztekin, 2011; Taran, 2011). Por ello se están estudiando sistemas alternativos; en particular procesos fotoquímicos y fotocatalíticos. En este contexto se investigan los tratamientos conocidos como Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO's) que permiten la conversión de contaminantes orgánicos, con una amplia variedad de estructuras, en sustancias de menor toxicidad y mayor biodegradabilidad (Domènech *et al.*, 2001; García Montaña, 2007; Gogate y Pandit 2004).

Las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes a través de la generación in situ de especies radicalarias muy reactivas y de alto poder oxidante (OH•), que pueden obtenerse por procesos catalíticos homogéneos y/o heterogéneos (Domènech *et al.*, 2001). En este sentido, las tecnologías que han resultado ser las más efectivas a partir de los estudios experimentales son las que combinan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y las tecnologías de ozonización en medio alcalino.

A pesar de que está ampliamente estudiada la efectividad de las TAO's en la degradación de efluentes industriales, hasta la fecha los principales

trabajos científicos se han desarrollado a escala laboratorio o piloto, por lo que la aplicación de las TAO's a escala industrial aún es un compromiso tecnológico a asumir.

Para el diseño de un reactor es necesario conocer el tamaño y tipo a utilizar, así como las condiciones de operación más adecuadas para el fin propuesto. Como esto puede exigir que las condiciones en el reactor varíen con la posición y con el tiempo, es necesario efectuar la integración adecuada de la ecuación cinética para las condiciones de operación (Levenspiel, 1990).

Los aparatos en los que se efectúan reacciones homogéneas pueden ser de tres tipos generales: discontinuos, de flujo estacionario y de flujo no estacionario. El reactor discontinuo es sencillo y necesita un equipo experimental reducido. Inicialmente se emplea cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. El reactor de flujo estacionario es ideal para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancias, y cuando la velocidad de reacción es bastante alta o muy alta. El reactor semi continuo es un sistema flexible pero más difícil de analizar que los otros dos tipos. El objetivo de este trabajo es diseñar los reactores para llevar a cabo la degradación de un efluente real a partir de resultados obtenidos experimentalmente a escala laboratorio y escala piloto. Evaluar la factibilidad de reuso del efluente tratado.

## 2. Materiales y métodos

El efluente textil real proviene de una industria dedicada al teñido y acabado de jeans Denim. Inicialmente las muestras fueron filtradas (banda negra) para eliminar sólidos en suspensión (material de desgaste y pelusas). El mismo fue caracterizado mediante métodos normalizados (APHA 1998): DQO (5220 D), Sólidos Totales (2540 B), Sólidos Volátiles (2540 E), Conductividad (2510 B), Cloruros (4500-Cl- B), Hierro total (3500-Fe D), Sulfatos (4500-SO<sub>4</sub>2- C) y pH.

Para determinar el tratamiento más efectivo que permita degradar el efluente real, se realizó en trabajos previos un estudio experimental de tipo screening (cribado) comparando diferentes TAO's (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Los mejores porcentajes de degradación se obtuvieron a partir de la aplicación del proceso Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La degradación se llevó a cabo mediante la aplicación de Lana de Acero Comercial (LAC) como fuente de hierro y como oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La LAC fue



caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido SEM/EDS.

### 2.1. Escala laboratorio.

Las experiencias se realizaron en un reactor batch de laboratorio de 50 mL con control de temperatura. El pH inicial del efluente no fue modificado y la muestra no fue diluida.

El tratamiento se llevó a cabo en las siguientes condiciones: 0,25 g L<sup>-1</sup> de LAC y 0,037 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a temperatura ambiente. El parámetro de seguimiento seleccionado para modelar la cinética de degradación del efluente textil fue la DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). El mismo fue determinado a intervalos de 60 minutos y a un tiempo final de 300 minutos.

### 2.2. Escala piloto.

Se realizaron dos ensayos con diferentes configuraciones a escala piloto en las condiciones óptimas determinadas mediante los ensayos a escala laboratorio.

**Configuración 1:** consta de un reactor batch de 5 L compuesto por un tanque de 3 L y una bandeja de 2 L en la que se dispone la LAC de manera no compacta. El sistema cuenta con recirculación total para lograr un mezclado uniforme.



**Figura 1. Sistema de tratamiento a escala piloto para la configuración 1.**

**Configuración 2:** en busca de implementar mejoras, se modificó la disposición de la LAC y la forma de adicionar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La LAC compacta, simulando un lecho y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 5 pulsos en intervalos de 1 hora.



**Figura 2. Sistema de tratamiento a escala piloto para la configuración 2.**

Análogamente al ensayo a escala laboratorio, se determinó la cinética de degradación del efluente textil para cada configuración.

### 2.3. Diseño de reactores.

Para obtener la ecuación de diseño del reactor batch se parte de un balance de materia referido a un componente cualquiera presente en la muestra. Como en este caso, por tratarse de un efluente real, no se sabe la composición del mismo, se considera al oxígeno como un componente hipotético que engloba a todas las especies químicamente oxidables y que se cuantifican en la DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Como en este tipo de reactores la composición es uniforme en cada instante, el balance se hace referido a todo el reactor. Además, como no se produce entrada ni salida de fluido del reactor mientras transcurre la reacción el balance de materia es el que sigue:

$$\text{Entrada} = \text{salida} + \text{desaparición por reacción química} + \text{acumulación} \quad (1)$$

Los resultados experimentales obtenidos en ambas escalas se ajustan a expresiones cinéticas que permiten calcular el tiempo de reacción para un reactor batch ideal a escala industrial a partir del modelo propuesto por Levenspiel (1990).

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A) \times V} \quad (2)$$

donde:

N<sub>A0</sub>: moles del componente A en el tiempo inicial

-r<sub>A</sub>: velocidad de reacción

V: volumen.

x<sub>A</sub>: fracción de reactante A convertida en producto.

Si la densidad del sistema no varía a lo largo de la reacción, la ecuación 2 queda expresada como:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (3)$$

La conversión fraccional está dada por:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (4)$$

donde:

$C_{A0}$ : concentración del reactivo A en el tiempo inicial.

$C_A$ : concentración del reactivo A a un tiempo  $t$  determinado.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Caracterización del efluente textil y caracterización de LAC.

En la tabla 1 se muestran las características del efluente textil y se compara con los límites legales establecidos por la Resolución 336/2003 Anexo II (Provincia de Buenos Aires).

**Tabla 1. Caracterización del efluente textil real y límites legales.**

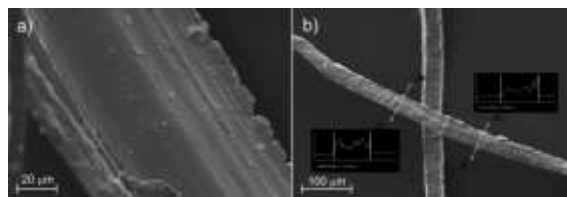
Parámetros	Efluente Textil	Límite legal: vertido en colectora cloacal
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Sin filtrar 900 – 1900	<700
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,05	--
Cloruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<0,01	--
Sólidos totales ( $\text{g L}^{-1}$ )	2,07 – 4,24	0,1
Sólidos volátiles ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,16 – 2,02	--
pH	6,9 – 7,4	7 - 10
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	20,5 – 30,6	<1000
Fe total soluble ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,7 – 0,8	<10
Dureza ( $\text{mg L}^{-1}$ )	160,5 – 183,6	--
Nitrógeno amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7,21- 8,32	<75
Aspecto	Ligera coloración azul	--

Se observa que el efluente tiene una alta DQO, mayor a la que admite la descarga a la red cloacal. La relación DBO<sub>5</sub>/DQO tiene un valor muy bajo, lo que indica que el efluente no es biodegradable. La relación de biodegradabilidad es un parámetro muy importante a la hora de seleccionar un tratamiento eficiente. Un efluente es posible de biodegradar si la

relación DBO<sub>5</sub>/DQO da valores mayores a 0,6 (Blanco Jurado, 2009).

La LAC fue cortada para realizar las mediciones en tramos de 5 mm de largo, y se procesaron las micrografías con el programa ImageJ (30 mediciones) identificando morfologías de tipo láminas semitubulares de 40,05  $\mu\text{m}$  de diámetro y 7,35  $\mu\text{m}$  de espesor.

En la figura 3 se presentan micrografías de la superficie de LAC, observando una superficie no porosa y uniforme.



**Figura 3. Micrografías de LAC, a) magnificación 1000x, b) magnificación 200x.**

Con un detector EDS se determinó semi-cuantitativamente la composición elemental (p/p) de la superficie de la LAC. El porcentaje de Fe fue de 85 %, C de 13 % y O de 2%.

#### 3.2. Cinéticas de degradación.

Los resultados experimentales obtenidos en ambas escalas, se ajustaron a expresiones cinéticas de pseudo-primer orden.

**Escala laboratorio:** en la tabla 2 se muestran los valores de DQO obtenidos a diferentes tiempos.

**Tabla 2. Valores de DQO para distintos tiempos de tratamiento a escala laboratorio.**

Tiempo (min)	DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )
0	1429,33
60	1062,67
120	749,33
180	509,33
240	356,00
300	202,67

Se evidencia que la aplicación del tratamiento Fe<sup>o</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es efectiva ya que la DQO disminuye a medida que transcurre el tiempo.

En la figura 4 se muestra la representación gráfica de  $-\ln(DQO_f/DQO_i)$  vs tiempo a partir de la cual se

obtiene un ajuste con  $R^2=0,989$  ( $R^2>0,97$ , se consideró un buen ajuste ya que se trabaja con un sistema real; Cheng *et al.*, 2014).

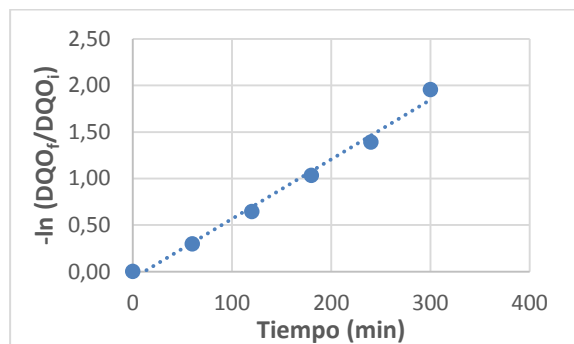


Figura 4. Representación gráfica de  $\ln(DQOf/DQOi)$  vs tiempo.

La constante de velocidad de pseudo-primero orden ( $k_{deg}$ ) es de  $0,0064 \text{ min}^{-1}$ .

Escala piloto: Al igual que a escala laboratorio, los resultados experimentales se ajustaron a una cinética de pseudo-primero orden. En esta etapa se realizaron dos ensayos con diferentes configuraciones para calcular la eficiencia del cambio de escala. En el primero de ellos se reproducen las condiciones experimentales del ensayo a escala laboratorio (ver apartado 2.2).

La tabla 3 muestra los valores de DQO obtenidos a diferentes tiempos para ambas configuraciones.

Tabla 3. Valores de DQO para distintos tiempos de tratamiento a escala piloto para la configuración 1 (C1) y la configuración 2 (C2).

Tiempo (min)	C1:DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	C2:DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )
0	1429,33	1429,33
15	1349,33	1156,00
30	929,33	1089,33
60	789,33	856,00
120	636,00	416,00
180	576,00	289,33
240	529,33	222,67
300	449,33	149,33
360	356,00	109,33
420	316,00	89,33

A los 300 min de tratamiento la configuración 1 permite observar un valor de DQO mayor que el obtenido a escala laboratorio. Sin embargo implementando las mejoras correspondientes a la

configuración 2 se alcanza un valor de DQO menor en un 26% ( $149,33 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )

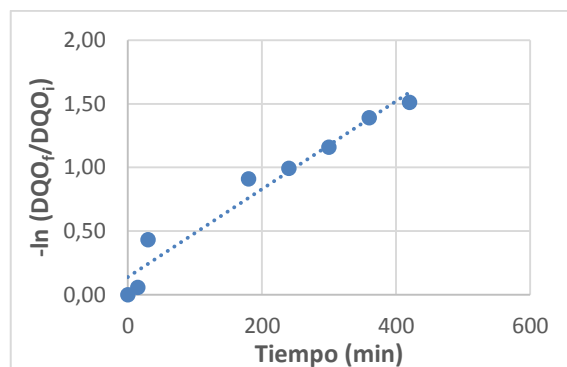


Figura 5. Representación gráfica de  $\ln(DQOf/DQOi)$  vs tiempo a escala piloto, configuración 1.

La constante de velocidad de pseudo-primero orden ( $k_{deg}$ ) es de  $0,0035 \text{ min}^{-1}$ .

Comparando los valores de las constantes de velocidad en ambos sistemas, se observa una reducción del 45%. Esto conlleva a una disminución de la velocidad de degradación que se traduce en mayores tiempos de tratamiento.

Con el objetivo de incorporar mejoras e implementar este tratamiento a escala industrial, se realizó la configuración 2 (ver apartado 2.2). En la figura 6 se muestra la representación gráfica de  $\ln(DQOf/DQOi)$  vs tiempo para la configuración 2.

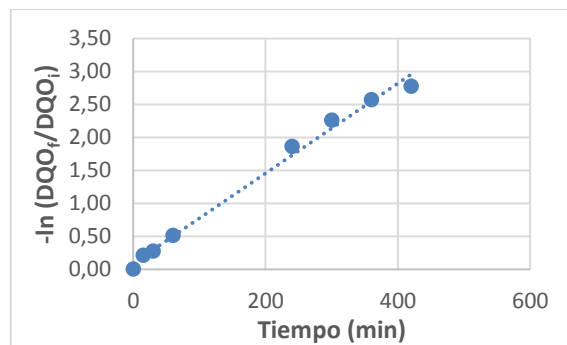


Figura 6. Representación gráfica de  $\ln(DQOf/DQOi)$  vs tiempo a escala piloto, configuración 2.

La constante de velocidad de pseudo-primero orden ( $k_{deg}$ ) es de  $0,0068 \text{ min}^{-1}$ . Al comparar las  $k_{deg}$  de ambos sistemas a escala piloto, se obtiene como resultado un incremento del 48,5% para la configuración 2.

Medición de Fe total soluble: el proceso de degradación aporta especies de Fe solubles al sistema, por lo que la medición de este parámetro es

de suma importancia a la hora de determinar si el efluente tratado es apto para la descarga.

$$t_{reuso} = 407.73 \text{ min}$$

Como se muestra en la tabla 1, el valor máximo permisible es 10 mg L<sup>-1</sup> para vertido cloacal. En todos los ensayos experimentales se determinó la cantidad de Fe soluble correspondiente a una DQO igual a 700 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Para el ensayo a escala laboratorio se obtuvo un valor de 1,33 mg L<sup>-1</sup> y para las configuraciones a escala piloto C1 y C2 1,60 mg L<sup>-1</sup> y 1,55 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Vertido a colectora cloacal: La DQO inicial es de 1429,33 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> y la DQO final es de 700 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Aplicando la ecuación (4) se obtiene un X<sub>DQO</sub> de 0,51. Por lo tanto aplicando la ecuación de diseño de un reactor batch (ecuación 3) obtenemos el tiempo de tratamiento.

### 3.3. Diseño de reactor batch.

Las condiciones para el diseño a escala industrial serán aquellas que produjeron mejores resultados a escala piloto, es decir 0,25 g L<sup>-1</sup> de LAC en forma compacta y 0,037 moles L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en pulsos (configuración 2).

$$t = 1429,33 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L}} \int_0^{0,51} \frac{dX_A}{9,72 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L min}} \times (1 - X_{DQO})} \quad (7)$$

$$t_{vertido} = 104,9 \text{ min}$$

A partir de los parámetros obtenidos experimentalmente, la ley de velocidad queda expresada de la siguiente manera:

Se debe tener en cuenta que existe una eficiencia que relaciona el pasaje de escala laboratorio a escala piloto, como así también una asociada a la escala industrial. Dicha eficiencia está dada por la ecuación 8:

$$-\frac{dDQO}{dt} = 0.0068 \text{ min}^{-1} \times DQO_0 \times (1 - X_{DQO}) \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{\text{tiempo de tratamiento a escala laboratorio}}{\text{tiempo de tratamiento a escala piloto}} \times 100 \quad (8)$$

Existen dos posibilidades de destino final del efluente tratado: reúso o descarga. Si se pretende reutilizar el efluente tratado en la operación de teñido y lavado, es conveniente que la DQO sea la mínima posible para evitar que la misma vaya incrementándose por los sucesivos ciclos de reúso y afecte la calidad del producto final. Sin embargo, si el objetivo es descargar el efluente tratado, el mismo debe cumplir con la Resolución 336/2003. Así, para desecharlo a una colectora cloacal, el límite para la DQO es de 700 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Por esta razón, el tratamiento puede detenerse cuando se alcance dicho valor.

Como ya se mencionó, se realizaron dos ensayos a escala piloto pero solo uno a escala laboratorio debido a la complejidad que representa disponer la LAC en forma compacta a bajas concentraciones. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en los ensayos a escala laboratorio, se reprodujeron las mismas condiciones experimentales a escala piloto para la configuración 1.

Reuso del efluente tratado: La DQO inicial es de 1429,33 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> y la DQO final es de 89,33 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> a los 420 min de tratamiento experimental.

Para un valor de DQO de 529 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, se calculan los tiempos de tratamiento en ambas escalas. Sustituyendo en la ecuación 7 se obtiene el valor de la eficiencia asociada al cambio de escala.

Aplicando la ecuación (4) se obtiene un X<sub>DQO</sub> de 0,938.

$$\varepsilon = \frac{196,7 \text{ min}}{240 \text{ min}} \times 100 = 81,9 \%$$

A partir de la medición de la densidad del efluente antes y después del tratamiento (1,006 g mL<sup>-1</sup> y 1,005 g mL<sup>-1</sup> respectivamente) se corroboró que la misma permanece constante y, por lo tanto, se sustituyeron en la ecuación de diseño de un reactor batch (ecuación 3) los datos anteriormente descriptos:

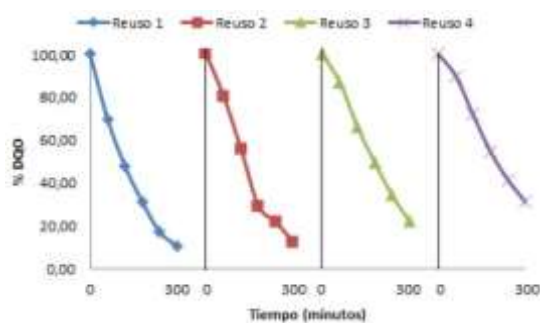
El tiempo de tratamiento del sistema a escala industrial se verá afectado por dicha eficiencia asociada al cambio de escala. En caso de desecharlo a colectora cloacal el tiempo real de vertido es de 128 min. En cambio sí se reutiliza el efluente tratado en el proceso de teñido es necesario un tiempo real de 500 min.

$$t = 1429,33 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L}} \int_0^{0,938} \frac{dX_A}{9,72 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L min}} \times (1 - X_{DQO})} \quad (6)$$

### 3.4. Reutilización de LAC.

A medida que transcurre la reacción de degradación, la LAC va perdiendo peso debido a la transformación de Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup>. Luego de 300 min de tratamiento la LAC pierde un 12% de su peso inicial aproximadamente. Se realizaron 4 ciclos consecutivos de degradación del efluente textil obteniendo valores de % DQO residuales igual a:

ciclo 1:10,45%, ciclo 2: 12,31%, ciclo 3: 22,11% y ciclo 4: 30,97%.



**Figura 7. Representación gráfica del % DQO residual vs tiempo para diferentes ciclos de tratamiento.**

En la figura 7 se observa que a medida que se reutiliza la LAC la efectividad del sistema de tratamiento disminuye, es decir luego del cuarto reuso el efluente tratado llega a DQO de  $443,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

#### 4. Conclusiones

El proceso  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  aplicado a escala laboratorio y a escala piloto es efectivo para la degradación del efluente textil real. A partir de la medición del parámetro de DQO a distintos tiempos se obtuvieron cinéticas de pseudo primer orden para los ensayos realizados. La constante de velocidad para C1 es de  $0,0035 \text{ min}^{-1}$  y para C2 es de  $0,0068 \text{ min}^{-1}$  es decir 48,5 % mayor. Esto se debe al cambio de la disposición de los reactivos en el sistema de tratamiento. A su vez se determinó el contenido de Fe soluble en el efluente tratado, siendo menor a  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$  en todos los ensayos ( $<10 \text{ mg L}^{-1}$  Resolución 336/03).

Con los datos obtenidos en C2 se realizó el diseño del reactor batch a escala industrial. Se consideraron dos destinos finales del efluente tratado: reuso o descarga, para reuso el tiempo real de tratamiento es de 500 min y para descarga es de 128 min. Estos valores fueron obtenidos considerando una eficiencia asociada al cambio de escala de 81,9% (a partir de datos experimentales).

Con el fin de reducir el impacto ambiental del proceso se evaluó la reutilización de LAC. En cuatro ciclos consecutivos de tratamiento se obtiene una DQO de  $443,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  cumpliendo con la legislación vigente.

#### 5. Referencias

Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-*

*Fenton*. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Universitat Politècnica de Catalunya.

Cheng, H., Chou, S., Chen, S., y Yu, C. (2014). *Photoassisted Fenton degradation of phthalocyanine dyes from wastewater of printing industry using  $\text{Fe(II)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst in up-flow fluidized-bed*. Journal of Environmental Sciences (China), 26 (6), 1307–12.

Domènech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (2001). *Capítulo 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. M. A. Blesa (Ed.), (CYTED, 3 – 25).

García Montaña, J. (2007). *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive dyes removal*. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.

Gogate, P. R., y Pandit, A. B. (2004). *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 8 (3-4), 501–51.

Levenspiel, O. (1990). *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2ª ed., 8029. Editorial Reverté, Barcelona, España.

Manu, B., y Chaudhari, S. (2003). *Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time*. Process Biochemistry, 38 (8), 1213–21.

Noonpui, S., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., y Netpradit, S. (2010). *Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 162 (2), 503–8.

Oller, I., Malato, S., y Sánchez-Pérez, J. A. (2011). *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review*. The Science of the Total Environment, 409(20), 4141–66.

Pignatello, J.J.; Oliveros, E. y Mackay, A. (2006). *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 36 (1), 1-84.

Sponza, D. T., y Oztekin, R. (2011). *Removals of some hydrophobic poly aromatic hydrocarbons (PAHs) and Daphnia magna acute toxicity in a petrochemical industry wastewater with ultrasound*

*in Izmir-Turkey*. Separation and Purification Technology, 77(3), 301–11.

Taran, M. (2011). *Utilization of petrochemical wastewater for the production of poly(3-hydroxybutyrate) by Haloarcula sp. IRU1*. Journal of Hazardous Materials, 188(1-3), 26–8.

## 13TCAm. Matrices de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de cobre

### Chitosan matrices functionalized with copper nanoparticles

Diego Marín-Silva<sup>1,2</sup>, Nelson Romano<sup>1</sup>, Adriana Pinotti<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA), CONICET-CIC, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata (1900), Argentina.

e-mail: [dm.alejandrosilva@live.com](mailto:dm.alejandrosilva@live.com)

#### Resumen

El quitosano (Q) es un polisacárido lineal formado predominantemente por unidades de glucosamina sintetizado a partir de la quitina. Una propiedad específica es su bioactividad y biocompatibilidad. En los últimos años se han desarrollado películas nanocompuestas incorporando nanopartículas metálicas (N<sub>p</sub>) como estrategia para mejorar las propiedades de materiales biodegradables. Los objetivos del presente trabajo fueron: i) sintetizar nanopartículas de cobre en polivinil pirrolidona (PVP), ii) formular nanocompuestos incorporando distintas concentraciones de nanopartículas a soluciones filmogénicas de quitosano, iii) estudiar las propiedades estructurales, de barrera y antimicrobianas de los nanocompuestos formulados.

La correlación entre la concentración de nanopartículas de cobre y la absorbancia a 1650 o a 888 cm<sup>-1</sup> mostró un ajuste satisfactorio, concluyéndose que el método de PLS sería útil para clasificar nuevas muestras del conjunto externo de predicción. Mediante el uso de métodos quimiométricos se logró la diferenciación rápida de los nanomateriales en grupos o *clusters*.

La formación de una matriz interconectada por las interacciones establecidas entre el quitosano, el PVP y las nanopartículas explicarían los cambios evidenciados en la solubilidad y en las propiedades mecánicas de las matrices. Estos resultados demuestran que la inclusión de nanopartículas de cobre en películas biopoliméricas permitiría obtener materiales más hidrofóbicos y con mayor resistencia. Asimismo el efecto bacteriostático inhibitorio sobre *S.aureus* arrojó resultados promisorios para la implementación de estos nanomateriales como matrices antimicrobianas.

Palabras clave: quitosano, PVP, nanopartículas de cobre, ATR-FTIR, PCA

#### Abstract

Chitosan is a linear polysaccharide formed predominantly by glucosamine units synthesized from chitin. A specific property is its bioactivity and biocompatibility. In recent years, nanocomposite films have been developed incorporating metallic nanoparticles (N<sub>p</sub>) as a strategy to improve the properties of biodegradable materials. The objectives of the present work were: i) to synthesize copper nanoparticles in polyvinyl pyrrolidone (PVP), ii) to formulate nanocomposites incorporating different concentrations of nanoparticles to filmogenic solutions of chitosan, iii) to study structure, barrier and antibacterial properties of the formulated nanocomposites.

The correlation among copper nanoparticle concentrations and the absorbance at 1650 or at 888 cm<sup>-1</sup> showed a satisfactory fit/ adjustment, concluding that PLS method would be useful to classify new samples of the external set of prediction. By means of the use of the chemometric methods, the rapid differentiation of the nanomaterials in groups or clusters was obtained.

The formation of an interconnected matrix by the interactions established among chitosan, PVP, and the nanoparticles would explain the changes demonstrated in the solubility and in the mechanical properties of the matrices. These results confirm that the incorporation of copper nanoparticles to biopolymeric films would allow obtaining more hydrophobic and resistant materials. Likewise, the bacteriostatic inhibitory effect on *S.aureus* yielded promissory results for the implementation of these nanomaterials like antimicrobial matrices.

Keywords: chitosan, PVP, copper nanoparticles, ATR-FTIR, PCA

#### 1. Introducción

El quitosano (Q) es un polisacárido lineal formado predominantemente por unidades de glucosamina sintetizado a partir de la quitina, componente del

exoesqueleto de crustáceos e insectos, mediante una N-deacetilación en condiciones alcalinas. Una propiedad específica es su bioactividad y biocompatibilidad las que determinan sus aplicaciones farmacológicas, cosméticas y biotecnológicas (Ai *et al.* 2017).

La molécula de polivinilpirrolidona (PVP) contiene un componente hidrofílico (la porción polipirrolidona) y un grupo hidrofóbico (el grupo alquilo). Es un agente estabilizante capaz de controlar el tamaño previniendo la agregación de las nanopartículas debido a las fuerzas repulsivas de las cadenas carbonadas hidrofóbicas (Seyedsadjadi y Mashayekhshams 2012; Koczura y Mourdikoudis 2015).

En los últimos años se han desarrollado películas nanocompuestas incorporando nanopartículas metálicas ( $N_p$ ) como estrategia para mejorar las propiedades de materiales biodegradables (Rouhi *et al.*, 2013, Arfat *et al.*, 2017a).

Las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas metálicas como las de cobre y plata han atraído considerable atención no sólo en el campo de envasado de alimentos sino también en aplicaciones biomédicas y biotecnológicas (Kyriacou *et al.*, 2004, Shankar *et al.*, 2014).

Los mecanismos de toxicidad que presentan las  $N_p$ s con acción bactericida dependerá de una amplia variedad de factores entre los que se pueden mencionar el tamaño y la forma de las  $N_p$ s, su composición química, el recubrimiento y su carga superficial potencial y la concentración de nanopartículas usada (Shah *et al.*, 2013).

Aplicar las herramientas de la quimiometría a los datos obtenidos por técnicas espectroscópicas de infrarrojo ha tornado más viable nuevos procedimientos analíticos, que se adquieren fácilmente y son no destructivos (Ferraó 2001).

El análisis por componentes principales (PCA) consiste en la transformación de una matriz de datos en un número menor de factores (Hair *et al.*, 2005). Asimismo, la regresión parcial por mínimos cuadrados (PLS) se utiliza para encontrar las relaciones fundamentales entre las variables independientes y las variables dependientes.

Los objetivos del presente trabajo fueron: i) sintetizar nanopartículas de cobre en polivinil pirrolidona (PVP), ii) formular nanocompuestos incorporando distintas proporciones de nanopartículas a soluciones filmogénicas de quitosano, iii) estudiar las propiedades estructurales, de barrera y antimicrobianas de los nanocompuestos formulados.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Síntesis de nanopartículas de cobre

Para las síntesis de las nanopartículas ( $N_p$ Cu), el sulfato de cobre se solubilizó en una solución de PVP al 1%, se agregó ácido ascórbico y se llevó a

estufa a 90°C durante 6 horas a pH 7. El ácido ascórbico se agregó como agente antioxidante para proteger a las nanopartículas del proceso de oxidación. La aparición de una coloración rojiza indicó la formación de las nanopartículas de cobre. Las suspensiones obtenidas se sonicaron usando un equipo sonicador Sonic Vibra-Cell.

### 2.2 Caracterización de las nanopartículas de cobre

La observación microscópica de la morfología de las partículas se realizó por microscopía electrónica de barrido con un SEM FEI QUANTA 200 (Holanda). Un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) fue usado para proporcionar información acerca de la composición química de las muestras.

El tamaño promedio de las nanopartículas fue determinado por medio de un equipo SZ-100 (Horiba, USA).

### 2.3 Formulación y caracterización de las películas a base de quitosano

La solución de quitosano (Q) con una concentración de 1% se preparó por solubilización en ácido acético al 1%. A continuación, la solución de Q y la suspensión de  $N_p$ Cu en PVP se mezclaron a fin de obtener las relaciones  $N_p$ Cu (1, 2, 3, 4): Q 0.075: 0.15: 0.225: 0.30: 1.

Las películas nanocompuestas formuladas se obtuvieron por moldeo de las suspensiones filmogénicas y secado a 37°C y se caracterizaron mediante ensayos de tracción, ángulo de contacto, permeabilidad al vapor de agua y solubilidad.

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se cuantificó según el método descrito por Rivero *et al.* (2010). El esfuerzo (MPa) y la elongación a la ruptura (%) de las películas nanocompuestas se determinaron usando un Texturómetro TA.XT2i–Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra).

Para estudiar la hidrofiliicidad de las matrices, la medición del ángulo de contacto se llevó a cabo mediante un goniómetro Ramé-Hart Model 21AC (Ramé-Hart Instrument Co., USA) a temperatura ambiente.

### 2.4 Espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR)

Los espectros ATR-FTIR de las muestras se registraron por medio de un equipo Nicolet, iS10 Thermo Scientific (Madison, USA) en el rango 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  por acumulación de 32 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , sobre un cristal de diamante (Smart iTX accessory).

Los espectros fueron analizados por medio del Omnic 8 (Thermo Scientific, Madison, USA). Para evaluar las diferencias entre las muestras conteniendo diferentes proporciones de nanopartículas, los espectros obtenidos fueron



evaluados por métodos estadísticos multivariantes como análisis de componentes principales (PCA) y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), usando el programa The Unscrambler 8 (CAMO, Norway).

## 2.5 Cepa y condiciones de cultivo

*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, patógeno bacteriano Gram positivo, fue obtenido de la colección de patógenos alimentarios del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). 10  $\mu$ l de un cultivo concentrado se inoculó en caldo nutritivo, composición típica (g/L): peptona, 10; extracto de carne, 10; NaCl, 5, pH 7.3.

La incubación se realizó a 37 °C en aerobiosis durante 16 h hasta alcanzar una concentración de microorganismos aproximada de  $10^{10}$  UFC/ml (cultivo inicial). Para obtener el cultivo de trabajo se inoculó 10  $\mu$ l del cultivo inicial en 10 ml de caldo nutritivo e incubó en las condiciones ya descriptas.

## 2.6 Actividad antimicrobiana

A partir del cultivo de trabajo se realizaron diluciones 1:10 en NaCl 0.85% para obtener una concentración aproximada de  $10^8$  UFC/ml. Alícuotas de 100  $\mu$ l de la suspensión diluida se inocularon en la superficie de placas de Petri conteniendo agar nutritivo.

Se esparció el líquido cuidadosamente sobre el medio hasta cubrir toda la superficie de las placas. Para evaluar la susceptibilidad de *S. aureus* ATCC 25923 se empleó el método de difusión en disco modificado (Lamarra *et al.*, 2017).

Para analizar la actividad antimicrobiana de las películas de quitosano cargadas con nanopartículas de cobre, se cortaron discos de 1.5 cm de diámetro de cada una de las formulaciones. Tres discos de cada formulación fueron dispuestos sobre la superficie de las placas de Petri previamente inoculadas con el patógeno.

Placas sin películas fueron incluidas como control de crecimiento del patógeno. Las placas se incubaron a 37°C y se tomaron fotografías a las 24 y 48 h. Las zonas de inhibición se determinaron usando el software Image J (NIH, Estados Unidos).

A partir del análisis gráfico de las placas, se determinaron el diámetro total de inhibición (Dti), el área del halo de inhibición (Ahi), considerada como el área de inhibición adyacente a la película y el porcentaje de inhibición del patógeno (Pi) determinado a partir del cociente entre la suma de áreas de inhibición total correspondiente a los 3 discos dispuestos sobre la placa de Petri y el área de crecimiento del patógeno sobre la placa ( $112.6 \pm 1.3$  cm<sup>2</sup>). Para garantizar la reproducibilidad de los resultados el ensayo se realizó por triplicado.

## 2.7 Análisis estadístico

Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó el test de comparación de medias de Fisher (LSD) y análisis de varianza (ANOVA), utilizando el paquete estadístico Systat (versión 10, USA), con un nivel de significación de 0,05.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1. Formación de las nanopartículas de cobre

En la Figura 1 se muestran las curvas de absorbancia en función del tiempo, indicando la formación de nanopartículas de cobre. Se tomaron muestras de la suspensión a 90°C cada 15 min, detectándose la formación de un pico definido después de 3 h de calentamiento.

La formación de las NpCu se confirmó por la detección de la resonancia del plasmón de superficie (SPR) a 560 nm. De acuerdo a Morioka *et al.* (2016), el pico deriva de la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de cobre.

### 3.2. Caracterización de las nanopartículas

El tamaño de las nanopartículas formadas se determinó por el método de dispersión dinámica de luz (DLS), dando un valor de 310 nm.

La formación y el tamaño de las partículas se confirmaron por observación microscópica por SEM. Asimismo la morfología de las partículas obtenidas se muestra en la Figura 2a que exhibe N<sub>p</sub>s aproximadamente esféricas. La Figura 2b muestra el análisis de la composición de las nanopartículas.

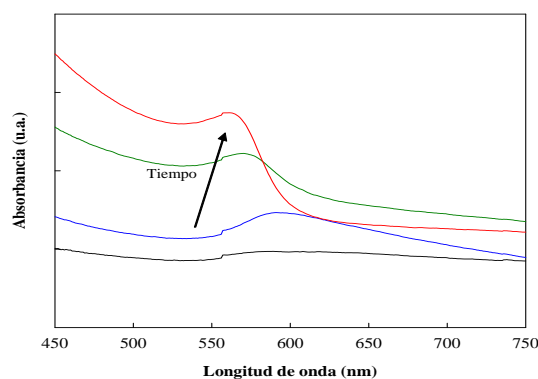


Figura 1. Formación de nanopartículas de Cu en función del tiempo.

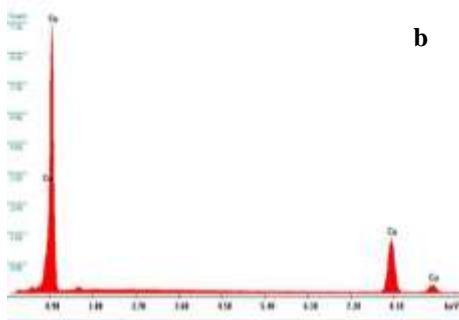
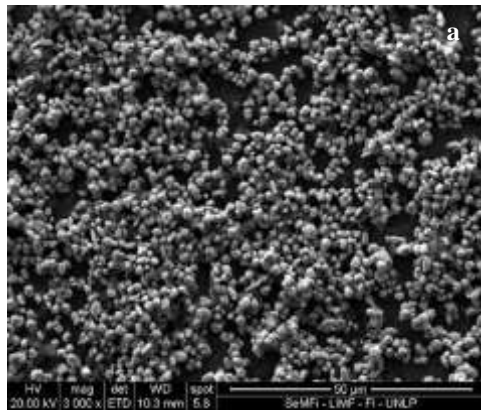


Figura 2 Micrografía de las nanopartículas de Cu obtenidas por SEM (a), análisis elemental de la superficie por EDX (b).

las  $N_pCu$  metálicas en la matriz polimérica resultando en un incremento de la hidrofobicidad superficial.

Tabla 1. Humedad, solubilidad, ángulo de contacto y permeabilidad al vapor de agua de películas de quitosano con inclusión de nanopartículas de cobre

	$N_pCu:Q$ (p/p)	Humedad %	Solubilidad %	Angulo de contacto	WVPx10 <sup>11</sup> (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
Q	-	14.3 (0.7)	49.0 (3.1)	72.5° (5.0)	5.1 (0.2)
$N_pCu1$	0.075:1	27.1 (1.1)	8.7 (1.0)	80.7° (4.0)	5.3 (0.5)
$N_pCu2$	0.15:1	23.5 (1.2)	6.6 (0.4)	82.6° (1.5)	5.4 (0.3)
$N_pCu3$	0.225:1	23.0 (1.8)	3.4 (0.2)	85.5° (2.1)	2.7 (0.1)
$N_pCu4$	0.30:1	21.8 (1.4)	2.9 (0.2)	80.5° (1.3)	3.5 (0.1)

### 3.3 Propiedades mecánicas, de barrera y ángulo de contacto

En la Tabla 1 se muestran los valores de humedad, solubilidad, ángulo de contacto y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de matrices a base de quitosano con incorporación de nanopartículas de cobre ( $N_pCu$ ).

Los valores de solubilidad de los nanocompuestos disminuyeron significativamente ( $p < 0.05$ ) con el incremento en la concentración de  $N_p$ .

Por otra parte, se observó un incremento significativo ( $p < 0.05$ ) de la humedad con la incorporación de las nanopartículas.

La determinación de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) juega un rol preponderante en la preservación y vida útil de los alimentos (Lizundia *et al.*, 2017). Los valores de WVP de nanocompuestos con mayor proporción de nanopartículas ( $N_pCu3$  y  $N_pCu4$ ) resultaron significativamente diferentes de los de Q,  $N_pQ1$  y  $N_pQ2$  ( $p < 0.05$ ).

El ángulo de contacto de las películas con  $N_pCu$  incorporadas sufrió un incremento en relación a las películas de Q como puede verse en la Figura 3.

De acuerdo a Rhim *et al.*, 2013 y Shankar *et al.*, 2014, el aumento del ángulo de contacto de los nanocompuestos se puede atribuir a la inclusión de

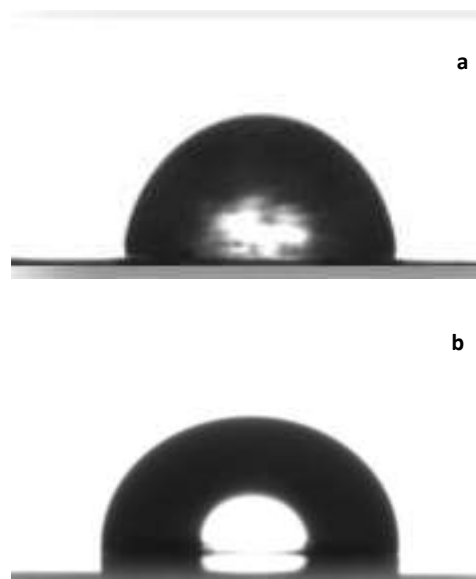


Figura 3. Ángulo de contacto de las películas control Q (a) y las matrices  $N_pCu2$  (b)

Las curvas fuerza-deformación de las películas de Q control mostraron el patrón mecánico típico de un material dúctil. En las películas compuestas con la inclusión de nanopartículas de  $N_pCu$  se observó una disminución de la elongación y un aumento de la fuerza a la ruptura con respecto a las películas de quitosano como consecuencia de las interacciones entre la matriz y las  $N_p$  como puede verse en la Figura 4.

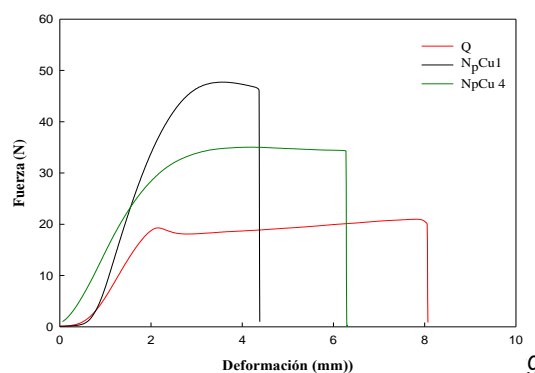


Figura 4. Perfiles mecánicos de las películas de Q y las matrices nanocompuestas  $N_pCu1$  y  $N_pCu4$

### 3.4. Análisis térmico

La temperatura de transición vítrea es una propiedad fundamental de los materiales amorfos ya que representa un cambio en la movilidad de las cadenas (Arfat *et al.*, 2017b).

En la Figura 5, se muestra el flujo de calor reversible del primer calentamiento de las películas de quitosano y de la matriz  $N_pCu_3$ . Las curvas exhibieron temperaturas de transición vítrea localizadas a 37.7 y 92.1°C y 54.5 y 97.4°C, respectivamente. Las  $T_g$ s de los nanocompuestos no mostraron diferencias significativas entre ellos ( $p>0.05$ ). De acuerdo a Arfat *et al.* (2017b), la  $T_g$  de las  $N_p$  aumenta con la carga de nanopartículas, lo que restringe la movilidad de las cadenas del polímero.

Adicionalmente, la mayor rigidez podría estar influenciada por la interacción entre el quitosano y las  $N_p$  a través de puentes de hidrógeno (Arfat *et al.*, 2017a).

Para el segundo barrido de calentamiento, la  $T_g$  se corrió hacia mayores temperaturas atribuible a la mayor remoción del agua absorbida.

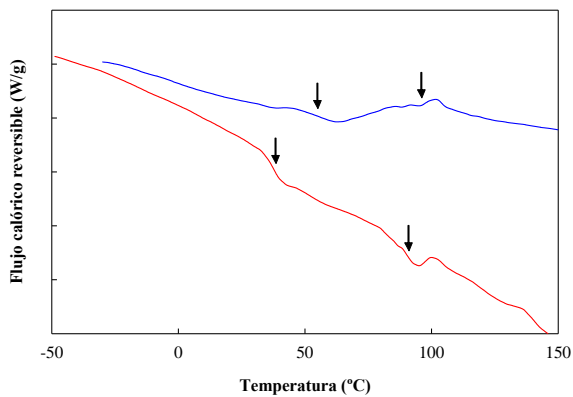


Figura 5. Temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de películas de Q y  $N_pCu_3$  obtenidas a partir del primer ciclo del flujo de calor reversible.

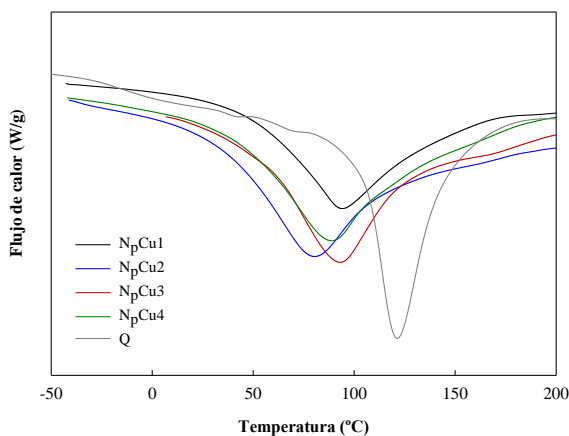


Figura 6. Termogramas de las matrices  $N_pCu$  obtenidas por MDSC.

En la Figura 6 se exhiben los termogramas obtenidos por DSC mostrando las temperaturas de fusión ( $T_f$ ) de las películas de Q y de los nanocompuestos. La  $T_f$  del Q fue significativamente diferente ( $p<0.05$ ) a la de los  $N_pCu$ , independientemente de la concentración de cobre.

Similar tendencia siguió la entalpía correspondiente a este evento endotérmico como puede observarse en la Tabla incluida en la Figura 6.

De acuerdo a Bunjes y Unruh (2007), la disminución en la temperatura de fusión es particularmente pronunciada en el rango de tamaño nanométrico y la polidispersabilidad lleva a un ensanchamiento del pico de fusión, relacionado con la distribución del tamaño de las nanopartículas ya que las diferentes fracciones funden a diferentes temperaturas.

### 3.5 Análisis por ATR-FTIR

La técnica ATR-FTIR es un método conveniente y sensible para detectar interacciones entre grupos moleculares. La interacción entre el Q, PVP y las nanopartículas sintetizadas mostró cambios significativos en relación a las películas de Q.

En la Figura 7a y b se pueden observar los espectros de la película Q control y las formuladas con diferentes proporciones de  $N_pCu$ .

El espectro de las películas de quitosano exhibió los picos característicos a 1650  $cm^{-1}$  (C=O tensión de la amida I del grupo acetamida) y a 1531  $cm^{-1}$  (protonación parcial del grupo amino  $-NH_2$ ). La banda de absorción a 1333  $cm^{-1}$  se atribuye a la amida III mientras el pico localizado a 1016  $cm^{-1}$  (vibraciones del esqueleto que involucran a la tensión C-O) es propio de la estructura del polisacárido (Rivero *et al.*, 2010). El corrimiento del pico del PVP localizado a 1634  $cm^{-1}$  hacia menores números de onda permitió inferir la interacción del PVP y las nanopartículas (Tu, 2008).

En el espectro de las matrices nanocompuestas, las intensidades de las bandas de la región 1600-800  $cm^{-1}$  sufrieron una significativa disminución, observándose asimismo la aparición de un pico localizado a 1299  $cm^{-1}$  y la desaparición de la banda a 1255  $cm^{-1}$  (Figura 7).

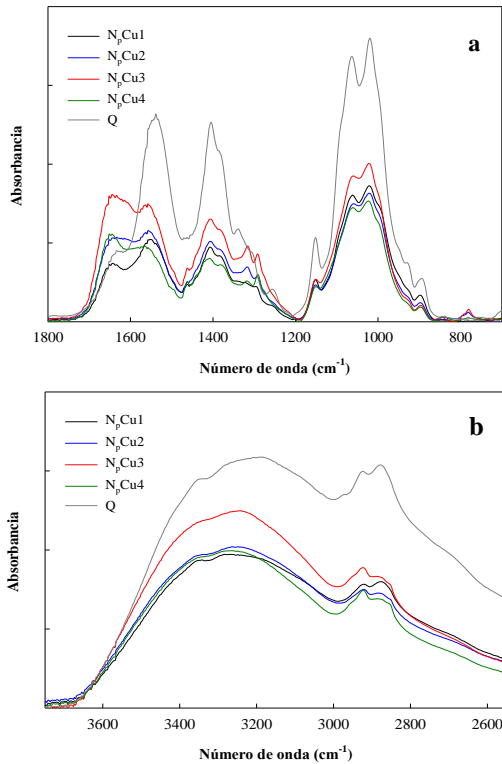


Figura 7. Espectros de nanocompuestos a base de quitosano obtenidos por medio de ATR-FTIR mostrando diferentes regiones: (a) 1800-800  $\text{cm}^{-1}$  v (b) 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6 Análisis por PCA y PLS

El PCA es un método matemático bilineal multivariable donde los datos originales se transforman en una combinación lineal de variables no correlacionadas entre sí, llamadas componentes principales (PCs). Los primeros PCs son los que describen la mayor variación en los datos, que se asocia a la información más relevante.

La Figura 8a exhibe los gráficos biplot de PCA, de los que puede inferirse que las distintas proporciones de nanopartículas produjeron una separación de las muestras en grupos o *clusters* bien definidos.

El análisis se realizó considerando los resultados obtenidos mediante ATR-FTIR en la región del espectro 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Los datos experimentales exhibieron varianzas residuales similares entre sí, confirmando el ajuste satisfactorio del modelo.

Por otra parte, el análisis PLS se llevó a cabo con el fin de correlacionar la concentración de nanopartículas ( $cN_p$ ) con las absorbancias ( $\lambda$ ) correspondientes a picos que sufrieron cambios significativos debido a las interacciones entre los componentes del sistema. En la Figura 8b y c, se muestra la relación de la absorbancia de las bandas ubicadas a 1650 y a 900  $\text{cm}^{-1}$  con la concentración  $cN_p$  que condujo a un ajuste satisfactorio, con un  $R^2 > 0.85$

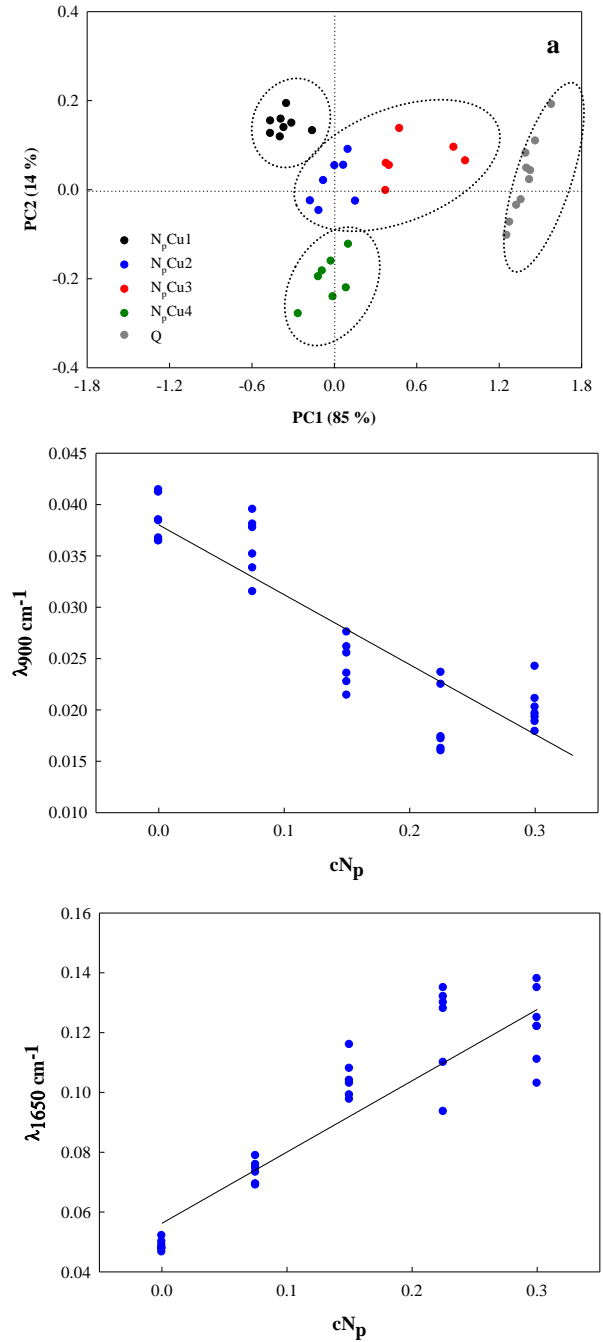


Figura 8. Análisis de componentes principales (PCA) en matrices con distintas relaciones  $N_p\text{Cu}:\text{Q}$  (a), regresión parcial por mínimos Cuadrados (PLS) entre la absorbancia a 900 (b) y 1650  $\text{cm}^{-1}$  y la concentración de  $cN_p$  (c).

### 3.7 Propiedades antimicrobianas

La actividad antimicrobiana de las películas de quitosano cargadas con nanopartículas de cobre se muestra en la Figura 9.  $P_i$  y  $D_{ti}$  representan la capacidad antimicrobiana de las películas contra *S. aureus* ATCC 25923 y se muestran en la Tabla 2. Todas las películas cargadas con nanopartículas de cobre y en contacto directo con el patógeno presentaron un efecto bacteriostático contra *S. aureus* ATCC 25923 (Tabla 2). Las películas con

menor concentración de nanopartículas permitieron mayor desarrollo de halos de inhibición [ $A_{hi}$ :  $3.2 \pm 0.5 \text{ cm}^2$  ( $N_p\text{Cu1}$ ),  $A_{hi}$ :  $1.6 \pm 0.3 \text{ cm}^2$  ( $N_p\text{Cu2}$ )] (Tabla 2, Figura 9). Las películas control de quitosano sin adición de nanopartículas (Q), presentaron efecto inhibitorio parcial luego de 24 h de incubación (Figura 9).

En el trabajo de Lamarra *et al.* (2017) se informaron resultados similares. Los autores encontraron que películas de quitosano sin adición de nanopartículas produjeron menor efecto antimicrobiano contra *S. aureus* ATCC 25923 en comparación con aquellas cargadas con ácido gálico.

**Tabla 2. Propiedades antimicrobianas de películas de quitosano cargadas con nanopartículas de cobre sobre el crecimiento de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923**

NpCu1	3.9 (0.4) <sup>a,*</sup>	+	3.2 (0.5) <sup>a</sup>	29.7 (0.2)
NpCu2	3.8 (0.4) <sup>a,*</sup>	+	1.6 (0.3) <sup>b</sup>	22.6 (0.8)
NpCu3	3.1 (0.1) <sup>b,*</sup>	+	0 (0) <sup>c</sup>	21.1 (0.4)
NpCu4	3.0 (0.1) <sup>b,*</sup>	+	0 (0) <sup>c</sup>	18.6 (0.5)
Q	n.d.	-/+	n.d.	n.d.

D<sub>i</sub>: diámetro total de inhibición. A<sub>hi</sub>: área del halo de inhibición.  
P<sub>i</sub>: porcentaje de inhibición. Ic: inhibición por contacto  
n.d.: no determinado. +: representa inhibición; -/+:  
inhibición parcial.

(<sup>a,b,c</sup>) Letras diferentes indican diferencias significativas entre las formulaciones ( $p < 0.05$ ).

La formulación de películas de quitosano con nanopartículas de cobre resultó en un incremento de las propiedades antimicrobianas del quitosano sobre *S. aureus* ATCC 25923. Otros autores obtuvieron resultados inhibitorios similares sobre cepas Gram positivas (*S. aureus*, *B. subtilis*) para películas cargadas con nanopartículas de cobre (Azam *et al.*, 2012; Kruk *et al.*, 2015).

La formación de halos de inhibición fue dependiente de la concentración de nanopartículas incluidas en las películas. Este efecto se debería a que las nanopartículas en altas concentraciones modificarían las propiedades físicas de las películas provocando la reducción de la solubilidad (sección 3.3), y por ende disminuyendo la difusión de componentes antimicrobianos hacia el medio.



**Figura 9. Propiedades anti-microbianas de películas de Q y nanocompuestos  $N_p\text{Cu1}$  y  $N_p\text{Cu2}$  sobre el crecimiento de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.**

#### 4. Conclusiones

La correlación entre concentración de Q y la absorbancia a  $1650$  o a  $900 \text{ cm}^{-1}$  mostró un ajuste satisfactorio, concluyéndose que el método de PLS sería útil para clasificar nuevas muestras del conjunto externo de predicción. Mediante el uso de la quimiometría se consiguió la diferenciación rápida de los nanomateriales en grupos o *clusters*.

La formación de una matriz interconectada por las interacciones establecidas entre el quitosano, el PVP y las nanopartículas explicarían los cambios evidenciados en la solubilidad y en las propiedades mecánicas de las matrices. Estos resultados demuestran que la inclusión de nanopartículas de cobre en películas biopoliméricas permitiría obtener materiales más hidrofóbicos y con mayor resistencia.

Asimismo el efecto bacteriostático inhibitorio sobre *S.aureus* arrojó resultados promisorios para la implementación de estos nanomateriales como matrices antimicrobianas.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT 2012-0415) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP 2013-0109).

## 6. Referencias

Ai, J.W.; Liao, W.; Ren, Z.L. (2017). *Enhanced anticancer effect of copper-loaded chitosan nanoparticles against osteosarcoma cancer*, Royal Society of Chemistry Advances 7(26), 15971-15977.

Arfat, Y.A.; Ahmed, J.; Hiremath, N.; Auras, R.; Joseph, A. (2017a). *Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles*, Food Hydrocolloids 62, 191-202.

Arfat, Y.A.; Ahmed, J.; Jacob, Y. (2017b). *Preparation and characterization of agar-based nanocomposite films reinforced with bimetallic (Ag-Cu) alloy nanoparticles*, Carbohydrate Polymers 155, 382-390.

Azam, A.; Ahmed, A.S.; Oves, M.; Khan, M.S.; Habib, S.S.; Memic, A. (2012). *Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study*, International Journal of Nanomedicine 7, 6003.

Bunjes, H.; Unruh, T. (2007). *Characterization of lipid nanoparticles by differential scanning calorimetry, X-ray and neutron scattering*, Advanced Drug Delivery Reviews 59, 379-402.

Ferrao, M.F. (2001). *Técnicas de reflexão no infravermelho aplicada na análise de alimentos*, Revista Tecnológica, Universidade de Santa Cruz do Sul – Unisc, Santa Cruz do Sul – RS.

Hair, J.F.; Black, W.C.; Babin, B.J.; Anderson, R.E.; Tatham, R.L. (2005). *Análise multivariada de dados*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman.

Kyriacou, S.V.; Brownlow, W.J.; Xu, X.H. (2004). *Using nanoparticle optics assay for direct observation of the function of antimicrobial agents in single live bacterial cells*, Biochemistry 43, 140-147.

Koczur, K.M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S.E. (2015). *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*, Dalton Transactions 44(41), 17883-17905.

Kruk, T.; Szczepanowicz, K.; Stefańska, J.; Socha, R.P.; Warszyński, P. (2015). *Synthesis and antimicrobial activity of monodisperse copper nanoparticles*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 128, 17-22.

Lamarra, J.; Giannuzzi, L.; Rivero, S.; Pinotti, A. (2017). *Assembly of chitosan support matrix with gallic acid-functionalized nanoparticles*, Materials Science and Engineering C. 79, 848-859.

Lizundia, E.; Vilas, J.L.; Sangroniz, A.; Etxeberri, A. (2017). *Light and gas barrier properties of PLLA/metallic nanoparticles composite films*, European Polymer Journal 91, 10-20

Morioka, T.; Takesue, M.; Hayashi, H.; Watanabe, M.; Smith, R.L. (2016). *Antioxidation properties and surface interactions of polyvinylpyrrolidone-capped zerovalent copper nanoparticles synthesized in supercritical water*, ACS Applied Materials & Interfaces 8(3), 1627-1634.

Rivero, S.; García, M.A.; Pinotti, A. (2010). *Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films*. Carbohydrate Polymers. 82, 270-276.

Rhim, J.W.; Wang, L.F.; Hong, S.I. (2013). *Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity*, Food Hydrocolloids 33, 327-335.

Rouhi, J.; Mahmud, S.; Naderi, N.; Ooi, C.R.; Mahmood, M.R. (2013). *Physical properties of fish gelatin-based bio-nanocomposite films incorporated with ZnO nanorods*, Nanoscale Research Letters 8(1), 364.

Seyedsadjadi, M.; Mashayekhisams, P. (2012). *The effect of polyvinylpyrrolidone on the formation of copper nanoplates in wet-chemical reduction method*. International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials (4), 209-214.

Shah, A.; Javid, G.; Zargar, S.; Teli, F.; Khan, B.; Yattoo, G.; Gulzar, G.; Sodhi, J.; Khan, M.; Shoukat, A.; Saif, R. (2013). *Safety and efficacy of 1-week levofloxacin-based triple therapy in first-line treatment for Helicobacter pylori-related peptic ulcer disease in Kashmir*, Indian Journal of Gastroenterology (32), 32-36.

Shankar, S.; Teng, X.; Rhim, J.W. (2014). *Properties and characterization of agar/CuNP bionanocomposite films prepared with different copper salts and reducing agents*, Carbohydrate Polymers 114, 484-492.

Tu, W.X.; Zuo, X.B.; Liu, H.F. (2008). *Study on the interaction between polyvinylpyrrolidone and platinum metals during the formation of the colloidal metal nanoparticles*, Chinese Journal of Polymer Science 26(01), 23-29.

## 14TCAm. Determinación de las condiciones operativas óptimas para la remoción simultánea de nitrógeno y carbono orgánico utilizando reactores con biomasa granulada.

### Determination of the optimal operating conditions for the simultaneous removal of nitrogen and organic carbon using granulated biomass reactors.

Bucci Paula<sup>1</sup>, Bertola Nora<sup>1</sup>, Caravelli Alejandro<sup>1</sup>, Zaritzky Noemí<sup>1,2</sup>

1. CIDCA, CONICET, CIC, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.
2. Facultad de Ingeniería, Univ. Nacional de la Plata [buccipaula@hotmail.com](mailto:buccipaula@hotmail.com).

#### Resumen

La descarga de efluentes con elevadas concentraciones de nitrógeno es indeseable. Se han propuesto métodos de tratamiento de aguas residuales que involucran microorganismos nitrificantes. El objetivo de este estudio fue analizar la performance de un reactor biológico secuencial (SBR), el cual fue diseñado con dimensiones específicas (diámetro y altura) para la generación de gránulos híbridos aerobios. Se trabajó con un medio de cultivo sintético rico en sulfato de amonio, fosfato de potasio y una fuente de carbono orgánica (acetato de sodio) para favorecer el crecimiento de bacterias nitrificantes y heterótrofas. Se trabajó con condiciones de pH óptimas para el crecimiento de nitrificantes (pH= 7,5) lo que requirió la implementación de un sistema de control automático de pH. Se comenzó trabajando con un caudal de aire y una carga inicial de nitrógeno inorgánico sugeridos en literatura. Se redujo progresivamente el tiempo de sedimentación de los lodos favoreciendo la selección de aquellos que sedimentan rápidamente (gránulos y flocos de alta densidad). Se evaluó el funcionamiento de los reactores mediante la medición de los siguientes parámetros: concentración de biomasa, velocidad de consumo de oxígeno, velocidad de nitrificación, eficiencia de remoción de amonio, producción y consumo de protones y tamaño granular.

Palabras clave: nitrógeno, reactor discontinuo secuencial, biomasa granular, nitrificación.

#### Abstract

The discharge of waste water with high concentrations of nitrogen is undesirable. Methods of wastewater treatment involving nitrifying microorganisms have been proposed. The objective of this study was analyze the performance of a sequencing batch reactor (SBR), which was designed with specific dimensions (diameter and height) for the generation of hybrid aerobic granules. We worked with a synthetic culture medium rich in ammonium sulfate, potassium phosphate and an organic carbon source (sodium acetate) was used to promote the growth of nitrifying and heterotrophic bacteria. We worked with optimal pH conditions for the growth of nitrifiers (pH = 7.5) were applied which required the implementation of an automatic pH control system. The experiments started with a flow of air and an initial charge of inorganic nitrogen suggested in the literature. The settling time of the sludge was progressively reduced stimulating the selection of those that settled quickly (granules and high density flocs). The operation of the reactors was evaluated by measuring the following parameters: biomass concentration, oxygen consumption rate, nitrification rate, ammonium removal efficiency, proton production and consumption and granular size.

Keywords: Nitrogen, Sequencing batch reactor, granular biomass, nitrification.

#### 1. Introducción

Las aguas residuales (AR) industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas. La descarga de efluentes en cuerpos de agua

receptores puede generar alteraciones físicas (temperatura, color, densidad, suspensiones, radiactividad, etc.), químicas (composición, sustancias disueltas, etc.), o biológicas, afectando negativamente su calidad ecológica.

La descarga de efluentes con elevadas concentraciones de nitrógeno es indeseable, ya que



causa excesiva demanda de oxígeno en cuerpos de agua receptores, tiene un efecto tóxico sobre peces y otros organismos, causa eutrofización en ríos y lagos e incrementa la formación de nitrosaminas, un compuesto carcinogénico (Dapena *et al.*, 2006). Esta problemática presenta una gran relevancia a nivel mundial.

Como consecuencia de este gran problema, se han propuesto métodos de tratamiento de aguas residuales que involucran microorganismos nitrificantes, debido a que estos son económicos, eficientes y no generan subproductos contaminantes (López *et al.*, 2008).

La remoción biológica de nitrógeno básicamente implica la conversión aerobia de amonio a nitrato (nitrificación) y la conversión anóxica de nitrato en gas nitrógeno (desnitrificación). La nitrificación se realiza por bacterias nitrificantes autotróficas, las cuales son aerobias obligadas (*Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) (Liu y Tay, 2006).

Numerosas industrias generan efluentes conteniendo compuestos altamente tóxicos como por ejemplo fenol, además de altas concentraciones de nitrógeno, entre ellas se destacan las petroquímicas, refinerías de petróleo, producción de resinas (Britto *et al.*, 2008), farmacéuticas (Ramos *et al.*, 2007) y producción de coque (In *et al.*, 2014), entre otras. Por lo tanto se requiere el desarrollo de comunidades microbianas mixtas con autótrofos y heterótrofos para la remoción conjunta de nitrógeno y compuestos orgánicos.

Es así como el sistema de lodos activados constituye la solución más atractiva para el tratamiento de aguas residuales (Cozma *et al.*, 2012), sin embargo diferentes tóxicos producen inhibición sobre la nitrificación aún a bajas concentraciones (Amor *et al.*, 2005). Asimismo, los flóculos formados son ligeros con gran proporción de microorganismos filamentosos, por ende la separación de biomasa resulta poco eficiente y la descarga del efluente puede proveer también lodo activado causando un efluente turbio (McSwain *et al.*, 2004).

Una estrategia para evitar estas problemáticas consiste en el desarrollo de gránulos híbridos firmes y estables utilizando una fuente de carbono fácilmente asimilable como el acetato, además de nitrógeno inorgánico, para luego alimentar el reactor con el efluente problema (tóxico y complejo) de manera gradual. Por ende, estos sistemas basados en gránulos híbridos aeróbicos constituyen una buena alternativa para la remoción conjunta de múltiples contaminantes tóxicos (Adav *et al.*, 2008) debido a que son considerados agregados microbianos densos y compactos de forma esférica (Liu y Tay, 2004). La granulación aeróbica es un proceso de auto-

inmovilización microbiana sin soporte alguno, gradual que implica la progresión desde el lodo utilizado como inóculo hasta agregados compactos, lodo granular y finalmente gránulos maduros (Tay y Liu, 2001).

Comparado con el lodo activado convencional (flóculos), los biogránulos aeróbicos presentan ciertas características entre las que se destacan su buena sedimentabilidad, su estructura microbiana densa y fuerte, su capacidad de remoción de múltiples contaminantes tóxicos, mayor resistencia a la toxicidad, la producción de efluentes de mejor calidad, entre otras (Liu y Tay, 2004).

Ahora bien, las bacterias no son propensas a agregarse naturalmente debido a las fuerzas electrostáticas de repulsión e interacciones de hidratación que existen entre ellas (Yang *et al.*, 2004). Es por este motivo que para lograr la formación de gránulos estables se requiere operar el reactor bajo determinadas condiciones operativas tales como: régimen hidráulico, que provea una elevada fuerza de corte, un tiempo de sedimentación corto y una etapa de inanición.

La configuración del reactor influye sobre el patrón de flujo líquido y agregados microbianos. En la mayoría de los casos informados, los gránulos aeróbicos fueron producidos en reactores tipo columna con flujo circular relativamente homogéneo, a lo largo del eje del reactor y los agregados microbianos quedan sujetos a un constante rozamiento hidráulico. Este tipo de reactor en columna permite crear un flujo circular, producido por un elevado caudal de aire que fuerza a los agregados microbianos a adoptar una forma granular regular donde tengan en la superficie una mínima energía libre (Liu *et al.*, 2002). A medida que se incrementa la relación altura/diámetro (H/D) existe una trayectoria de flujo circular más larga haciendo más efectivo los fenómenos de roce (Yu *et al.*, 2004), y por ende el agregado microbiano. Finalmente las condiciones de inanición incrementan la hidrofobicidad celular facilitando la adhesión microbiana. Dichas condiciones pueden lograrse utilizando un reactor discontinuo secuencial (SBR, sequencing batch reactor) con una etapa feast/famine (alimentación /inanición) (Adav *et al.*, 2008).

## 2. Objetivo

Determinar las condiciones operativas óptimas del reactor discontinuo secuencial (SBR) para la formación de gránulos aeróbicos híbridos con el fin de lograr una adecuada remoción de nitrógeno y carbono orgánico. Para lograr el fin propuesto, se realizaron las siguientes determinaciones: concentración de nitrógeno como amonio ( $N-NH_4^+$ ), como nitrato ( $N-NO_3^-$ ) y como nitrito ( $N-NO_2^-$ ),

demanda química de oxígeno soluble (DQO<sub>s</sub>), sólidos totales (ST), oxígeno disuelto (OD) y concentración de protones (H<sup>+</sup>) en el SBR a lo largo de los diferentes ciclos de operación.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Reactor biológico

El reactor discontinuo secuencial (SBR) a escala de laboratorio consistió en una columna de burbujeo construido en acrílico con una altura de 100 cm, un diámetro interno de 10,86 cm y un volumen total de 9,5 L. El volumen de trabajo fue de 4,6 L. El oxígeno (aire) se suministró mediante tres aireadores (caudal de aire: 10,5 L.min<sup>-1</sup>). El aire se distribuyó a través de seis difusores ubicados en el fondo del reactor, con el fin de garantizar una mezcla completa entre el influente y los microorganismos con el objetivo de lograr el suficiente nivel de oxígeno para que se lleven a cabo de manera adecuada los procesos de oxidación biológica.

#### 3.2 Medio de cultivo

El medio de cultivo correspondió a una versión modificada del propuesto por Zeng et al. (2003) enriquecida con dos soluciones de elementos traza: solución 1: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (15 g.L<sup>-1</sup>), ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (5 g.L<sup>-1</sup>), MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (3 g.L<sup>-1</sup>), CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (0,75 g.L<sup>-1</sup>), CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,15 g.L<sup>-1</sup>), Ac. Cítrico (6 g.L<sup>-1</sup>), y solución 2: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,5 g.L<sup>-1</sup>), BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (0,1 g.L<sup>-1</sup>), IK (0,1 g.L<sup>-1</sup>).

Es importante mencionar que el medio de cultivo presentó una demanda química de oxígeno (DQO) de 2400 mg.L<sup>-1</sup>, una concentración de nitrógeno de 240 mg N.L<sup>-1</sup> y de fósforo de 48 mgP.L<sup>-1</sup>.

Uno de los parámetros más críticos en el proceso de nitrificación es la relación entre la demanda química de oxígeno y el nitrógeno en el afluente (DQO/N). Esto es debido a que la relación carbono:nitrógeno del agua residual determina la competencia en el crecimiento que se establece entre las poblaciones de microorganismos autótrofos y heterótrofos (Niel *et al.*, 1992). En este estudio se utilizó una relación de DQO:N:P de 100:10:2 propuesta por (Alzate *et al.*, 2016).

#### 3.3 Cultivos microbianos: Puesta en marcha del SBR y proceso de aclimatación

El SBR fue inoculado con un consorcio microbiano aerobio (0,7 L) proveniente de un SBR automatizado a escala de laboratorio utilizado para tratamiento de aguas residuales sintéticas. Se adicionó el medio de cultivo (3,9 L) para alcanzar el volumen final de trabajo.

Se trabajó con ciclos de operación de 24 hs, los cuales comprendieron la siguiente duración: adición del medio de cultivo (2 minutos), tiempo de reacción (23,6 horas), purga de lodos (1 minuto), fase de sedimentación (5-15 minutos) y extracción del sobrenadante (2 minutos).

En la Figura 1 se muestra el esquema del reactor de granulación, mientras que en la Figura 2 se observa el SBR utilizado. Asimismo cada ciclo de operación se inició con el llenado del reactor con el agua residual sintética elegida. Como resultado de dicha operación se determinaron la concentración de sustrato y biomasa al inicio de cada ciclo,

Luego se comenzó la etapa de reacción mediante el encendido de los aireadores, los cuales proporcionaron una correcta agitación y permitieron mantener el oxígeno disuelto en valores mayores a 2 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. El aire como se mencionó anteriormente fue suministrado desde diferentes puntos del reactor columna, con un caudal de 10,5 L.min<sup>-1</sup>, una velocidad volumétrica 2,3 Laire.(Lreactor.min)<sup>-1</sup> y una velocidad superficial de 1,9 cm/seg.

A continuación, se realizó la purga de la biomasa retirando un cierto volumen (V<sub>p</sub>) estandarizado del líquido del reactor, correspondiente a 1,98 L. Este volumen de extracción fue constante durante todo el proceso. Una vez extraída la purga, se apagaron los aireadores y se dejaron sedimentar los lodos para separar los mismos del efluente tratado. Finalmente se retiró un cierto volumen del sobrenadante el cual correspondió al efluente del proceso de tratamiento y así, el reactor se encontró listo para iniciar otro ciclo de operación. Es relevante mencionar que como la purga se realizó en condiciones de mezclado total, la concentración de biomasa en la purga fue igual a la concentración final de la biomasa en cada etapa de la reacción.

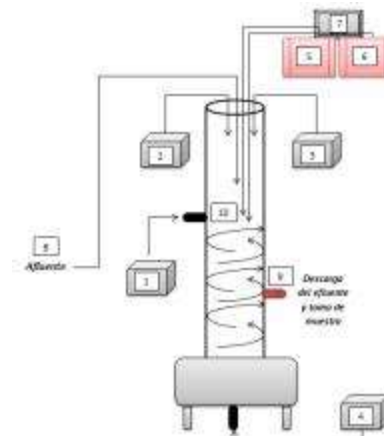


Figura 1: Esquema del reactor discontinuo secuencial (SBR): aireadores (1-4), bomba para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5), bomba para el NaOH (6), controlador de pH (7), entrada del afluente (8), salida del efluente (9), reactor columna (10). Las flechas dentro del SBR indican la circulación del flujo de aire.



**Figura 2: Reactor discontinuo secuencial (SBR)**

El tiempo de retención celular (TRC) fue de 20 días mientras el tiempo de retención hidráulico (TRH) utilizado correspondió a 2,79 días tanto para el período de aclimatación como luego el de operación. Durante el tiempo de reacción se suministró continuamente aire al sistema. El reactor se operó en forma manual tanto para la carga como para la descarga del efluente. El pH fue mantenido constante a 7,5 debido a que se considera el pH óptimo para el crecimiento de microorganismos nitrificantes (Liu y Tay, 2004). El proceso se desarrolló a temperatura ambiente.

El período de aclimatación de los microorganismos correspondió a la fase inicial de operación del SBR con tiempos de sedimentación y tiempos de residencia celular suficientemente largos para permitir el desarrollo de lodos enriquecidos en microorganismos heterótrofos y nitrificantes y que presenten buenas propiedades de sedimentación. Se trabajó inicialmente con un período de sedimentación de 15 minutos, antes de la descarga del efluente clarificado, durante 20 días.

El final de la aclimatación se determinó al alcanzar remociones del 100% respecto tanto al DQO<sub>s</sub> como también a la concentración de nitrógeno inicial expresada como N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y lodos con una concentración mayor a 1g.L<sup>-1</sup> y con buenas propiedades de sedimentación.

Comprobada la aclimatación de los lodos al primer intervalo de tiempo de sedimentación utilizado se continuó disminuyendo el mismo a 10 minutos durante 20 días. Finalmente, lograda nuevamente la estabilidad del sistema se permitió utilizar un menor tiempo de sedimentación correspondiente a 5 minutos. Durante el tiempo de operación del reactor la DQO del efluente fue de 0 mg.L<sup>-1</sup> (remoción total) luego de 24 hs de reacción.

Es importante mencionar que el conocimiento del caudal de agua residual a tratar (Q<sub>AR</sub>), los tiempos de residencia hidráulico y celular y el caudal de purga (Q<sub>p</sub>) son datos clave para el dimensionamiento y la operación de los sistemas de tratamiento de agua residual (Metcalf *et al.*, 2003).

### 3.4 Cultivo de biomasa granular

La granulación de la biomasa se realizó siguiendo el método modificado de (Adav *et al.*, 2008). En primer lugar como se indicó anteriormente (ver sección 3.3) se redujo de manera gradual el tiempo de sedimentación para favorecer la retención de agregados microbianos firmes y densos (gránulos y flóculos). La operación continua del reactor bajo una fuerte presión de selección hidráulica, dada por la elevada fuerza de corte y un tiempo de sedimentación corto, favoreció el enriquecimiento de gránulos. Se seleccionó un tiempo de 5 minutos, en coincidencia con el reportado por Liu y Tay (2004)<sup>1</sup> para lograr autoinmovilización de los lodos y finalmente un sistema de biomasa granular. Este último tiempo se mantuvo constante durante todo el tratamiento (160 días).

El proceso se evaluó mediante la determinación en cada uno de los ciclos de los siguientes parámetros, que se analizaron a lo largo de los ciclos de operación: demanda química de oxígeno soluble (DQO<sub>s</sub>), como medida de sustrato orgánico, concentraciones de nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), de nitrógeno como nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), de nitrógeno como nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), velocidades de consumo y producción de protones (HPR) y velocidades de consumo de oxígeno (R<sub>T</sub>O<sub>2</sub>). En segundo lugar a lo largo de los diferentes tiempos de residencia celular, se evaluaron los siguiente parámetros: velocidades específicas: de oxidación de amonio (q<sub>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>), de producción de nitrito (q<sub>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub>) y nitrato (q<sub>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>) y de consumo de oxígeno (qO<sub>2</sub>) así como el consumo y producción de protones (HO).

### 3.5 Ajuste de pH

Se trató de mantener el pH del reactor entre 7,0 y 8,0, rango adecuado para la normal actividad de los microorganismos nitrificantes. Para ello se utilizó un buffer fosfato que a la vez servía como fuente de fósforo, y se ensayaron diferentes concentraciones de bicarbonato de sodio presente en el medio de cultivo.

### 3.6 Determinaciones de Demanda Química de oxígeno (DQO).

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) soluble, como medida de la concentración de sustrato orgánico, la DQO total (DQO<sub>T</sub>), como así también la concentración de biomasa como DQO<sub>B</sub>

de los gránulos a partir de la diferencia entre  $DQO_T$  y  $DQO_S$ .

Las determinaciones de DQO se llevaron a cabo empleando un kit comercial (HACH, método 8000), el cual se encuentra aprobado por la USEPA para el análisis de aguas residuales. Éste método está basado en la digestión orgánica y presenta un rango de medida comprendido entre 0 y 1500  $mg.L^{-1}$  DQO y una desviación estándar de 2,7  $mg.L^{-1}$ .

### 3.7 Determinación de Biomasa

La concentración de biomasa (X) presente en el SBR fue también determinada como sólidos totales (ST). Para llevar a cabo dicha determinación se realizó el siguiente procedimiento: en primer lugar un volumen ( $V_M$ , ml) determinado de la mezcla del SBR fue colocado en tubos de vidrio de peso conocido ( $m_0$ , mg), para ser centrifugados. Luego de la centrifugación, se descartó el sobrenadante; el pellet contenido en los tubos fue lavado con agua destilada, nuevamente se centrifugó y se descartó el sobrenadante. Este proceso de lavado fue realizado dos veces. Posteriormente, los tubos conteniendo el pellet se colocaron en estufa a una temperatura de 105 °C durante un período de tiempo de 24 horas con el fin de eliminar el agua remanente. Finalmente, se pesaron los tubos con las muestras ( $m_1$ , mg) y la concentración de biomasa (X,  $gST.L^{-1}$ ) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{V_M} \quad (1)$$

Los valores de biomasa obtenidos como ST fueron correlacionados con las medidas de  $DQO_B$ .

### 3.8 Determinación de Nitrógeno Amoniacal ( $N-NH_4^+$ )

El  $N-NH_4^+$  fue determinado mediante el método de Nessler, el cual se caracteriza por ser muy sensible. El fundamento de esta técnica se basa en la reacción colorimétrica que se produce al reaccionar el amonio con el reactivo de Nessler (yodomercuriato potásico) HACH (método 8038), generando un compuesto coloreado susceptible de medición colorimétrica a 425 nm. Estas determinaciones se realizaron luego del agotamiento de la fuente de carbono.

### 3.9 Determinación de Nitrógeno como Nitrato ( $N-NO_3^-$ )

El nitrato ( $NO_3^-$ ) fue cuantificado por el método de la reducción por cadmio. De acuerdo a este método, la determinación de nitratos por absorción de luz visible se logra reduciendo los nitratos a nitritos por medio de cadmio. Los iones nitritos reaccionan a

bajo pH con el ácido sulfanílico formando sales de diazonio intermedias que se unen al ácido genticónico produciendo como resultado una reacción colorimétrica ámbar. El color es proporcional a la cantidad  $N-NO_3^-$  presente en la muestra. Para determinar la concentración de nitrato ( $N-NO_3^-$ ,  $mg.L^{-1}$ ) se utilizó el método HACH N° 8039. El método comprende un rango de medida de 0,3 a 30  $mg.L^{-1}$   $N-NO_3^-$  y una desviación estándar de 0,8  $mg.L^{-1}$   $N-NO_3^-$ . Estas determinaciones se realizaron luego del agotamiento de la fuente de carbono.

### 3.10 Determinación de Nitrógeno como Nitrito ( $N-NO_2^-$ )

La cuantificación de nitrito es determinada por el método de sulfato ferroso. El sulfato ferroso en un medio ácido reduce el nitrito a óxido nitroso. Los iones ferrosos se combinan con el óxido nitroso para formar un complejo de color marrón verdoso el cual es proporcional a la concentración de nitrito. Para determinar la concentración de nitrito ( $NO_2^-$ ) se utilizó el Método HACH N° 8153. La longitud de onda de medición es 585 nm con un rango de medición de 2 a 150  $mg.L^{-1}$   $NO_2^-$  con una desviación estándar de 2,2  $mg.L^{-1}$   $NO_2^-$ . Estas determinaciones se realizaron luego del agotamiento de la fuente de carbono.

### 3.11 Consumo y producción de protones ( $H^+$ )

La técnica de consumo y producción de protones ( $H^+$ ) se implementó en el SBR con un monitoreo preciso de la dosificación de ácido ( $H_2SO_4$ ) y base (NaOH) al sistema para controlar el pH en un valor determinado de 7,5. Es así como la producción/consumo de protones ( $HP$ ,  $mmolH^+$ ) pudo calcularse de acuerdo con la siguiente ecuación (2) (Guisasola *et al.*, 2007):

$$HP = V_{base}C_{base} - V_{ácido}C_{ácido} \quad (2)$$

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).

### 3.12 Respirometría

En el trabajo realizado se empleó la técnica de respirometría con el fin de determinar la velocidad de consumo de oxígeno de los microorganismos en condiciones determinadas.

El respirómetro consiste de un reactor (250 ml) conteniendo un electrodo de oxígeno, un aireador y constante agitación magnética

El electrodo de oxígeno (YSI Modelo 58) fue calibrado previamente en aire saturado en vapor de agua. Las medidas de oxígeno disuelto (OD) registradas por el electrodo fueron almacenadas a razón de 1 dato/10 segundos. Se tomaron muestras del SBR, se colocaron en el respirómetro y se aireó durante aproximadamente 3 minutos. Posteriormente se detuvo la aireación y se registró el descenso de la concentración de OD en función del tiempo. De esta forma la pendiente de la recta obtenida corresponde a la velocidad de respiración total ( $R_T$ ;  $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

### 3.13 Tamaño de Partícula

La finalidad de este análisis es medir los diferentes tamaños de partícula de los gránulos a medida que transcurren los tiempos de residencia celular. Para esto se utilizó un equipo Mastersizer E 2000.

### 3.14 Índice de sedimentabilidad volumétrica (ISV)

El ISV ( $\text{mL} \cdot \text{gST}^{-1}$ ) se midió como el volumen (mL) ocupado por los gránulos después de sedimentar durante 30 minutos, en una probeta de 100 ml, dividido por la masa de sólidos expresada en gramos. El resultado representa el volumen ocupado por un gramo de sólidos suspendidos en el medio de cultivo del SBR. Asimismo según bibliografía el ISV debe ser menor a 90  $\text{mL/g}$  para considerarse que los gránulos presentan excelente sedimentabilidad (Liu y Tay, 2006).

## 4. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio del proceso de nitrificación llevado a cabo en un reactor discontinuo secuencial (SBR) en columna.

La biomasa con la cual se trabajó en el SBR obtenida por la determinación de ST fue de  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , la cual se mantuvo constante durante todos los TRC estudiados. Es importante mencionar que todas las determinaciones realizadas en este estudio se llevaron a cabo una vez formada la biomasa granular.

### 4.1 Cambios del pH

Son diversos los parámetros que afectan a la velocidad de nitrificación; uno de ellos es el pH. El valor óptimo para que se desarrolle adecuadamente la biomasa nitrificante se encuentra entre 7 y 8. A valores menores desciende significativamente el metabolismo de estos microorganismos. Sin embargo uno de los problemas a tener en cuenta es que el pH de los reactores aeróbicos inoculados con este tipo de microorganismos disminuye hasta valores inferiores a 6 (una vez agotada la fuente de

carbono), a causa del consumo de amonio y de la nitrificación, que implican la producción de protones generando acidez (Nazih *et al.*, 2012)

Es por este motivo que se comenzó el proceso regulando con un medio de cultivo conteniendo un buffer fosfato y diferentes concentraciones de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Para evaluar el comportamiento del pH, se tomaron muestras al comienzo del ciclo de operación (correspondiente a 0 hs) y al final del mismo (24 horas).

Sin embargo con este método el pH al final de cada ciclo se mantuvo por debajo de 6, lo cual no es favorable, ya que la falta de alcalinidad favorece la formación de amoníaco libre, que a valores por encima de  $8\text{-}120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  comienza a ser inhibitorio para el proceso de nitrificación. (Chen *et al.*, 2015)

Con el fin de solucionar los inconvenientes de la acidez se precedió a instalar un controlador de pH automático programado en 7,5, con adición de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 0,5 M y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,91 M directamente al SBR. Este control automático de pH proporciona la alcalinidad necesaria y permite trabajar a un pH favorable para el adecuado metabolismo de los microorganismos nitrificantes evitando el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de amoníaco libre. Asimismo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proporcionado evita que el pH se incremente por encima de 7,5 en las primeras horas del ciclo donde el proceso de nitrificación aún no es relevante debido a la presencia de una fuente de carbono ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) consumida inicialmente por gran parte de microorganismos heterótrofos.

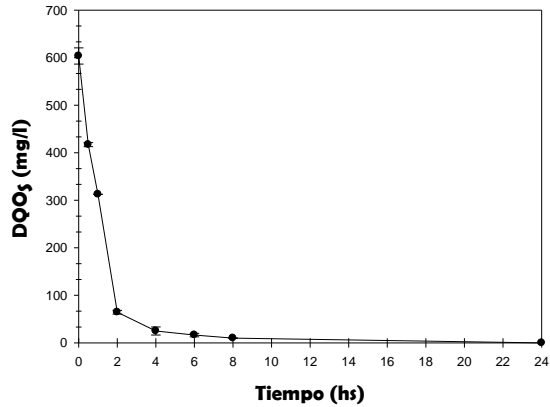
### 4.2 Consumo de $\text{DQO}_5$ , nitrificación y actividad respiratoria.

Se midió el consumo de  $\text{DQO}_5$  (parámetro que corresponde al sustrato oxidable) en función del tiempo. En la Figura 3 se puede observar el descenso de los valores de  $\text{DQO}_5$  obtenidos a lo largo de un ciclo. Los mínimos valores registrados de  $\text{DQO}_5$  se observan luego de las 2 hs. Asimismo, a las 3 hs, se puede ver que el sustrato, ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) fue consumido casi en totalidad.

Posteriormente se estudió el proceso de nitrificación a partir de las determinaciones de nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) y nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) a lo largo de un ciclo de operación del SBR. (Figura 4).

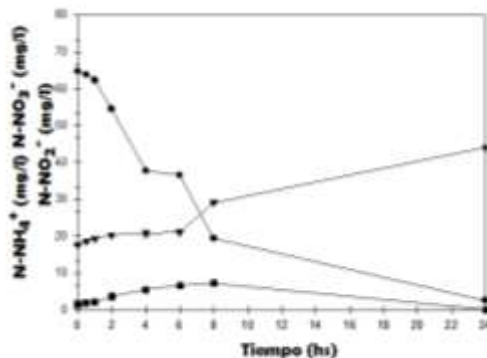
Como se mencionó anteriormente el perfil de nitrificación se evaluó luego de haberse agotado el sustrato, es decir luego de las 4 horas de comenzado el ciclo de operación del sistema en estudio, debido a que la nitrificación está fuertemente influenciada

por la competencia que se establece entre los microorganismos heterótrofos que consumen la fuente de carbono y los autótrofos nitrificantes.



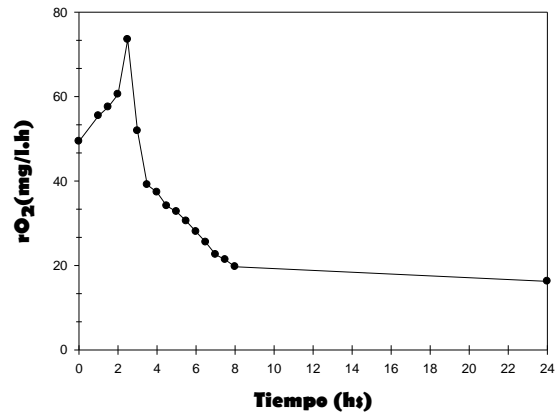
**Figura 3:** Demanda química de oxígeno soluble (DQO<sub>5</sub>) a lo largo de un ciclo de operación. (Para una mejor interpretación de resultados se exponen los resultados pertenecientes sólo a un ciclo)

En la Figura 4 se puede observar inicialmente que la concentración N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fue completamente oxidada en 24 hs por parte de los microorganismos nitrificantes, obteniéndose una remoción del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> del 100%. Asimismo se puede observar un incremento continuo en la concentración de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sin embargo respecto a la concentración de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, se observa una pequeña acumulación en su concentración alrededor de las 8 hs de iniciado el ciclo, la cual desciende a cero a las 24 hs. Este estudio indica que el proceso de nitrificación fue completo. Esto implica que el amonio se transforma en nitrito y éste a su vez en nitrato.



**Figura 4:** Perfil del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●), N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (▼), N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (■) a lo largo de un ciclo de operación. (Para una mejor interpretación de resultados se exponen los resultados pertenecientes sólo a un ciclo).

La Figura 5 muestra la actividad respiratoria de los microorganismos en función de un ciclo de operación del SBR.



**Figura 5:** Velocidad de respiración de los microorganismos (R<sub>T</sub>O<sub>2</sub>) en función de un ciclo de operación. (Para una mejor interpretación de resultados se exponen los resultados pertenecientes sólo a un ciclo)

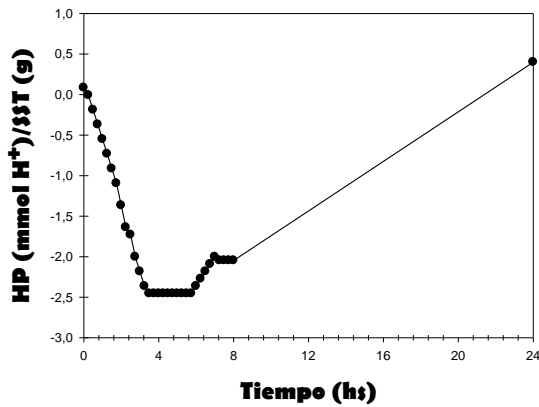
Al inicio del ciclo la velocidad de respiración (rO<sub>2</sub>) de la biomasa granular aumenta durante las primeras 3 horas del mismo, ya que a lo largo de ese tiempo ocurre la oxidación de la mayor parte del acetato. A partir de allí (agotamiento de la fuente de carbono) comienza a descender la rO<sub>2</sub> hasta las 8 horas debido a las diferentes velocidades de oxidación del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, manteniéndose luego constante hasta finalizar el ciclo (24 hs).

#### 4.3 Consumo y producción de H<sup>+</sup>

En el SBR ocurrieron diferentes procesos, algunos involucrados con el consumo de protones (H<sup>+</sup>), y otros con la producción de los mismos (H<sup>+</sup>). En la figura 6 se demuestra la producción/consumo de H<sup>+</sup> correspondiente a un ciclo de operación del reactor.

Se puede observar que durante las primeras 3 horas de comenzado el ciclo hay un consumo de H<sup>+</sup>, debido a la oxidación de la fuente de carbono (CH<sub>3</sub>COONa) por parte de los microorganismos heterótrofos. Cabe destacar que si bien, estos consumen amoníaco, lo cual genera la producción de H<sup>+</sup>, el consumo predomina sobre esta producción. Luego de este tiempo (entre las 3 y 6 hs) el proceso se mantiene constante, por ende la producción es igual al consumo de H<sup>+</sup>. Esto puede deberse a que si bien durante la nitrificación se generan H<sup>+</sup>, este proceso también involucra el consumo de CO<sub>2</sub> por parte de los microorganismos nitrificantes y el proceso de stripping (proceso físico donde una corriente de vapor elimina componentes de una corriente líquida) del CO<sub>2</sub>, donde ambos procesos

involucran el consumo de  $H^+$ . Por consiguiente se produce un equilibrio entre el consumo y la producción.



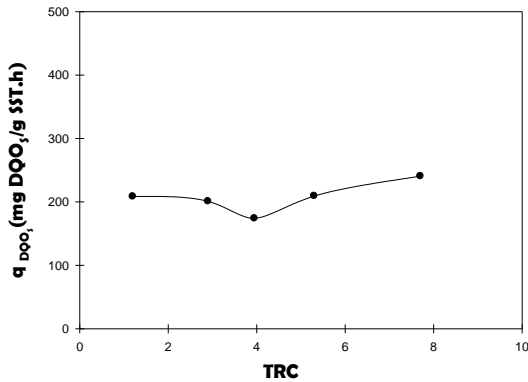


Figura 9: Velocidad específica de consumo de DQOs ( $q_{DQO_5}$ ) en función de diferentes tiempos de residencia celular.

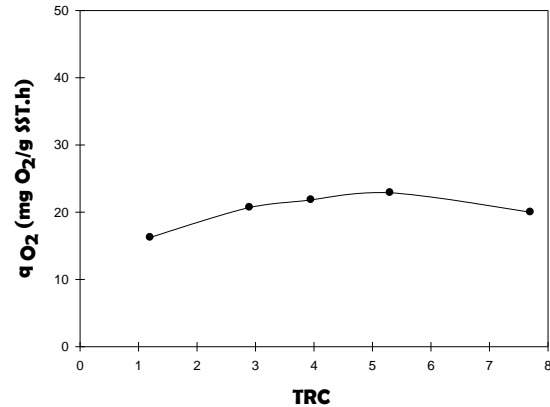


Figura 11: Velocidad específica de consumo de oxígeno ( $q_{O_2}$ ) a lo largo de los diferentes TRC

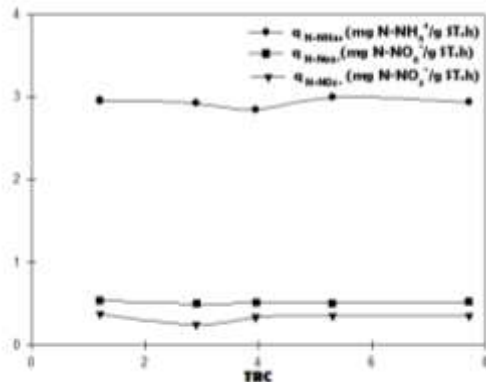


Figura 10: Velocidad específica de consumo de  $N-NH_4^+$  ( $q_{N-NH_4^+}$ ) (●), Velocidad específica de producción de  $N-NO_3^-$  ( $q_{N-NO_3^-}$ ) (▼) y Velocidad específica de producción de  $N-NO_2^-$  ( $q_{N-NO_2^-}$ ) (■) en función de diferentes tiempos de residencia celular.

Finalmente en la figura 11 se muestran las velocidades específicas de consumo de oxígeno ( $q_{O_2}$ ,  $mgO_2 \cdot gST^{-1} \cdot h^{-1}$ ) para los diferentes TRC, donde si bien la velocidad obtenida para  $TRC=1,2$  es levemente menor que las obtenidos en los TRC siguientes, se puede observar que no hay diferencias significativas entre ellas, lo cual demuestra que frente a este parámetro el sistema también se encontraba estable (sin cambios relevantes respecto a  $q_{O_2}$ ).

## 5. Conclusiones

En este estudio fue posible llevar a cabo la granulación aerobia en un reactor discontinuo secuencial (SBR) con elevada relación H/D y operación manual y continua, inoculando un consorcio de lodos activados. El tiempo de sedimentación fue un parámetro clave para lograr la granulación, fijándose el mismo en 5 minutos. Se trabajó con una concentración de biomasa de

$2g \cdot L^{-1}$ , la cual se mantuvo constante durante todo el estudio. A los 70 días de iniciada la operación se formaron los gránulos híbridos, con un diámetro promedio entre 0,2 y 0,5 mm, rango que se encuentra dentro de lo reportado en bibliografía y un ISV alrededor de  $34ml \cdot gST^{-1}$ , estabilizado luego del 5 TRC, lo cual indicó excelente sedimentabilidad.

En la remoción de materia orgánica ( $DQO_5$ ) se obtuvieron remociones del 100% al final de cada ciclo de operación. Respecto a la nitrificación, los resultados de este estudio demuestran que es posible conseguir la oxidación del nitrógeno amoniacal y una nitrificación completa, con una concentración de nitrógeno inicial de  $240 mg \cdot L^{-1}$  en el agua residual sintética utilizada. Asimismo, se observó una estabilidad del sistema frente a diferentes parámetros ( $q_{N-NH_4^+}$ ,  $q_{N-NO_3^-}$ ,  $q_{N-NO_2^-}$ ,  $q_{O_2}$ ,  $q_{DQO_5}$ ) a lo largo de los TRC.

## 6. Referencias

- Adav, S. S.; Lee, D.J.; y Tay, J.-H. (2008). *Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule*, Water Research, 42(6-7), 1644-50. h
- Alzate, J. C.; Caravelli, A. H.; y Zaritzky, N. E. (2016). *Bioresource Technology Nitrification and aerobic denitrification in anoxic - aerobic sequencing batch reactor*, Bioresource Technology, 200, 380-387.
- Amor, L. y otros tres autores (2005). *Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process*, Water Research, 39(13), 2915-2920.
- Arrojo, B., y otros tres autores (2004). *Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors*. Water Research, 38(14-15), 3389-99.
- Britto, J. M. y otros tres autores (2008). *Catalytic*



- wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon, *Catalysis Today*, 133–135(1–4), 582–587.
- Chen, F. Y. y otros tres autores (2015). *Rapid formation of nitrifying granules treating high-strength ammonium wastewater in a sequencing batch reactor*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(10), 4445–4452.
- Cozma, P. y otros cinco autores (2012). *Aerobic biodegradation of phenol by activated sludge in a batch reactor*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(11), 2053–2058.
- Dapena A.; Campos J.L.; Mosquera A. M. R. (2006). *Anammox process for nitrogen removal from anaerobically digested fish canning effluents*, *Water Science and Technology*, (53), 265–274.
- Guisasola, A. y otros cinco autores (2007). *On-line monitoring of the enhanced biological phosphorus removal process using respirometry and titrimetry*, *Biochemical Engineering Journal*, 35(3), 371–379.
- In, X. U. J. y otros cinco autores (2014). *Enhancing Nitrogen Removal in Coking Wastewater Treatment by Activated Sludge Process: Comparison of Sodium Acetate, Methanol and Phenol as External Carbon Source for Denitrification*, *Asian Journal of Chemistry*, 26(1), 205–208.
- Liu, Y.; y Tay, J. (2006). *Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge*, *Journal of Biotechnology*, 124, 338–346.
- Liu, Y.; y Tay, J. H. (2004). *State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment*, *Biotechnology Advances*, 22(7), 533–563.
- Liu Y, T. J. (2002). *The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge*, *Water SA*, (36), 1653–65.
- López, J. Q. y F. (2008). *Sewage treatment by activated sludge at laboratory scale*, *Revista de Tecnología*, 7(2), 21–28.
- McSwain, B. S.; Irvine, R. L.; y Wilderer, P. A. (2004). *The effect of intermittent feeding on aerobic granule structure*, *Water Science and Technology*, 49(11–12), 19–25.
- Metcalf, E. (2003). *Implication of Using Different Carbon Sources for Denitrification in Wastewater Treatments*, Mc Graw Hill, New York.
- Nazih K. S.(2012). *Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process*. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 58, No. 1 (Jan., 1986), pp. 52-59.
- Niel, E. y otros tres autores (1993). *Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat culture*, *Microbiology Ecology* 102 (1993) 1119-118.
- Ramos, A. F. y otros tres autores (2007). *Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 175–183.
- Tay, J.H.; Liu, Q.S.L.Y. (2001). *Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor*. *Appl Microbiol Biotechnol*, a(91), 168–75.
- Yang, S. y otros tres autores. (2004). *Growth kinetics of aerobic granules developed in sequencing batch reactors*, *Letters in Applied Microbiology* 2004, 38, 106–112
- Zeng, R. J.; Lemaire, R.; y Yuan, Z. (2003). *Denitrification, and Phosphorus Removal in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor*.

# 15TCAm. Cinética de remoción de Arsénico en aguas de consumo utilizando partículas de quitosano con iones férrico

## Kinetics of arsenic removal in drinking water using chitosan particles with ferric ions

C. Lobo<sup>1</sup>; E. Colman Lerner<sup>2</sup>; N. Bertola<sup>1</sup>; N. Zaritzky<sup>1</sup>.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA - CONICET, UNLP, CIC). 2 Centro de Investigaciones y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA-CONICET-UNLP).
3. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. zaritzkynoemi@gmail.com

### Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron partículas de quitosano incluyendo iones férrico (partículas Q-Fe) para la remoción de Arsénico (As) en aguas. La concentración de As se determinó por Espectroscopia de Absorción Atómica. Se analizó la remoción de As (V) en función de la concentración de partículas Q-Fe, el pH y el tiempo de contacto. Se pudo determinar que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As(V) para un amplio rango de concentración de adsorbente y pH. Una concentración adecuada de partículas Q-Fe fue de 1 g adsorbente/L, con la cual se obtuvo un porcentaje de remoción de  $92.3 \pm 0.5$  % para una concentración de As(V) inicial de 300  $\mu\text{g/L}$ . Se evaluó la remoción de As (V) en función del pH, el mayor porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para pH=5.12 alcanzándose una concentración residual de As inferior a 10  $\mu\text{g/L}$  (límite establecido para aguas de consumo por la Organización Mundial de la Salud). Se analizó la cinética de adsorción de soluciones acuosas conteniendo 126, 300, 600 y 5000  $\mu\text{g/L}$  de As(V) inicial. Se modelaron los resultados obtenidos ajustando una cinética de pseudo-segundo orden. Se observó que en 0.5 h se alcanzaban porcentajes de remoción superiores al 85% para todas las concentraciones analizadas; a las 24 h los porcentajes de remoción resultaron superiores al 95%. Se determinó que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As en agua subterránea, con un porcentaje de remoción de 80% en 0.5 h.

Por lo tanto, se concluye que las partículas Q-Fe desarrolladas podrían ser empleadas en sistemas continuos para la adsorción de As en agua, con el fin de obtener la reducción a niveles recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

Palabras clave: Arsénico, quitosano, adsorción, hierro

### Abstract

In the present work, chitosan particles were synthesized including ferric ions (particles Q-Fe) for the removal of Arsenic (As) in water. The concentration of As was determined by Atomic Absorption Spectroscopy. The removal of As (V) was analyzed according to the concentration of particles Q-Fe, pH and contact time. It was determined that the particles Q-Fe were effective in the removal of As (V) for a wide range of adsorbent concentrations and pH. A suitable concentration of Q-Fe particles was 1 g adsorbent/L, for initial As (V) concentration of 300  $\mu\text{g/L}$  the removal percentage was  $92.3 \pm 0.5$ %. The removal of As (V) was evaluated as a function of pH, the highest percentage of removal of As (V) was 97.9% for pH = 5.12 reaching a residual concentration of As lower than 10  $\mu\text{g/L}$  (limit established for water of consumption by the World Health Organization). Moreover, the adsorption kinetic was analyzed for 126, 300, 600 and 5000  $\mu\text{g/L}$  of initial As (V) concentrations. The results obtained were modeled by fitting a second order kinetics. It was observed that in 0.5 h removal percentages higher than 85% were reached for all the concentrations analyzed; at 24 h the percentages of removal reached 95%. The particles Q-Fe were effective in the removal of As in groundwater, with a removal percentage of 80% in 0.5 h.

Therefore, particles Q-Fe could be used in continuous systems for the adsorption of As in water, in order to reduce As to levels recommended by the World Health Organization.

Keywords: Arsenic, chitosan, adsorption, Iron

### 1. Introducción

La contaminación con Arsénico (As) en aguas subterráneas puede ser provocada tanto por procesos naturales geológicos como por actividades

antropogénicas. A nivel mundial existen varios países con presencia de As en aguas subterráneas tales como: Bangladesh, Chile, China, India, México, Estados Unidos y Argentina (Zhang, Qin et al. 2017). En Argentina, este contaminante se encuentra distribuido en diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana. En agua subterránea el As inorgánico puede presentarse como Arsenito (As(III)) y Arseniato (As(V)), en forma individual o conjunta. As(III) es más tóxico y difícil de remover que As(V), por ello en los tratamientos convencionales para aguas se suele realizar la oxidación de As(III) a As(V). El estado de oxidación del As, y por lo tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. En general, As(V) tiende a predominar frente a As(III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. En aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana de Argentina, debido al predominio de condiciones oxidantes la mayor parte del As se encuentra como As(V) (Sacha y Castro, 2001).

La presencia de As en aguas para consumo humano en Argentina ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer. Debido a los graves efectos del As en la salud de la población, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 10 µg/L de As en agua apta para consumo humano (OMS 2011). En la Provincia de Buenos Aires la ley provincial N°11.820 del año 1993 estableció un límite máximo de 50 µg/L para agua de red. Por su parte el Código Alimentario Argentino en el Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983, modificados por Resolución Conjunta de la Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias N° 34/2012 y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos N° 50/2012, estableció un valor máximo de As en agua de bebida de 10 µg/L. En este nuevo escenario de marco regulatorio resulta imprescindible entonces el estudio de tecnologías de remoción de As.

En los recientes años se han analizado varios métodos de remoción de As tales como: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción (Mohan and Pittman Jr 2007). La adsorción constituye un método atractivo para la remoción de As en términos de costos, simplicidad de diseño y funcionamiento. Actualmente, 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 (poli-β-(1,4)-N-acetil-D-glucosamina), segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, es uno de los componentes principales de paredes celulares de hongos y exoesqueleto de crustáceos e insectos. Por desacetilación se transforma en quitosano (poli-β-(1,4)-D-glucosamina-N-acetil-D-glucosamina), 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 (Kwok, Koong et al. 2014). Por ello, la inclusión de metales en el quitosano ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As. Entre los óxidos de hierro que han sido estudiados para la adsorción de As(III) y As(V) se encuentra el óxido férrico hidratado amorfo y cristalino. En general la adsorción de As(V) en óxido férrico se ve más favorecida que la de As(III). Los mecanismos implicados en dicho proceso incluyen: adsorción en superficies de hidróxidos de hierro, atrapamiento del As(V) con hierro como floculante y formación de arseniato férrico (FeAsO<sub>4</sub>). Resulta interesante entonces estudiar la inmovilización de iones metálicos (Fe<sup>+3</sup>) en matrices de quitosano para la adsorción de As(V).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) analizar la remoción de As (V) utilizando partículas de quitosano conteniendo iones férrico en sistemas modelo a diferentes condiciones de pH y concentración de partículas; b) estudiar la reutilización de partículas y modelar matemáticamente los resultados obtenidos; c) aplicar el método desarrollado en aguas de consumo de Pcia. de Buenos Aires.

## 2. Materiales y métodos

### Síntesis de partículas de Quitosano con iones férrico

Se realizó la síntesis de partículas de quitosano con inclusión de Fe<sup>+3</sup> (Q-Fe) mediante la disolución de quitosano (Sigma Aldrich, PM medio y grado de desacetilación 85%) en 2% p/v en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (pH 2.5) 0.01N a 50°C 24 h. Posteriormente, se agregó un volumen de ácido acético tal que la concentración final obtenida fue de 2% v/v; se agitó 4 h a 50°C. Una vez obtenido el hidrogel, se formaron las partículas por goteo mediante bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) en solución de NaOH 0.5M. Las partículas formadas mediante gelificación iónica, se mantuvieron en agitación en la solución NaOH 2 h para lograr la estabilización de la matriz, luego fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta pH=7. Finalmente se secaron en

estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) a 40°C hasta peso constante.

### Adsorción de As(V) en función la concentración de partículas y del pH

Se determinó el porcentaje de remoción de As(V) (300 µg/L) utilizando 0,2, 0,5, 1, 1,5 y 2 g/L de partículas Q-Fe. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm con un tiempo de contacto de 24 h y pH 7.13. Asimismo, se analizó el efecto del pH (entre 4,5 y 9) sobre el porcentaje de remoción de 300 µg/L de As(V) y una concentración de partículas Q-Fe de 1 g/L; el pH fue ajustado mediante la adición de NaOH 0,5 M o HCl 1 M. La cantidad de As(V) (µg) adsorbido por unidad de masa de partículas Q-Fe (g) fue determinado como:

$$q = \frac{C_i - C_t}{m} * V \quad (1)$$

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h,  $C_i$  y  $C_t$  son las concentraciones de As (µg/L) iniciales y en el tiempo t (24h), m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución.

### Reutilización de partículas Q-Fe para la adsorción de As(V).

Se analizó la remoción de As(V) durante tres ciclos sucesivos en batch empleando una concentración de partículas de 1 g/L. Las condiciones empleadas fueron: duración del ciclo 24 h, pH 5.10 y concentraciones iniciales de As(V) de 60, 126 y 300 µg/L. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm.

### Cinética de la remoción de As(V)

Se analizó la cinética de adsorción de un sistema modelo de As(V) con 126, 300, 600 y 5000 µg/L de As inicial, con una concentración de partículas Q-Fe de 1 g/L, pH 5.10 y temperatura 25°C. Para determinar la cantidad de As adsorbido y las velocidades del proceso, los resultados obtenidos fueron modelados mediante cinéticas de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Gang, Deng et al. 2010). El modelo cinético de pseudo-primer orden puede ser expresado de forma linealizada como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  corresponden a la cantidad de As adsorbido ( $\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}}$ ) en el equilibrio y a diferentes intervalos de tiempo, respectivamente;  $k_1$

es la constante de primer orden ( $\text{mg}_{\text{As}}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe h}})$ ). Los parámetros  $q_e$  y  $k_1$  se estimaron a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la curva  $\ln(q_e - q_t)$  en función de t, respectivamente.

La cinética de pseudo-segundo orden puede expresarse de forma linealizada como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (3)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  corresponden a la cantidad de As adsorbido ( $\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}}$ ) en el equilibrio y a diferentes intervalos de tiempo, respectivamente;  $k_2$  es la constante de segundo orden ( $\text{mg}_{\text{As}}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe h}})$ ). En este caso los parámetros  $k_2$  y  $q_e$  se estimaron a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la curva  $t/q_t$  en función de t, respectivamente.

### Remoción de As en agua subterránea para consumo de Pcia. De Buenos Aires, Argentina

Se determinó la cinética de remoción de As empleando las partículas Q-Fe en agua subterránea de la Pcia. de Buenos Aires. La concentración de As en la muestra fue de  $31 \pm 1 \mu\text{g/L}$  y el pH 8.09. Además, se analizó a estabilidad de los iones férrico en la matriz en el proceso de adsorción de As en agua subterránea.

### Métodos analíticos

En todos los casos transcurrido el tiempo de contacto con la solución de As las partículas Q-Fe fueron separadas de la solución mediante filtración en membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  y se determinó la concentración de As residual.

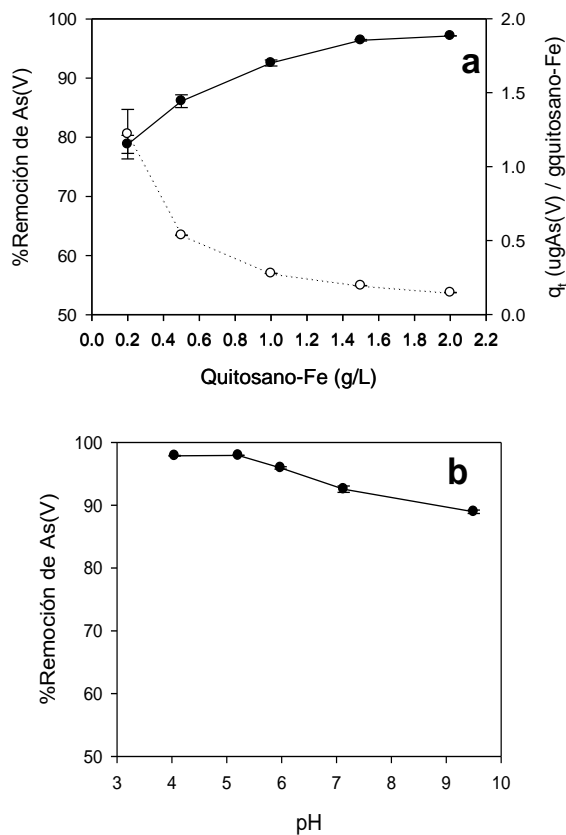
La concentración de As fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Shimadzu AA-7000, con generador de hidruros. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contiene As con una disolución de Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en medio ácido (HCl). La 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).

La concentración de Fe total soluble se determinó por el método FerroVer (Método Hach N° 8008, adaptado de Métodos Estándar).

### 3. Resultados y Discusión

Remoción de As(V) en función de la concentración de adsorbente y el pH

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para la remoción de As(V) en función de la concentración de adsorbente y el pH. El porcentaje de remoción de As se incrementó de 78.8% a 97.1% con el incremento de la concentración de partículas Q-Fe de 0.2 a 2 g/L (Figura 1a); esto se debió a una mayor proporción de sitios activos para la adsorción de As. La capacidad de adsorción es decir la cantidad de As adsorbido por masa de adsorbente (ec.1) disminuyó de 1.22 a 0.48  $\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{quitosano-Fe}}$ , con el incremento de la concentración de partículas de Q-Fe. Considerando un balance entre el porcentaje de remoción de As y la capacidad de adsorción (q), se seleccionó una concentración de adsorbente de 1 g/L para los ensayos posteriores.



**Figura 1.** a. Efecto de la concentración de adsorbente en el porcentaje de remoción (●) y capacidad de adsorción (q; ○) de As(V). Concentración inicial 300  $\mu\text{g/L}$ , pH 7.13, Temp= 25°C, tiempo de contacto 24h. b. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de As(V). Concentración inicial 300 $\mu\text{g/L}$ , partículas Q-Fe 1 g/L, Temperatura 25°C, tiempo de contacto 24 h.

Como puede observarse en la Figura 1b para pH entre 5 y 7, los porcentajes de remoción obtenidos fueron superiores al 90% disminuyendo al 85% para pH 9.5. Por lo tanto, en todo el rango de pH estudiado (pH 4-9.5) los porcentajes de remoción obtenidos fueron superiores al 85%. Esto pudo deberse a que en el rango de pH 2 -11 As(V)

predomina como anión  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.3$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.9$ , y  $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.5$ ) (Zhang, Niu et al. 2010); por ello, la adsorción de estas especies fue favorable en todo el rango de pH analizado. Además, las partículas mantuvieron su integridad física independientemente del pH del proceso de adsorción, lo cual permitiría separarlas posteriormente por filtración.

El máximo porcentaje de remoción de As fue de 97.9% para el rango de pH entre 4 y 5.5 (Figura 1b). Esto puede atribuirse, a que en condiciones de acidificación es favorable la protonación de la superficie del adsorbente, con un alto porcentaje de adsorción de arseniato por medio de interacciones electrostáticas con la superficie de las partículas Q-Fe. A pH ácido la concentración residual de As obtenida fue  $6.6 \pm 0.2$  y  $6.3 \pm 0.04 \mu\text{g/L}$ , para pH 4.02 y 5.12, respectivamente. Estas concentraciones están por debajo del límite de 10  $\mu\text{g/L}$  para aguas de consumo establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011), por lo cual se seleccionó pH 5.10 para los ensayos posteriores.

#### Remoción de As(V) en batch mediante la reutilización de partículas Q-Fe

Se analizó la efectividad de las partículas Q-Fe durante tres ciclos consecutivos de remoción en soluciones acuosas conteniendo 60, 126 y 300  $\mu\text{L}$  de As(V) inicial con un pH 5.10. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para las tres concentraciones analizadas.

Los porcentajes de remoción para 60  $\mu\text{g/L}$  disminuyeron de 97.6 a 91.7 %, con un valor de concentración de As(V) final en el ciclo 3 de 5  $\mu\text{g/L}$ . En el caso de concentraciones iniciales de 126 y 300  $\mu\text{g/L}$  de As(V) inicial, también se observó una leve disminución en los porcentajes de remoción con el incremento de los ciclos de reutilización. Los valores finales de As(V) en el ciclo 3 fueron 7  $\mu\text{g/L}$  para 126 y 300  $\mu\text{g/L}$  de As(V) inicial (Tabla 1).

Por lo tanto, para las concentraciones analizadas iniciales de 60, 126 y 300 de As (V) y 1 g/L de partículas Q-Fe con tres ciclos de reutilización, los valores finales de As se encuentran debajo del límite establecido para As por la OMS en aguas de consumo (10  $\mu\text{g/L}$ ). En las condiciones del ensayo en sistemas modelo el pH fue de 5.10, por lo cual en estas condiciones de bajo pH es favorable la protonación de la superficie del adsorbente, manteniéndose la adsorción de As por medio de interacciones electrostáticas con la superficie de las partículas Q-Fe.

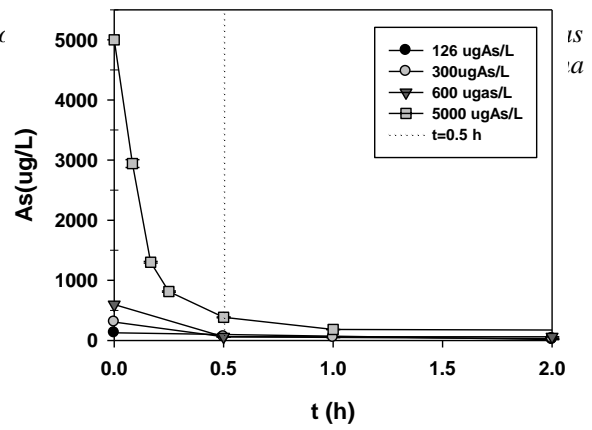
**Tabla 1.** Variación de la concentración de As final mediante la reutilización de partículas Q-Fe durante 3 ciclos de remoción. Concentración de partículas 1g/L, temperatura 25 °C, agitación 200 rpm, tiempo de ciclo 24h.

As inicial 60 µg/L	As final (µg/L)	%Remoción
Ciclo 1	1.5	97.6
Ciclo 2	5	91.2
Ciclo 3	5	91.7
As inicial 126 µg/L	As final (µg/L)	%Remoción
Ciclo 1	4.5	96.5
Ciclo 2	7	94.4
Ciclo 3	7	94.4
As inicial 300µg/L	As final (µg/L)	%Remoción
Ciclo 1	5.3	98.3
Ciclo 2	8	97.3
Ciclo 3	7	97.7

**Modelado de la cinética de remoción de As(V) en partículas Q-Fe.**

El tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio es un parámetro importante en el tratamiento de aguas de consumo, por lo tanto se analizó la cinética de adsorción de As(V) para sistemas modelo con 126, 300, 600 y 5000 µg/L de As(V) inicial. El tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio fue inferior a 0.5 h (Figura 2), con un porcentaje de remoción superior al 85% para todas las concentraciones analizadas. Posteriormente, la concentración de As disminuyó lentamente hasta obtenerse porcentajes de remoción superiores al 95% en 24 h.

Para determinar la cantidad de As adsorbido y las velocidades del proceso, los resultados obtenidos fueron evaluados aplicando cinéticas de pseudo-primer orden (ec. 2) y pseudo-segundo orden (ec. 3). Los coeficientes calculados se encuentran en la Tabla 2; como puede observarse la cinética de pseudo-segundo orden se ajustó adecuadamente a los datos experimentales. Los valores de  $q_e$  experimentales fueron 0.12, 0.29, 0.58 y 4.71  $mg_{As(V)}/(g_{partícula\ Q-Fe}\ h)$  para 126, 300, 600 y 5000µg/L de As(V) inicial. Estos valores fueron similares a los calculados a partir de un modelo de cinética de pseudo-segundo orden (Tabla 2). En este caso la cantidad de As adsorbida se incrementó con el aumento de  $C_i$  de As(V) mientras que  $k_2$  disminuyó.



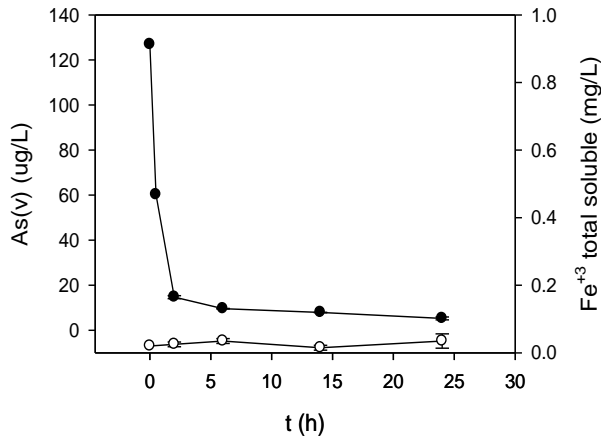
**Figura 2.** Variación de la concentración de As en función del tiempo pH 5.10, concentración de partículas Q-Fe pH5.12, 25°C.

Además, se determinó que la concentración de  $Fe^{+3}$  residual en el agua, durante el proceso de adsorción de 126 µg/L de As inicial se mantuvo aproximadamente constante en un valor de  $0.035\pm 0.01\ mg_{Fe}/L$  (Figura 3). Esta concentración se encuentra significativamente debajo del límite de 0.3  $mg_{Fe}/L$ , establecido por el Código Alimentario Argentino, Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983 para aguas de consumo. Por lo tanto, se pudo establecer que no hubo migración de los iones férricos desde la matriz durante la remoción de As.

**Tabla 2.** Coeficientes cinéticos determinados para la adsorción de As(V) en partículas Q-Fe 1g/L, pH

	As (µg/L) inicial			
	126	300	600	5000
$q_e$ ( $mg_{As(V)}/g_{Q-Fe}$ ) experimental	0.12	0.29	0.58	4.71
<b>Pseudo-primer orden</b>				
$K_1$ ( $h^{-1}$ )	3.33	2.70	1.85	0.10
$q_e$ ( $mg_{As(V)}/g_{Q-Fe}$ )	0.80	0.79	0.73	0.44
$r^2$	0.66	0.64	0.71	0.66
<b>Pseudo-segundo orden</b>				
$K_2$ ( $h^{-1}$ )	33.06	21.6	11.04	0.0051
$q_e$ ( $mg_{As(V)}/g_{Q-Fe}$ )	0.12	0.29	0.59	4.76
$r^2$	0.99	0.99	0.99	0.99

5.10, temperatura 25 °C y agitación 200 rpm.



**Figura 3.** Variación de la concentración de As (●) y de hierro total soluble (○) en función del tiempo. As inicial= 126 µg/L, pH 5.10, concentración de partículas Q-Fe= 1 g/L.

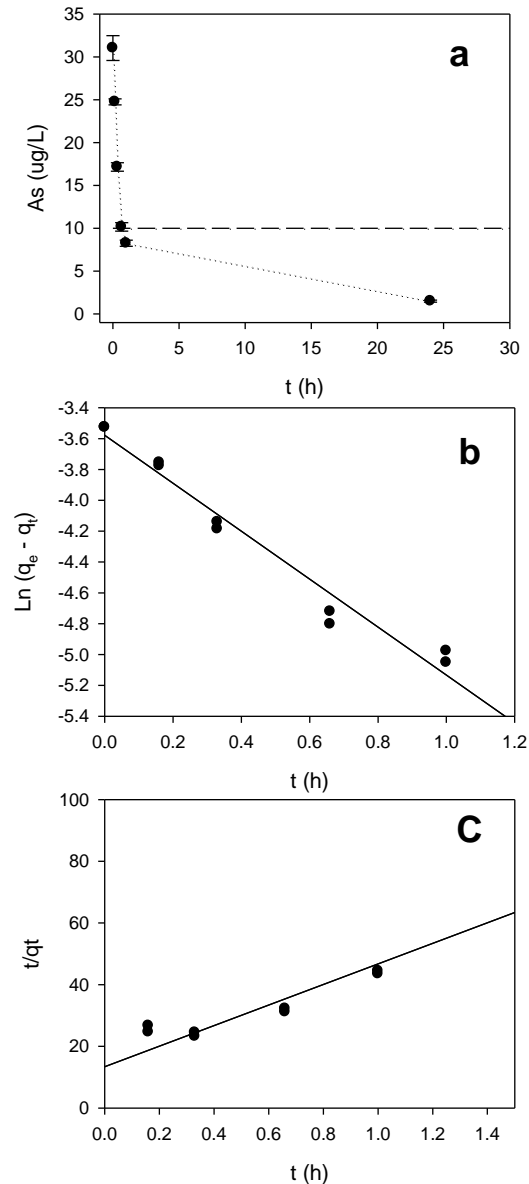
### Remoción de As en agua subterránea para consumo de la Pcia. de Buenos Aires, Argentina

Se analizó la remoción de As en agua proveniente de un pozo de la Pcia. de Bs As, Argentina. El contenido de As inicial fue de  $31 \pm 1 \mu\text{g/L}$ ; esta concentración es inferior al límite establecido por el Código Alimentario Argentino (regulación vigente) sin embargo el valor se encuentra por encima del límite establecido por la OMS ( $10\mu\text{g/L}$ ).

Se analizó la cinética de remoción de As utilizando 1 g/L de partículas Q-Fe. En la Figura 4a se puede observar que después de 1 hora de proceso se logra obtener una concentración de As por debajo del límite establecido por la OMS, alcanzándose a las 24 h una remoción del 95.2 % con una concentración final de As de  $1.42 \pm 0.12 \mu\text{g/L}$ . En dicho proceso de adsorción no se evidenció la migración de los iones férrico al agua dado que este compuesto no fue detectado al finalizar el proceso.

Las cinéticas de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden se ajustaron satisfactoriamente a los datos experimentales. En la Figura 4b se muestra la linealización de la cinética de pseudo-primer orden (ec. 2) para la adsorción de As. Los valores calculados fueron  $q_e = 0.028 \text{ mg}_{\text{As}}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}} \text{ h})$  y  $k_1 = 1.55 \text{ h}^{-1}$  ( $r^2 = 0.97$ ).

En la Figura 4c se encuentra el ajuste al modelo de cinética de pseudo-segundo orden (ec. 3), los parámetros obtenidos fueron:  $q_e = 0.03 \text{ mg}_{\text{As}}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}} \text{ h})$  y  $k_1 = 9.1 \text{ h}^{-1}$  ( $r^2 = 0.99$ ). En ambos modelos el valor calculado de  $q_e$  fue similar al obtenido experimentalmente ( $q_e = 0.03 \pm 0.0001 \text{ mg}_{\text{As}}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}} \text{ h})$ ), obteniéndose un mejor ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden ( $r^2 = 0.99$ ).



**Figura 4 a.** Variación de la concentración de As en función del tiempo para agua subterránea pH 8.09, concentración de partículas Q-Fe 1 g/L. **b.** Modelado de cinética de pseudo-primer orden ( $r^2=0.97$ ). **c.** Modelado de cinética de pseudo-segundo orden ( $r^2=0.99$ ).

### 4. Conclusiones

Se sintetizaron partículas estables de quitosano conteniendo iones férrico (Q-Fe). Se analizó la remoción de As en partículas Q-Fe y se observó que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  incrementó los porcentajes de remoción. Se pudo determinar que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As(V) para un amplio rango de concentración de adsorbente y de pH. Una concentración adecuada de partículas Q-Fe

para la adsorción de As(V) fue 1 g/L de adsorbente. En todo el rango de pH estudiado (4-9.5) con una concentración de adsorbente de 1g/L, los porcentajes de remoción alcanzados fueron mayores al 85%. El mayor porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para pH 5.12 alcanzándose un valor inferior a 10 µg/L (límite establecido para aguas de consumo por la OMS).

Se modeló la cinética de adsorción para soluciones acuosas conteniendo 126, 300, 600 y 5000 µg/L de As inicial, ajustando adecuadamente una cinética de pseudo-segundo orden. Se observó que para todas las concentraciones iniciales de As en 0.5 h se alcanzó el equilibrio con porcentajes de remoción superiores al 85%.

Además, se determinó que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As en agua subterránea, con un porcentaje de remoción de 80% en 0.5 h. La cinética de adsorción para agua subterránea se ajustó también a una cinética de pseudo-segundo orden.

Por lo tanto, se concluye que las partículas Q-Fe desarrolladas podrían ser empleadas en sistemas continuos para la adsorción de As en agua, con el fin de obtener la reducción a niveles recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

## 5. Referencias

Gang, D. D., B. Deng, et al. (2010). "As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent." *Journal of Hazardous Materials* 182(1-3): 156-161.

Kwok, K. C. M., L. F. Koong, et al. (2014). "Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan." *Journal of Colloid and Interface Science* 416: 1-10.

Mohan, D. and C. U. Pittman Jr (2007). "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review." *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2): 1-53.

OMS (2011). "Guidelines for drinking water quality." *World Health Organization* 1(4): 5.

Sancha, A.M. and M.L. Castro, *Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation. Arsenic exposure and health effects IV*. Elsevier, Amsterdam, 2001. 1: p. 87-96.

Zhang, L., X. Qin, et al. (2017). "Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater,

*Southwest China.*" *Applied Geochemistry* 77(Supplement C): 80-88.

Zhang, S., H. Niu, et al. (2010). "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>." *Chemical Engineering Journal* 158(3): 599-607.

## 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 Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y la Fundación Bunge y Born, Argentina.



## **16TCAm. La Evaluación de Impacto Ambiental en proyectos de urbanización de tierras áridas con sistema de riego. Caso San Rafael, Mendoza.**

### **Evaluation of Environmental Impact in urbanization projects of arid lands with irrigation system. San Rafael, Mendoza case.**

Adriana Guajardo<sup>1</sup>

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Bernardo de Irigoyen 375. San Rafael. Mendoza  
[aguajard@fcai.uncu.edu.ar](mailto:aguajard@fcai.uncu.edu.ar)

#### **Resumen**

En Mendoza, la urbanización de tierras de uso productivo avanza con la baja rentabilidad de la producción y al ritmo de los intereses inmobiliarios. Muchas fincas se han parcelado para convertirse en loteos donde se asientan las viviendas. También se ha desarrollado el establecimiento de cabañas que ofrecen servicios turísticos. En este trabajo el objetivo planteado es realizar el análisis de la normativa y de las metodologías de identificación y valoración de los impactos ambientales utilizadas en los proyectos habilitados en la zona irrigada de San Rafael y conocer si las metodologías analizan holísticamente los impactos del proyecto. Analizadas las normativas se observa superposición de las de orden municipal y provincial, facilitando el acceso a la habilitación por distintos medios y en algunos casos con incumplimiento de las mismas. El Procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental Municipal, tiene falencias respecto al tipo de metodología utilizado en la valoración de los impactos ambientales y que no consideran los importantes impactos a nivel sistémico que causa el cambio de uso de suelo en un territorio tan frágil. Se hace necesario acelerar el Plan de Ordenamiento Territorial que incluya una Evaluación Ambiental Estratégica que permita un plan acorde a los objetivos de Desarrollo Sostenible.

Palabras clave: Impacto Ambiental, Zonas Irrigadas, Urbanización, Evaluación de Impacto Ambiental.

#### **Abstract**

In Mendoza, the urbanization of land for productive use advances with the low profitability of production and the rhythm of real estate interests. Many farms have been divided into subdivisions where the houses are located. The establishment of cabins offering tourist services has also been developed. In this work, the objective is to analyze the regulations and methodologies for identifying and assessing the environmental impacts used in the projects in the irrigated area of San Rafael and to know if the methodologies holistically analyze the impacts of the project. Once the regulations have been analyzed, there is an overlap of those of a municipal and provincial nature, facilitating access to the authorization through different means and in some cases with non-compliance with them. The Municipal Environmental Impact Assessment Procedure has shortcomings regarding the type of methodology used in the assessment of environmental impacts and does not consider the significant systemic impact caused by the change in land use in such a fragile territory. It is necessary to accelerate the Territorial Ordinance Plan that includes a Strategic Environmental Evaluation that allows a plan according to the Sustainable Development objectives.

Keywords: Environmental Impact, Irrigate Areas, Urbanization, Environmental Impact Assessment.

## 1. Introducción

En Mendoza, la urbanización de tierras de uso productivo avanza con la baja rentabilidad de la producción y al ritmo de los intereses inmobiliarios.

El primer paso en la generación de suelo urbano surge con el fraccionamiento de la tierra a través de subdivisiones catastrales y en otros casos, de hecho. Luego sigue la consolidación del uso urbano con distintas acciones por parte del Estado, referidas a la ejecución del conjunto de infraestructuras y servicios (agua corriente, cloacas, pavimento, iluminación) necesarios para el desarrollo de este nuevo uso. Las redes viales son un factor esencial de conexión al centro de la ciudad y de desarrollo de nuevas actividades comerciales y de servicios propios del proceso de urbanización.

Las tierras destinadas ahora a la construcción de vivienda mantienen derechos de agua. Esto genera conflictos a la hora de repartir el agua. Si bien el recurso hídrico es uno de los elementos más relevantes en la problemática generada por el cambio de uso del suelo en la provincia, no es el único factor a analizar.

En las últimas décadas el perfil del área ha ido cambiando y hoy el mercado inmobiliario ha avanzado en la zona con el desarrollo de barrios abiertos, cerrados y viviendas individuales permanentes y de fin de semana.

Muchas fincas se han parcelado para convertirse en loteos donde se asientan las viviendas. También se ha desarrollado el establecimiento de cabañas que ofrecen servicios turísticos. Imágenes satelitales evidencian la tendencia en el sector, se pueden observar grandes fincas que en 2003 estaban cultivadas y hoy se han convertido en barrios cerrados o loteos. Asimismo, analizada la zonificación existente en San Rafael, muchas de las zonas con residencias presentan superficies menores a las especificadas en las ordenanzas correspondientes.



**Figura 1. Terrenos con tamaños fuera de la normativa municipal en zona rural y complementaria residencial 3 . Fuente: Google Earth 2017.**

En la zona periurbana de San Rafael, a través de la elaboración de distintos dictámenes técnicos de proyectos realizados en la zona, se observan efectos ambientales negativos que se manifiestan en la degradación de los agroecosistemas, pérdida de patrimonio cultural vitivinícola, contaminación de napas, deterioro de la red de riego entre otros (Guajardo 2005-2017).

En Mendoza existe legislación que incluye el Procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental y es aplicado al desarrollo urbanístico a través de normativa municipal o provincial según la magnitud del proyecto.

De acuerdo con Vidal y Franco (2009) y la IAIA (2007, 2009), los Estudios de Impactos Ambiental (EsIA) elaborados para la obtención de la Declaración de Impacto Ambiental en los procedimientos de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), son estudios que sirven para identificar, predecir e interpretar el impacto ambiental, así como para prevenir las consecuencias negativas que determinadas acciones, planes, programas y proyectos pueden tener en la salud humana, el bienestar de las comunidades y el equilibrio ecológico. De este modo la EIA se convierte en un instrumento indispensable para la toma de decisiones (Weston, 2000; Morgan, 2012; Bond et al., 2012), sobre todo en la etapa de planificación.

En este trabajo el objetivo planteado es realizar el análisis de la normativa y de las metodologías de identificación y valoración de los impactos ambientales utilizadas en los proyectos habilitados en la zona irrigada de San Rafael y conocer si las mismas analizan holísticamente los impactos del proyecto teniendo en cuenta el sistema complejo que involucra el análisis.

La hipótesis planteada es que las metodologías utilizadas no incorporan el análisis holístico necesario para hacer un estudio completo de los impactos ambientales producidos por este tipo de proyectos y permite la habilitación indiscriminada de este tipo de proyectos.

## 2. Materiales y métodos

Para efectuar el relevamiento de la normativa ambiental se consideraron dos ejes temáticos:

- La habilitación de fraccionamiento y por zonificación.

- La preservación y protección del ambiente .

El primero de ellos se encuadra en derecho civil, mientras que el segundo en la política de protección del medio ambiente y de los recursos naturales, en el segundo concepto clasifica la normativa referente a la Evaluación de Impacto Ambiental necesaria en todo proceso de planificación de un proyecto de desarrollo, contemplando el análisis de la actividad y la incorporación de medidas de mitigación.

Se realizó una recopilación bibliográfica para relevar las metodologías de evaluación de impacto ambiental propuestas por los distintos autores.

Se llevó un relevamiento en el ámbito de la Evaluación de Impacto ambiental, mostrando cuales han sido las maneras de realizar los estudios en el Municipio de San Rafael, analizando el marco teórico utilizado. Para este relevamiento se recurrió al Área Ambiental de la Municipalidad de San Rafael, ámbito donde se gestiona el Certificado de Habilitación Ambiental.

Se realizó el relevamiento de la cantidad de Expedientes relacionados a Urbanización en distritos periurbanos en tierras aptas para cultivos en zona con riego sistematizado y del universo de expedientes se seleccionó la muestra teniendo en cuenta un nivel de confianza del 95% siendo la misma de 30.

### 3. Resultados y Discusión

#### *Análisis de normativa de fraccionamiento y zonificación.*

En cuanto al marco jurídico de la provincia de Mendoza hay que mencionar que en consistencia con la legislación nacional, la legislación provincial considera al Ordenamiento Territorial como instrumento indispensable en materia de política y gestión ambiental. Este es el caso de la Ley N° 5.961 que establece el régimen provincial sobre preservación y mejoramiento del ambiente. En dicha ley se declara de interés provincial acciones y actividades destinadas a la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente; comprendiendo, entre otras acciones, el Ordenamiento Territorial y la planificación de los procesos de urbanización, poblamiento, industrialización, explotación minera y agrícola-ganadera y expansión de fronteras productivas, en función de los valores del ambiente.

La Ley Provincial N° 8.051: Ley de Ordenamiento Territorial y Usos del Suelo fue sancionada por

unanimidad en mayo del 2009, constituyéndose en la primera normativa de este tipo en Argentina.

La Ley contempla como objetivo primordial de su aplicación el interés común y el bienestar general por encima de los intereses particulares, como así también el respeto por los valores y costumbres de la sociedad con un contenido ético. Define además una serie de fines, objetivos generales y objetivos específicos en los que son considerados, entre otros, el reconocimiento del valor patrimonial estratégico de los recursos naturales, el aprovechamiento racional y sostenible de los mismos, el análisis de la dinámica del medio natural, la aptitud del suelo, la reducción de la vulnerabilidad y manejo de riesgos naturales y antrópicos, y la preservación, mitigación y reparación del ambiente en general. Además establece que las disposiciones del Plan de Ordenamiento Territorial Provincial deben ser complementarias y compatibles con las del Plan Ambiental expresado en el artículo 6 de la Ley N° 5.961.

La Ley además prevé una serie de instrumentos y procedimientos de los que se debe valer el Ordenamiento Territorial para poder actuar sobre el territorio urbano, rural y en las zonas áridas, uno de estos instrumentos en lo que compete al área de estudio es el Plan de Ordenamiento Territorial Municipal, el cuál está supeditado a lo planteado en el Plan Provincial que a la fecha no se ha aprobado.

A escala municipal el plan sirve de marco para la adecuada coordinación de programas, proyectos y acciones en el corto, mediano y largo plazo vinculados con la parcelación y regularización dominial de predios urbanos, rurales y de zonas áridas, el establecimiento de coeficientes de densidad de la población (C.D.P.), intensidad de la edificación (Factor de Ocupación Total - F.O.T.) y ocupación del suelo (Factor de Ocupación del Suelo - F.O.S.), los códigos de edificación como así también los mecanismos que garantizan la creación y preservación de los espacios públicos (Gudiño, 2010).

A los estados municipales se les reconoce, en la provincia, la autonomía y la competencia necesaria para los aspectos de ordenamiento de actividades y las disposiciones de urbanización en sus territorios. Desde setiembre de 2017 está en vigencia el Plan de Ordenamiento Territorial (POT) Provincial que establece que los municipios deben elaborar sus propios POTs en un tiempo estipulado.

En el caso de San Rafael el Plan de Ordenamiento Municipal ha comenzado a gestarse a través de la reciente creación e inicio de funcionamiento del Consejo de Ordenamiento Territorial (09/2015), a la

fecha no se cuenta con el POT correspondiente. Como legislación actual, si se pueden nombrar el conjunto de ordenanzas que delimitan las distintas áreas del municipio, establecen zonificaciones de uso, Factores de Ocupación del Suelo (FOS) y Factores de Ocupación Total (FOT) para dichas áreas y restringen el establecimiento de algunas actividades riesgosas o molestas. La primera de este grupo es la Ordenanza N° 5.741, del año 1997, que reglamenta la Ordenanza N° 3878 y delimita en la superficie del departamento las siguientes: 1. Área Urbana (1.1. Sub-Área Consolidada - 1.2. Sub-Área No Consolidada) 2. Área Complementaria (2.1. Sub-Área Complementaria Industrial-2.2. Sub-Área Complementaria Residencial Especial N° 1-2.3. Sub-Área Complementaria Residencial Especial N° 2 - 2.4. Sub-Área Complementaria Residencial Especial N° 3 - 2.5. Sub-Área Complementaria de Reserva (para ampliación del radio urbano)) 3. Área Rural y 4. Área de Secano

Para la interpretación de la Ley provincial N° 4.341/79 de Loteo o Fraccionamiento la ordenanza establece también la correspondencia de las primeras dos subáreas nombradas, con las áreas urbana y suburbana, respectivamente, definidas en dicha ley.

Posteriormente surgen algunas ordenanzas que modifican a la anterior (Ord. N° 6.249/00, Ord. N° 7.013/02, Ord. N° 7.739/04) hasta que, en el año 2005, por medio de la Ordenanza N° 7.900, se reemplaza la delimitación establecida, conservando las categorías de áreas y subáreas ya definidas. Esta última, si bien protege el uso agrícola en la Subárea Complementaria de Reserva, permite el establecimiento de asentamientos denominados "Club de Campo", de acuerdo en su totalidad a la Ordenanza N° 4.794/94 que los regula, este es el caso del área de estudio.



#### REFERENCIAS

- No Consolidada
- Complementaria Residencial 1
- Complementaria de Reserva 1
- Complementaria Reserva 3
- Complementaria Residencial 2
- Complementaria Residencial 3
- Consolidada
- Zona Industrial 2
- Complementaria Industrial
- Complementaria Reserva 2

**Figura 2. Zonificación de San Rafael. Fuente: Municipalidad de San Rafael 2016.**

Finalmente en el año 2006 la Ordenanza N° 8.129 modifica a la anterior en los puntos referentes a 2. Área Complementaria y 2.5. Sub-Área Complementaria de Reserva. Dicha Ordenanza establece, además, una nueva zonificación del Área Urbana y Área Complementaria a los efectos de la aplicación de las normas de uso a que las construcciones y predios quedarán afectados, incorporando una nueva planilla de Densidades, Factores de Ocupación del Suelo y Factores de Ocupación Total, entre otras disposiciones, de acuerdo a la zona donde se localicen. Algunas ordenanzas posteriores han producido pequeñas modificaciones puntuales en la zonificación de usos definida por la Ordenanza N° 8.129 (Ordenanzas N° 8.534/06 y N° 9.382/08).

#### *Análisis de normativa de preservación y protección del ambiente*

Desde la década de 1960, debido al creciente reconocimiento del estado de degradación ambiental en la escala mundial (Carson, 1962), se ha impulsado el proceso de cambio en el pensamiento global y las formas de interacción de la sociedad y la naturaleza, basados ahora en el conocimiento y el análisis interdisciplinario de la compleja problemática socioambiental (García, 2006). A partir de esa fecha se han firmado múltiples tratados internacionales, promoviendo el establecimiento del

concepto del desarrollo sustentable, entendido como “aquel que garantice las necesidades del presente sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” (CMMAD, 1987), la definición asumida en el Principio 3° de la Declaración de Río (CMMAD, 1992).

Según esta necesidad de la reversión y en gran medida de la prevención de la degradación ambiental, se creó el mecanismo de la evaluación de impacto ambiental (EIA), promovido en el plano mundial desde hace cuatro décadas y aceptado ampliamente a partir de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo en 1992 (CNU-MAD, 1992; IAIA, 2007). Actualmente, 191 países de las Naciones Unidas contemplan este proceso dentro de sus agendas políticas (Morgan, 2012; IAIA, 2009); esto demuestra que la EIA se ha convertido en una herramienta indispensable de política pública ambiental (Weston, 2000; Jay et al., 2007; Bond y Pope, 2012). En Mendoza, la legislación que crea el procedimiento administrativo, data de 1992.

La legislación ambiental reconociendo la autonomía de los municipios, encarga a estos el procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) para algunos tipos de proyectos que se desarrollan en ese territorio, en el Municipio de San Rafael, la Ordenanza 6.852/02 adhiere al Decreto Reglamentario 2109/94 y encarga a un Área, dependiente de la Secretaría de Ambiente, Obras y Servicios Públicos, la ejecución del procedimiento para la habilitación ambiental de proyectos.

A nivel municipal, el Área Ambiental es la encargada de desarrollar las tareas propias de control y fiscalización en problemas de contaminación o de ejecución de las medidas previstas en los Estudios de Impacto Ambiental presentados por los proponentes de proyectos que se instalan en San Rafael.

El Procedimiento incluye dos tipos de Estudios de Impacto Ambiental, según se categoricen como de Impacto Ambiental Alto (IAA), medio (IAM) o bajo (IAB). Los proyectos categorizados como IAA o IAM deben presentar una Manifestación General de Impacto Ambiental que culmina el procedimiento con la obtención de la Declaración de Impacto Ambiental (DIA) que incluye la habilitación ambiental para iniciar el proyecto. Por otra parte los proyectos categorizados IAB presentan un documento denominado Aviso de Proyecto que fundamenta la valorización de los impactos y que culmina con la Declaración de excepción al Procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental Municipal, que autorizará la realización del proyecto

en los términos y condiciones contenidos en el mismo.

#### *Metodologías utilizadas en los Estudios de Impacto Ambiental para obtener la Habilitación Ambiental.*

En la selección de metodologías, se debe considerar que esta sea adecuada al proyecto; teniendo en cuenta las premisas de ser interdisciplinaria, sistemática, organizada y uniforme. Asimismo, las metodologías tienen que adaptarse para poder aplicarse a las distintas etapas del proyecto o actividad con un el análisis global, sistemático e interdisciplinario del ambiente y sus factores. Por tanto, según Canter (1998), las consideraciones previas a la selección de la metodología deben incluir:

- El marco normativo vigente, incluyendo la existencia de precisiones sobre los Estudios de Impacto Ambiental (EsIA) que pudieran estar incluidas en las regulaciones pertinentes.
- El tipo de proyecto (estructural-no estructural), la magnitud y complejidad del mismo, y las características del medio social y físico-biótico potencialmente afectable.
- El objetivo del EsIA (selección de alternativas tecnológicas o de localización, e identificación de impactos).
- Las etapas de concepción, desarrollo y finalización del proyecto en la cual se aplica la metodología (pre- factibilidad, factibilidad, diseño, desarrollo y abandono). Considerando que cada etapa debe ser calificada y evaluada para el correcto desempeño del proyecto.
- La relación entre los requerimientos de datos para cada metodología y la disponibilidad de los mismos.
- La relación entre los costos económicos y el requerimiento de personal y equipamiento necesarios, con la magnitud y los impactos potenciales esperables del proyecto.
- El aseguramiento de la independencia de los resultados que se obtengan en relación con la percepción de los evaluadores.

De la consideración integral de los factores antes mencionados surge la diversidad de metodologías utilizables. De hecho, no existe una metodología única y universal (Espinoza, 2007). A nivel internacional, se han generado metodologías de

aplicación indistinta a diferentes actividades y tecnologías de aplicación a proyectos específicos.

Debe considerarse, también, que las metodologías son aplicables a diferentes etapas o niveles de los EsIA.

Considerando las etapas de un EsIA, se tienen, la “valoración cualitativa” (valoración general de efectos, identificación de acciones impactantes, identificación de factores a ser impactados, identificación de relaciones causa-efecto) y la “valoración cuantitativa” (predicción de magnitud del impacto, valoración cuantitativa del impacto). Las mayores incertidumbres asociadas a algunas de las metodologías pueden ser aceptables en las evaluaciones correspondientes a las etapas iniciales de los proyectos “valoración cualitativa”, aunque no en la etapa de su “valoración cuantitativa” (Conesa, 1995).

Metodología	Características
Matriz Causa Efecto 1	Denominada como Leopold contempla Magnitud de los Impactos
Matriz Causa Efecto 2	En base a metodología propuesta por Conesa Fernández, con determinación de la Importancia
Otra Metodología	Listas de chequeos u otras de tipo cualitativo

Una de las primeras clasificaciones de estas metodologías fue realizada por Warner y Bromley en 1974:

a) Métodos Ad Hoc (Reuniones de expertos): Consultas a un grupo de expertos familiarizados con un proyecto o con sus tópicos especializados, permitiendo identificar una amplia gama de impactos y establecer medidas de mitigación. Su ventaja radica en la falta de formalidad y la facilidad para adaptar la evaluación a las circunstancias específicas de una acción.

b) Superposición de mapas: los distintos mapas que establecen impactos únicos o particulares sobre un área, son sobrepuestos para obtener una visión general de estos. Es muy útil cuando existen variaciones espaciales de los impactos pero se ve limitado porque solamente considera impactos que están relacionados espacialmente, otros aspectos de lado.

c) Listas de chequeo: incorporan una lista de factores ambientales que son potencialmente afectados por las acciones de un proyecto. Las listas de chequeo son exhaustivas y permiten identificar

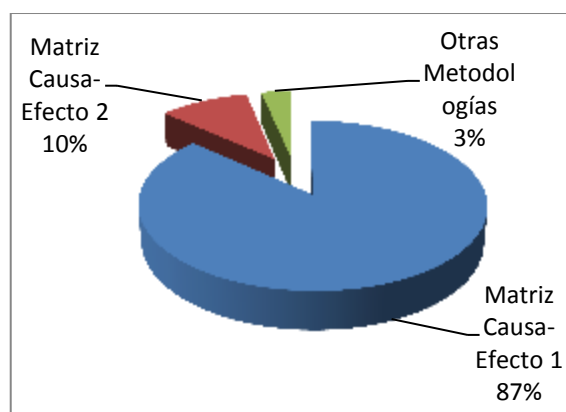
rápidamente los impactos. Tienen especial utilidad en la etapa inicial de la EIA.

d) Matrices causa-efecto: consisten en tablas de doble entrada, donde en la primera columna se consideran las variables ambientales y en la fila número uno las actividades o etapas del proyecto. En las intersecciones de las filas y columnas se identifican los impactos correspondientes. Su uso es simple y puede materializarse con una pequeña recolección de datos, pero requiere de conocimiento del área afectada y de la naturaleza del proyecto. Es de gran utilidad si se intenta identificar el origen de ciertos impactos, pero tienen limitaciones al realizar consideraciones espaciales.

c) Diagramas: establecen relaciones de causalidad entre la acción y los impactos primarios. Si bien son relativamente fáciles de construir para impactos simples, se complican rápidamente con proyectos de más actividades o número de variables afectadas. Esta metodología se utiliza para complementar otras. También se pueden generar Redes, como diagramas de flujo ampliados a fin de incorporar impactos de largo plazo que contribuyen a visualizar un resumen global de éstos en un proyecto, con sus interacciones.

Analizados 35 expedientes, se encontraron las siguientes metodologías:

**Tabla 1. Metodologías de evaluación de IA en expedientes municipales**



**Figura 3. Porcentaje de utilización de las metodologías de EIA**

Ninguno de los expedientes analizados analizan impactos relacionados a la modificación de la red de riego y obstrucción de canales e hijuelas, ya que en algunos casos las hijuelas y acequias quedan dentro de las propiedades y pueden sufrir taponamiento debido a los cierres perimetrales. Tampoco se tiene

en cuenta la obligación de limpieza de cupos que se debe realizar en el sistema de riego.

Otro impacto no analizado o minimizado es la impermeabilización del suelo y las modificaciones topográficas que se realizan.

No se analiza el impacto por el cambio de uso del recurso hídrico principalmente para llenado de piletas y riego de jardines;

Asimismo, entre los impactos que no se ponen de manifiesto es la pérdida de recursos potenciales para la agricultura.

Al obviarse estos impactos en consecuencia tampoco se incluyen medidas mitigadoras relacionados a los mismos.

A nivel Municipal en los últimos 15 años se han presentado un 33% de los proyectos relacionados a urbanización se ubicaron en distritos perirurbanos. A continuación se muestra la distribución.

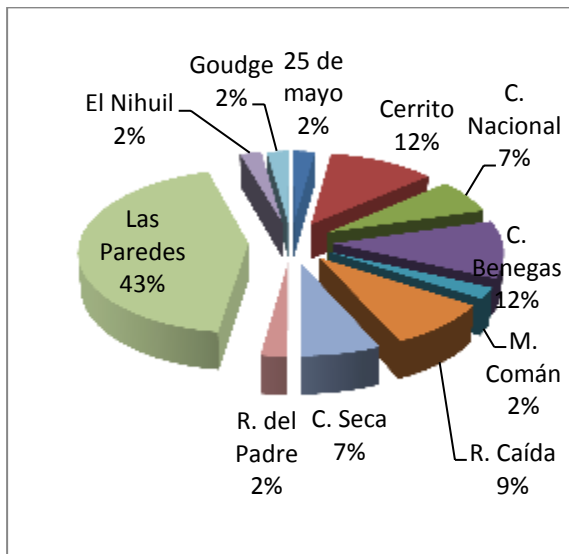


Figura 4. Distribución de proyectos en los distintos distritos del Departamento de San Rafael

Dentro de los 44 proyectos en distrito, 8 se presentaron como Club de campo de los cuales sólo 3 tienen resolución de habilitación. Los restantes no han finalizado el trámite, sin embargo el fraccionamiento está a la venta y/o en construcción.

#### 4. Conclusiones

Las distintas legislaciones que pretendían ordenar o planear el desarrollo del territorio municipal, no contemplaban el principio del ordenamiento territorial de minimizar el impacto, igualar

oportunidades y maximizar la aptitud. Estas premisas culturales que corresponden al modelo de desarrollo sostenible, no fueron tenidas en cuenta en las Ordenanzas que regulan el desarrollo de actividades en el territorio, más bien fueron dando la ubicación de sectores según el crecimiento de la ciudad que se dio naturalmente sin planificación alguna, sino por intereses económicos y culturales. Los límites de las áreas complementarias especiales fueron creciendo hacia el Oeste y reflejado en la modificación de la reglamentación de la Ordenanza 3878/95.

Esto ha generado un desequilibrio en el territorio y la urbanización del área rural que tiene efectos negativos respecto a la pérdida de unidades productivas y de uso inadecuado del sistema de riego establecido en la zona como así también su deterioro.

Existe una superposición de ordenanzas municipales con las leyes provinciales y para el caso de los "countries" se recurre a distintos artilugios para no respetar lo que ordena el municipio, ya sea aludiendo a la definición de Club de Campo o recurriendo a una ley provincial que permite una mayor subdivisión de los lotes y no contemplando el impacto ambiental que produce este cambio de uso en el suelo productivo irrigado. Esto recae en un incumplimiento de la legislación en cuanto a la zonificación y la superficie mínima de división de los terrenos.

Para el área rural las parcelas deberán responder a nueva Unidad Económica de explotación, racionalmente trabajadas por una familia agraria. no estando definida la superficie mínima en la Ordenanza pero el régimen mendocino de aguas indica que el derecho a riego será otorgado a superficies mayores a 5000 m<sup>2</sup> y en el área complementaria de reserva se prevén unidades mínimas de 3000 m<sup>2</sup> y en el área complementaria residencial N°3, 2000 m<sup>2</sup> con 30 metros de lado mínimo. Sin embargo, como se muestra en la Fig.1, esto no se cumple en numerosos casos.

El procedimiento de EIA Municipal exige que los profesionales se registren como consultores en un registro para tal fin, sin embargo, no es requisito la formación específica en el área ambiental para acceder a este registro. También se puede mencionar la lentitud con que se resuelven los expedientes relacionados a estas habilitaciones que van de 6 a 12 meses y la falta de supervisión sobre los proyectos. En general, previamente a obtener la habilitación ambiental, los proyectos comienzan a ser ejecutados y muchas veces son puestos en funcionamiento sin la obtención de la certificación ambiental requerida. La autoridad de aplicación no verifica los planes de

mitigación contenidos en los Avisos de Proyecto presentados.

Un aspecto fundamental en el análisis de los impactos de los proyectos de urbanización es el análisis holístico de estos, sin embargo la metodología utilizada comúnmente no observa esta premisa. El análisis que se realiza normalmente propone simplificaciones como si los proyectos estuvieran desconectados del sistema territorial.

Las mencionadas simplificaciones ignoran al sistema complejo que está en análisis.

Asimismo es preocupante que en el 87 % de los estudios, que construye una Matriz denominada como de Leopold, no indica la adaptación realizada con el correspondiente respaldo científico de la misma, tampoco es claro el análisis en cuanto a variables principales y secundarias o definición de términos como fragilidad y agresividad. Tampoco se hace una evaluación completa respecto a las etapas del proyecto.

La utilización de una metodología adecuada, que contemple todos los aspectos del proyecto e identifique claramente los impactos, permitirá proponer medidas de mitigación concretas para los impactos negativos detectados.

Es fundamental al corto plazo contar con un POT participativo que a través de una Evaluación Ambiental Estratégica defina el desarrollo del Departamento y de una urbanización que permita la sostenibilidad de este frágil territorio.

## 5. Referencias

Bond, A. y J. Pope (2012), “*The State of the Art of Impact Assessment in 2012*”, Impact Assessment and Project Appraisal, 30 (1), pp. 1-4.

Canter, L.W. (1998). *Methods for Effective Environmental Information Assessment: EIA Practice*, en “Environmental Methods Review: Retooling Impact Assessment for the New Century”.

Conesa, V. (1995). *Guía Metodológica para la Evaluación del Impacto Ambiental*. Madrid, España: Mundi-Prensa.

Espinoza, G. (2007). *Gestión y fundamentos de Evaluación de Impacto Ambiental*. Santiago-Chile: Banco Interamericano de Desarrollo-BID y Centro de Estudios para el Desarrollo-CED.

Guajardo, A. (2005-2017). *Dictámenes Técnicos solicitados por Municipalidad de San Rafael*.

Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. UNCuyo.

Hernández, S. (2000). *La legislación de Evaluación de Impacto Ambiental en España*. España: Mundi-Prensa.

IAIA (2007), *EIA Follow-Up. International Best Practice Principles*, Special Publication Series N6, disponible en: [www.iaia.org](http://www.iaia.org) [fecha de consulta: 22 de abril de 2016]

IAIA (2009), *What is Impact Assessment?*, disponible en: [www.iaia.org](http://www.iaia.org) [fecha de consulta: 22 de abril de 2016]

Morgan, R. K. (2012), “*Environmental Impact Assessment: The State of the Art*”, Impact Assessment and Project Appraisal, 30 (1), pp. 5-14.

Vidal de los Santos, E. y J. Franco López (2009), *Impacto ambiental: Una herramienta para el desarrollo sustentable*, México, AGT Editor.

Weston, J. (2000), “*EIA, Decision-making Theory and Screening and Scoping in UK Practice*”, Journal of Environmental Planning and Management, 43 (2), pp.185-203.



## 17TCAm. Desarrollo de sistemas multicapa por impregnación de papel con soluciones nanocompuestas de quitosano Development of multilayer systems by impregnating paper with nanocomposite chitosan solutions

Diego Marín-Silva<sup>1,2</sup>, Adriana Pinotti<sup>1,2</sup>, Sandra Rivero<sup>1</sup>

5. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET CCT La Plata-CIC. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
6. Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata (1900), Argentina. [dm.alejandrosilva@live.com](mailto:dm.alejandrosilva@live.com)

### Resumen

Los sistemas multicapa pueden obtenerse por impregnación de un soporte celulósico con una solución polimérica, o mediante el ensamblaje de películas delgadas obtenidas por deposición secuencial capa por capa. Los objetivos del trabajo fueron: i) aislar y caracterizar nanocelulosas (NCC) mediante hidrólisis ácida; ii) formular soluciones filmogénicas utilizando como fase continua el quitosano o su derivado (quitosano microcristalino), y como fase dispersa las NCC; iii) desarrollar sistemas multicapas a partir de la impregnación de sustratos celulósicos. Los perfiles de distribución de tamaño de partículas de NCC revelaron que con el aumento del tiempo de hidrólisis se obtuvieron partículas con tamaños centrados en 100 nm. Los perfiles mecánicos de los sistemas multicapa evidenciaron que la inclusión de NCC actuaron como agentes de refuerzo en las soluciones filmogénicas a base de quitosano. Estos resultados sumados a la mayor hidrofobicidad del material por el agregado de las soluciones nanocompuestas permiten explicar las mejoras en las propiedades de barrera. Por otra parte, el corte transversal de las películas mostró la porosidad interna de los materiales y el predominio de la impregnación cerca de la superficie del material confirmando la formación de una matriz continua y compacta.

Palabras clave: quitosano, celulosa, nanopartículas y quitosano microcristalino.

### Abstract

Multilayer systems can be obtained by impregnation of a cellulosic support with a polymer solution, or by the assembly of thin films obtained by sequential deposition layer-by-layer. The aims of the work were: i) to isolate and characterize nanocelluloses (NCC) by acid hydrolysis; ii) to formulate filmogenic solutions using as a continuous phase either the chitosan or its derivative (microcrystalline chitosan), and as the dispersed phase the NCC; iii) to develop multilayer systems from the impregnation of cellulosic substrates. The NCC size distribution profiles revealed that with the increase in hydrolysis time, particles with a size distribution centered at 100nm were obtained. The mechanical profiles of the multilayer systems showed that the inclusion of the NCC acted as reinforcing agents in the filmogenic solutions based on chitosan. These results, combined to the greater hydrophobicity of the material by the addition of the nanocomposite solutions allow explaining the improvement in barrier properties. On the other hand, the cross section of the films showed the internal porosity of the materials and the predominance of the impregnation near the surface of the material confirming the formation of a continuous and compact matrix.

*Key words: chitosan, nanocellulose, microcrystalline chitosan, multilayer system.*

## 1. Introducción

El aprovechamiento de recursos naturales renovables para la obtención de películas biodegradables representa una opción viable para el desarrollo de envases y la preservación del medio ambiente. El quitosano (Q) es un polielectrolito catiónico obtenido mediante la desacetilación de la quitina, formado mayoritariamente por unidades 2-amino-2-deoxi-1-glucopiranosas. Es un material biodegradable, subproducto de la industria pesquera, con propiedades antimicrobianas inherentes y capacidad para formar películas (No *et al.*, 2007; Rivero *et al.*, 2013). La presencia de grupos amino distribuidos en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los polímeros más versátiles. Una modificación del Q es la preparación de quitosano microcristalino ( $Q_M$ ) por agregación de las macromoléculas glucosamina a partir de soluciones acuosas de ácidos orgánicos (Pighinelli y Kucharska, 2014). La obtención y aplicación de  $Q_M$  en el desarrollo de películas biodegradables han sido poco estudiadas.

Los nanocompuestos son sistemas que consisten en una matriz polimérica reforzada con rellenos que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico. Debido a su tamaño, las nanopartículas poseen una alta superficie de contacto con la matriz polimérica generando fuertes interacciones entre ambas. Las nanocelulosas o nanocristales de celulosa (NCC) se obtienen a partir de la celulosa, polisacárido abundante en la naturaleza, encontrándose principalmente en las paredes celulares de las plantas como material estructural (Funami *et al.*, 2007). Asimismo, el aislamiento de nanocelulosas mediante hidrólisis con  $H_2SO_4$  produce cristales con superficies negativamente cargadas debido a la esterificación de los grupos hidroxilos con los iones sulfato, formando un sistema coloidal estable (Azeredo *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2012). Las nanocelulosas pueden prepararse a partir de celulosa microcristalina (MCC) mediante una hidrólisis ácida (Bondenson *et al.*, 2006).

El quitosano, por sus características estructurales de polielectrolito, es capaz de unirse a las NCC mediante interacciones electrostáticas formando complejos iónicos estables (Wang y Roman, 2011, Dehnad *et al.*, 2014). Las nanocelulosas y los materiales compuestos reforzados con este tipo de rellenos poseen aplicaciones potenciales tanto en los campos de la industria electrónica y eléctrica, la biomedicina, cosmética, materiales, así como del papel (Frone *et al.*, 2011). En este sentido, sistemas multicapa pueden obtenerse por impregnación o revestimiento de un soporte celulósico con la solución polimérica, o mediante el ensamblaje de películas delgadas multicapas obtenidas por deposición secuencial capa por capa (Rivero *et al.*, 2017). Son escasos los trabajos que informen el uso

de soluciones nanocompuestas de quitosano aplicadas al revestimiento de papel.

En este marco, los objetivos planteados en el trabajo fueron: i) aislar y caracterizar nanocelulosas mediante hidrólisis ácida; ii) formular soluciones filmogénicas utilizando como fase continua el quitosano o su derivado (quitosano microcristalino), y como fase dispersa las NCC; iii) desarrollar sistemas multicapa a partir de la impregnación de sustratos celulósicos con soluciones nanocompuestas.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Obtención de nanocelulosas

Las nanocelulosas (NCC) fueron obtenidas por hidrólisis ácida de celulosa microcristalina (MCC) usando  $H_2SO_4$  con una concentración de 60% (p/p), variando el tiempo de tratamiento (1, 2 y 3h) a una temperatura controlada de 45°C. La remoción del  $H_2SO_4$  y el aislamiento de las NCC se realizaron luego de sucesivas etapas de centrifugado a 12.000 rpm, lavado de la muestra con agua destilada y finalmente un proceso de diálisis de la suspensión de nanocelulosa para facilitar la desulfonación de las nanopartículas hasta alcanzar un pH entre 5 y 6. La suspensión se trató con un procesador ultrasónico (Vibra CellSonic Modelo VCX750) para minimizar la agregación de las partículas.

### 2.2 Caracterización de las nanocelulosas

El tamaño de partículas de las NCC se determinó por medio de un equipo Zetasizer Nano-ZS (Malvern). La caracterización morfológica de estas nanocelulosas se realizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las suspensiones que fueron sometidas a 1, 2 y 3 h de tratamiento.

La celulosa microcristalina (MCC) y las NCC obtenidas a los diferentes tiempos de hidrólisis (NCC 1, 2 y 3h) fueron analizadas por difracción de rayos X usando un equipo Philips PW 3710, X'Pert Pro P Analytical ModelPW3040/60 (Almelo, Países Bajos). Se operó con radiación  $CuK$  (1.542 Å) a temperatura ambiente a 40 kV y 30 mA. La intensidad relativa fue analizada en el rango de  $(2\theta)$  3-60°.

Los espectros FTIR-ATR fueron registrados por un equipo Nicolet iS10 Thermo Scientific (Madison, USA) por la acumulación de 32 escaneos a 4  $cm^{-1}$  de resolución en el rango de números de onda comprendido entre 400-4000  $cm^{-1}$ . Las muestras fueron ubicadas en el cristal de diamante (Smart iTX accessory) que permitió la obtención de espectros ATR (Reflectancia Total Atenuada). Los datos fueron analizados usando el software Omnic 8 (Thermo Scientific, Madison, USA).

### 2.3 Preparación de las soluciones filmogénicas a base de quitosano

Soluciones de Q al 2% (p/p) se prepararon mediante solubilización en ácido acético al 1,5 % (v/v). Por otra parte, se modificó químicamente el Q para la obtención de quitosano microcristalino ( $Q_M$ ). El  $Q_M$  se obtuvo por disolución del Q, tratamiento térmico (3 h a  $70^\circ\text{C} \pm 1$ ) y posterior precipitación con NaOH. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada, se liofilizó y pulverizó hasta el obtener el polímero modificado. Las soluciones filmogénicas de  $Q_M$  se prepararon siguiendo el procedimiento descrito para la solución de Q.

Las soluciones nanocompuestas ( $Q_{NCC}$  y  $Q_{MNCC}$ ) se obtuvieron dispersando una concentración de nanocelulosas de 0,5 % (p/p) en la solución filmogénica de Q o  $Q_M$ .

### 2.4 Revestimiento de soportes celulósicos

A partir de las soluciones obtenidas se diseñaron sistemas multicapas obtenidos por impregnación de soportes celulósicos (papel extra blanco alcalino con un gramaje de  $90 \text{ g m}^{-2}$ , Celulosa Argentina). En la Figura 1 se muestra un esquema representativo del proceso de obtención de los materiales multicapa luego de la impregnación con 4 capas de solución filmogénica. La Tabla 1 se presenta la nomenclatura utilizada en cada caso.

Tabla 1. Nomenclatura utiliza para los sistemas multicapa diseñados

Nomenclatura	
P+4Q	Papel + 4 capas de Q
P+4 $Q_M$	Papel + 4 capas de $Q_M$
P+4 $Q_{NCC}$	Papel + 4 capas de $Q_{NCC}$
P+2 $Q_{NCC}$ +2 $Q_{MNCC}$	Papel + 2 capas de $Q_{NCC}$ + 2 capas de $Q_M$

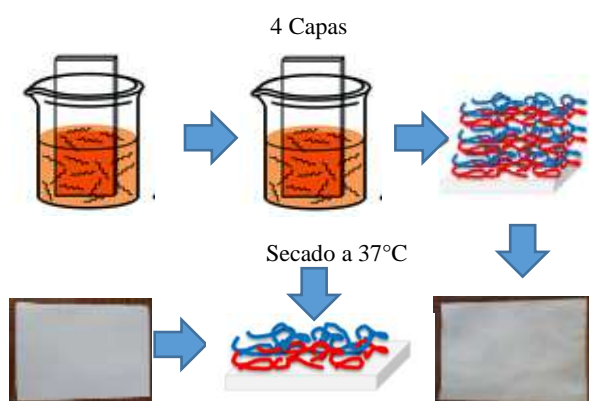


Figura 1. Esquema representativo del proceso de obtención de los sistemas multicapa

## 2.5 Caracterización de los sistemas multicapas

### 2.5.1 Propiedades fisicoquímicas

Se determinó el espesor de los soportes celulósicos luego de la impregnación con soluciones filmogénicas a base de quitosano. Las medidas se realizaron utilizando un medidor de espesor Digital meter Microprocessor CM-8822 para materiales no conductores y sustratos no ferrosos. Los valores informados corresponden al promedio de 10 medidas.

Para estudiar la humectabilidad o mojabilidad de la superficie de los materiales obtenidos se determinó el ángulo de contacto empleando un goniómetro modelo 190 (Ramé-hart, Instrument co., USA). En un portaobjeto se colocó la muestra adherida con cinta bifaz y se dejó caer una gota de agua calidad miliQ. Se realizó al menos 8 determinaciones para cada muestra. Las imágenes se obtuvieron con la cámara digital acoplada en el equipo.

Por otra parte, el contenido de humedad de las muestras se determinó midiendo el peso a tiempo inicial y luego de ser secadas en estufa a  $105^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Las muestras se analizaron por triplicado, y los resultados obtenidos fueron expresados en porcentaje (g agua/100 g película).

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los papeles impregnados se determinó siguiendo el procedimiento detallado por Rivero *et al.* (2013).

### 2.5.2 Propiedades mecánicas

Para estudiar las propiedades mecánicas de los soportes celulósicos se utilizó un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro Systems (Inglaterra). Sobre muestras de 6 cm de longitud y 0,7 cm de ancho se determinó el esfuerzo (MPa) y la deformación porcentual (%). Para los ensayos se utilizó un sistema de tensión A/TG a una velocidad constante de  $1 \text{ cm s}^{-1}$ . Las curvas de fuerza (N) en función de la deformación (mm) se graficaron utilizando el software Texture Expert Exceed.

### 2.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios de la morfología de los papeles impregnados con soluciones filmogénicas a base de quitosano se realizaron con un SEM FEI QUANTA 200 (Japón). Las películas fueron criofracturadas por inmersión en  $\text{N}_2$  líquido. Las muestras se montaron en tacos de bronce con una cinta bifaz, permitiendo así la visualización de las superficies y de las secciones transversales de los sistemas.

### 2.5.4 Análisis mediante FTIR-ATR

El estudio de las interacciones establecidas en los sistemas multicapa fue llevado a cabo por medidas de FTIR-ATR tal como se describió previamente.

### 2.5.5 Análisis estadístico

Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó el test de comparación de medias de Fisher (LSD) y análisis de varianza (ANOVA), utilizando el paquete estadístico Systat (versión 10, USA), con

un nivel de significación de 0,05. Para evaluar las diferencias entre los espectros obtenidos por FTIR-ATR se realizó un análisis de componentes principales (PCA) mediante el uso del programa The Unscrambler® (versión 8, CAMO, Noruega).

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Caracterización de las nanocelulosas obtenidas

La forma y las dimensiones de los nanocristales de celulosa se estudiaron mediante microscopía TEM y dispersión dinámica de luz. La Figura 2 muestra micrografías TEM de nanocelulosa obtenidas de suspensiones hidrolizadas durante 1, 2 y 3 h a 45 °C.

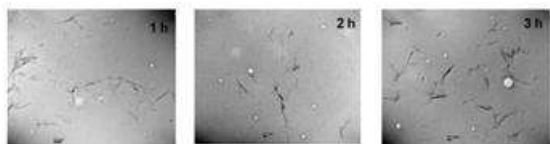


Figura 2. Imágenes obtenidas por TEM de NCCs obtenidas mediante hidrólisis ácida (1, 2 y 3h)

Durante el tratamiento, se introdujeron cargas aniónicas en la superficie de las fibras de celulosa, por lo tanto, las cargas negativas aumentarían la repulsión entre las partículas mejorando el proceso de hidrólisis. De acuerdo con De Souza Lima y Borsali (2004), las características de las NCC obtenidas depende del tipo de ácido, concentración, tiempo y temperatura de la reacción. En este sentido, el tratamiento de materiales celulósicos con  $H_2SO_4$  se ha utilizado ampliamente como método para la extracción de NCC (Bodenson *et al*, 2006). Además, el tratamiento mediante ultrasonido permitió la dispersión de los agregados obteniendo una suspensión coloidal. Teniendo en cuenta que las áreas analizadas fueron muy pequeñas en comparación con el área total de la muestra, los resultados obtenidos de TEM se deben considerar como una estimación aproximada del tamaño real de las NCCs. Se espera que el tiempo de reacción tenga un impacto significativo en la difusión del ácido a las regiones amorfas de la celulosa que no ocurre instantáneamente. Según Sadeghifar *et al*. (2011), la velocidad relativa de la hidrólisis es más rápida al comienzo del proceso cuando las regiones amorfas fácilmente accesibles se hidrolizan y posteriormente disminuye significativamente a medida que el ácido ataca el extremo reductor y la superficie de las regiones cristalinas residuales. En este sentido, se observó una tendencia a disminuir la longitud de NCC al aumentar el tiempo de hidrólisis. Resultados similares fueron informado por Azizi *et al*. (2005).

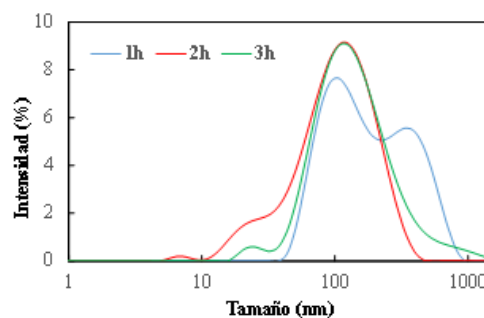


Figura 3. Perfiles de distribución de tamaño de partícula de nanocelulosas obtenidas a diferentes tiempo de hidrólisis (1h, 2h y 3h)

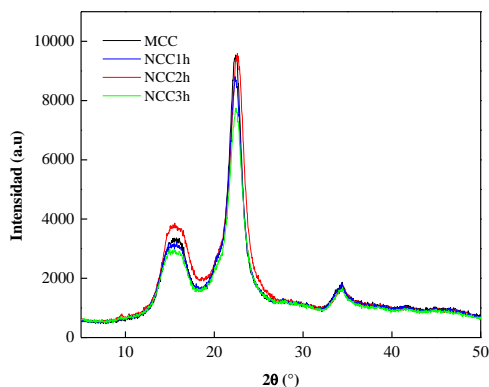
Estos resultados se correlacionaron con el análisis morfológico de las suspensiones de NCC realizadas por TEM. Por lo tanto, el acortamiento de las NCC resultó más evidente con el aumento del tiempo de hidrólisis debido a que tratamientos prolongados con ácidos fuertes conducen a materiales más cristalinos (Martínez-Sanz *et al*, 2011).

Mientras tanto, el tamaño de las partículas de NCC obtenidas mediante dispersión de luz dinámica mostró que con el aumento del tiempo de hidrólisis (1, 2 y 3h), se obtuvieron partículas más pequeñas con la distribución de tamaño centrada en 100 nm (Figura 3).

El potencial zeta de las NCC fue -72.8 mV en promedio independientemente del tiempo de hidrólisis. Este valor está asociado con la hidrólisis con ácido sulfúrico que produjo partículas con superficie cargada negativamente producto de la esterificación de los grupos hidroxilo por los iones sulfato. Esta carga superficial indujo la formación de una suspensión coloidal estable mediante estabilización electrostática.

El tratamiento con ácido provoca una hidrólisis preferencial de regiones amorfas presentes en el MCC mediante un proceso de reacción superficial, mientras que los dominios cristalinos tienen una mayor resistencia al ataque ácido y permanecen intactos. Según De Souza Lima y Borsali (2004), es posible modificar el índice de cristalinidad del material obtenido variando el tiempo de hidrólisis.

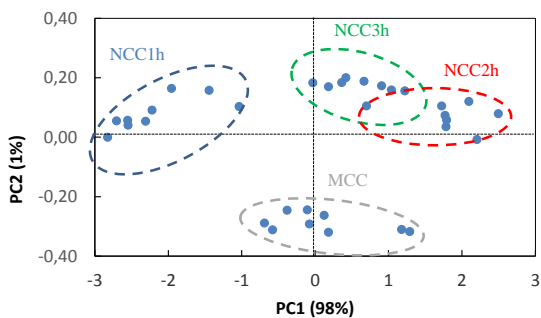
Los patrones de XRD de las muestras de polvo de MCC se muestran en la Figura 4. La estructura cristalina de la MCC proporcionó picos localizados a  $2\theta = 15.6, 20.2, 22.4$  y  $34.4^\circ$ .



**Figura 4. Difracción de rayos X de celulosa microcristalina (MCC) y nanocelulosas obtenidas a diferentes tiempos de hidrólisis (NCC1 h, 2 h y 3 h)**

El difractograma de las partículas de NCC obtenidas después de la hidrólisis exhibió picos cristalinos similares. Los picos a  $2\theta = 15.6, 22.4$  y  $34.4^\circ$  pueden deberse a los planos reticulares (110), (200) y (040) para celulosa tipo I, respectivamente (Shankar y Rhim, 2016). Asimismo, la hidrólisis ácida de MCC indujo la desaparición del hombro localizado a  $2\theta = 20.2^\circ$ .

Por otro lado, los picos centrados en  $15.6$  y  $22.4^\circ$  fueron más amplios en el caso de NCC tratados con hidrólisis ácida durante 2 h, lo que indica que el tamaño del cristalito del NCC resultó más pequeño que el de otras muestras.



**Figura 5. Gráfico bi-plot de de celulosa microcristalina (MCC) y nanocelulosas obtenidas a diferentes tiempo de hidrólisis (NCC 1, 2 y 3h)**

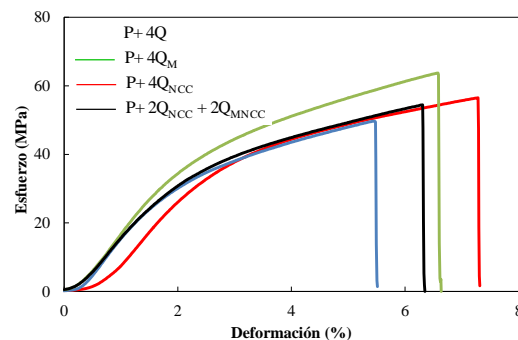
La variación sistemática de los valores experimentales se explicó principalmente por medio de 2 PC. En la Figura 5, las componentes principales (PC1 y PC2) representaron el 98% y el 1% de la varianza total, respectivamente. Al analizar el bi-plot, se pudo inferir que la incorporación de las nanopartículas produjo una discriminación de todas las muestras (MCC, NCC1h, NCC2h y NCC3h) en 4 clusters en la región de análisis  $1400-1750\text{ cm}^{-1}$ . Se pueden sugerir dos grupos basados en la distribución de muestras a lo largo de PC2: un grupo con puntajes PC2 negativos (MCC) y otros con puntajes

ubicados en el lado positivo de PC2 (NCC1h, NCC2h y NCC3h). Además, la distribución de muestras a lo largo de PC1 mostró el grupo NCC1h con puntuación negativa y otros grupos (NCC2h y NCC3h) con puntuaciones positivas. En base a estos resultados se seleccionó el tratamiento de 2 h para la obtención de NCC destinadas a la formulación de soluciones nanocompuestas de quitosano para su aplicación en soportes celulósicos.

### 3.2 Sistemas multicapa

#### 3.2.1 Propiedades mecánicas y fisicoquímicas





Los perfiles mecánicos de los sistemas multicapa evidenciaron que la inclusión de las nanocelulosas (NCC) como agentes de refuerzo mejoró significativamente ( $P < 0,05$ ) las propiedades mecánicas, registrándose mayores valores de esfuerzo y deformación (Figura 6).



**Figura 6. Perfiles mecánicos de los sistemas multicapa**

La inclusión de NCC en la formulación de los sistemas impregnados con soluciones a base de quitosano disminuyó los valores de WVP un 22% y 50% para  $P+4Q_{NCC}$  y  $P+2Q_{NCC} + 2Q_{MNCC}$ , respectivamente. Del mismo modo, el ángulo de contacto de las muestras impregnadas con soluciones nanocompuestas evidenciaron mayores valores asociados a una superficie más hidrofóbica (Tabla 2).

**Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas y de barrera al vapor de agua de los sistemas multicapa**

	Humedad	Angulo de contacto (°)	WVP $\times 10^{11}$ (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
P+ 4Q	13,72 <sup>a</sup>	 53,8 <sup>a</sup>	6,35 <sup>d</sup>
P+ 4Q <sub>MI</sub>	13,24 <sup>a</sup>	 54,4 <sup>a</sup>	7,83 <sup>b</sup>
P+ 4Q <sub>NCC</sub>	12,27 <sup>b</sup>	 69,0 <sup>b</sup>	4,94 <sup>b</sup>
P+ 2Q <sub>NCC</sub> +2Q <sub>MNCC</sub>	10,46 <sup>b</sup>	 73,4 <sup>b</sup>	3,13 <sup>b</sup>

Letras diferentes en la misma columnas demuestran diferencias significativas usando test de comparación de Fisher (p<0,05).

### 3.2.2 Análisis microestructural

La morfología superficial y los cortes transversales obtenidos por SEM de los papeles impregnados con soluciones filmogénicas a base de quitosano se muestran en la Figura 7. Las micrografías revelaron que las soluciones nanocompuestas de quitosano (P+ Q<sub>NCC</sub>) penetraron en el soporte celulósico cubriendo completamente las fibras de celulosa y llenando los poros característicos de la estructura del papel. Asimismo, la penetración de la solución se corroboró por visualización de una película superficial. Estos resultados sugieren que las soluciones nanocompuestas actúan como un relleno de los poros de la estructura de celulosa. Similares resultados fueron informados por Bordenave et al. (2007).

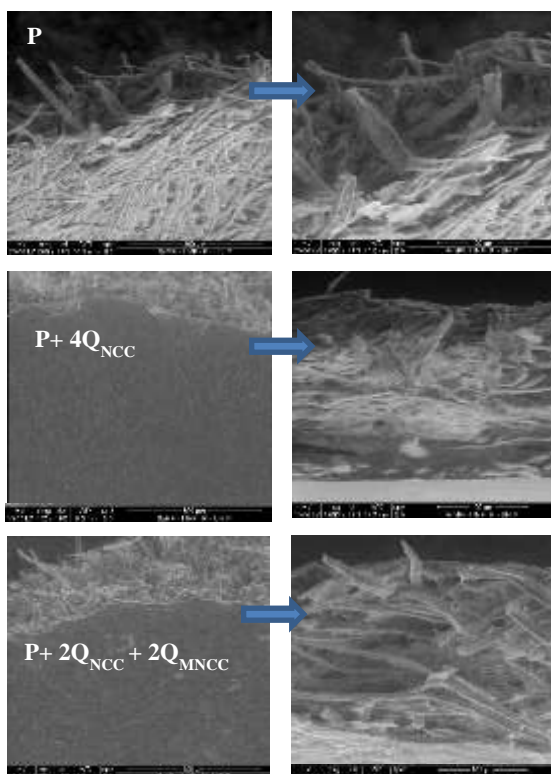


Figura 7. Imágenes obtenidas por SEM de los materiales multicapa

Estos resultados sumados a la mayor hidrofobicidad del material por el agregado de las soluciones nanocompuestas a base de Q permiten explicar las mejores propiedades de barrera debido a una menor transferencia de vapor de agua a través de las películas (Tabla 2). Por otra parte, el corte transversal de las películas muestra la porosidad interna de los materiales y el predominio de la impregnación cerca de la superficie del material con formación de una matriz continua y compacta (Figura 7).

El espectro FTIR-ATR característico del quitosano evidenció la banda a 1645 cm<sup>-1</sup> asignada a la amida I correspondiente al estiramiento del C=O y en 1556 cm<sup>-1</sup> la banda de la amida II debida al estiramiento del grupo N-H (datos no mostrados). En este sentido, es importante señalar que los espectros de los soportes celulósicos impregnados con soluciones de quitosano exhibieron desplazamientos de las bandas de amida I y II a 1606 y 1530 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 8a). Los resultados obtenidos corroboran las interacciones establecidas entre el papel y el recubrimiento que podrían explicarse considerando la afinidad sustrato-material impregnado.

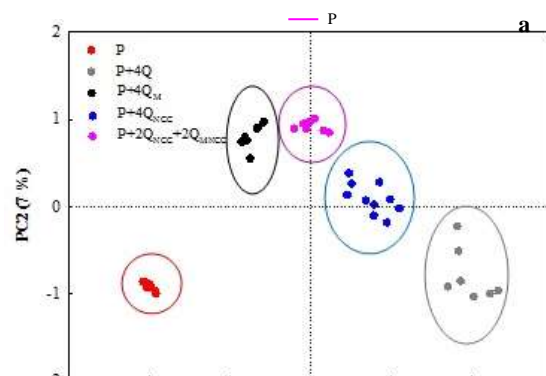


Figura 8. Análisis espectral FTIR-ATR de los sistemas multicapa.

El análisis de PCA para todas las muestras determinó que la varianza estuvo explicada mayormente por 2 PCs para las regiones espectrales analizadas. En la Figura 8b se muestra el gráfico bi-

plot obtenido para las dos componentes principales (PC1 y PC2) las cuales representaron el 92% y el 7% de la varianza total, respectivamente. Al analizar el bi-plot, se pudo inferir que la impregnación de los soportes celulósicos con distintas soluciones a base de quitosano produjo una separación de las muestras en 5 clústeres en la región de análisis 1400-1750  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4. Conclusiones

Se optimizaron las condiciones de procesamiento para la obtención de NCC a partir de la hidrólisis de celulosa microcristalina seleccionando la condición de 2h a 45°C.

Fue posible obtener sistemas multicapas a partir de soluciones filmogénicas de Q y su derivado  $Q_M$  con o sin el agregado de nanocristales de celulosa.

Los estudios por FTIR-ATR y el análisis de PCA confirmaron las interacciones establecidas entre las soluciones a base de quitosano y los soportes celulósicos. Las micrografías obtenidas por SEM revelaron la existencia de una buena adhesión entre los recubrimientos y el papel.

La impregnación de los soportes celulósicos con soluciones nanocompuestas de quitosano permitió mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. Además, se obtuvieron matrices más hidrofóbicas resultando una alternativa interesante para mejorar las propiedades relacionadas con la afinidad por el agua.

#### 5. Referencias

Azeredo, H. M.; Mattoso, L. H.; Avena-Bustillos, R. J. A.; Filho, G. C.; Munford, M. L.; Wood, D. (2010). *Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading & plasticizer content*. Journal of Food Science, 75, 19–28.

Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. (2005). *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. Biomacromolecules, 6 (2), 612-626.

Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. (2006). *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*. Cellulose, 13,171-180.

Bordenave, N.; Grelier, S.; Pichavant, F.; Coma, V. (2007). *Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure–property relationships*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (23), 9479-9488.

De Souza-Lima., M.; Borsali, R. (2004). *Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties and applications*. Macromolecular Rapid Communications, 25, 771-787.

Dehnad, D.; Emam-Djomeh, Z.; Mirzaei, H.; Jafari, S.M.; Dadashi, S. (2014). *Optimization of physical and mechanical properties for chitosan–nanocellulose biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 25, 222–228

Frone, A. N.; Panaitescu, D.M.; Donescu, D. (2011). *Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers*. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 73, 133-152.

Martínez-Sanz, M.; López-Rubio, A.; Lagaron, J. M. (2011). *Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers*. Carbohydrate Polymers, 85 (1), 228-236.

No, H.K.; Meyers, S.P.; Prinyawiwatku, W.; Xu, Z. (2007). *Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review*. Journal of Food Science, 72, 87–100.

Pighinelli, L.; Kucharska, M. (2014). *Properties and Structure of Microcrystalline Chitosan and Hydroxyapatite Composites*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 5, 128-138.

Rivero, S.; Lecot, J.; Pinotti, A. (2017). *Impregnation of Kraft paper support with polylactic acid multilayers*. Advanced Materials Letter, 8, 741–751.

Rivero, S.; Giannuzzi, L.; Garcia, M.A; Pinotti, A. (2013). *Chitosan active films developed for pastry dough conservation*. Journal Food Engineering, 116, 524–531.

Sadeghifar, H.; Filpponen, I.; Clarke, S.P.; Brougham, D.F.; Argyropoulos, D.S. (2011). *Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface*. Journal of Material Science, 46, 7344-7355.

Shankar, S.; Rhim, J. W. (2016). *Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: the effect on the performance and properties of agar-based composite films*. Carbohydrate Polymers, 135, 18-26.

Wang, H.; Roman, M. (2001). *Formation and Properties of ChitosanCellulose Nanocrystal PolyelectrolyteMacroion Complexes for Drug Delivery Applications*. Biomacromolecules, 12, 1585–1593.

## **18TCAm. Bioadhesivos a base de almidón modificado aplicados a subproductos de la industria de la madera**

### **Bioadhesives based on modified starch applied to by-products of the wood industry**

Yuliana Monroy<sup>1</sup>, Sandra Rivero<sup>1,2</sup>, M. Alejandra García<sup>1,2</sup>.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CCT CONICET La Plata. 47 y 116. 2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115. La Plata, Buenos Aires, Argentina. yuliana.m92@hotmail.com.

#### **Resumen**

Los adhesivos naturales (bioadhesivos) son sustancias formuladas parcial o totalmente a partir de recursos naturales, siendo su utilización en la elaboración de paneles una alternativa interesante.

El objetivo del trabajo fue obtener bioadhesivos a partir de almidón de mandioca modificado, estudiar sus propiedades reológicas y evaluar su aplicación en la formulación de paneles sustentables.

Los bioadhesivos se formularon a partir de suspensiones de almidón de mandioca al 5% (p/p) modificado con 30% (p/p) de ácido cítrico o butano-tetra-ácido carboxílico (BTCA) gelatinizadas (90°C- 20min) con agregado de almidón nativo al 5% (p/p) como relleno. Las características reológicas de los adhesivos se analizaron en un reómetro Rheo Stress 600. Las pastas presentaron un comportamiento pseudoplástico; la incorporación del relleno aumentó la viscosidad aparente a 500s<sup>-1</sup>. Los espectros dinámicos mostraron las características viscoelásticas del sistema.

Los paneles se obtuvieron a partir de mezclas de fibrofácil (SPF):adhesivo (1:1-1:0,6) en una prensa hidráulica. El color de los paneles se vio afectado por la relación SPF:adhesivo y la temperatura de moldeo (120-160°C). Los materiales más resistentes se obtuvieron con baja relación SPF:adhesivo y mayores temperaturas de procesamiento. Mediante FTIR-ATR se estudiaron la compatibilidad y las interacciones sustrato:adhesivo. Así, fue posible obtener paneles sustentables resistentes en base a un adhesivo ecocompatible.

Palabras clave: bioadhesivos, almidón modificado, reología, paneles sustentables.

#### **Abstract**

Natural adhesives (bioadhesives) are substances that are partially or totally formulated from natural resources being their use in panel production an interesting alternative from the environmental point of view. The objective of the work was obtain bioadhesives from modified cassava starch, to study their rheological properties and to evaluate their application in the formulation of sustainable panels.

Bioadhesives were formulated from cassava starch suspensions of 5% (w/w) cassava starch modified with 30% (w/w) citric acid or butane tetracarboxylic acid (BTCA) and gelatinized at 90°C for 20min with the addition of native starch at 5% (w/w) as filling. The rheological behavior of the pastes was analyzed in a Rheo Stress 600 rheometer. The starch pastes presented a pseudoplastic behavior. The incorporation of the filler increased the apparent viscosity. The dynamic spectra showed the viscoelastic characteristics of the system.

The panels were obtained from blends of fibrofácil (SPF):adhesive (1:1-1:0.6) by using a hydraulic press. The color of the panels was affected by the SPF:adhesive ratio and the molding temperature. The most resistant materials were obtained with low SPF:adhesive ratio and higher processing temperatures (120°C-160°C). Through FTIR-ATR compatibility and substrate:adhesive interactions were studied.

Thus, it was possible to obtain sustainable panels based on an ecocompatible adhesive.

Keywords: carboxylic acids, modified starch, rheology, sustainable panels.



## 1. Introducción

El uso de madera subutilizada y de los residuos generados en la actividad forestal como materia prima para la elaboración de paneles es una alternativa interesante, tanto desde el punto de vista medioambiental como por su viabilidad económica. Los adhesivos naturales (bioadhesivos) son sustancias formuladas parcial o totalmente a partir de recursos naturales. En el área de materiales, el almidón se ha utilizado como adhesivo en una amplia gama de productos, incluyendo aglutinantes, material de encolado, pegamentos y pastas (Umamura, 2012). El almidón de mandioca (*Manihot esculenta*) resulta muy atractivo en la formulación de este tipo de productos debido a su disponibilidad, bajo costo y naturaleza no tóxica y biodegradable (Iman, 1999). Por otra parte, el agregado de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico y el butano tetra-ácido-carboxílico (BTCA) es una opción amigable con el medioambiente para modificar las propiedades de las suspensiones de almidón. La inclusión de estos poliácidos en la formulación de dispersiones adhesivas permite mejorar la interacción adhesivo-sustrato, incrementar la fuerza de adhesión, controlar la viscosidad y las propiedades reológicas del adhesivo, disminuyendo su tiempo de secado (Olsson, 2013). Además, una opción para mejorar las características reológicas de las formulaciones es la inclusión de cargas o rellenos en las mismas. A tal fin el efecto de la inclusión de almidón nativo resulta una opción poco estudiada.

El **objetivo** del trabajo fue obtener bioadhesivos a partir de almidón de mandioca modificado, estudiar sus propiedades reológicas y evaluar su aplicación en la formulación de paneles sustentables a través del estudio de las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y estructurales.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Obtención de bioadhesivos

Se prepararon suspensiones de almidón de mandioca (*Manihot esculenta*) al 5% (p/p) con 30% (p/p) de ácido cítrico o butano-tetra-ácido carboxílico (BTCA) las que fueron gelatinizadas a 90°C durante 20min en un baño termostático. Para mejorar las propiedades de los adhesivos formulados se agregó almidón nativo de mandioca al 5% (p/p) como relleno.

#### 2.1.1 Caracterización reológica

El comportamiento reológico de los bioadhesivos se analizó en un reómetro Rheo Stress 600

ThermoHaake (Haake, Alemania) usando un sistema plato-plato de 35 mm de diámetro (PP35) a temperatura controlada (20°C). Para estudiar el comportamiento de flujo de las suspensiones gelatinizadas de almidón se utilizó el modo rotacional. Las curvas obtenidas de esfuerzo vs velocidad de deformación se ajustaron matemáticamente con el modelo de Ostwald de Waele. Se calculó la viscosidad aparente de los adhesivos a 500s<sup>-1</sup>. Además, para evaluar la dependencia con el tiempo del comportamiento reológico se determinó el índice de tixotropía (Pas<sup>-1</sup>). Asimismo, utilizando el modo dinámico se hicieron barridos de frecuencia (0,01 a 100 Hz) a un valor de esfuerzo constante (1Pa). Los parámetros reológicos dinámicos registrados fueron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la tangente del ángulo de desfase (tan δ). Los ensayos reológicos se realizaron al menos por duplicado.

### 2.2 Obtención de paneles sustentables

Para la obtención de los paneles se utilizó un subproducto del procesamiento de fibrofácil (SPF) empleando tamices (ALEIN International, Argentina) con un tamaño de partícula aproximado de 300µm. Se prepararon mezclas de adhesivo y el SPF en diferentes proporciones. La mezcla se colocó en láminas de teflón previo a la etapa de termoformado. Los paneles se obtuvieron por termo-compresión de las mezclas utilizando una prensa hidráulica aplicando una presión de 300kg/cm<sup>2</sup> durante 30min en el rango de 120-160°C. Asimismo, se estudió el efecto de la relación SPF:adhesivo (1:1-1:0,6) en el procesamiento, la calidad y propiedades de los materiales obtenidos.

### 2.3 Caracterización fisicoquímica de los paneles

#### 2.3.1 Color superficial

El color superficial de los paneles obtenidos se determinó mediante un colorímetro Minolta CR400 (Japón). Se utilizó la escala de CIELab, midiendo la luminosidad L y los parámetros de cromaticidad a\*(rojo-verde), b\*(amarillo-azul), chroma (C\*) y ángulo hue (h). Se realizaron 10 determinaciones por muestra.

#### 2.3.2 Espesor y densidad

Se determinó el espesor de los paneles obtenidos con un medidor digital, microprocessor CM-8222 para materiales no conductores y sustratos no ferrosos (SolTec, Argentina). Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes posiciones elegidas al azar. Asimismo se calculó la densidad del material

(g/cm<sup>3</sup>) considerando el peso de muestras de área de 2cm x2 cm y el espesor de los mismos.

### 2.3.3 Ángulo de contacto

Para estudiar la humectabilidad o mojabilidad de la superficie de los materiales obtenidos se determinó el ángulo de contacto de los paneles obtenidos empleando un goniómetro modelo 190 (Ramé-hart, Instrument co., USA). En un portaobjeto se colocó la muestra adherida con cinta bifaz y se dejó caer una gota de agua calidad miliQ. Se realizó al menos 8 determinaciones para cada muestra. Las imágenes se obtuvieron con la cámara digital acoplada en el equipo.

### 2.3.4 Propiedades mecánicas

Se realizó un ensayo de punción empleando un analizador de textura TAXT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd, Reino Unido) para estudiar las características mecánicas de los paneles. Se utilizó una sonda SMSP/3 de aluminio de 2 mm de diámetro. A partir de los perfiles mecánicos se midió la fuerza máxima (N) y la deformación (mm). El esfuerzo (MPa) se calculó con la fuerza máxima y el área transversal de cada panel. Se realizaron al menos 10 determinaciones de cada panel. Los datos se procesaron utilizando el software Texture Expert.

### 2.3.5 FTIR-ATR

Los espectros FTIR-ATR de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro de IR (Nicolet, iS 10 ThermoScientific, Madison, USA) con accesorio de cristal de diamante que permitió la obtención de espectros ATR (Reflectancia Total Atenuada). Los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> por acumulación de 32 escaneos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en el modo de absorbancia. Los datos fueron analizados utilizando el software Omnic 8.3 (ThermoScientific, Madison, USA).

## 2.4 Análisis estadístico

Se realizaron análisis multifactoriales de varianza mediante el uso del software (InfoStat, 2016). Las diferencias se determinaron mediante el test de la diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) usando un nivel de significación p=0,05.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Análisis reológico

La suspensión de almidón de mandioca nativo (Figura 1a) presentó un comportamiento pseudoplástico tixotrópico, ajustando

satisfactoriamente con el modelo de Ostwald de Waele. La gelatinización en presencia de ambos ácidos policarboxílicos condujo a adhesivos con menor viscosidad aparente como consecuencia de la hidrólisis en las cadenas poliméricas del almidón. Similares resultados fueron obtenidos por Yu *et al.*, 2005. Asimismo, el agregado del relleno en la formulación adhesiva provocó un aumento del 52% en la viscosidad aparente para la formulación con ácido cítrico, mientras que en las formulaciones con BTCA dicho aumento fue del 139% (Tabla 1).

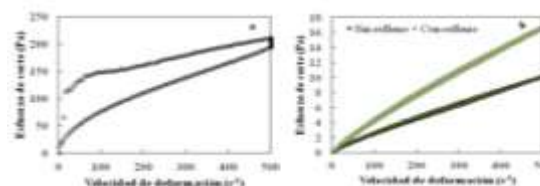


Figura 1. Esfuerzo de corte (Pa) en función de la velocidad de deformación (s<sup>-1</sup>) para adhesivos a base de: a) almidón nativo, b) almidón tratado con ácido cítrico con o sin relleno.

Tabla 1. Parámetros reológicos del almidón nativo y de distintas formulaciones de adhesivos

Muestra	Tixotropía (Pas <sup>-1</sup> )	Viscosidad a 500s <sup>-1</sup> (mPas)	G' (1Hz)	G'' (1Hz)
Nativo	24265 <sup>a</sup>	412,61 <sup>a</sup>	8,48 <sup>a</sup>	4,18 <sup>a</sup>
AC sin relleno	762 <sup>b</sup>	20,4 <sup>b</sup>	0,45 <sup>b</sup>	0,51 <sup>b</sup>
AC con relleno	68 <sup>c</sup>	30,9 <sup>c</sup>	0,58 <sup>c</sup>	0,65 <sup>b</sup>
BTCA sin relleno	-	37,32 <sup>d</sup>	0,56 <sup>c</sup>	0,71 <sup>b</sup>
BTCA con relleno	918 <sup>d</sup>	89,08 <sup>e</sup>	0,97 <sup>d</sup>	1,02 <sup>c</sup>

Los espectros mecánicos para las pastas tratadas con ácido evidenciaron un comportamiento del tipo de solución concentrada (Steffe, 1996) como consecuencia de la hidrólisis del almidón (Figura 2). Se observó una dependencia de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') con la frecuencia en todo el rango ensayado producto de la desestructuración del almidón generada por los ácidos.

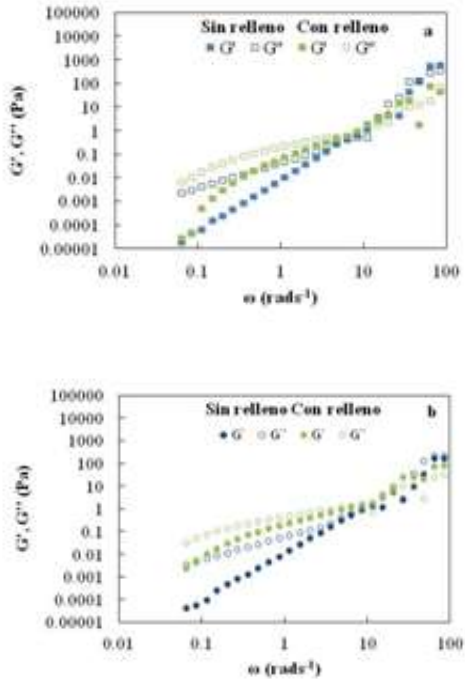


Figura 2. Espectros mecánicos de los bioadhesivos formulados con almidón de mandioca y a) ácido cítrico, b) BTCA con o sin relleno.

### 3.2 Paneles sustentables

A partir de estudio reológico de los adhesivos se seleccionaron las formulaciones con relleno para su aplicación en el diseño de paneles sustentables.

En las Figuras 3 y 4 se observan los paneles obtenidos por termo-compresión a distintas temperaturas de mezclas de residuos del procesamiento de fibrofácil (SPF) con distinta relación de los adhesivos desarrollados. La presencia de BTCA no permitió obtener una matriz homogénea a 120°C (Figura 3a) independientemente de la relación de SPF:adhesivo ensayada. Cabe señalar que las formulaciones adhesivas con BTCA relación SPF:adhesivo 1:0,6 resultaron ineficientes para la formación de paneles homogéneos. Esto podría ser un indicio de la necesidad de optimizar la relación SPF:adhesivo según el tipo de adhesivo utilizado.

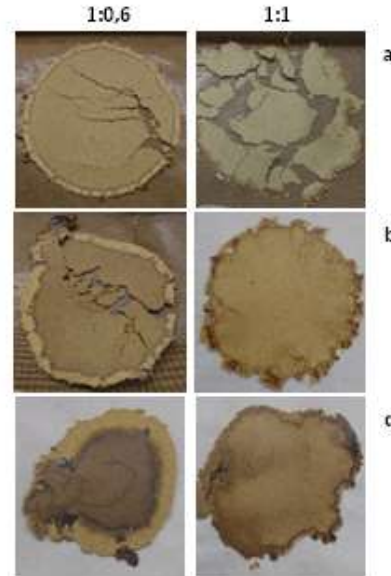
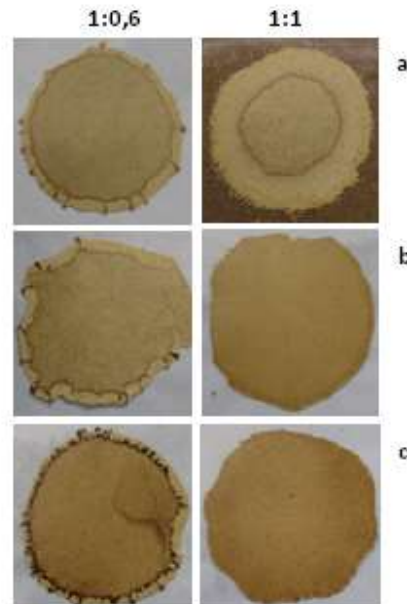


Figura 3. Paneles formulados a base de almidón modificado con BTCA a diferentes temperaturas de moldeo: a) 120, b) 140 y c) 160°C

En el caso de las formulaciones con AC, el prensado permitió obtener paneles con espesores en el rango de 732-954  $\mu\text{m}$  y 654-942  $\mu\text{m}$  para la relación SPF: adhesivo 1:0,6 y 1:1, respectivamente. Se observó una disminución de este parámetro con el aumento de la temperatura de prensado. Por su parte, los formulados con BTCA exhibieron valores en el rango de 586-947  $\mu\text{m}$  y 399-578  $\mu\text{m}$  para la relación SPF: adhesivo 1:0,6 y 1:1, respectivamente.



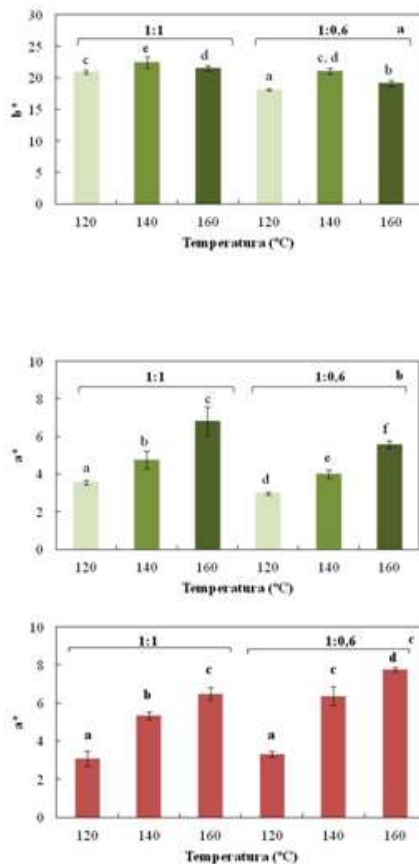
Las densidades obtenidas fueron en promedio de  $1\text{g cm}^{-3}$  independientemente de la relación SPF:adhesivo ensayada. Similares resultados fueron informados por Umemura *et al.*, (2011).

Por su parte, el tratamiento con ácido cítrico permitió obtener paneles en todas las condiciones de temperatura y relación SPF:adhesivo ensayadas (Figura 4).

**Figura 4. Paneles formulados con adhesivo a base de almidón modificado con ácido cítrico a diferentes temperaturas de moldeo: a) 120, b) 140 y c) 160°C**

### 3.2.1 Color superficial

Con el prensado a 120 °C los paneles presentaron el color propio del residuo de SPF, el cual se intensificó a medida que aumentó la temperatura de prensado (Figura 5a,b); además de obtener un panel más compacto para el caso de los adhesivos formulados a partir de almidón modificado con ácido cítrico. Del análisis del efecto del tipo de ácido utilizado en la formulación del adhesivo a una temperatura fija (140°C) se observó un mayor valor de los parámetros de cromaticidad para los paneles con BTCA (relación 1:0,6), Figura 5c.

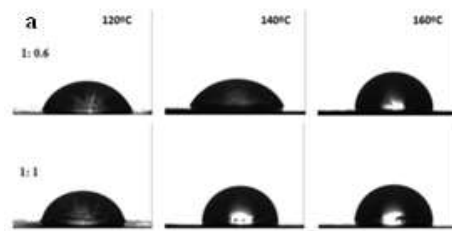


**Figura 5. Valores de cromaticidad a\* y b\* para los paneles formulados a base de almidón modificado con a-b) ácido cítrico y c) con BTCA.**

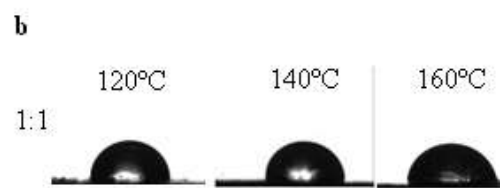
### 3.2.2 Ángulo de contacto

La superficie de los paneles resultaron hidrofóbicas producto de la formación de una matriz SPF:adhesivo resistente al agua. El entrecruzamiento entre el almidón modificado con los ácidos policarboxílicos y el residuo de madera durante el proceso de termo-compresión permitió obtener ángulos de contacto superiores a 60°, acentuándose esta tendencia con el aumento de la temperatura de moldeo (Figura 6a).

Del análisis del efecto del ácido en la formulación del adhesivo se pudo inferir que a igual relación SPF:adhesivo y temperatura de procesamiento, los paneles con BTCA presentaron ángulos de contacto inferiores respecto a los de AC (Figura 6b), indicando que presentan menor carácter hidrofóbico, Tabla 2. Esta es una característica relevante para este tipo de materiales ya que condiciona su utilización.



**Figura 6a. Imágenes del ángulo de contacto sobre paneles formulados a base de almidón modificado con AC.**



**Figura 6b. Imágenes del ángulo de contacto sobre paneles formulados a base de almidón modificado con BTCA.**

**Tabla 2. Valores de ángulo de contacto de paneles formulados con AC y BTCA**

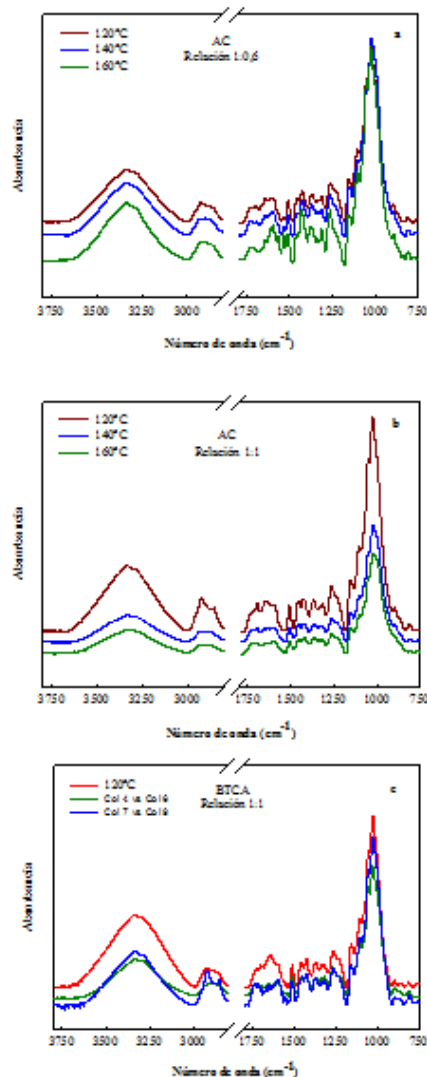
Muestra	120°C	140°C	160°C
SPF:AC 1:0,6	62°	69°	84°
SPF:AC 1:1	72°	89°	90°
SPF:BTCA 1:1	75°	74°	71°

De acuerdo a Oliveira *et al.*, (2010) y Chen *et al.*, (2012) en el rango de temperatura de 100-160°C el número de grupos -OH libres en la superficie de la madera disminuye produciendo enlaces de hidrógeno intermoleculares y fuertes enlaces covalentes, por lo que las interacciones hidrofóbicas aumentan y la superficie disminuye la mojabilidad.

### 3.2.3 FTIR-ATR

La compatibilidad entre el adhesivo y el sustrato se estudió por FTIR-ATR. Los espectros evidencian la amplia banda de absorción en la región 3750-3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7) atribuida al estiramiento O-H presentes en el almidón y en el SPF.

Se observó la banda a 1735  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo C=O característico de la unión éster (Ning *et al.*, 2007). La presencia de esta banda confirma la acción entrecruzante del ácido cítrico con la temperatura. Similares resultados fueron informados por Umemura *et al.* (2012) trabajando con materiales a base de madera y ácido cítrico. Los resultados obtenidos revelan que el ácido cítrico además de hidrolizar al almidón y fluidificar las suspensiones, genera reacciones de entrecruzamiento de los grupos -OH presentes en el almidón y celulosa del SPF, mejorando así la integridad de los paneles obtenidos (Reddy y Yang, 2010).



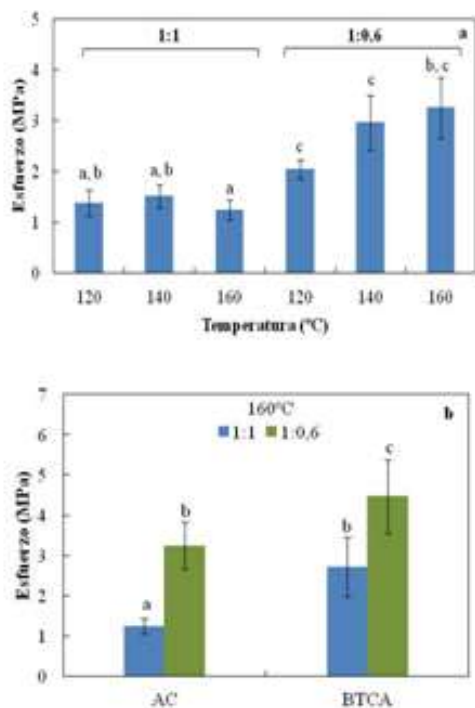
**Figura 7. Espectros FTIR-ATR de los paneles formulados con a) ácido cítrico relación SPF:adhesivo 1:0,6, b) ácido cítrico relación SPF:adhesivo 1:1, y c) BTCA relación SPF:adhesivo 1:1**

Para el otro ácido policarboxílico estudiado se observó un efecto similar. La Figura 7c muestra los espectros de los paneles obtenidos con BTCA evidenciando nuevamente la aparición de la banda a 1735  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo a Patil y Netravali (2016) existen tres contribuciones a dicha banda: (a) la del grupo carbonilo de la unión éster formada debido a la reacción entre BTCA-almidón/SPF o AC-almidón/SPF, (b) el carbonilo del ácido remanente de la reacción y (c) la contribución del grupo carbonilo del anión carboxilato.

Asimismo, la reacción de entrecruzamiento se produce en forma más eficiente en presencia de un catalizador, especialmente en el caso del BTCA (Patil y Netravali, 2016). Cabe destacar que en el presente estudio no se utilizó un catalizador para favorecer la reacción de esterificación.

### 3.2.4 Propiedades mecánicas

Los perfiles mecánicos de los paneles obtenidos presentaron diferencias respecto a la relación SPF:adhesivo utilizada. Los paneles formulados con el adhesivo a base de almidón modificado con ácido cítrico fueron más resistentes a la ruptura a medida que disminuyó la relación SPF:adhesivo y que aumentó la temperatura de prensado (Figura 8a).



**Figura 8. Valores de esfuerzo (MPa) en función de la temperatura de prensado para las relaciones SPF:adhesivo 1:1 y 1:0,6 en paneles formulados con a) ácido cítrico (AC) y b) AC o BTCA a una temperatura de 160°C**

A partir del análisis del efecto del tipo de ácido (Figura 8b) a la temperatura de prensado más alta (160°C) se observó que independientemente de la relación SPF:adhesivo, el BTCA generó paneles más resistentes. Estos resultados se correlacionan con las interacciones sustrato-adhesivo observadas en los espectros de FTIR-ATR.

### 4. Conclusiones

La inclusión de ácido cítrico, BTCA y almidón nativo como relleno permitieron controlar las propiedades reológicas del bioadhesivo.

Fue posible obtener paneles sustentables resistentes a base de bioadhesivo formulado y subproductos del procesamiento de madera.

El color de los paneles se vio afectado por la relación SPF:adhesivo y la temperatura de prensado. Los materiales más resistentes se obtuvieron con baja relación SPF:adhesivo y mayores temperaturas de procesamiento. Los estudios FTIR-ATR revelaron las interacciones sustrato-adhesivo y la compatibilidad de los componentes de las matrices formuladas.

### 5. Referencias

Chen, Y.; Gao, J.; Fan, Y.; Tshabalala, M.A.; Stark, N.M. (2012). *Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (Robinia pseudoacacia) wood*. Bioresources, 7(2), 2236-2248.

Imam, S. H., Mao, L., Chen, L. y Greene, R.V. (1999). *Wood adhesive from crosslinked poly(vinylalcohol) and partially gelatinized starch: preparation and properties*, Starch, 51 (6), 225-229.

Ning, W., Jiugao, Y., y Xiaofei, W. (2007). The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends, Carbohydrate Polymers, 67 (3), 446-453.

Oliveira, R.M.; Brisolari, A.; Sales, A.; Gonçalves, D. (2010). *Wettability, shrinkage and color changes of araucaria angustifolia after heating treatment*. Materials Research 13(3), 351-354.

Olsson, E. (2013). *Effects of citric acid on starch based barrier coatings*. Karlstad University, Sweden.

Reddy, N. y Yang, Y. (2010). *Citric acid cross-linking of starch films*. Food Chem. 118, 702-711

Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*, 1st ed., Freeman Press, USA.

Umamura, K., Ueda T., Munawar, S. S. y Kawai, S S. (2011). *Application of citric acid as natural adhesive for wood*, J. of Applied Polymers Science, 123, 1991-1996.

Umamura, K., Ueda T., y Kawai S. (2012). *Characterization of wood based molding bonded with citric acid*, J. Wood Sci, 58 (1), 38-45.

Yu, J. G., Wang, N., y Ma, X. F. (2005). *The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol*. Starch, 57(10), 494-504.

## 19TCAm. Concentraciones óptimas de quitosano para la coagulación/floculación de efluentes emulsionados de petróleo.

### Optimal concentrations of chitosan for the coagulation/flocculation of crude oil.

John F. Pérez-Calderón <sup>1</sup>, Victoria Santos <sup>1,2</sup>, Noemí Zaritzky <sup>1,2</sup>.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos, CIDCA (CONICET, UNLP, CIC-PBA), Calle 47 y 116 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

2. Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería UNLP, Calle 1 y 47 La Plata, Buenos Aires, Argentina. lic.john.pecal@gmail.com

#### Resumen

Los efluentes producidos por las refinerías de petróleo generan emulsiones estables petróleo/agua. Estos son tratados con diferentes técnicas, la más frecuente es la coagulación/floculación (C/F) en la cual los efluentes se desestabilizan por el agregado de coagulantes como las poliacrilamidas, cuya desventaja radica en que los productos derivados de su hidrólisis son tóxicos para la salud humana. Respondiendo a estos problemas el uso de biopolímeros que puedan desestabilizar estas emulsiones resulta una alternativa atractiva y eco-compatible. El Quitosano (QS) es un polisacárido lineal que se obtiene de desechos de la industria pesquera.

Es un biopolímero no-tóxico, biodegradable y presenta grupos amino libres confiriéndole carácter de polielectrolito catiónico, capaz de generar la C/F. En este trabajo se estudió la acción del QS para la clarificación de efluentes petróleo/agua donde la emulsión presentaba estabilidad debido al efecto de un tensioactivo aniónico (dodecil sulfato de sodio, SDS). Utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) con un diseño central compuesto rotatable (DCCR) se determinaron las condiciones óptimas de desestabilización en función de la concentración de QS y SDS. En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47 g/L la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g/L, respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente. El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez residual <6 % con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66 % del volumen total tratado corresponde efluente clarificado. Los resultados obtenidos indican que el QS es un potente agente desestabilizador de acción rápida y una opción sustentable para el tratamiento de efluentes.

Palabras clave: Coagulación/floculación, quitosano, efluentes emulsionados, optimización de procesos.

#### Abstract

The wastewaters produced by oil refineries generate stable oil/water emulsions. These are treated with different techniques, the most frequent is coagulation/flocculation (C/F) in which the effluents are destabilized by the addition of coagulants such as polyacrylamides, whose disadvantage is that the products derived from their hydrolysis are toxic to human health. Responding to these problems the use of biopolymers that can destabilize these emulsions is an attractive and eco-compatible alternative. Chitosan (CH) is a linear polysaccharide that is obtained from waste from the fishing industry. It is a non-toxic, biodegradable biopolymer and has free amino groups, giving it the character of a cationic polyelectrolyte, capable of generating C/F. In this work we studied the action of CH for the clarification of oil / water effluents where the emulsion presented stability due to the effect of an anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS). Using the response surface methodology with a rotatable central composite design, the optimal destabilization conditions were determined as a function of the concentration of CH and SDS. At an initial crude oil concentration of 1.47 g/L the optimal dosages of CH and SDS predicted by the model were 0.46 y 0.57 g/L, respectively; these results were experimentally validated. The C/F occurs in less than 3 hours with an excellent degree of clarification of the wastewater (residual turbidity <6 % with hydrocarbon removal of 98.61%). Moreover, 66 % of the total volume corresponds to clarified effluent. The results obtained indicate that the CH is a powerful fast-acting destabilizing agent and a sustainable option for the treatment of effluents.

Keywords: Coagulation / flocculation, chitosan, emulsified effluents, process optimization

## 2. Introducción

Los efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo son desechos de la industrialización del crudo y manufacturación de diferentes productos petroquímicos (Harry, 1995). Estos descartes deterioran los cuerpos de agua al momento de su volcado causando problemas de contaminación (Wake, 2005), dichos efluentes se componen de materia oleosa y compuestos tóxicos orgánicos formando emulsiones estables petróleo/agua (O/W). Entre los tratamientos usados para la eliminación de dichas O/W se lleva a cabo métodos fisicoquímicos, siendo los procesos de coagulación/floculación (C/F) los más importantes (Diya'uddee et al., 2011). El proceso de C/F consiste en la adición de un coagulante, produciendo la neutralización de la capa superficial de coloides o la fase dispersa de O/W generando la desmulsificación. Después de este proceso se presenta la floculación, en la cual las partículas desestabilizadas se agregan formando flóculos que sedimentan (Yang et al., 2016).

Generalmente entre los coagulantes empleados se encuentran sales inorgánicas como sulfato de hierro o aluminio y cloruro de poli-aluminio; la principal desventaja de estos compuestos es la producción de grandes volúmenes de lodos tóxicos (Yin, 2010). Además en la región clarificada existe posibilidad de la solubilización de especies químicas como sales de aluminio las cuales producen efectos neurodegenerativos (Ahmad et al., 2006, Bondy 2016).

Otro tipo de coagulantes son los de naturaleza polimérica (CP). Un ejemplo de los CP son las poliacrilamidas que presentan como desventaja la toxicidad de los monómeros residuales (acrilamida y etilenimina) que no reaccionan en la C/F o que quedan libres en los procesos de hidrólisis; dichos compuestos son peligrosos y producen efectos neurotóxicos (Dao et al., 2016).

Teniendo en cuenta que los compuestos usados convencionalmente para el tratamiento de este tipo de efluentes no responden a la sostenibilidad ambiental, una estrategia alternativa es utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente y la salud humana. Entre los polielectrolitos catiónicos naturales usados en el tratamiento de efluentes industriales se encuentra el quitosano (QS) (Emelko y Brown, 2004); este biopolímero es un polisacárido lineal de amplia aplicación en campos como medicina, alimentos, y remediación de efluentes.

El QS se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina. La quitina es el segundo polímero natural más abundante, sólo superado por

la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La quitina se extrae de los caparazones de crustáceos, tales como cangrejos, camarones, etc. (Lizardi-Mendoza et al., 2016).

El QS está formado por cadenas de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada); su principal diferencia con la quitina es la presencia de grupos amino ( $-NH_2$ ) que le confieren carácter de polielectrolito catiónico natural en medio ácido con importantes aplicaciones tecnológicas (Zhang et al., 2016). El QS es un biopolímero de gran interés, debido a que se puede obtener a partir de los desechos residuales provenientes de la industria pesquera, por ende posee un alto valor agregado.

Al ser el QS un polielectrolito catiónico, la densidad de carga a lo largo de la cadena polimérica y su movilidad molecular se ve afectada por el grado de desacetilación (DD). Estas propiedades, junto con la hidrofobicidad pueden jugar un papel importante en las interacciones del QS con moléculas anfífilas comunes en los efluentes emulsionados como son los tensioactivos (TA). La presencia de TA en los residuos O/W de hidrocarburos permite que contaminantes orgánicos hidrófobos sean persistentes en la fase acuosa, mejorando la solubilidad aparente de dichos contaminantes por presencia de sistemas micelares (Volkering et al., 1998).

La presencia de TA en O/W hace que las emulsiones sean sistemas estables. Dentro de los TA estudiados que generan interacciones con el QS se encuentra el dodecil sulfato de sodio (SDS); éste es un TA de carácter aniónico y tiene además un alto grado de biodegradabilidad (Marguesin y Schinner, 1998). Cuando se agrega SDS a una emulsión en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), el TA confiere carga negativa a la emulsión, por tal motivo la adición de QS (polielectrolito catiónico) como agente desestabilizador neutraliza las cargas negativas generando la C/F. Barreiro Iglesias et al., (2005) y Petrovic et al., (2016) han reportado que el uso de SDS en concentraciones superiores a la CMC genera complejos SDS-QS formando hidrogeles insolubles en medio acuoso; la formación de estos hidrogeles es indeseable en los procesos de C/F en sistemas emulsionados.

Los objetivos del presente trabajo son: (a) estudiar la acción del QS y el SDS para la clarificación de efluentes emulsionados de O/W, determinando la turbidez residual, la longitud relativa de la zona clarificada, la demanda química de oxígeno, concentración de hidrocarburos totales y potencial-Z; (b) aplicar la metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotatable para



modelar y optimizar la influencia de las dosis de QS y SDS (variables de operación) en el proceso de desestabilización; c) optimizar las dosis de QS y SDS por medio de la técnica estadística de deseabilidad; d) validar el modelo predictivo y desarrollar un método práctico basado en los resultados optimizados que permita la aplicación de dosis adecuadas de QS y SDS en la clarificación de emulsiones de crudo de petróleo/agua. e) analizar la cinética de desmulsificación a partir de registros fotográficos y mediciones basadas en el fenómeno de la dispersión estática de la luz.

### 3. Materiales y métodos

Se formularon inicialmente diferentes sistemas emulsionados en los cuales se varió la concentración de crudo de petróleo y de SDS. Luego se probaron distintas dosis de QS necesarias para la C/F del proceso. Para analizar la influencia del QS como agente de C/F se midieron los siguientes parámetros: porcentaje de turbidez residual (%TR), longitud relativa de la zona clarificada (CL), potencial-Z (PZ) y demanda química de oxígeno (DQO). Se realizó la optimización aplicando un diseño central compuesto rotatable (DCCR) mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y la herramienta estadística de función de conveniencia o deseabilidad. Por último, la cinética del proceso C/F, se estudió utilizando la técnica de dispersión estática de la luz.

#### 3.1 Sistemas modelo de efluentes emulsionados O/W y ensayos de C/F

Los sistemas emulsionados con los que se trabajó se formularon a partir de: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina; la caracterización de este material fue provista por Refinería YPF La Plata y se describen en la Tabla 1; ii) agua potable y iii) como agente estabilizante SDS (Biopack, Argentina, PM=288.37 g/mol). Las emulsiones se obtuvieron con equipo Ultral Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Staufen, Alemania) a velocidad de 13500 rpm durante 5 min.

El diámetro promedio de las gotas de petróleo, dependiente del volumen (D [4,3]) de las emulsiones O/W obtenidas fue de 13.13  $\mu\text{m}$ , según micrografías obtenidas con una cámara DC 100 (Leica Microscopy Systems Ltd., Heerbrugg, Suiza) acoplada a un microscopio.

El rango de concentración de SDS para formular las emulsiones es importante para evitar que un exceso de SDS genere hidrogeles con el QS, por lo tanto se determinó la CMC de SDS a diferentes valores de pH utilizando un procedimiento conductimétrico

(Khan y Shah, 2008) mediante un equipo CD-4318SD (Lutron, Taiwán).

**Tabla 1. Principales características físicas y químicas del crudo usado.**

Densidad	0.8855 g/ml
Agua	0.560 % p/p
Sales	60.0 mg/kg
Sedimento	0.038 % p/p
Número Ácido	0.8220 mg KOH/g
Azufre	0.1890 % p/p
Viscosidad cinemática/40°C	30.4 mm <sup>2</sup> /s
Punto de Escurrimiento	-6 °C

Para estudiar el proceso de C/F se usó QS en solución al 0.5 % (p/v); ésta se preparó a partir de QS comercial marca Sigma disuelto en ácido acético 1.5 % (v/v). El QS usado tenía un DD de 82.9% y peso molecular de  $5.75 \times 10^5$  g/mol.

Los ensayos de C/F se realizaron de forma discontinua añadiendo diferentes volúmenes de QS en solución a las emulsiones de O/W; la mezcla se agitó durante 30 s con un Vortex Arcano modelo Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China) a 1200 rpm.

La concentración de hidrocarburos totales se determinó por medio de la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) usando como solvente tetracloroetileno (DECC, 2017).

#### 3.2 Turbidez residual y longitud relativa del clarificado

Se calculó la densidad óptica ( $D^{500}$ ) de la emulsión con y sin agregado de QS a 500 nm usando Espectrómetro UV-VIS 1240 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). El %TR se obtiene con la Ec. (1).

$$\%TR = \frac{D_{\text{sobrenadante}}^{500}}{D_{\text{Emulsión}}^{500}} \times 100. \quad (1)$$

donde  $D_{\text{sobrenadante}}^{500}$  es la absorbancia de la emulsión con agregado de QS y  $D_{\text{Emulsión}}^{500}$  es la absorbancia de la emulsión sin QS.

La CL se determinó tomando registro fotográfico de los ensayos en tubos de vidrio después de la adición del QS. Las fotografías se analizaron usando el software ImageJ. CL se calculó usando la Ec. (2), donde  $x_{\text{clarificado}}$  es la longitud de la zona clarificada y  $x_{\text{emulsión}}$  es la longitud de la emulsión sin desestabilizar.

$$CL = \frac{x_{\text{clarificado}}}{x_{\text{emulsión}}} \quad (2)$$

### 3.3 Demanda química de oxígeno

La DQO se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg O<sub>2</sub>/l). Es un método analítico en química ambiental para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000). Los resultados de DQO se expresan como porcentaje de DQO removido (%DQO) y se determinó según la Ec. (3).

$$\%DQO = \frac{DQO_{\text{emulsión}} - DQO_{\text{clarificado}}}{DQO_{\text{emulsión}}} \times 100. \quad (3)$$

### 3.4 Potencial zeta

Se PZ utilizando un equipo Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z (Horiba Instruments Inc., Kyoto, Japan), provisto de un diodo laser JUNO modelo 10G-HO (Showa Optronics Co., Ltd., Yokohama, Japan) operado a 532 nm. La medida del potencial zeta consiste en determinar la carga en la superficie externa del coloide, basándose en la teoría de la doble capa eléctrica. El potencial zeta permite conocer el comportamiento del coloide (movilidad electroforética) durante diferentes condiciones del

proceso (pH, concentración y tipo de sales).

### 3.5 Optimización del proceso de C/F mediante MSR y DCCR

Se utilizó la MSR planteando un DCCR (Box y Draper, 1987) en el cual se estudió la C/F de las emulsiones petróleo/agua con distintas concentraciones de petróleo (0.40, 1.00, 1.47 y 2.55 g/L). Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) concentración de SDS para la formulación de distintas emulsiones, (ii) concentración de QS necesario para la optimización del proceso de C/F. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR, %DQO, CL y PZ. Los ensayos y variables codificadas se muestran en la Tabla 2; para el caso del SDS se trabajó siempre por debajo de la CMC. Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ec. (4)) donde  $\hat{Y}$  es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR, %DQO, CL y PZ.),  $X_{\text{SDS}}$  y  $X_{\text{QS}}$  son las variables independientes (concentraciones de SDS y QS respectivamente expresadas en g/L) y  $\beta_i$  son los coeficientes del modelo siendo el subíndice  $i = 1$  para SDS y 2 para QS.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2. \quad (4)$$

Los resultados se obtuvieron usando el programa SYSTAT 12.0 (Systat Software, Evanston, IL, USA), con una metodología de eliminación tipo "stepwise" para determinar los términos significativos de la Ec. (4). Para realizar el análisis estadístico obtener los diferentes coeficientes de la Ec. (4) se requiere la utilización de tres cifras significativas, de esta forma se puede realizar el análisis de la distribución de residuos, la función "Lack of fit" y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para

Tabla 2. Diseño experimental usado para aplicar la metodología de superficie de respuesta con los códigos correspondientes. SDS = concentración de dodecilsulfato de sodio, QS= concentración de quitosano.

Experimento	Concentración de petróleo en la emulsión g/L								Variable codificada	
	2.55		1.47		1.00		0.40			
	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	$X_{\text{SDS}}$	$X_{\text{QS}}$
1	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
2	1.298	1.257	0.756	0.727	0.510	0.492	0.216	0.197	1	1
3	1.298	0.419	0.756	0.243	0.510	0.164	0.216	0.065	1	-1
4	0.721	0.419	0.409	0.243	0.280	0.164	0.101	0.065	-1	-1
5	0.721	1.257	0.409	0.727	0.280	0.492	0.101	0.197	-1	1
6	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
7	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
8	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
9	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
10	1.009	1.429	0.583	0.826	0.395	0.559	0.159	0.224	0	1.41
11	1.416	0.837	0.828	0.485	0.557	0.328	0.239	0.131	1.41	0
12	1.009	0.247	0.583	0.144	0.395	0.097	0.159	0.038	0	-1.41
13	0.603	0.837	0.337	0.485	0.232	0.328	0.078	0.131	-1.41	0

evaluar los modelos matemáticos aplicados.

### 3.6 Proceso de optimización

Se utilizó la metodología estadística de "conveniencia o deseabilidad",  $d$ , para optimizar las respuestas múltiples teniendo en cuenta el diseño experimental utilizado. Esta metodología se basa en que la calidad de un proceso tiene múltiples características, las cuales son evaluadas y se asegura el éxito del proceso cuando se cumplen los límites "deseados" (Myers et al., 2004). La metodología consiste en determinar un valor de deseabilidad ( $d_j$ ) representado por la función  $d_j(Y_j)$  para cada respuesta  $Y_j(x_j)$  del CCRD. En nuestro caso, las respuestas son %TR, CL, % DQO y PZ, por ende  $j=4$ . La función  $d_j(Y_j)$  asigna números entre 0 y 1; cuando  $d_j(Y_j)=0$  representa un valor totalmente indeseable de  $Y_j(x_j)$  y por el contrario si  $d_j(Y_j)=1$  se obtiene un valor de respuesta ideal o completamente deseable. Cada respuesta  $Y_j$  puede ser maximizada o minimizada (Derringer y Suich, 1980), para el caso de la C/F el %TR y el PZ fueron minimizados; por el contrario CL y %DQO fueron maximizados. Por lo tanto para cada respuesta se obtuvo un valor diferente de  $d_j$ ; es posible combinar los valores de  $d_j$  para obtener un valor de conveniencia global ( $D$ ).

El valor  $D$  se calcula utilizando la media geométrica de los valores  $d$  individuales (Derringer y Suich, 1980; Harrington, 1965). El valor de  $D$  global se calcula de acuerdo a la Ec. (5) donde  $k$  es el número de respuestas, en nuestro caso cuatro.

$$D = \left( \prod_{j=1}^k d_j(Y_j) \right)^{\frac{1}{k}} \quad (5)$$

### 3.7 Cinética de desestabilización de las emulsiones usando método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizaron utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan que consta de un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter; Fullerton, USA). Este es un instrumento capaz de analizar la estabilidad de sistemas coloidales y dispersiones concentradas, mediante la medición de la transmitancia y la retrodispersión (Backscattering, BS) de un sistema opaco atravesado por un pulso de luz correspondiente al infrarrojo cercano.

El equipo permite hacer varias mediciones a diferentes tiempos, obteniéndose una serie de perfiles de BS en función del tiempo (Pan et al., 2002). Realizando sucesivos barridos es posible registrar cambios en la estabilidad de la O/W, a medida que se genera la C/F se evidencia el frente

móvil de la interfase entre la zona clarificada y el sedimento oleoso.

## 4. Resultados y Discusión

### 1.1. Efecto del agregado de SDS para generar el proceso de C/F

Según la Fig 1. Se observa el efecto del agregado de SDS para generar un adecuado proceso de C/F reflejado en un bajo valor de %TR de las emulsiones luego de adicionar QS. En sistemas con SDS y con una adecuada concentración de QS (0.79 g/L) se generó una reducción del %TR en la zona clarificada de los sistemas emulsionados estudiados; esto ocurre por mecanismos de neutralización de cargas superficiales correspondiente a la interacción del tensioactivo aniónico (SDS) con el QS (Bratskaya et al., 2006).

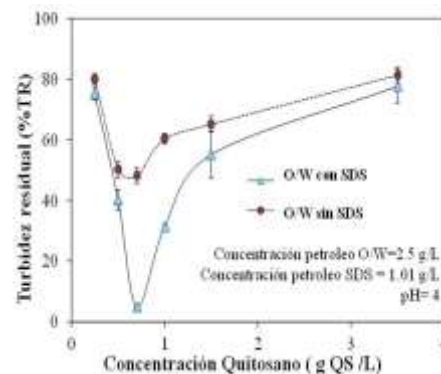


Figura 1. Turbidez residual ( $n=3$ ) con y sin SDS después de la adición de QS. Barras de error corresponde a desviación estándar.

Si la cantidad de QS adicionada es baja ( $<0.79$  g/L), la C/F es incompleta debido a que la cantidad de cargas positivas aportadas son insuficientes y por ende no se logran neutralizar los aniones de la fase dispersa, quedando en suspensión una fase oleosa estable. La sobredosificación de QS ( $>0.79$  g/L) genera un incremento en el %TR con respecto a la dosis adecuada de desestabilización; esto ocurre porque un aumento excesivo de QS puede generar una repulsión (impedimento estérico) entre las moléculas del biopolímero provocando una parcial re-estabilización de las partículas O/W (Rodríguez et al., 2002). Este efecto no es deseable por ello es necesario determinar la dosis óptima, que en estos experimentos resultó 0.79 g/L.

### 1.2. Optimización del proceso de clarificación utilizando el MSP

Una vez comprobada la capacidad del QS como agente C/F se procedió a encontrar la dependencia de las diferentes respuestas analizadas (%TR, CL, %DQO y PZ) con los factores más importantes que inciden en la clarificación: la concentración de SDS y QS.

Tabla 3. Coeficientes determinados de la regresión usando la metodología de superficie de respuesta para cada una de las respuestas analizadas; parámetros estadísticos (coeficiente de correlación  $R^2$  y función falta de ajuste, valor-p). Valores en paréntesis corresponden a desviación estándar. 1=SDS; 2=QS.

	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{12}$	$R^2$	Función falta de ajuste (Valor-p)
<b>2.55 g petróleo/ L</b>								
%TR	351 (4)	-520 (7)	-206(4)	252 (3)	106 (2)	29 (3)	0.997	0.862
CL	-2.9 (0.4)	5.5 (0.7)	2.1 (0.4)	-2.7 (0.3)	-1.16(0.07)	-0.23 (0.08)	0.981	0.937
%DQO	-274 (18)	531 (29)	198 (17)	-260 (13)	-110 (6)	-24 (1)	0.996	0.996
PZ	339 (5)	-515 (7)	-208 (4)	249 (3)	106 (2)	30 (3)	0.998	0.624
<b>1.47 g petróleo/ L</b>								
%TR	344 (2)	-864 (7)	-373 (4)	731 (5)	356 (3)	49(5.0)	0.999	0.874
CL	-3.2 (0.5)	10 (1)	4.2 (0.8)	-8.8 (0.9)	-4.1 (0.5)	-0.80(0.09)	0.981	0.921
%DQO	-350 (21)	1106(366)	470 (23)	-934 (14)	-452 (69)	-93 (1)	0.962	0.959
PZ	293 (2)	-752 (6)	-325 (4)	635 (5)	306 (25)	49 (4)	0.997	0.956
<b>1.00 g petróleo/ L</b>								
%TR	333 (2)	-1253(10)	-519 (6)	1550 (12)	681 (6)	184 (11)	0.999	0.998
CL	-2.6 (0.9)	13 (3)	4.9 (0.9)	-16 (5)	-7.0 (0.9)	-1.5 (0.4)	0.946	0.992
%DQO	-250 (6)	1265(333)	454 (19)	-1613(390)	-670 (19)	-61 (2)	0.950	0.892
PZ	246 (3)	-947 (11)	-394 (6)	1162 (12)	489 (3)	187 (11)	0.950	0.914
<b>0.40 g petróleo/ L</b>								
%TR	249 (5)	-2079 (52)	-1239(40)	6385(146)	4183(110)	910 (76)	0.999	0.573
CL	-2.7 (0.3)	32 (3)	17 (2)	-98 (8)	-64 (6)	-11 (9)	0.990	0.946
%DQO	-263 (41)	3134(395)	1578(302)	-9683(512)	-5581(838)	-1161 (579)	0.978	0.747
PZ	181 (5)	-1581(48)	-931 (37)	3006 (47)	4814 (63)	908 (155)	0.999	0.690

%TR=Turbidez residual, CL=Longitud relativa de la zona clarificada, %DQO=Demanda química de oxígeno removida, PZ=Potencial Z

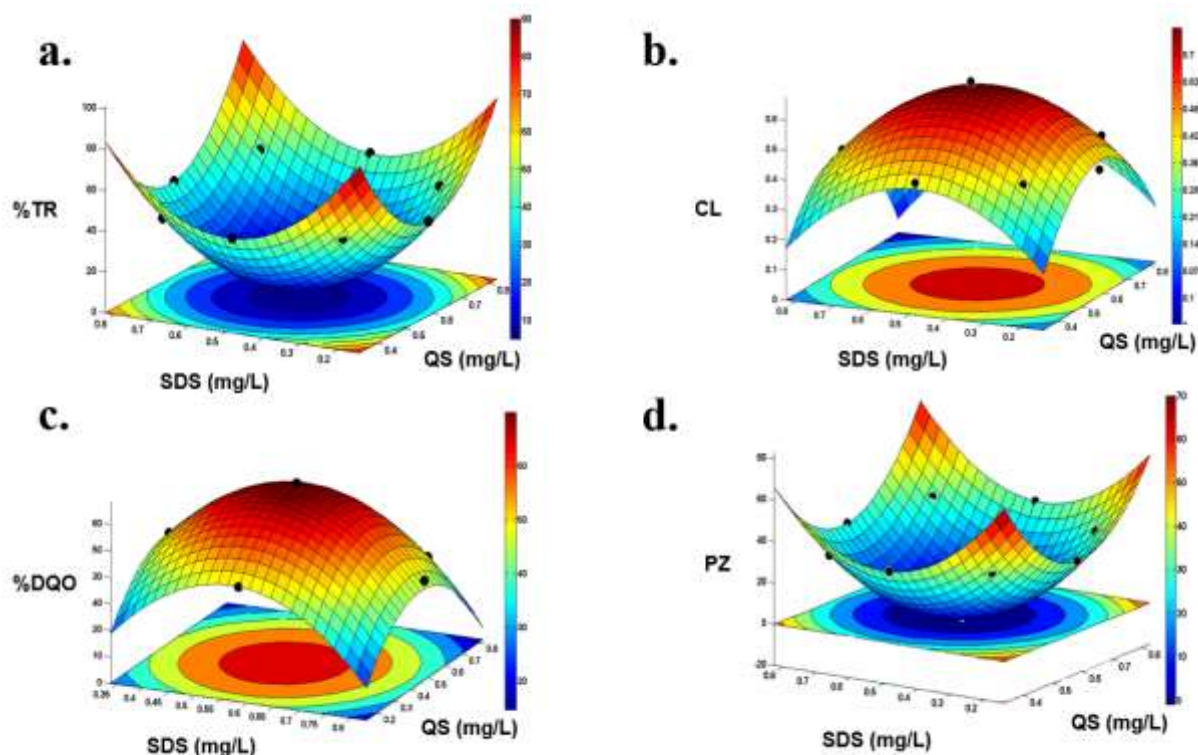


Figura 2. Superficie de respuesta para: a) Turbidez residual (%TR), b) Demanda química de oxígeno removida (%DQO), c) longitud relativa del clarificado (CL), d) potencial zeta (PZ).

Aplicando la MSR y el DCCR planteado para las diferentes concentraciones de crudo (Tabla 2), se obtuvieron los coeficientes ( $\beta_i$ ) de la Ec. (4), usando la metodología "stepwise" con el software SYSTAT 12.0.

Los términos obtenidos se presentan en la Tabla 3 para cada una de las concentraciones de crudo y respuestas analizadas. Para todos los casos la prueba de falta de ajuste y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) mostraron la excelente concordancia del modelo con los datos experimentales (Gan et al., 2007). En la Fig. 2 se muestran las superficies de respuesta obtenidas para una concentración de 1.47 g petróleo/L.

### 1.3. Deseabilidad global y verificación del modelo

Después de conocer los coeficientes de la Ec. (4) para describir las respuestas analizadas en las distintas concentraciones de crudo, se definieron funciones de deseabilidad ( $d_j$ ). En la Tabla 4 se presentan los valores óptimos de SDS y QS. La deseabilidad global (D) se calculó mediante la Ec. (5). Para las cuatro concentraciones de petróleo ensayadas la  $D > 0.9$ ; esto indica que el proceso de optimización fue satisfactorio, por lo cual aplicando la función D se estimaron las cantidades óptimas de SDS y QS necesarias para generar el proceso de C/F a partir de los modelos matemáticos.

Para verificar experimentalmente si las cantidades óptimas de SDS y QS calculadas para generar el proceso de desemulsificación (Tabla 4) son las adecuadas, se formuló una emulsión con una concentración de petróleo de 1.47 g/L utilizando la concentración de SDS determinada mediante la función D (0.57 g/L, Tabla 4). Esta emulsión fue tratada con la cantidad de QS obtenida mediante la optimización matemática (0.46 g/L, Tabla 4) produciéndose un adecuado proceso de C/F.

Los resultados de esta verificación se muestran en la Tabla 5, en la cual se observa los valores predichos por los modelos matemáticos para cada respuesta y los resultados obtenidos experimentalmente con su correspondiente intervalo de confianza (IC) al 95% para un  $n=3$ ; con los resultados de esta verificación fue posible asegurar que las concentraciones de SDS y QS eran adecuadas, además se determinó la concentración total de hidrocarburos en el clarificado obteniéndose una reducción del 98.61%.

### 1.4. Propuesta para determinar la cantidad de SDS y QS variando la concentración de fase oleosa

Con los resultados de los valores óptimos de QS y **Tabla 4. Resultados del proceso de optimización correspondiente a las respuestas predichas (RP), valor global de conveniencia (D) y valores óptimos para el dodecil sulfato de sodio (SDS) y quitosano (QS) para cada concentración de petróleo.**

	Concentración de petróleo (g/L)			
	2.55	1.47	1.00	0.4
	RP	RP	RP	RP
%TR	8.9 (0.3)	5.3 (0.2)	7.1 (0.2)	11.0 (0.6)
CL	0.56 (0.03)	0.66 (0.04)	0.53 (0.07)	0.70 (0.03)
%DQO	67 (1)	73 (1)	65 (7)	72 (5)
PZ	-1.1 (0.4)	-0.8 (0.2)	0.09 (0.02)	0.96 (0.06)
D	0.94	0.98	0.92	0.99
<b>Valores óptimos</b>				
SDS(g/L)	0.99	0.57	0.38	0.15
QS (g/L)	0.79	0.46	0.32	0.16

%TR= Turbidez residual, CL= Longitud relativa del clarificado, %DQO= Demanda química de oxígeno y PZ=potencial Z

**Tabla 5. Respuestas predichas (RP) y experimentales (% TR = turbidez residual, CL = longitud de la zona clarificada, % DQO = demanda química de oxígeno y PZ = potencial Z, n = 3) obtenidas para la coagulación y la floculación del emulsión con una concentración de 1.47 g petróleo/L.**

	RP	Validación Experimental	
		Respuesta experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95 %
%TR	5.34	5.22	0.37
CL	0.66	0.68	0.03
%DQO	73.33	74.75	2.25
PZ	-0.75	-0.64	0.15

SDS determinados a partir de la función D (Tabla 4), se graficaron dichos valores en función de la concentración de la fase oleosa (petróleo), obteniendo una relación lineal (Fig. 3), esto permitió calcular las concentraciones de SDS y QS óptimas para lograr un eficaz proceso de clarificación en un rango de concentraciones de petróleo emulsionado comprendido en 0.4-2.5 g petróleo /L.

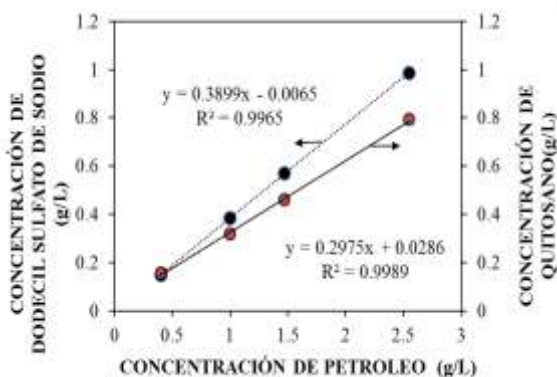


Figura 3. Relación de los valores óptimos de dodecil sulfato de sodio y quitosano.

Para probar la validez del procedimiento estadístico se formuló una emulsión de 2.00 g petróleo/L y según las regresiones lineales de la Fig. 3 se establecieron las concentraciones a utilizar para lograr el proceso de C/F: 0.77 g/L de SDS y 0.57 g/L de QS. Los resultados de dicho procedimiento se presentan en la Tabla 6; en estos se ven diferentes parámetros determinados experimentalmente de la zona clarificada. En la Fig 4. se muestra la evolución en el tiempo de la desestabilización de la O/W.



Figura 4. Evolución en el tiempo de una O/W formulada con 2.00 g petróleo/L y 0.77 g/L de SDS.

### 3.5 Cinética de desestabilización de las emulsiones

Se obtuvieron los perfiles de desestabilización de las emulsiones utilizando el QuickScan vertical scanning analyzer para concentraciones de 1.47 g petróleo/L y 2.00 g petróleo/L. En la Fig 5a se observan los perfiles de desestabilización de una emulsión con una concentración de 1.47 g petróleo/

Tabla 6. Características de la zona clarificada obtenida del proceso de C/F emulsión de petróleo con una concentración de 2.0 g/L.

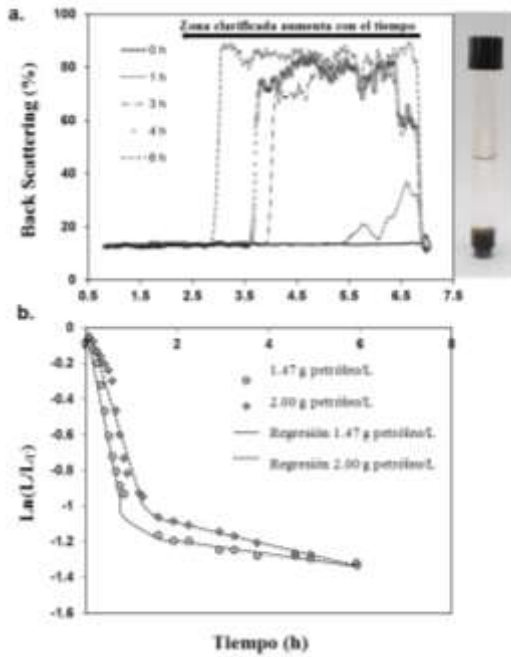
Parámetro	Resultado experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95%
%TR (Turbidez residual)	5.1	0.4
CL( Longitud relativa zona clarificada)	0.62	0.08
%DQO (DQO removido)	70.6	2.8
PZ (Potencial Z)	-1.04	-0.02

L, la cantidad de SDS usada fue 0.57 g/L y de QS 0.46 g/L (según lo obtenido del proceso de optimización).

En el perfil de la Fig. 5a se evidencia el efecto C/F del QS agregado durante el tiempo analizado debido a que el %BS cambia durante los diferentes tiempos de análisis. Al agregar la dosis óptima de QS el %BS presenta un aumento que corresponde a la zona clarificada, esto crea un frente móvil entre el flóculo oleoso que sedimenta y la zona clarificada; dicho frente aumenta con el tiempo. A  $t=0$  el %BS es bajo, esto se debe a que la distribución de las gotas de petróleo emulsionado es homogénea. Cuando la longitud de la onda incidente ( $\lambda$ ) es menor que el tamaño de la gota de la fase oleosa o no hay gota el BS aumenta, por el contrario, el BS disminuye cuando el tamaño de la gota es mayor o hay presencia de zona turbia sedimentada (Mengual et al., 1999).

Con los perfiles de BS obtenidos a distintos tiempos variando la concentración de petróleo se pudo relacionar el volumen de la zona turbia oleosa con respecto al volumen total de la muestra.

Considerando que los volúmenes en el tubo cilíndrico son proporcionales a las longitudes se determinaron los valores  $L/L_T$  (fracción volumétrica de la zona turbia en la muestra tratada).  $L$  es la longitud de la zona turbia en el tubo y  $L_T$  es la longitud total.



**Figura 5. Resultados de la cinética de desestabilización:**  
a. Perfiles de BackScattering. La fotografía corresponde a la muestra a las 6h.  
b. Gráficas con las cinéticas de primer orden para diferentes concentraciones de crudo en las emulsiones. Símbolos son valores experimentales.

La cinética global del proceso de desestabilización se describió considerando dos etapas: i) una primera etapa en la cual predomina el fenómeno de C/F y ii) una segunda en la cual los flóculos oleosos sedimentan (Fig. 5b).

Se propusieron ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas (Ecs. (6) y (7)) considerando  $L=L_{CF}+L_S$  siendo  $L_{CF}$ =longitud de zona turbia en la etapa de coagulación y floculación y  $L_S$ = longitud de zona turbia en la etapa de sedimentación.

$$\frac{dL_{CF}}{dt} = -k_{CF}L_{CF} \quad (6) \quad \frac{dL_S}{dt} = -k_S L_S. \quad (7)$$

Para ambas contribuciones se planteó:

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{oCF}.e^{-k_{CF}.t} + L_{oS}.e^{-k_S.t}}{L_T}. \quad (8)$$

donde t es el tiempo (min) del proceso de desestabilización a temperatura constante,  $L_{oCF}$  y  $L_{oS}$  son las longitudes (cm) iniciales para cada etapa y  $k_{CF}$  y  $k_S$  son las constantes cinéticas del proceso (1/h), C/F y sedimentación respectivamente. A tiempos largos predomina la sedimentación, por lo tanto en la Ec. (8), el término que incluye  $e^{-k_{CF}.t}$  tiende a cero, obteniéndose la siguiente relación.

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{oS}}{L_T}.e^{-k_S.t}. \quad (9)$$

Se define la fracción inicial de la zona sedimentada ( $\alpha_S$ ) como:

$$\alpha_S = \frac{L_{oS}}{L_T}. \quad (10)$$

Por otro lado a cortos tiempos, la fracción que sedimenta se consideró despreciable por lo tanto en la Ec.8 el término  $e^{-k_S.t}$  tiende a 1, obteniendo la Ec. (11):

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{oCF}.e^{-k_{CF}.t} + L_{oS}.e^{-k_S.t}}{L_T} = \alpha_{CF} + \alpha_S.e^{-k_{CF}.t}. \quad (11)$$

Se tuvo en cuenta como condición inicial en la celda de medición la longitud total de la muestra corresponde a la emulsión sin desestabilizar por lo tanto  $L/L_T=1$ . Además la suma de las dos fracciones  $\alpha_{CF} + \alpha_S=1$ . En la Tabla 7 se presenta los resultados obtenidos a partir de los ajustes por mínimos cuadrados aplicados indicando el sentido físico del proceso de desestabilización.

**Tabla 7. Constantes cinéticas de las etapas de C/F ( $k_{CF}$ ) y sedimentación ( $k_S$ ) obtenidas para diferentes concentraciones de petróleo en la emulsión.**

(g <sub>oil</sub> /L)	$k_{CF}$ (h <sup>-1</sup> )	$\alpha_{CF}$	R <sup>2</sup>	$k_S \times 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$\alpha_S$	R <sup>2</sup>
1.47	1.28 (0.06)	0.68 (0.02)	0.98	3.61 (0.32)	0.325 (0.04)	0.94
2.00	0.83 (0.07)	0.64 (0.03)	0.94	0.62 (0.02)	0.379 (0.03)	0.99

#### 4. Conclusiones

Los estudios realizados en emulsiones O/W mostraron que el QS es un excelente agente C/F que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interactúan con las positivas del QS, provocando la precipitación del flóculo oleoso. El proceso de coagulación y floculación con posterior sedimentación se monitoreó mediante el %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta. Se optimizó el proceso de coagulación y floculación para distintas concentraciones de fase dispersa (petróleo). Se obtuvieron para las distintas respuestas analizadas la ecuación de ajuste del modelo permitiendo establecer las condiciones operativas óptimas de clarificación aplicando la

metodología de deseabilidad global (D). En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47 g/L la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g/L, respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente. El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez residual <6 % con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66 % del volumen total tratado corresponde a efluente clarificado, permitiendo que la fase acuosa cumpla con los requerimientos para el vertido en los cuerpos de agua. Por medio del análisis de la cinética de desestabilización se pudo determinar la presencia de dos etapas consecutivas en el proceso de clarificación, una primer etapa asociada a la neutralización de cargas generando el proceso de C/F y una segunda etapa que corresponde a la sedimentación del flóculo; para cada una de estas fue posible determinar la constante cinética ( $k_{CF}$  y  $k_S$ ); esto se realizó para una concentración de 1.47 y 2.00 g/L de crudo. Aplicando las distintas ecuaciones propuestas para analizar el proceso de C/F y sedimentación en una O/W de concentración de 1.47 g/L la  $k_{CF}$  fue  $1.28 \text{ h}^{-1}$  (0.06) con un  $R^2=0.98$  y la  $k_S$  fue  $3.61 \text{ h}^{-1}$  (0.32), con un  $R^2=0.94$ . Asimismo es importante destacar que el QS es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera Argentina, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a las siguientes instituciones por su apoyo económico y financiero para el desarrollo del presente trabajo: Dto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-CONICET-CIC-PBA) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT)-Argentina.

## 6. Referencias

Ahmad, A.L.; Sumathi, S.; Hameed, B. H. (2006). Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, 118(1), 99-105.

Barreiro-Iglesias, R.; Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A. (2005). Chitosan/sodium dodecylsulfate interactions: calorimetric titration and consequences on the behaviour of solutions and hydrogel beads. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(2), 499-505.

Bolto, B.; Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 41(11), 2301-2324.

Bondy, S. C. (2016). Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. *Neurotoxicology*, 52, 222-229.

Box, G.; Draper, E.P. (1987) *Empirical model-building and response surfaces*. Wiley, New York.

Bratskaya, S.; y otros cinco autores. (2004). Polypropylene surface functionalization with chitosan. *Journal of adhesion science and technology*, 18(10), 1173-1186.

Dao, V.H., Cameron, N. R.; Saito, K. (2016). Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. *Polymer Chemistry*, 7(1), 11-25.

DECC. Methodology for the Sampling and Analysis of Produced Water and Other Hydrocarbon Discharges  
[ww.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/286015/Methodology\\_for\\_the\\_Sampling\\_and\\_Analysis\\_of\\_Produced\\_Water.docx](http://ww.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/286015/Methodology_for_the_Sampling_and_Analysis_of_Produced_Water.docx)  
(Dec 11, 2017).

Derringer, G.C.; Suich, R. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12, 214-219.

Diya'uddeen, B. H.; Daud, W.M.A.W.; Aziz, A. A. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95-105.

Emelko, M.; Brown, T.; (2004). Chitosan coagulation at low, cost-effective doses: Impacts on filtration of particles and pathogens. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, 8, 183-189.

Harrington, E. (1965). The desirability function. *Industrial Quality Control*, 21, pp. 494-498.

Harry, M.F.(1995). *Industrial Pollution Handbook*. McGraw Hill. Inc., New York.

Jiménez-Aparicio A. (Eds), *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*, Academic Press, pp 3-3.

Khan, A. M.; Shah, S.S. (2008). Determination of critical micelle concentration (CMC) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its CMC using ORIGIN



software. *Journal Chemical Society Of Pakistan*, 30(2), 186.

Lizardi-Mendoza, J.; Argüelles-Monal, W.M.; Goycoolea-Valencia., F.M. (2016) *Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan*, in: Bautista-Baños, S., Romanazzi, G.,

Margesin, R.; Schinner, F. (1998). Low-temperature bioremediation of a waste water contaminated with anionic surfactants and fuel oil. *Applied microbiology and biotechnology*, 49(4), 482-486.

Mengual O.; y otros cuatro autores. (1999). *Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis*. *Talanta*, 50 (2),445-456.

Myers, R.H.; Montgomery, D. C. (2002). *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments* (2nd ed.)New York: Wiley (Chapter 3).

Pan, L. G.; Tomás, M. C.; Añón, M. C. (2002). Effect of sunflower lecithins on the stability of water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Journal of surfactants and detergents*, 5(2), 135-143.

Petrović, L.; y otros cuatro autores, (2016). An investigation of chitosan and sodium dodecyl sulfate interactions in acetic media. *Journal Serbian Chemistry Society*, 81(5), 575-587.

Razali, M.A.A; y otros cuatro autores, (2011). Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chem. Eng. J.* 166, 529–535.

Rodríguez, M. S.; Albertengo, L. A.; Agulló, E. (2002). Emulsification capacity of chitosan. *Carbohydrate polymers*, 48(3), 271-276.

Volkering, F.; y otros cuatro autores, (1998). A rapid method for predicting the residual concentration after biological treatment of oil-polluted soil. *Contaminated soil*, 98, 251-259.

Wake, H. (2005). Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62 (1), 131-140.

Yang, R. y otros cuatro autores, (2016). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water research*, 95, 59-89.

Yin, C.Y. (2010). Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 45(9), 1437-1444.

Zhang, S.; y otros tres autores, (2017). Flocculation performance and mechanism of chitosan-based flocculants in the treatment of emulsified oily wastewater. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(7), 1049-1054.

## **20TCAm. Sistema de información agrometeorológica para la toma de decisiones**

Ricardo Martin Fernández<sup>1</sup>, Jeremías Ramb<sup>1</sup>, Bruno Competelli<sup>1</sup>.

1. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional. Email de contacto: [rmfernandez@frsn.utn.edu.ar](mailto:rmfernandez@frsn.utn.edu.ar)

### **Resumen**

En la actualidad surge una creciente necesidad por parte de las autoridades municipales e instituciones relacionadas con actividades agropecuarias argentinas de contar con información exacta y en tiempo real para la toma de decisiones informada sobre el cuidado de los cultivos agropecuarios y de la planificación en los municipios aledaños a zonas agropecuarias. Dicha estrategia debe basarse en contar con información fidedigna y permanente de las principales variables meteorológicas: velocidad y dirección de vientos a la hora de hacer aplicaciones con agroquímicos, sumado a la información adicional suministrada por el equipo remoto en torno a la temperatura, humedad, presión barométrica y precipitación de lluvias. Este trabajo de investigación está abocado a la exploración del desarrollo de un equipo de telemetría para abordar dicha problemática. La información meteorológica debe ser segura sin pérdida de datos, la misma debe ser almacenada y debe ser trazable para un posterior análisis, esta capacidad ha sido prioritaria a la hora de desarrollar el equipo de telemetría en la Universidad.

Palabras clave: trazabilidad, medioambiente, cuidado población

## **1. Introducción**

El gran crecimiento de la agricultura argentina tiene su origen fundamentalmente en dos factores colindantes. Por un lado, la ampliación de la superficie cultivada, y por el otro, la incorporación de tecnologías innovadoras a la actividad, especialmente la biotecnología, la siembra directa y la introducción de herramientas de gestión integral, lo que ha generado la optimización de la rentabilidad por hectárea sembrada.

El otro gran elemento del productor agrícola es la utilización de plaguicidas, con el fin de contrarrestar el ataque de plagas, insectos y enfermedades de los cultivos.

El boom de la soja en la Argentina, el principal producto de exportación del país, está relacionado con el uso de semillas transgénicas. La mala aplicación de herbicidas y pesticidas trae consecuencias sobre algunos sectores de la población rural.

La biotecnología estadounidense hizo de Argentina el tercer productor mundial de grano de soja, pero el uso de las sustancias químicas que potenciaron ese boom va más allá de los campos de soja, algodón y maíz.

Según datos aportados por Magnasco et al, estimaciones en torno al uso de agroquímicos en nuestro país cifran en torno a 40 kg/ha de fertilizantes en cultivo de cosecha (Magnasco et al, 2015).

Un informe sobre el uso de pesticidas en Argentina realizado por Warren y Pisarenko (2013) para The Associated Press (AP) documentó decenas de casos en provincias agricultoras donde se emplean sustancias tóxicas en maneras que no fueron previstas por las regulaciones señaladas por la ciencia o que estuvieran específicamente prohibidas por la ley, y en un contexto de poco control estatal. El viento arrastra los tóxicos, que quedan esparcidos en escuelas y viviendas, al tiempo que han contaminado fuentes de agua.

Las instituciones de la salud advierten que el uso descontrolado de pesticidas puede ser la causa de crecientes problemas de salud que vienen experimentando los 12 millones de personas que viven en la vasta región agrícola de Argentina.

El uso de los pesticidas se ha multiplicado por nueve. De los 34 millones de litros de 1990 se pasó a casi 317 millones en la actualidad, a medida que los agricultores aumentaban sus cultivos, hasta un

máximo de tres cosechas al año, mientras las pestes se hacían más resistentes a las sustancias.

En general, los agricultores argentinos aplican un estimado de 2 kilogramos de agroquímicos por hectárea, más del doble de lo que usan los estadounidenses, de acuerdo con el análisis de Warren y Pisarenko (2013) en base a datos del Gobierno y de la industria de los pesticidas.

Argentina adoptó el modelo promovido por la empresa Monsanto, pero la aplicación de las normas de seguridad varía, ya que en la regulación de la agricultura priman las 23 provincias, que tienen distintas normativas. El rociado está prohibido a menos de tres kilómetros de las zonas pobladas en algunas provincias, pero es permitido a 50 metros en otras. Un tercio de las entidades territoriales no prevén límite alguno y la mayoría no tiene políticas detalladas de cumplimiento de las normas.

A pesar de las lagunas y solapamientos legales, queda claro que es necesario una norma que aborde de manera integral la situación, teniendo en cuenta tanto las condiciones de aplicación, las distintas distancias de acuerdo al tipo de aplicación y a los productos utilizados, el correcto uso y archivo de las recetas fitosanitarias, las diferentes sanciones previstas ante el incumplimiento, entre otros temas mayores.

En todos los casos, la decisión y los criterios de establecimiento de distancias de aplicación debe estar respaldado por información técnica.

Si bien existe profusa bibliografía que define las condiciones en las que una aplicación de agroquímicos puede realizarse sin ocasionar riesgos para la salud de los habitantes de la zona y sin generar impactos negativos en el ambiente, en la actualidad se carece de un centro unificado de información técnica con datos meteorológicos en tiempo real para generar criterios y decisiones acertadas por parte de los tomadores de decisión.

Por tal motivo las autoridades locales en conjunto con el Grupo de Investigación de Robótica y Visión Artificial del Departamento de Electrónica de la Universidad, han trabajado en el desarrollo de un sistema de recolección de variables meteorológicas, pluviometría, temperatura, humedad y en especial velocidad y dirección de viento.

## **2. Materiales y métodos**

A través del Instituto de Tecnología Agropecuaria (INTA), Delegación San Nicolás, surge la inquietud de desarrollar un sistema a medida para la recolección remota de datos y variables

atmosféricas, en particular sobre la lluvia caída en distintos puntos del partido de San Nicolás, provincia de Buenos Aires.

Es importante remarcar que en la actualidad no existe ningún equipo de estas características, resultando indispensable contar con mediciones propias de variables meteorológicas, a fin de obtener información precisa sobre algunas variables como velocidad y dirección de los vientos, y temperatura actual, a fin de proceder a la toma de ciertas decisiones trascendentales, como, por ejemplo, si es posible fumigar contra ciertas plagas, o permitir la fumigación preventiva en zona semiurbana. Esto será posible sólo a partir de una estrecha colaboración entre la unidad de desarrollo y las autoridades de la Municipalidad de San Nicolás y Ramallo, en base a las actividades de extensión que se vienen desarrollando entre la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Nicolás.

Para tal cometido, el equipo a diseñar debía tener como premisa la trazabilidad de los datos, la información meteorológica debe ser completa sin pérdida de información, ya que provocaría un posterior análisis incompleto o erróneo.

El desarrollo del software contempla el almacenaje de los datos de forma segura hasta que el servidor confirma la correcta recepción de los mismos.

A su vez, el hardware debía ser de bajo coste para poder replicar nuevos nodos de información con facilidad y economía.

Posteriormente también surgió la idea de poder complementar los datos obtenidos remotamente, agregando información de dirección y velocidad de viento para el control y validación de aplicaciones de agroquímicos.

De esta manera se pretende contar con una herramienta que permitirá a las autoridades municipales autorizar, dada las condiciones meteorológicas, la aplicación de agroquímicos en zonas cercanas a la población.

También el proyecto incorpora un sistema de envío de alertas tempranas con datos críticos vía correo electrónico y mensajes de texto a las autoridades municipales y de control para la toma de decisiones y autorizaciones pertinentes.

Se prevé que dicha información con datos de las principales variables meteorológicas se distribuya mediante correos electrónicos a una lista de suscripción.

### 3. Resultados y Discusión

El desarrollo del hardware fue realizado en base a la placa de desarrollo Arduino Mega 2560. La misma fue pensada como un Shield de la misma placa. Esto es, un módulo que se adosa al Arduino y que trabajan en conjunto.

El controlador (Arduino) recolecta la información suministrada por los sensores a una base de tiempo prefijada, la almacena ordenada en la memoria SD y la envía vía GPRS al servidor (IP fija o DNS Dinámico). Una vez enviados dichos datos, el servidor responde OK si no necesita ningún dato faltante, o responde con la petición de otro dato que la estación tenga almacenada en memoria. Repite este comportamiento hasta que no requiera más datos faltantes, con lo que finaliza la comunicación.

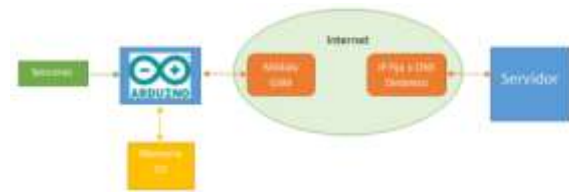


Fig. 1: Esquema general.

Toda la electrónica se ha seleccionado de manera tal de economizar al máximo el coste de cada nodo, para que la red crezca, se utilizan sensores de temperatura, humedad y pluviometría comerciales de excelentes prestaciones de repetibilidad y exactitud para garantizar una toma de datos correcta.

La comunicación entre el controlador y el servidor es realizada por medio del módulo de comunicación SIM800L. Dicho módulo se comunica con el controlador vía puerto USART. La conexión entre el SIM800L y el servidor se realiza vía puerto TCP, a la IP fija o DNS Dinámico del servidor. La estación meteorológica actúa de cliente TCP, y el servidor como servidor TCP controlando la comunicación y almacenando todos los datos suministrados por cada nodo/estación. Esto se definió de esta forma debido a que los servicios de telefonía asignan IP dinámica a cada teléfono/nodo, y no hay forma de que el servidor pueda conectarse a las estaciones, debido a que no tienen siempre la misma IP, por lo tanto, se debe contar con una IP fija en el servidor o servicio de DNS dinámico, para que todas las estaciones se conecten a ésta.

El programa servidor también tiene una interfaz gráfica donde se pueden ver por un lado los datos más actuales que se van recibiendo de las estaciones,

una tabla donde se van observando los datos históricos y una sección de gráficas.

Apenas se abre el programa servidor, se muestra los datos que se van recibiendo, mostrando los más actuales (izquierda de la pantalla), y se ve además una tabla con datos históricos, los cuales se pueden seleccionar por estación y por fecha.



Fig. 2: Pantalla de visualización de los datos

La comunicación se considera de vital importancia, ya que se desarrolló un mecanismo de recepción y recuperación de los datos (trazabilidad de datos), partiendo de la premisa de que ningún dato que se encuentre guardado en la memoria de las estaciones meteorológicas se pierda, sino que pueda ser recuperado.

El programa servidor, en la parte de comunicación funciona como un servidor TCP, los clientes que envíen datos al servidor simplemente tienen que abrir un Socket a un puerto específico y a la IP de dominio público que tenga la computadora designada donde se va a instalar el programa servidor.

Una vez que se inicia el programa servidor, abre el puerto designado y queda en modo de escucha, esperando recibir algún dato de alguna estación, mientras, el usuario puede usar el resto de las funcionalidades del programa como, por ejemplo, ver datos históricos. Una vez que alguna estación envía algún dato, se empiezan a recibir éstos como tramas TCP, se decodifican, se verifica que la trama haya llegado completa y sin problemas, se almacenan los datos y por último se activa el mecanismo de recuperación de datos.



Fig. 3: Pantalla de recuperación de datos

La base de datos se alojará en un servidor protegido dentro de la infraestructura de la Universidad, con todos los niveles de seguridad para proteger la integridad de la información recogida en los distintos nodos de la red.

#### 4. Conclusiones

En la actualidad se encuentra en pruebas de campo el primer nodo de la red para la adquisición de datos de pluviometría, temperatura y humedad, la información se envía a través de la red de telefonía celular, los datos son historizados, el servidor envía cada mañana de forma automática los datos obtenidos diariamente a una lista de correos electrónicos de distribución.



Fig. 4: Prototipo construido V1.0

El trabajo mancomunado de instituciones públicas, la Universidad, y los institutos de tecnología agropecuaria ha permitido el diseño y creación de un producto tecnológico desarrollado íntegramente en la zona para resolver problemáticas asociadas al cuidado de la población y el cuidado del medio ambiente, donde todos los actores involucrados participan de la cadena de valor.

Se concluye que, al contar con herramientas desarrolladas a medida, donde la premisa es la información a tiempo real, se puede realizar un manejo eficiente de las pulverizaciones cercanas a las poblaciones rurales, haciendo hincapié en la salud integral de las personas, como así también el cuidado del ambiente. El resto de variables meteorológicas permiten contar con información a tiempo real para la planificación de tareas en el entorno urbano, como asimismo para el almacenamiento histórico y estadístico de dichas variables, información faltante en la región.

#### 5. Referencias

Aragón Hernández, (2016) "Arduinos y control Web: El control automático a través de la web". EAE.

Reyes Cortes, F. e. (2015) “Arduino: aplicaciones en robótica, mecatrónica e ingenierías”

Magnasco, E. (2015) et al “Agroquímicos e Argentina: ¿dónde estamos? ¿hacia dónde vamos?”, Informe Ambiental Anual de la FARN, Mar del Plata

Sández Fernanda, (2016) “La argentina fumigada” Buenos Aires.

Ruiz, A. (2010) “Guía práctica de sensores”

Vara Mesa, J. M. (2012) “Desarrollo web en entorno servidor”

Warren, Michael y Natacha Pisarenko, (2013) “Argentines link health problems to agrochemicals”, en Associated Press, recuperado del siguiente enlace de Internet: <https://apnews.com/argentines-link-health-problems-agrochemicals>.

## 21TCAm. Reactores anaerobios de lecho granular expandido aplicados a la remoción biológica de microcontaminantes orgánicos: Desafíos y perspectivas

### Anaerobic Reactors of Expanded Granular Bed Applied to the Biological Removal of Organic Microcontaminants: Challenges and Perspectives

Yudy Andrea Londoño<sup>1\*</sup>, Laura Victoria Castrillón<sup>1</sup>, Nancy Pino<sup>1</sup>, Gustavo Peñuela<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo GDCON, Facultad de Ingeniería y Escuela de Microbiología, Sede de Investigación Universitaria (SIU), Universidad de Antioquia, Calle 70 No 52 -21. Medellín, Colombia.

\* Corresponding autor. [Phone: 00 57 4 2196571](tel:005742196571). E-mail address: [yudyandrea@gmail.com](mailto:yudyandrea@gmail.com) (Y. A. Londoño)

#### Resumen

Este estudio evaluó el comportamiento de siete sistemas anaerobios EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) bajo la aplicación de diferentes cargas de metilparabeno (MPB), benzofenona 3 (BZP-) y triclosán (TCS). La experimentación duró 342 días distribuida en cuatro etapas de operación, las cuales incluyeron el arranque y la aplicación de cargas de los microcontaminantes en orden creciente de concentración. El inóculo empleado fue un lodo anaerobio granular activo el cual presentó un contenido de 48 g/L de sólidos suspendidos totales (SST) y 41 g/L de sólidos suspendidos volátiles (SSV), revelando un contenido de material orgánico del 86 % aproximadamente.

Los resultados de remoción de los microcontaminantes aplicando cargas de 30, 100 y 300 µg/L de BZP-3 y TCS y de 30, 300 y 1000 µg/L de MPB, en las etapas acompañadas con acetato de sodio como fuente de carbono principal en el afluente, presentaron valores por encima del 90 % de eliminación de la fase acuosa de los compuestos, esto acompañado también de una alta remoción de la DQO. Esta condición, reveló un bajo efecto de los microcontaminantes sobre la operación de los sistemas y/o sobre las poblaciones de microorganismos involucradas en la degradación de la materia orgánica debido al contacto y aumento en la concentración de los analitos de estudio.

Palabras clave: Digestión Anaerobia; Remoción; Microcontaminantes Orgánicos.

#### Abstract

This study evaluated the behavior of seven anaerobic systems EGSB (expanded granular Sludge bed) under the application of different loads of methylparaben (MPB), benzophenone 3 (BZP-) and triclosan (TCS). The experiments lasted 342 days distributed in four stages of operation, which included the starting stage and subsequent stages where the micropollutants were increased. The inoculum used was an active granular anaerobic sludge, which contained 48 g/L of total suspended solids (TSS) and 41 g/L of volatile suspended solids (SSV), revealing an organic material content of approximately 86 %.

The results of removal of the micropollutants applying loads of 30, 100 and 300 µg/L of BZP-3 and TCS and loads of 30, 300 and 1000 µg/L of MPB, in the stages along with sodium acetate as the main carbon source in the affluent, presented values above of 90 % of elimination of the aqueous phase of the compounds, this also accompanied by a high removal of the COD. This condition revealed a low effect of the micropollutants on the operation of the systems and/or on the populations of microorganisms involved in the degradation of the organic matter due to the contact and increase in the concentration of the study analytes.

Keywords: Anaerobic Digestion; Organic Micropollutants; Removal.

#### 1. Introducción

Durante el último siglo, el crecimiento constante de la población y la industrialización han provocado la degradación de diversos ecosistemas en los que se basa la vida humana. En el caso de los océanos y la calidad de los ríos, este tipo de contaminación es causada principalmente por el vertido de aguas residuales industriales y municipales inadecuadamente tratados (Chan et al. 2009).

En la última década, se han detectado una gran diversidad de compuestos de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs) en distintas corrientes de agua (Li et al., 2008; Ben et al., 2009; Brausch y Rand, 2011). Entre los fármacos, se ha reportado la presencia de antibióticos, hormonas, anestésicos, antihipertensivos, antiulcerosos, antilipémicos,

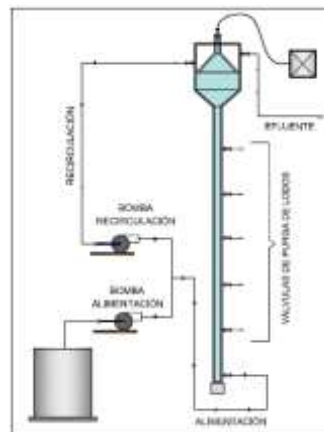
cardio-vasculares, antidepresivos, medios de contraste de rayos X y antiinflamatorios en diferentes matrices de agua (Iannacone y Alvaríño, 2009). Por su parte, los productos de cuidado personal han sido reportados como compuestos de fragancias, desinfectantes (antimicrobianos), repelentes de insectos, filtro UV y conservantes. Estos compuestos se han clasificado como contaminantes emergentes, lo que implica que aún no han sido regulados, y serán candidatos a futuras regulaciones, en función de las investigaciones sobre sus efectos en la salud humana y el medio ambiente (Verlicchi et al., 2010).

La remoción de estos contaminantes de las aguas residuales no es plenamente eficiente (Kosma et al. 2014) debido a que los sistemas convencionales de tratamiento no han sido diseñados para su eliminación. Este hecho, ha puesto en marcha un gran esfuerzo científico para comprender el comportamiento y los mecanismos de eliminación de estos contaminantes evaluando el desarrollo y optimización de los sistemas de tratamiento que permitan removerlos de la matriz residual (Londoño & Peñuela, 2015). Es por esto, que el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto que presentan diferentes microcontaminantes orgánicos en sistemas biológicos anaerobios tipo EGSB (Expanded granular sludge bed) en cuanto a su dinámica de operación y remoción de la materia orgánica y a la variación de las comunidades microbianas presentes en el sistema.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Descripción de los reactores EGSB

Siete reactores EGSB fueron construidos en acrílico con una altura total de 80 cm y un volumen útil de 3,4 L. Todos los reactores constan de tres partes fundamentales para su funcionamiento: un cuerpo delgado que permite la expansión del lodo, una cabeza que permite la separación sólido-liquido-gaseoso, y una recirculación del efluente que permite lograr altas velocidades ascensionales. El flujo de agua tratada circula de manera ascendente y el efluente se elimina por la parte superior del reactor. Los gases producidos en el proceso de degradación de la materia orgánica son recolectados en la parte superior del sistema a través de mangueras plásticas en bolsas teddlar como se presenta en la figura 1.



**Figura 1. Esquema general de las válvulas de muestreo y el sistema de alimentación y recirculación de caudal. Imagen tomada (Londoño et al. 2012).**

### 2.2 Inoculo

El lodo anaerobio empleado fue un lodo granular proveniente de una planta tipo UASB empleada en el tratamiento de aguas residuales de una planta de beneficio de pollos.

### 2.3 Estrategia operacional

El seguimiento de los reactores fue llevado a cabo por caracterizaciones fisicoquímicas y microbiológicas del afluente y efluente del proceso. Esto se logró realizando muestreos dos veces por semana durante cada una de las etapas de operación de los sistemas. La experimentación estuvo dividida en cuatro etapas de operación las cuales incluyeron una etapa de arranque y 3 etapas sucesivas de variación de cargas de microcontaminantes de acuerdo a la Tabla 1.



**Tabla 1. Concentraciones experimentales aplicadas a cada uno de los sistemas EGSB durante cada etapa de operación.**

Reactor	PPCPs	TRH	Etapa		
			II	III	IV
			Promedio µg/L	Promedio µg/L	Promedio µg/L
EGSB 1	NA	8	—	—	—
EGSB 2	BZP-3	8	35 ± 11	92 ± 18	295 ± 90
EGSB 3	MPB	8	32 ± 7	289 ± 59	1004 ± 70
EGSB 4	TCS	8	31 ± 10	97 ± 23	342 ± 109
EGSB 5	BZP-3	24	33 ± 13	86 ± 49	280 ± 118
EGSB 6	MPB	24	33 ± 6	360 ± 61	1026 ± 153
EGSB 7	TCS	24	29 ± 8	93 ± 36	301,1 ± 72

La etapa I consistió en el arranque y la puesta en marcha de los siete sistemas EGSB, debido a esto durante este periodo no se adicionó ninguna carga de los microcontaminantes.

#### 2.4 Composición del agua residual sintética

La alimentación de los reactores consta de 53 L de agua residual sintética preparados diariamente con un valor de DQO de 1000 mg/L, la cual consta de 3,4 g de extracto de carne, 5,3 g de peptona, 0,8 g de urea, 26 g de bicarbonato y 91 g de acetato de sodio. 1 mL por cada litro de alimento de la solución de macronutrientes y micronutrientes preparado de acuerdo a Molina Perez et al. (2008). La relación de nutrientes empleada de DQO/N/P = 600/7/1 (Guo et al. 2008).

#### 2.5 Métodos analíticos

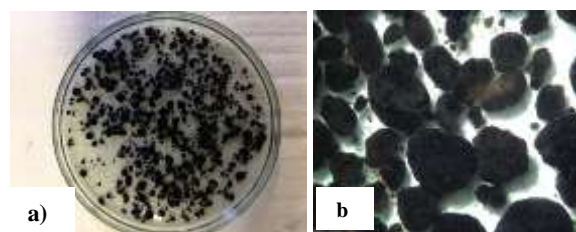
La demanda química de oxígeno (DQO), los sólidos suspendidos totales (SST), los sólidos suspendidos volátiles (SSV) y el índice volumétrico de lodos (IVL) fueron realizados en el laboratorio del grupo GDICON de acuerdo a los protocolos establecidos en el Standard Methods (APHA 2012). El laboratorio del grupo GDICON está acreditado por el Ministerio de Ambiente de Colombia (IDEAM) para realizar estos análisis (Londoño y Peñuela, 2015).

La cuantificación del MPB, TCS y la BZP-3 se realizó a través de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas por lectura directa empleando una columna ACQUITY UPLC BEH C18, 2,1 x 50 mm, 1,7 µm tamaño de partícula, el flujo de trabajo fue de 0,3 mL/min y un tiempo de inyección 12,7 minutos. Se emplearon dos fases móviles para el análisis de las muestras. Una móvil acuosa compuesta por 1 g de acetato de amonio y ácido acético al 1 %, y una fase orgánica metanol/acetonitrilo 1:1.

### 3. Resultados y Discusión

#### Biomasa.

La figura 2 muestra las características principales que conforma el lodo granular anaerobio empleado en la inoculación de los reactores EGSB. Se resaltó atributos de naturaleza granular de buena conformación y lo que le brinda características físicas de buena densidad y sedimentabilidad, condición que favoreció el buen desempeño de los sistemas anaerobios.



**Figura 2. Lodo anaerobio empleado en la inoculación de los reactores EGSB.**

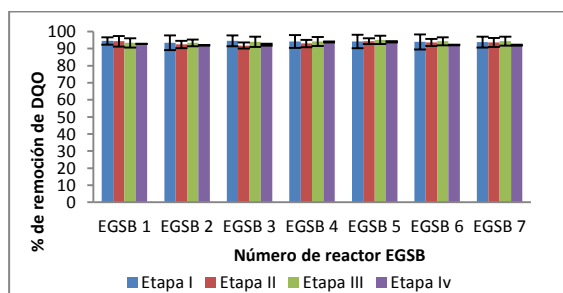
La tabla 1 muestra la concentración de SST y SSV de la mezcla de biomasa anaerobia caracterizada, cuyos valores fueron 47955 mg/L y 41165 mg/L, respectivamente, con una relación SSV/SST de 0,86, indicando que aproximadamente el 86 % de los sólidos totales presentes en la biomasa granular son de naturaleza orgánica.

**Tabla 2. Caracterización del inoculo empleado en la experimentación.**

Parámetro	Unidad	Valor
SST	mg/L	47955
SSV	mg/L	41165
SSV/SST	%	86
Densidad	gSSV/L	25,9
IVL	mL/g	15,64
Vsed	m/h	20

#### Remoción de DQO

El comportamiento en la remoción del carbono orgánico disuelto en todos los reactores presentó remociones altas con valores superiores al 90 % (Figura 3), esta condición se evidenció en todas las etapas independiente del TRH, del PPCPs o de la concentración de los mismos, lo que permite inferir que las concentraciones evaluadas, en términos de remoción de carga orgánica, no tiene un efecto significativo sobre los sistemas biológicos.

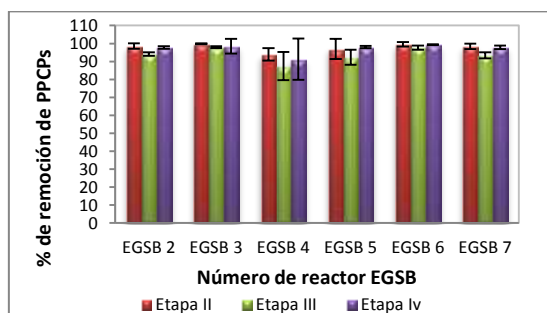


**Figura 3. Comportamiento de los siete sistemas EGSB en la remoción de DQO disuelta.**

El alto rendimiento de los reactores indicó condiciones adecuadas de operación y control en contraste con los valores de remoción reportados para estos sistemas. Fu et al. (2010) reportaron eficiencias de remoción de DQO del 93,8 a 99,4 % para sistemas EGSB. De la misma manera, Dong y An (2011) reportaron para el tratamiento de aguas residuales de coque eficiencias de remoción de DQO de 92,3 %, y Fang et al. (2011) en la remoción de aceite de palma reporto eficiencias de 97 %. Estos valores reportados en la literatura hacen referencia a los porcentajes de remoción del carbono orgánico para sistemas EGSB estabilizados. Lo anterior indica que los valores de remoción de DQO obtenidos en este estudio se encuentran en los rangos reportados para el funcionamiento de sistemas EGSB, lo cual corrobora la eficiencia y estabilidad de los sistemas ante la presencia de microcontaminantes.

#### Remoción de microcontaminantes MPB, BZP-3 y TCS

La aplicación de los microcontaminantes a los sistemas EGSB se realizó de manera individual. La Figura 4 presenta el comportamiento de remoción de estos compuestos de la fase líquida.



**Figura 4. Comportamiento de los siete sistemas EGSB en la remoción de PPCPs de la fase acuosa sin considerar la sorción en el lodo.**

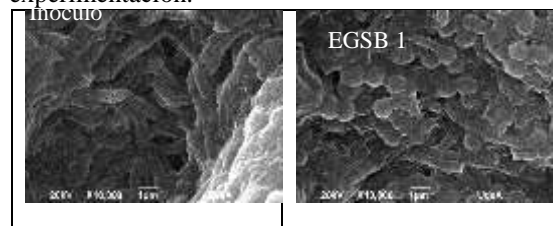
En todos los casos para cada compuesto (BZP-3, MPB y TCS) se identificó porcentajes de remoción de la fase líquida superiores al 90 %, condición que indica que no existe una afectación significativa de estos microcontaminantes a las poblaciones de microorganismos involucrados en el proceso de degradación de la materia orgánica. Estudios de aplicaciones de procesos biológicos en la biodegradación de estos microcontaminantes han revelado características de degradación

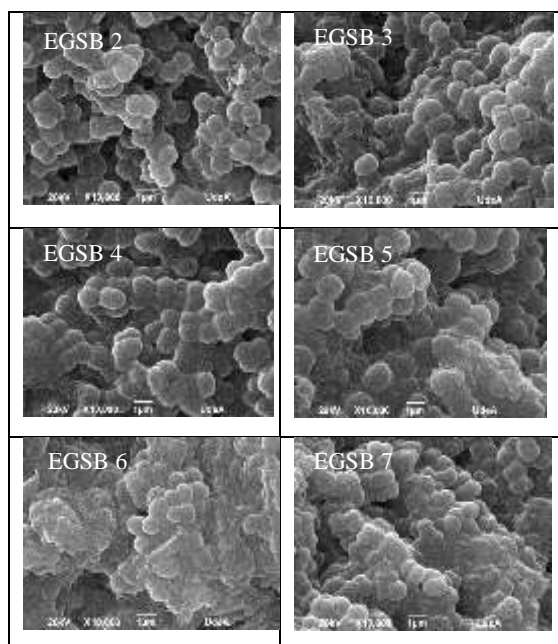
importantes. En el caso del MPB, Fan y Wang (2012), empleando un biofilm aireado comprobaron porcentajes de biodegradación de MPB de 95,5 %, mientras González et al. (2011), reportaron valores de degradación biológica del 99,4 %. Estos resultados muestran que es posible la biodegradación del MPB por sistemas biológicos, y confirman los datos obtenidos en este estudio.

Para el TCS, se ha identificado que la biodegradación no es el único mecanismo importante de eliminación del TCS a través del sistema biológico, por su significativa sorción en el lodo (Svenningsen et al. 2011). Debido a la alta hidrofobicidad, el TCS se acumula en los biosólidos o lodos (Ying et al., 2007; Zarate et al., 2012). Por lo anterior, se estima que la sorción en el lodo fue un mecanismo significativo para la remoción de este compuesto a través de los sistemas EGSB, lo cual se le puede atribuir a su log kow el cual presenta un valor de 4,8 (Rodríguez, 2008). Estudios indican que existe una sorción/acumulación de manera apreciable para los valores de log Kow > 3 (Londoño & Peñuela 2017). LA BZP-3 es un microcontaminante que puede ser eliminado de las aguas residuales por procesos biológicos, en condiciones similares al TCS, por procesos de sorción y biodegradación. No obstante, se ha informado que las eficiencias de remoción para la BPZ-3 en plantas de tratamiento de convencionales pueden variar en un rango de 68 a 96 % (Liu et al. 2012); valores similares a los obtenidos durante la evaluación de los sistemas anaerobios EGSB. De igual manera, se indica que los reportes de degradación anaerobia de estos compuestos, BZP-3, MPB y TCS son escasos y no es posible comparar directamente esta capacidad de remoción. Sin embargo, los datos obtenidos permiten mostrar que es posible la aclimatación de la biomasa al compuesto y por ende su degradación biológica (Londoño y Peñuela 2015), Sin evidenciarse efectos negativos de los micro-contaminantes sobre los microorganismos o sobre la eficiencia de operación del sistema biológico.

#### Biomasa granular anaerobia

El análisis de la biomasa granular se realizó de manera continua durante las 4 etapas de operación de los reactores. La figura 5 presenta el estado de conformación de los gránulos a través de la experimentación.





**Figura 5. Imágenes SEM del estado de la biomasa granular para cada uno de los siete sistemas al final del tiempo de operación.**

Los resultados de las imágenes SEM indicaron un buen estado de la biomasa, sin ningún efecto negativo aparente de la conformación del lodo en su estructura viva. Estos resultados son coherentes con el estado de operación del reactor y las eficiencias evidenciadas en la remoción del material orgánico.

#### 4. Conclusiones

Los sistemas anaerobios de lecho de lodo granular expandido (EGSB) bajo las condiciones operacionales establecidas en este estudio lograron remover eficientemente de la fase acuosa las diferentes concentraciones de BZP-3, MPB y TCS, alcanzando remociones superiores al 90 %. Adicionalmente, los sistemas no presentaron condiciones de inestabilidad debido al aumento en la carga de los microcontaminantes, condición que se evidenció en el buen estado de la biomasa granular y en la eficiencia de remoción de la materia orgánica.

#### Agradecimientos

Los autores brindan agradecimientos a los Administrativos colombianos del Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), al grupo GDCON y el "Fondo de Sostenibilidad 2016-2017" de la vicerrectoría de investigación de la Universidad de Antioquia por apoyar este proyecto.

#### 5. Referencias

APHA, 2012. *STANDARD METHODS. For the examination of water and wastewater* 22 nd. E. W.

Rice et al., eds., Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Ben, W. et al., 2009. *Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent*. *Water research*, 43(17), pp.4392–402.

Brausch, J.M. & Rand, G.M., 2011. *A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity*. *Chemosphere*, 82(11), pp.1518–1532.

Chan, Y.J. et al., 2009. *A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater*. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), pp.1–18.

Dong, C. & An, F., 2011. *Anaerobic Granulation in Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Reactor Seeded with Digestion Sludge for Treatment of Actual Coking Wastewater*. 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, pp.1–4.

Fan, C. & Wang, H.-C., 2012. *Degradation of Methyl Paraben by the Aerated Pebble-bed Biofilm System*. *APCBEE Procedia*, 1(January), pp.299–303.

Fang, C. et al., 2011. *Comparison of UASB and EGSB reactors performance, for treatment of raw and deoiled palm oil mill effluent (POME)*. *Journal of hazardous materials*, 189(1–2), pp.229–34.

González Mariño, I. et al., 2011. *Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass*. *Water Reserch*, 45, pp.6770–6780.

Guo, W.-Q. et al., 2008. *Biohydrogen production from ethanol-type fermentation of molasses in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19), pp.4981–4988.

Iannacone, J. & Alvariano, L., 2009. *Aquatic risk assessment of seven pharmaceutical products on Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*, 8(2).

Kosma, C.I., Lambropoulou, D. a & Albanis, T. a, 2014. *Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment*. *The Science of the total environment*, 466–467, pp.421–38.

Li, D. et al., 2008. *Determination of penicillin G*

*and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river.* Water research, 42(1–2), pp.307–17.

Liu, Y.S. et al., 2012. *Biodegradation of the ultraviolet filter benzophenone-3 under different redox conditions.* Environmental Toxicology and Chemistry, 31(2), pp.289–295.

Londoño, Y.A. & Peñuela, G.A., 2017. *Anaerobic biodegradation of pharmaceuticals and personal care products through the application of batch tests.* International Journal of Environmental Science and Technology.

Londoño, Y.A. & Peñuela, G.A., 2015. *Anaerobic biological treatment of methylparaben in an expanded granular sludge bed (EGSB).* Water Science & Technology, 71(11), p.1604.

Londoño, Y.A. & Peñuela, G.A., 2015. *Biological Removal of Different Concentrations of Ibuprofen and Methylparaben in a Sequencing Batch Reactor (SBR).* Water, Air, and Soil Pollution, 226(12).

Londoño, Y.A., Rodríguez, D.C. & Peñuela, G., 2012. *The operation of two EGSB reactors under the application of different loads of oxytetracycline*

*and florfenicol.* Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research, 66(12), pp.2578–85. A

Molina Perez, F.J., Rodriguez Loaiza, D.C. & Puerta Bolivar, B.E., 2008. *Manual de Laboratorio de Procesos Biologicos.* , p.55.

Svenningsen, H. et al., 2011. *Triclosan affects the microbial community in simulated sewage-drain-field soil and slows down xenobiotic degradation.* Environmental Pollution 159, 159, pp.1599–1605.

Verlicchi, P. et al., 2010. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants.pdf.* Journal of Hydrology, 389, pp.416–128.

Ying, G.-G., Yu, X.-Y. & Kookana, R.S., 2007. *Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling.* Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 150(3), pp.300–5.

Zarate, F.M. et al., 2012. *Bioconcentration of triclosan, methyl-triclosan, and triclocarban in the plants and sediments of a constructed wetland.* Chemosphere, 88(3), pp.323–9.

## 22TCAm. Obtención de bioaceites vía conversión térmica de bagazo de caña de azúcar: Evaluación del contenido fenólico total y capacidad antioxidante

### Obtainment of bio-oils by thermal conversion of sugarcane bagasse: Evaluation of total phenolic content and antioxidant capacity

Natalia Afanasjeva<sup>1</sup>, Luis Carlos Castillo<sup>1</sup>, José Hipólito Isaza<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad del Valle, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química. Cali-Colombia. natalia.afanasjeva@correounivalle.edu.co

#### Resumen

Se realizaron procesos de pirólisis lenta a diferentes temperaturas con varios tipos de bagazo de caña colombiana, de los cuales se obtuvieron las fracciones de bio-aceite, bio-gas y bio-coque. En el presente trabajo se evaluó el contenido de fenoles totales y la capacidad de captación del radical DPPH del bio-aceite obtenido vía conversión térmica, y de los extractos acetona:agua (70:30,%) de bagazo de caña de azúcar. También se realizó la extracción en fase sólida (SPE) con mezcla acetona:agua (fase polar) y con hexano:acetona (1:1) (fase apolar) de las muestras de bagazo de caña. Tanto las muestras de bioaceite como los extractos obtenidos fueron analizados por análisis elemental, UV-Vis, IR-FT, HPLC, GC-MS. Se determinó el contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu y su capacidad antioxidante utilizando el radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH).

Palabras clave: Bagazo de caña, pirólisis, fenoles totales, capacidad antioxidante.

#### Abstract

In the present work were performed slow pyrolysis processes at different temperatures with various types of Colombian sugarcane bagasse, of which were obtained the bio-oil, bio-gas and bio-coke fractions. The total phenolic content, the DPPH radical uptake capacity of the bio-oil obtained by thermal conversion and the extracts acetone:water of the sugarcane bagasse (70:30) were evaluated. The solid phase extraction (SPE) was also performed with a mixture of acetone:water (polar phase) and with hexane:acetone (1:1) (apolar phase) of the sugarcane bagasse samples. Both the bio-oil samples and the extracts obtained were analyzed by elemental analysis, UV-Vis, IR-FT, HPLC, GC-MS. The total phenols content was determined by the Folin-Ciocalteu method, and its antioxidant capacity was determined by the free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

Keywords: Sugarcane bagasse, pyrolysis, total phenols, antioxidant capacity.

#### 1. Introducción

La caña de azúcar, *Saccharum Officinarum*, es el cultivo de mayor producción a nivel mundial y ha sido considerada como una de las plantas económicas más significativas (Del Rio et al., 2015). Además, es una planta con abundantes compuestos fitoquímicos tales como compuestos fenólicos, triterpenoides, fitoesteroles (Feng et al., 2014) y ligninas (Pinheiro et al., 2017). En trabajos previos se ha evaluado la actividad antioxidante (Duarte et al., 2011) y carácter antibiótico (Zhao et al., 2015) de la caña de azúcar o de sus productos derivados, trabajos que indicaron resultados positivos. El bagazo es el principal subproducto de la industria azucarera, con una producción estimada de 9 millones de toneladas en los ingenios colombianos y

164 millones de toneladas a nivel mundial por año (Asocaña, 2016). Con el fin de crear un valor agregado para este exceso de biomasa, se han realizado varios estudios, como la exploración de la conversión de bagazo en productos útiles, tales como petróleo y carbón activado por medio del proceso de pirólisis (Bernardo 1997; González 2000; Piskorza et al., 2015; Thomas 2008; Zandersons et al., 1999).

El bio-aceite obtenido por pirólisis de biomasa lignocelulósica, presenta más de 300 compuestos oxigenados. La mayoría de estos compuestos entran en la categoría de ácidos carboxílicos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares y compuestos fenólicos. Las ligninas, son una de las principales fuentes de fenoles presentes en

bioaceites (Kanaujia et al., 2014). Los compuestos fenólicos presentes en el bioaceite tales como metilfenoles (cresoles), metoxifenoles (guayacol), metoxipropenilfenol (isoeugenol), etc., tienen un potencial económico significativo en la industria alimentaria, farmacéutica y de pinturas (Horne y Williams, 1996).

Muchos de estos efectos se atribuyen a la actividad antioxidante y captación de radicales libres (Zamora et al., 2016). En los últimos años, la búsqueda de antioxidantes de origen natural para su uso en alimentos o medicamentos ha aumentado considerablemente, esto con el objetivo de reemplazar los antioxidantes sintéticos (Wang et al., 2011; Yang et al., 2011), que están siendo restringidos debido a sus efectos secundarios (Harish y Shivanandappa, 2006).

El principal objetivo de este trabajo fue determinar el contenido de compuestos fenólicos totales, así como la evaluación de su capacidad antioxidante de cuatro tipos de bagazo de caña de azúcar correspondientes a los departamentos de Valle, Santander y Cauca, Colombia. Las muestras de bagazo de caña se sometieron a procesos de pirólisis y a extracción polar en fase sólida, para llevar a cabo los análisis mencionados.

## 2. Materiales y métodos

**2.1. Obtención del material vegetal.** Cuatro tipos de bagazo de caña de azúcar correspondientes a los departamentos del Valle del Cauca, Santander y Cauca se obtuvieron. El bagazo de caña Valle 1, se obtuvo del ingenio Mayagüez. El bagazo de caña Valle 2, se obtuvo de una zona urbana del municipio de Cali. El bagazo de Santander se obtuvo de una zona del departamento, llamado Río Suárez. El bagazo de caña del Cauca se obtuvo del ingenio azucarero La Cabaña.

**2.2. Preparación de muestra.** La norma ASTM E 871 fue usada para determinación del contenido total de humedad evaporable de las muestras frescas molidas de bagazo de caña. El método ASTM de ensayo cubre la determinación de la densidad del porcentaje de humedad evaporable en una muestra de biomasa por el secado tanto de la humedad superficial como de la humedad dentro de los poros del material. Algunas muestras pueden contener agua que está químicamente combinada en los minerales en biomasa. Esta agua no es evaporable y no está incluida en el porcentaje determinado por este método. La muestra está completamente seca cuando el calentamiento adicional causa o podría causar, una pérdida adicional menor que el 0,1% masa.

### 2.2.1 Método utilizado para determinación de la humedad del bagazo de caña.

El contenido de humedad total evaporable (%) se calcula de la siguiente manera (ecuación 1)

:

$$H = \left[ \frac{W-S}{S} \right] \times 100\% \quad (1)$$

Donde:

H = Contenido de humedad total evaporable, %

W = Masa de la muestra original, g

S = Masa de la muestra seca, g

El contenido de humedad superficial es igual a la diferencia entre el contenido de humedad total evaporable y la absorción, con todos los valores basados en la masa de una muestra seca. La absorción puede ser determinada de acuerdo con el método de ensayo NTG 41010 h8 (C 127 o NTG 41010 h9 (C 128).

Se ha encontrado que la desviación estándar para el contenido de humedad, dada dentro de un laboratorio por un solo operador, ha sido de 0.28 %. Por lo tanto, los resultados de dos ensayos, apropiadamente realizados por el operador en el mismo laboratorio y sobre la misma muestra no deben diferir en más de 0.74 % uno del otro.

Se recolectó bagazo de caña en la ciudad de Cali, y éste fue cortado en pequeñas piezas de aproximadamente 12cm c/u para realizar el proceso de secado. La humedad del bagazo de caña se determinó por método gravimétrico, se pesaron 50 g de bagazo de caña en una cápsula de porcelana que fue previamente secada en la estufa a 110 °C durante 0.5 hora. El bagazo se secó en una estufa a 103 °C durante 2h, finalmente se tomó el peso final de la cápsula. Para llegar al peso constante de la muestra de biomasa la muestra se secó otros 22 h. El procedimiento se realizó por triplicado, según la norma ASTM E 871 hasta que la diferencia del peso de la muestra no supera  $\pm 0.2\%$ . Posteriormente cumplido el tiempo de secado, la muestra se volvió a pesar con lo cual se pudo determinar la pérdida de humedad de bagazo de caña crudo del Valle, siendo %H=53,27.

Luego de haber determinado el porcentaje de pérdida de humedad, se preparó el bagazo de caña seco molido para realizar el proceso de pirólisis, en la cual se llevó a cabo una molienda de bagazo en un molino de martillo rotatorio del laboratorio análisis industrial de UniValle hasta el tamaño de muestra de  $\sim 1\text{mm}$ .

**2.3. Proceso de pirólisis.** Se realizó el proceso de pirólisis lenta a varias temperaturas en un reactor tipo batch (figura 1) a los cuatro tipos de bagazo. Esto se realizó en el laboratorio de "Química de las fracciones pesadas" de la Universidad del Valle. Se utilizaron 10 gramos de cada muestra de bagazo

seco y molido. Las condiciones del proceso se acoplan a un proceso de pirólisis lenta, con las temperaturas entre 210 y 375°C, velocidad de calentamiento de 5 a 7 °C/min, tiempo de retención de 30 a 40 min. Se utilizó el gas N<sub>2</sub> como atmosfera inerte. De este proceso térmico se obtuvieron 8 muestras de bioaceite, las cuales fueron caracterizadas y analizadas por análisis elemental, UV-Vis, IR-TF, GC-MS.

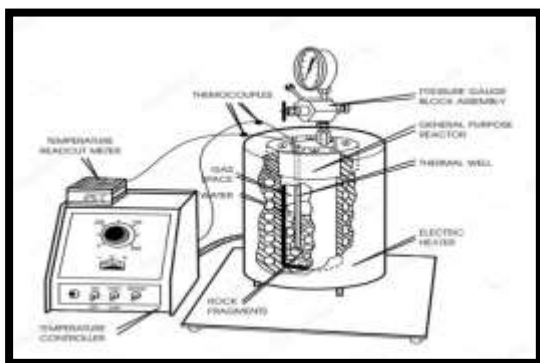


Figura 1. Reactor de pirólisis a nivel de laboratorio.

**2.4. Extracción en fase sólida (SPE).** En este proceso se utilizó un cartucho tipo lichrolut RP-18. Cada tipo de bagazo de caña fue sometido a extracciones sucesivas con 30 mL de una fracción polar (acetona: agua, 2.3:1) y una fracción apolar (hexano: acetona, 1:1) por triplicado. Se utilizaron jeringas de 50 mL para generar presión en los cartuchos y así asegurar una extracción por goteo continuo.

**2.5. Determinación de fenoles totales.** El contenido fenólico total de cada muestra de bioaceite y de las fracciones polares de cada bagazo, se determinó usando el método de Folin-Ciocalteu descrito por (Isaza et al, 2005), con algunas modificaciones. Se utilizó ácido gálico (AG) como estándar. Brevemente, las muestras de bioaceite fueron diluidas en agua (1/100). La solución de lectura se preparó con 1 mL de cada dilución anterior, 0,8 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu y 0,2 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20% aforando con agua destilada a un balón de 10 mL.

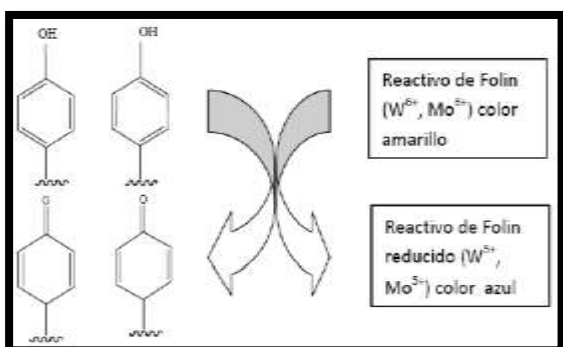


Figura 1. Mecanismo de cuantificación de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu.

Se dejaron en reposo por 90 minutos en oscuridad y se midieron a 621 nm frente a un blanco preparado de la misma manera. En la figura 2 se muestra el mecanismo del método de Folin-Ciocalteu, donde se representa la capacidad de los compuestos fenólicos para reducir este reactivo en condiciones de pH básicas.

**2.6. Capacidad antioxidante.** Se evaluó la capacidad captadora del radical libre DPPH de cada muestra de bio-aceite y de las fracciones polares (por triplicado), utilizando el método descrito por Wang et al. (2011), usando microplacas de 96 pozos. La concentración inicial (columna 1 de la placa) de las muestras analizadas y del estándar (quercetina) fue de 5000 ppm en un volumen de 100 µL para cada pozo usando metanol como disolvente. Esta concentración se fue disminuyendo a la mitad a medida en que se avanza en la placa conservando el volumen de cada pozo. A cada pozo se adicionó 100 µL de DPPH de una concentración de 130 ppm (incluyendo la muestra el blanco), con lo cual el volumen final de cada pozo fue de 200 µL. Se dejó en reposo por 60 minutos y en oscuridad antes de hacer la lectura de espectrofotometría UV-vis a 520 nm. Todas las pruebas se realizaron por triplicado. En la figura 3 se muestra el mecanismo de captación de radicales libres (DPPH) por parte de los compuestos antioxidantes.

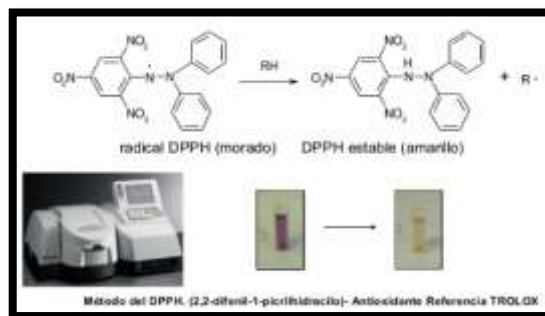


Figura 3. Captación de radicales libres (DPPH).

La capacidad de las muestras de bio-cruudo y los extractos acuosos (polares) para capturar los radicales DPPH se evaluó calculando el porcentaje de actividad de eliminación de radicales (%FRS), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%FRS = \left(1 - \frac{A_s}{A_b}\right) * 100$$

Donde Ab es la absorbancia del "blanco" y As es la absorbancia del radical DPPH en las muestras. Los resultados se expresaron en función de la concentración necesaria para eliminar el 50% de

los radicales DPPH (FRS50), por medio de un análisis de regresión, usando el programa estadístico GraphPad Prism

### 3. Resultados y discusión.

**3.1 Análisis termogravimétrico (TGA) del bagazo de caña.** Se realizó a cada tipo de bagazo recolectado antes de realizar la pirólisis el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico-diferencial (DTG). Se observó un comportamiento termolítico similar para los cuatro tipos de bagazo de caña estudiados, con tres regiones características de biomasa lignocelulósica, que corresponden a la evaporación del agua al inicio, la fase de pirólisis activa y la fase de pirólisis pasiva o final (figura 4). En la fase de pirólisis activa, 210 °C hasta los 420°C , se observa la mayor pérdida de la biomasa de bagazo, cerca del 70%.

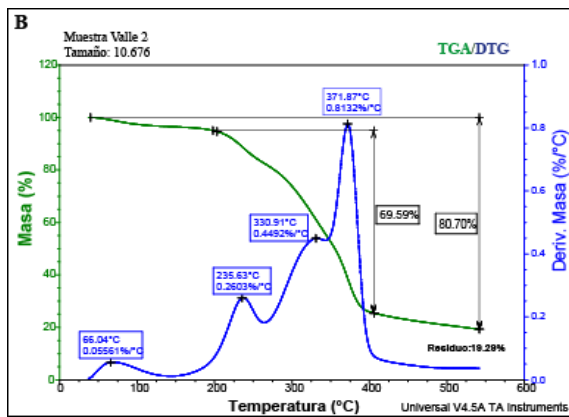


Figura 4. Análisis TGA de bagazo de caña de Valle 2.

**3.2. Proceso de pirólisis y extracción en fase sólida.** En la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos del proceso de pirólisis lenta de los cuatro tipos de bagazo de caña, analizado el rendimiento de bio-aceite obtenido. En la tabla 2, se presentan los resultados de la extracción en fase sólida de los cuatro tipos de bagazo de caña analizados.

Tabla 1. Rendimiento de bio-aceites en la pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

Bagazo de caña	Temperatura (°C)	Masa de bioaceite (g)	% de rendimiento de bioaceite
Valle 1	210	1,80	18,0
	315	1,98	19,8
Valle 2	210	1,80	18,0
	315	2,247	22,47
Santander	210	1,80	18,0
	315	1,878	18,78
Cauca	0.474±0.006	13.496±1.254	2.666±0.546

Tabla 2. Resultados de las fracciones obtenidas en el proceso de la extracción en fase sólida de los bagazos de caña.

**3.3. Análisis de los bioaceites.** El espectro IR-ATR de una muestra de bioaceite (figura 5), muestra bandas características de compuestos fenólicos, una banda entre (3200-3550 cm<sup>-1</sup>) característica del grupo -OH para alcoholes y fenoles, una banda entre 1600-1700 cm<sup>-1</sup> que puede deberse a la vibración de tensión del grupo -C=O, y una banda entre 1500-1600 cm<sup>-1</sup> que puede otorgarse a la vibración del enlace C=C.

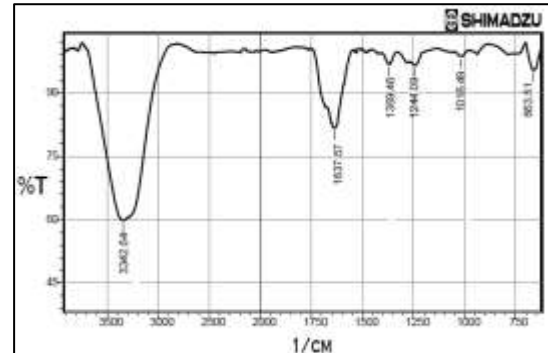


Figura 5. IR-ATR bio-aceite de bagazo de caña de Santander (obtenido a 250°C de pirólisis).

Los espectros de UV-vis de la figura 6, muestran una banda cerca de 270 nm, banda muy característica de grupos fenólicos.

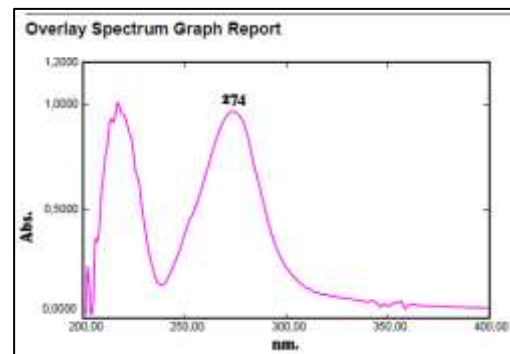


Figura 6. Análisis UV-Vis bio-aceite de bagazo de caña de Santander (250°C)

En la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos del análisis GC-MS de las muestras de bio-aceite de bagazo de caña de Santander (obtenido a 250°C de pirólisis). El resultado de composición química es similar para las otras muestras de bioaceite. Se observa la presencia de compuestos ácidos, lo cual se refleja en el pH que presentaron las muestras, que estuvo entre 2 y 3. También se observa la presencia de compuestos fenólicos, los cuales fueron el objeto de estudio detallado en los análisis de cantidad de polifenoles totales y determinación del potencial de capacidad antioxidante de cada muestra de los últimos.



Tabla 3. Análisis de composición química por GC-MS de bioaceite de bagazo de caña de Santander (obtenido a 250°C del proceso de pirólisis)

Número	Nombre del compuesto químico	% relativo del área
1	Butanoic acid	8.63
2	2-Cyclopenten-1-one	8.56
3	Heptanoic acid	2.58
4	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	4.18
5	Butane, 2,3-dimethyl-	6.38
6	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	1.52
7	Butanoic acid, anhydride	0.28
8	Butanoic acid, 2-propenyl ester	0.30
9	Phenol	6.94
10	o-Cresol	1.25
11	Phenol, 2-methoxy-	1.24
12	Phenol, 4-methyl-	1.77
13	2-ethyl-phenol	0.69

**3.4. Análisis de la fracción polar (acetona: agua, 2.3:1).** El espectro IR-ATR de las muestras polares, al igual que las muestras de bioaceite, presentaron bandas características de compuestos fenólicos (figura 7). Se realizó un análisis de HPLC (figura 8) con detector de UV-Vis para cada extracto polar, donde todos los extractos presentaron dos picos mayoritarios con absorciones características de compuestos fenólicos.

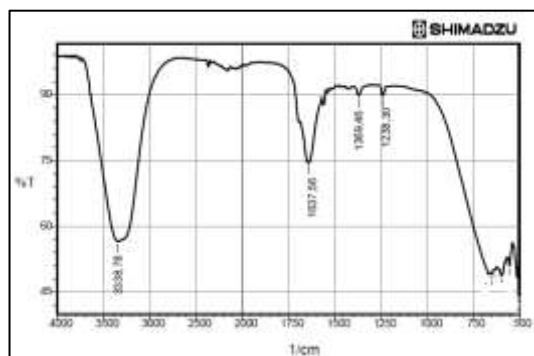


Figura 7. IR-ATR del extracto acetona: agua o 2.3:1 para el bagazo de caña del Valle 2.

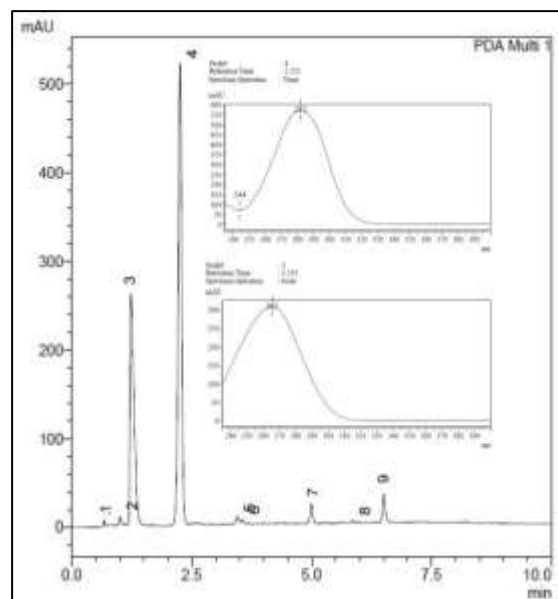


Figura 8. Análisis HPLC (detector UV-Vis) de extracto polar de bagazo de caña, Valle 2.

**3.5. Determinación de contenido de polifenoles totales.** Se utilizó el reactivo de ácido gálico (AG) como compuesto estándar, con el cual se determinó la longitud de máxima absorción (figura 9), y se construyó la curva de calibración, con un rango de concentración entre 0 y 20 ppm (figura 10). La longitud de máxima absorción de ácido gálico fue de 621 nm. Ésta difiere de aquella a 700 nm reportada en la literatura. Se obtuvo un rango óptimo de 4-18 ppm con la ecuación 2:

$$C_{ppm} = (A + 0,0014)/0,0198 \text{ y } R^2 = 0,9981 \text{ (2)}$$

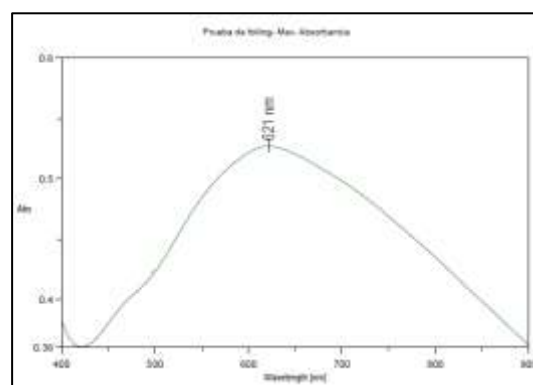


Figura 9. Longitud de máxima absorción del ácido gálico.

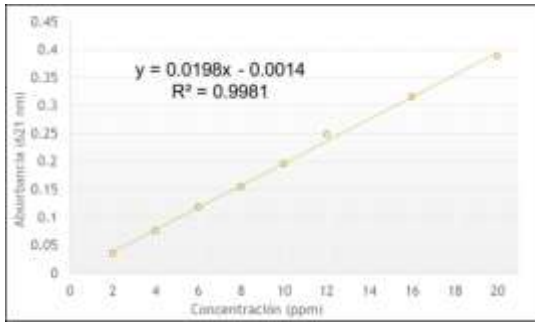


Figura 10. Curva de calibración de ácido gálico.



Figura 11. Cuantificación de fenoles totales en las muestras de bio-aceite en el laboratorio.

En la figura 11 se muestra la cuantificación de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu realizado en las muestras de bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de diferentes bagazos de caña de azúcar colombiana, a temperaturas mayores de 250°C.

En las figuras 12 y 13, se muestran los resultados cuantitativos para fenoles totales de las muestras de bio-aceite y de los extractos polares, respectivamente. Los resultados se expresan en mg equivalentes de AG (mg EAG)/g de bagazo o extracto seco.

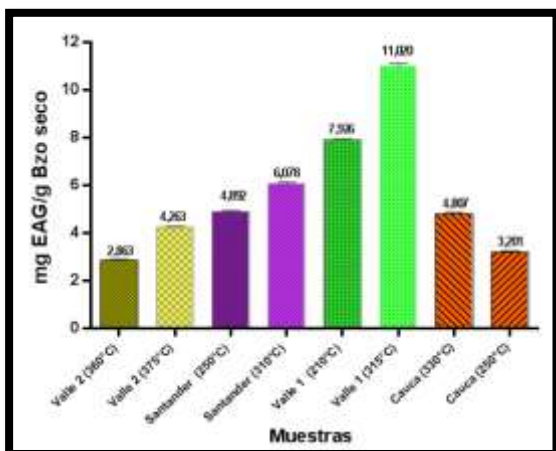


Figura 12. Fenoles totales en las muestras de bio-aceite.

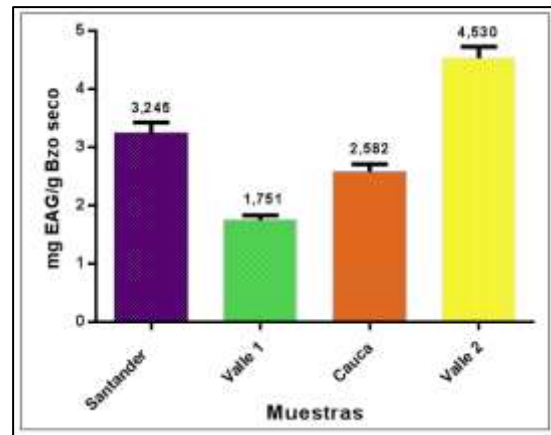


Figura 13. Fenoles totales en los extractos polares con acetona: agua (70:30,%)

Para las muestras de bio-aceite (figura 12), se pudo observar que para un mismo tipo de bagazo, presentó mayor contenido de fenoles aquel bio-aceite que se obtuvo a una mayor temperatura. El bio-aceite del bagazo de caña de Valle 2, presentó la mayor cantidad de fenoles totales, seguido del bioaceite del bagazo de Santander, los bioaceites del bagazo de Valle 1 y de Cauca presentaron composición fenólica similar y más baja. Por otra parte, los extractos polares (figura 13) mostraron un comportamiento inverso a los bio-aceites. En estas muestras el que tuvo mayor contenido de fenoles totales fue el extracto del bagazo de Valle 2, seguido de los extractos de bagazo de Santander, Cauca y Valle 1.

**3.6. Capacidad antioxidante.** Los resultados de la capacidad de captación de radicales libres de los bio-aceites y los extractos polares se muestran en las figuras 14 y 15 respectivamente.

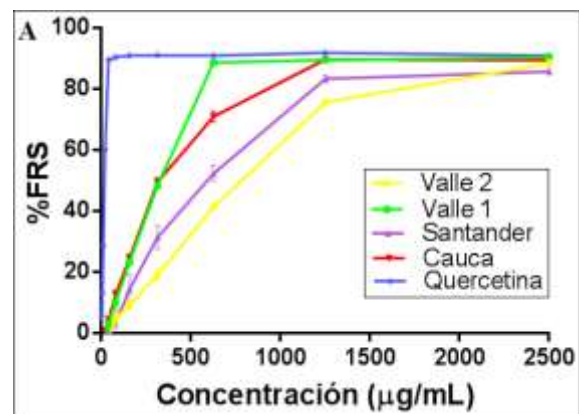


Figura 14. Captación de radicales DPPH de bio-cruados de bagazo de caña de azúcar

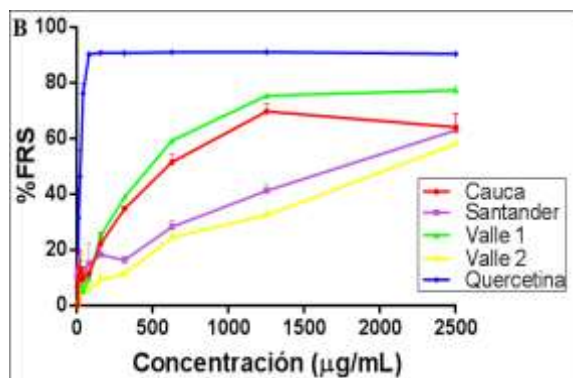


Figura 15. Captación de radicales DPPH de extractos acuosos de bagazo de caña de azúcar

Se puede observar como el porcentaje de eliminación de radicales (%FRS) aumenta a medida que aumenta la concentración de los bio-crudos (figura 14) y de los extractos acuosos (figura 15), siendo este aumento más eficiente para los primeros, es decir, un comportamiento más similar al del compuesto estándar (quercetina). El bagazo valle 1 (color verde en las figuras), fue el que mejor %FRS expresó entre los cuatro bagazos, tanto en forma de bio-crudo como en forma de extracto de bagazo de caña de azúcar y la muestra correspondiente al bagazo de Valle 2 la menor capacidad, resultados que están directamente relacionados con el contenido fenólico total antes analizado y relacionado con la composición elemental y química de las muestras iniciales de bagazo de caña.

Para observar mejor la eficiencia de captación de los radicales DPPH, en la tabla 4 se presenta las concentraciones de los bio-crudos y extractos acuosos necesarias para la eliminación del 50% de los radicales DPPH (FRS<sub>50</sub>). Entonces, un valor de FRS<sub>50</sub> más bajo indica una capacidad de captación del radical DPPH más fuerte.

Tabla 4. Capacidad de captación de radicales DPPH de bioaceites y extractos acuosos de bagazo de caña de azúcar.

Muestra	FRS <sub>50</sub> (µg/mL) ± SD	
	Bio-crudos	Extractos acuosos
Valle 1	295.97±2.21	522.71±43.33
Valle 2	743.02±20.24	1549.01±31.87
Santander	511.70±34.75	1763.98±84.25
Cauca	335.34±19.46	609.69±40.59
Quercetina	15.04±2.13	21.44±3.02

El orden de capacidad de captación del radical DPPH por parte de los bio-crudos fue muy similar al orden encontrado en el contenido fenólico total, con excepción del bio-crudo de cauca que presentó un FRS<sub>50</sub> mayor que el bio-crudo Santander, a pesar de presentar un contenido de

fenoles menor. En los extractos acuosos, el orden en FRS<sub>50</sub> se mantuvo completamente igual respecto al orden en contenido fenólico total expresado sobre gramo de extracto seco. Esto indica que hay una relación directa entre la composición fenólica y su capacidad de captación de los radicales DPPH, lo que también comparten otros autores como (Sun et al., 2002), que encontraron una buena relación entre contenido fenólico total y %FRS en once extractos de frutas. Estas observaciones ponen de manifiesto que la capacidad de eliminación de los radicales DPPH mostrada por los bio-crudos y extractos acuosos, en gran parte se debe a la presencia de sus componentes fenólicos.

#### 4. Conclusiones

Los análisis UV-vis, IR-ATR y HPLC, mostraron la presencia de compuestos fenólicos tanto en las muestras de bioaceite como en los extractos acuosos de biomasa. Con el aumento de la temperatura de pirólisis se observó un aumento en la cantidad de fenoles totales en las muestras de todos los bioaceites de bagazo de caña.

Todas las muestras de bioaceite mostraron mayor contenido de fenoles totales y capacidad captadora de radicales DPPH que las muestras de los extractos de bagazo de caña obtenidos con la mezcla de compuestos polares (acetona:agua 70:30%).

Se observó una relación directa entre el contenido de fenoles totales y capacidad antioxidante para las muestras de bioaceite de pirólisis y extractos polares de bagazo de caña, lo que sugiere que la actividad antioxidante en gran parte se debe a la presencia de compuestos fenólicos.

Las muestras de bio-aceite presentan un contenido mayor en diez veces de fenoles totales que algunas pulpas de frutas, como guayaba, uva, fresa y piña.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a VRI de la Universidad del Valle por la financiación del proyecto de investigación "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de *Saccharum officinarum*" con código 71076.

#### 5. Referencias

ASTM E 871, (2013) "Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels" American Society for Testing and Materials, "Pennsylvania. USA, p.1-2.

ASTM E 1757, (2015) "Standard Practice for

Preparation of Biomass for Compositional Analysis”  
American Society for Testing and Materials, pp.1- 4.

Afanasjeva, N., González, T. (2012). Obtención y caracterización de biocombustibles líquidos a partir de la conversión pirolítica a baja temperatura del bagazo de caña. *Colombia Forestal.*, vol. 15 (supl.1), 42.

Afanasjeva N. (2014) Productos de la pirolisis de biomasa residual de bagazo de caña. Congreso Internacional de Ingeniería y ciencias químicas (CHEMSCIE). (3 -4 de sept).Veracruz, México

Bernardo E.C, Egashira R., and Kawasaki J., (1997) “Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse”, Japan, *Carbon*, Vol. 35, No. 9, pp. 1217~1221.

Del Rio, J., Marques, G., Lino, A. G., Lima, C. F., Colodette, J. L., & Gutiérrez, A. (2015). Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. *Industrial Crops & Products*, 77, 992–996.

Duarte, J. M., Salatino, A., Genovese, M. I., & Lajolo, F. M. (2011). Phenolic composition and antioxidant activity of culms and sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) products. *Food Chemistry*, 125(2), 660–664.

Feng, S., Luo, Z., Zhang, Y., Zhong, Z., & Lu, B. (2014). Phytochemical contents and antioxidant capacities of different parts of two sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) cultivars. *Food Chemistry*, 151, 452–458.

Gonzalez, J. (2000). Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology* 68, 210–215.

Harish, R., & Shivanandappa, T. (2006). Food Chemistry Antioxidant activity and hepatoprotective potential of *Phyllanthus niruri*. *Food Chemistry*, 95, 180–183.

Horne, P. A., & Williams, P. T. (1996). Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9), 1051–1059.

Isaza, M. et al. (2005), A spectrometric approach to the phenol totals in species of melastomataceae family, *Food and Chemical Toxicology*. 27, 75-79.

Kanaujia, P. K., Sharma, Y. K., Garg, M. O., Tripathi, D., & Singh, R. (2014). Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 55–74.

Pinheiro, F. G. C., Soares, A. K. L., Santaella, S. T., Silva, L. M. A., Canuto, K. M., Caceres, C. A., Leitto, R. C. (2017). Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for

phenolic resin production. *Industrial Crops and Products*, 96, 80–90.

Piskorza, J., Majerskia, P., Radleina, D., & Donald, S. S. (2015). Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 20–26.

Thomas, Q. M. A. links open the author workspace. W. A. M. A. links open the author workspace. S. (2008). Activated carbons from materials of varying morphological structure. *Thermochimica Acta*, 129, 173–176.

Wang, H., Zu, G., Yang, L., Zu, Y., Wang, H., Zhang, Z. (2011). Effects of Heat and Ultraviolet Radiation on the Oxidative Stability of Pine Nut Oil Supplemented with Carnosic Acid. *Agricultural and Food Chemistry*, 59, 13018–13020.

Yang, L., Huang, J., Zu, Y., Ma, C., Wang, H., Sun, X., & Sun, Z. (2011). Preparation and radical scavenging activities of polymeric procyanidins nanoparticles by a supercritical antisolvent (SAS) process. *Food Chemistry*, 128, 1152–1154.

Zamora A, Delgado C, R. J. (2016). Antioxidant capacity, total phenols and color profile during the storage of selected plants used for infusion. *Food Chemistry*, 199, 339–3344.

Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurins, A., & Bikovens, O. (1999). Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. *Biomass and Bioenergy*, 17, 214–217.

Zhao, Y., Chen, M., Zhao, Z., & Yu, S. (2015). The antibiotic activity and mechanisms of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse extract against food-borne pathogens. *Food Chemistry*, 185, 112–118.

## **23TCAm. Análisis preliminar de valores de estado trófico en zonas de aguas profundas del embalse El Nihuil. Preliminary analysis of trophic state values in deep water areas of reservoir El Nihuil.**

María Esther Balanza<sup>1</sup>, Antonio Sebastián Sánchez<sup>1</sup>, Mónica Beatriz Barrera<sup>1</sup>, María Eugenia Santibáñez<sup>1</sup>, Alicia Lucía Ordóñez<sup>1</sup>, Alicia María Sánchez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria UNCuyo. Bernardo de Irigoyen N° 375- San Rafael, Mendoza- Argentina. [mbalanza@fcai.uncu.edu.ar](mailto:mbalanza@fcai.uncu.edu.ar) ; [mesanti@fcai.uncu.edu.ar](mailto:mesanti@fcai.uncu.edu.ar)

### **Resumen**

El embalse El Nihuil, construido sobre el río Atuel, fue inaugurado en 1947. Sus 9600 hectáreas de superficie y 384 hm<sup>3</sup> de capacidad lo posicionaron como el más grande de la Provincia de Mendoza (Argentina). Sin embargo, debido a su baja profundidad media y el gran desarrollo de macrófitas en un alto porcentaje de su extensión, ofrece una apariencia de embalse eutrófico. Se determinaron los índices de estado trófico (IET) de Carlson, aceptados por las investigaciones modernas y la OCDE para la caracterización de los lagos, en tres puntos donde la profundidad del agua excede los 6 m cada tres meses durante un año, encontrándose que, a pesar de su vegetación arraigada en el fondo, se trata de aguas con escasos contenidos de nutrientes y características más bien oligo a mesotróficas, aunque los índices calculados en base al fósforo son significativamente diferentes de los calculados a los restantes parámetros.

Palabras clave: El Nihuil, Estado trófico, Eutrofización, Índices de Carlson

### **Abstract**

El Nihuil dam, built on the Atuel River, was opened in 1947. Its 9600 hectares of surface and 384 million cubic metres of capacity positioned it as the largest in the province of Mendoza (Argentina). However, due to its low average depth and the great growth of macrophytes in a high percentage of its extension, it offers an appearance of eutrophic reservoir. Carlson's trophic state indexes (TSI), accepted by modern investigations and the OECD for characterization of lakes, were determined at three points where the water depth exceeds 6 m by three-month intervals for during a year. Despite its rooted in the bottom vegetation growth, the reservoir water presents low contents of nutrients and rather oligo to mesotrophic features, although the TSI calculated based on the total phosphorus contents are significantly different from those calculated for the remaining parameters.

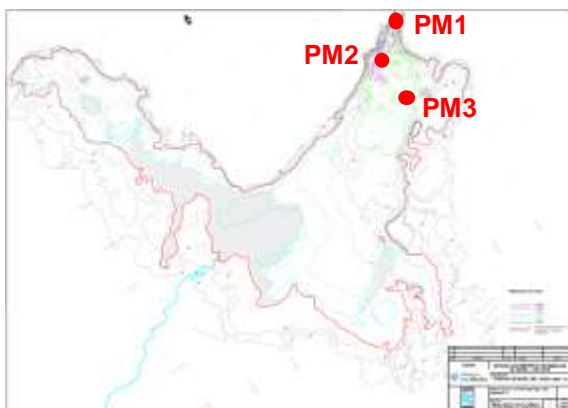
Keywords: El Nihuil, Trophic state, Eutrophication, Carlson's Index.

## 1. Introducción

El embalse El Nihuil, construido sobre el río Atuel, fue inaugurado en 1947 y sus 9600 hectáreas de superficie y 384 hm<sup>3</sup> de capacidad lo posicionaron como el embalse más grande de la provincia de Mendoza (Argentina). El distrito del mismo nombre en el que se construyó, se encuentra en el departamento San Rafael, a unos 80 kilómetros de esta ciudad y cuenta con una densidad poblacional de aproximadamente 9000 habitantes. La villa cabecera del distrito se estableció mucho antes de la construcción del embalse, cuando en 1912 el gobernador de Mendoza, Rufino Ortega, ordenó instalar una posta de carretas en el camino entre San Rafael y Malargüe. Actualmente la villa depende en gran parte de la actividad turística y está conformada por el barrio propiamente dicho ubicado sobre la margen derecha del embalse, donde vive la población estable del lugar, constituido por las casas del antiguo barrio de Agua y Energía además de otras viviendas y dos barrios de clubes privados, ubicados sobre la margen izquierda del embalse, en su mayoría viviendas de veraneo o actividades recreacionales

En 2016 la ORSEP realizó un relevamiento en el que se informó que el volumen útil operativo del embalse actualmente es de 155 hm<sup>3</sup> y su volumen total, de 224 hm<sup>3</sup>, por lo que la profundidad media del mismo es de 2,33 m, siendo un lago de características muy someras, cuya profundidad no supera los 18 m en la zona cercana a la presa (ORSEP, 2016)

Este espejo de agua presenta en la mayor parte de su extensión muy escasa profundidad desde su origen, la cual viene disminuyendo a lo largo de los años por la acumulación de sedimentos de diverso origen, permitiendo la gran proliferación de vegetación acuática constituida en su mayor parte por diversas especies de plantas vasculares arraigadas al fondo que llegan a emerger en grandes superficies, impidiendo la navegación aún en pequeñas embarcaciones de escaso calado. La situación se agrava cuando disminuye la cota anualmente, ya que gran parte del volumen operativo del embalse se utiliza para generar energía y riego. La fig. 1 muestra la planimetría de la zona del embalse cercana a la cabecera del mismo, donde se presentan las mayores profundidades.



**Figura 1. Plano batimétrico del embalse mostrando los tres puntos de muestreo en la zona de mayor profundidad (líneas batimétricas verdes) cercana a la cabecera del mismo (PM1).**

Esta proliferación de plantas (“lamas”) en grandes superficies que ocurren desde varias décadas atrás, hacen pensar que se trata de un embalse eutrófico. De hecho, de una de las páginas dedicadas a la difusión de los recursos naturales de la provincia de Mendoza y su historia, puede leerse “*Hoy, el embalse sufre cierto deterioro debido a la “eutrofización” de la cuenca atribuida a la proliferación de algas y otros factores. Además, las Naciones Unidas atribuyen a los diques y sus embalses una vida útil de 50 años que, en el caso de El Nihuil, ya han transcurrido. No obstante, para los sanrafaelinos será siempre difícil de aceptar que una de las mayores atracciones de la región esté al límite de su decrepitud y condenada a la desaparición, por lo que llevan adelante tareas de recuperación y mantenimiento periódicas*” (El Baqueano, 2017).

Aunque las empresas concesionarias de la explotación energética de los embalses realizan monitoreos de la situación trófica de los mismos, no se dispone de publicaciones específicas acerca de la situación de este lago en particular, como si se realizan de otros embalses de la provincia como El Carrizal (Drovandi et al, 2005) en el oasis centro o del país como el San Roque en Córdoba (Rodríguez et al, 2013) y otros (Albornoz et al, 2009).

Por otra parte, la eutrofización es el enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes disponibles para las plantas y, si bien puede producirse en forma natural en espacios de tiempo muy largos, normalmente está asociada a fuentes antrópicas de nutrientes siendo, en estos casos, de evolución mucho más rápida. El estado trófico de los lagos es un concepto fundamental en la gestión de los mismos y describe la relación entre los contenidos de nutrientes del agua de un lago (principalmente nitrógeno (N) y fósforo (P) y la producción primaria de materia orgánica viva representada por la microflora planctónica, la cual contiene clorofila a y disminuye la transparencia del agua dificultando el paso de la luz solar a los niveles acuáticos inferiores, disminuyendo los niveles de oxígeno libre y aumentando la actividad de organismos descomponedores, la sedimentación de materiales y el posible desarrollo de microorganismos patógenos. (Moreno Franco et al, 2010).

El estado trófico de los cuerpos de agua es una situación compleja y difícil de medir, encontrándose en permanente desarrollo la búsqueda de herramientas ágiles y confiables para lograrlo. Una de las técnicas tradicionales más utilizadas en

investigaciones y sistemas de gestión de lagos y embalses es el empleo de los Índices de Estado Trófico (IET (en inglés TSI)) propuestos por Carlson en 1977 y 1980.

Éstos son índices que se determinan *separadamente* para el contenido de clorofila a, fósforo total (PT) y, eventualmente, nitrógeno total (NT), así como para la claridad o transparencia del agua medida con el disco de Secchi (DS). Los valores de los Índices varían de 0 (ultraoligotrófico) a 100 (hipereutrófico) y su relación con los valores de los parámetros mencionados se muestra en la tabla 1.

Por otra parte, el estudio más completo sobre eutrofización realizado hasta ahora es el que se llevó a cabo en la década de 1970 (antes de contar con los índices propuestos por Carlson) por el Programa Cooperación sobre la Eutrofización, de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), con la participación de científicos de 18 países y publicado en 1982

**Tabla 1. Escala de valores del Índice de estado trófico de los cuerpos de agua, según Carlson (1977) y de los parámetros en base a los cuales se calcula al mismo.**

Estado Trófico	IET	DS (m)	PT (mg/m <sup>3</sup> )	Clorofila a (mg/m <sup>3</sup> )
<b>Oligotrófico</b> (IET < 30)	0	64	0.75	0.04
	10	32	1.5	0.12
	20	16	3	0.34
	30	8	6	0.94
<b>Mesotrófico</b> (30 < IET < 60)	40	4	12	2.6
	50	2	24	6.4
	60	1	48	20
<b>Eutrófico</b> (60 < IET < 90)	70	0.5	96	56
	80	0.25	192	154
<b>Hipertrófico</b> (90 < IET < 100)	90	0.12	384	427
	100	0.06	768	1183

Aunque se establecieron categorías tróficas (mostradas en la tabla 2) con base en los rangos de valores de las variables consideradas principales, dada la compleja interacción entre las numerosas variables que intervienen en la eutrofización, varios investigadores llegaron a la conclusión de la imposibilidad del establecimiento de una limitación estricta entre las categorías tróficas.

También existe acuerdo en la utilización de la clasificación del estado trófico basada en el nutriente limitante. Aunque en la mayoría de los casos el limitante es el contenido de fósforo, para que ello ocurra, hay acuerdo en que el contenido de nitrógeno debe ser nueve veces superior al de fósforo ( $N / P > 9$ ). De ahí también la importancia de relevar en cada

estudio, tanto el valor del nitrógeno total (NT) como otros parámetros relacionados con la modificación del estado trófico como el oxígeno disuelto (OD) y la densidad planctónica.

**Tabla 2. Valores límites de la OCDE para un sistema completo de clasificación trófica.**

Categoría Trófica	PT (mg/m <sup>3</sup> )	Clorofila a (mg/m <sup>3</sup> )		Transparencia DS (m)	
		Media	Máx.	Media	Min.
Ultra oligotrófico	< 4.0	< 1.0	< 2.5	> 12	> 6
Oligotrófico	< 10.0	< 2.5	< 8.0	> 6	> 3
Mesotrófico	10 - 35	2.5 - 8.0	8.0 - 25	6.0 - 3.0	3.0 - 1.5
Eutrófico	35 - 100	25 - 75	75	3.0 - 1.5	1.5 - 0.7
Hipertrófico	> 100	> 75	> 75	> 1.5	> 0.7

El objetivo del trabajo fue relevar los valores de estos parámetros de interés para el cálculo de los índices de estado trófico en muestras de agua tomadas en cercanías de la presa en el embalse El Nihuil en diferentes épocas del año.

## 2. Materiales y métodos

*Puntos y fechas de muestreo:* Las muestras fueron obtenidas de la superficie (hasta 0,3 m de profundidad) en tres puntos de la zona de profundidad de aguas superior a los 6 m, ubicándose el primero en las cercanías de la presa (S 35° 01.619'; W 068° 40.786', profundidad: 17,3 m ± 0,5 m), el segundo frente a Club de Pescadores (S 35° 02.051'; W 068° 42.028', profundidad: 6,3 m ± 0,5 m, margen izquierda del embalse) y el tercero en la zona conocida como Rinconada, en la margen derecha del embalse (S 35° 02.856'; W 068° 41.786', profundidad: 8,0 m ± 1,0 m), en cuatro muestreos trimestrales durante el segundo semestre de 2016 y primero de 2017 .

Sobre las muestras obtenidas, además de los valores de los parámetros químicos o físicos necesarios para determinar los diferentes índices de estado trófico se registraron los valores de temperaturas, tanto ambiente como del agua, pH, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica.

Los contenidos de fósforo y clorofila a fueron determinados sobre agua sin filtrar según los siguientes Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales (APHA, AWWA.WPCF, 1992)

*Fósforo Total:* Método del ácido ascórbico 4500-P E. La concentración de P total se registró como P<sub>T</sub>/L

*Clorofila a*: Método espectrofotométrico 10200 H. La concentración se registró como mg Clorofila a /m<sup>3</sup>

*Nitrógeno total*: se determinó por método rápido HACH espectrofotométrico colorimétrico, previa oxidación a nitrato.

*Claridad del agua*: En cada sitio se determinó la profundidad de extinción de la luz mediante el uso de disco Secchi, en metros, con aproximación a 0,1 m

*Otros parámetros*: los valores de pH, Conductividad Eléctrica (CE), Oxígeno Disuelto (OD) y Temperatura (°C) se determinaron mediante el uso de Sonda Multiparamétrica Sper Cientific 850081,

*Índices de estado trófico (IET) de Carlson*: Fueron calculados de acuerdo a las siguientes fórmulas: (Carlson, 1977)

Para Clorofila a:

$$IET_{Clor\ a} = 9,81 * \ln [Clor\ a\ (mg/m^3)] + 30,6 \quad (1)$$

Para Fósforo Total:

$$IET_{Pt} = 14,42 * \ln [P_T\ (mg/m^3)] + 4,5 \quad (2)$$

Para Claridad por Disco Secchi:

$$IET_{DS} = 60 - 14,41 * \ln [DS\ (m)] \quad (3)$$

Para Nitrógeno Total:

$$IET_{Nt} = 14,43 * \ln [N_T\ (mg/L)] + 54,5 \quad (4)$$

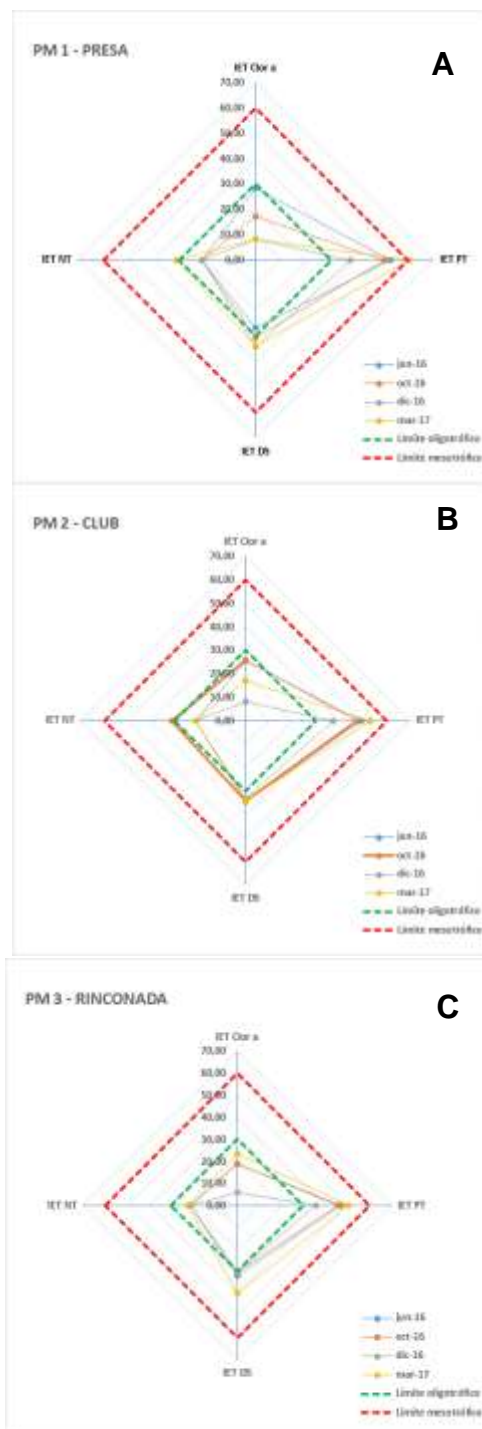
### 3. Resultados y Discusión

Los resultados (valores medios y desviaciones estándar) hallados para cada punto de muestreo en las diferentes épocas del año se resumen en la Tabla 3, donde también se registran los índices calculados según las fórmulas (1) a (4). También se registran en la misma tabla los resultados de las pruebas de rangos múltiples (LSD) comparando los valores medios y las varianzas de cada parámetro entre los diferentes puntos de muestreo, asignando letras diferentes a los mismos en caso de existir diferencias estadísticamente significativas para un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 3. Resultados hallados en los parámetros relevados: valores medios estacionales y desviaciones estándares. Letras diferentes en las filas indican diferencias significativas en los distintos puntos de muestreo.**

	PM 1	PM 2	PM 3
--	------	------	------

Temperatura Ambiente (°C)	18,4 ± 6,6 <sup>a</sup>	19,0 ± 5,4 <sup>a</sup>	17,4 ± 3,9 <sup>a</sup>
Temperatura del agua (°C)	14,3 ± 5,9 <sup>a</sup>	14,5 ± 6,1 <sup>a</sup>	14,0 ± 6,2 <sup>a</sup>
Transparencia Secchi (DS) (m)	7,4 ± 1,9 <sup>a</sup>	6,1 ± 0,3 <sup>a</sup>	7,5 ± 0,6 <sup>a</sup>
pH	7,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	7,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	7,7 ± 0,1 <sup>a</sup>
Oxígeno Disuelto (mg O <sub>2</sub> /L)	8,7 ± 1,3 <sup>a</sup>	8,7 ± 0,7 <sup>a</sup>	8,7 ± 0,8 <sup>a</sup>
Conductividad eléctrica (µS/cm)	1442 ± 119 <sup>a</sup>	1445 ± 107 <sup>a</sup>	1469 ± 40 <sup>a</sup>
Clorofila a (Clor.a) (µg/L)	0,31 ± 0,33 <sup>a</sup>	0,39 ± 0,26 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,16 <sup>a</sup>
Fósforo Total (P <sub>T</sub> ) (µg P/L)	29 ± 16 <sup>a</sup>	21 ± 8 <sup>a</sup>	18 ± 7 <sup>a</sup>
Nitrógeno Total (N <sub>T</sub> ) (mg N/L)	0,13 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,1 <sup>a</sup>
Relación N/P	5,3 ± 3,1 <sup>a</sup>	6,9 ± 3,6 <sup>a</sup>	6,4 ± 3,2 <sup>a</sup>
D.Q.O. (mg O <sub>2</sub> /L)	0,3 ± 0,5 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,3 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,5 <sup>a</sup>
IET <sub>DS</sub>	31,5 ± 3,5 <sup>a</sup>	34,0 ± 0,7 <sup>a</sup>	32,9 ± 4,7 <sup>a</sup>
IET <sub>Clor.a</sub>	15,3 ± 9,7 <sup>a</sup>	19,1 ± 8,5 <sup>a</sup>	16,7 ± 7,6 <sup>a</sup>
IET <sub>PT</sub>	50,5 ± 9,7 <sup>a</sup>	46,8 ± 6,7 <sup>a</sup>	44,8 ± 6,3 <sup>a</sup>
IET <sub>NT</sub>	23,8 ± 5 <sup>a</sup>	23,8 ± 5 <sup>a</sup>	21,6 ± 6 <sup>a</sup>





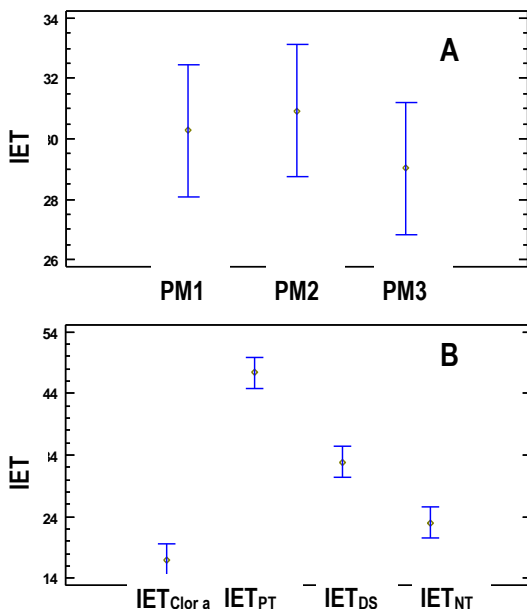
**Figura 2. Índices de estado trófico en los diferentes puntos de muestreo. A) En la cabecera de la presa, PM1, profundidad media 17,3 m. B) En margen izquierda, PM2, profundidad media 6,3 m y C) En margen derecha, PM3, profundidad media 8,0 m.**

Excepto el contenido de fósforo total, los restantes valores son normales para aguas limpias, con buena transparencia y muy bajos contenidos de nitrógeno total y clorofila a, esta última indicando muy escaso contenido de microalgas en el punto de muestreo y coincidente con la transparencia hallada. Respecto de esta última, excepto en la presa donde la profundidad es mayor, muchos de los valores registrados correspondieron prácticamente a la profundidad del agua en el punto de muestreo en la fecha del mismo.

Tanto el pH como la conductividad del agua muestran valores típicos para el agua del río y muy poca variación estacional, con algún efecto amortiguador del embalse. Otros parámetros que pueden asociarse con las variables indicadoras de estado trófico o, al menos ayudar a interpretarlo, como el oxígeno disuelto y la demanda química de oxígeno (DQO), presentan valores compatibles con muy buena calidad del agua.

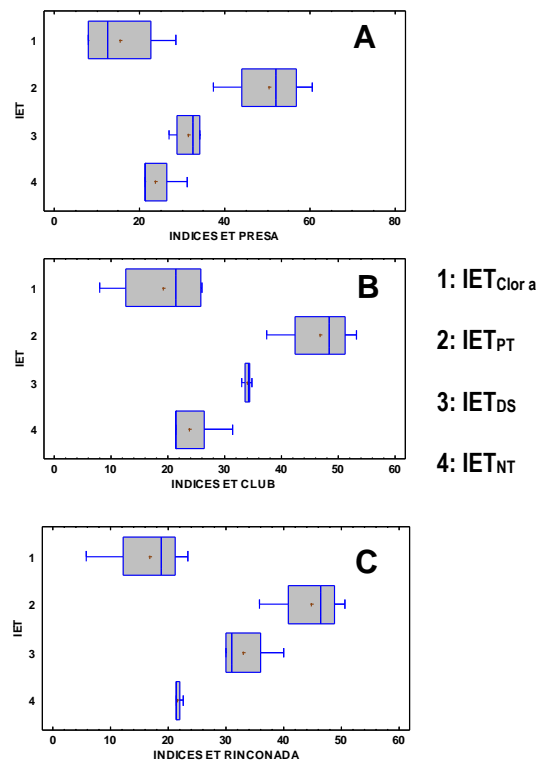
El oxígeno presenta valores cercanos a la saturación del agua no sólo en la superficie sino también a lo largo de toda la columna de agua, inclusive el fondo, sin zonas anóxicas. La DQO es también muy baja, indicando escasa o nula cantidad de materia orgánica disuelta en el agua.

Como puede observarse en todas las filas de la Tabla 3, ningún parámetro muestra diferencias significativas entre los tres puntos de muestreo examinados, mostrando valores similares en las distintas zonas de mayor profundidad del lago.



**Figura 3. Gráficas de valores medios e intervalos de confianza 95% A) Sin diferencias significativas para los diferentes puntos de muestreo y B) con diferencias significativas entre los cuatro IETs**

En lo que respecta a los Índices de Estado Trófico calculados según Carlson (1977 y 1978), los gráficos radiales de la fig. 2 muestran los valores que toman los mismos en los diferentes puntos de muestreo, encontrándose todos, excepto los calculados en base al contenido de fósforo netamente dentro o, en su defecto, en el límite de los valores aceptados para clasificar el embalse como oligotrófico. Los contenidos de fósforo del agua dan índices derivados de los mismos mucho mayores que los de los restantes parámetros, pero aun así, como se muestra en la figura, los IET<sub>PT</sub> no sobrepasan los valores asignados a un estado mesotrófico en ninguno de los puntos de muestreo.



**Figura 4. Gráficas de caja y bigotes para índices de estado trófico en los diferentes puntos de muestreo. A) En la cabecera de la presa, PM1, profundidad media 17,3 m. B) En margen izquierda, PM2, profundidad media 6,3 m y C) En margen derecha, PM3, profundidad media 8,0 m.**

El análisis multiparamétrico de la varianza de estos índices indica, como puede observarse en los gráficos de medias e intervalos de confianza 95% de la fig. 3, que los mismos no presentan diferencias significativas entre puntos de muestreo (valor  $p = 0,67 (> 0,05)$ ) pero sí entre los cuatro tipos de índices (valor  $p = 0,0000 (< 0,05)$ ) calculados.

Estos índices de estado trófico toman, analizados en su conjunto, valores medios de 17,1 (rango 13,5 a 20,6) para el determinado en base al contenido de clorofila a, 47,4 (rango 43,8 a 50,9) para el calculado en base al fósforo total, 32,8 (rango 29,3 a 36,4) para el obtenido en base a la transparencia medida por la profundidad de visualización del disco de Secchi y 23,1 (rango 19,5 a 26,6) para el índice calculado en base al nitrógeno total.

El análisis de los valores de los diferentes índices de estado trófico para los tres puntos de muestreo se sintetiza en los gráficos de caja y bigotes de la figura 4, siendo el  $IET_{Clor a}$  el que muestra mayor variabilidad en todos los puntos, seguido por el  $IET_{PT}$ . EL  $IET_{DS}$  aparece casi sin variaciones en el PM2, debido a que la transparencia del agua corresponde casi a la profundidad total de la misma en el punto de muestreo (margen izquierda del lago). Además de mostrar valores bajos en todos los puntos, el  $IET_{NT}$  tiene escasa variabilidad en el PM3 (margen derecha).

En síntesis, los valores de los índices, excepto para el fósforo total, permitirían calificar al embalse como oligotrófico mientras que, si se atiende a los valores de fósforo el embalse debería clasificarse como mesotrófico.

Por otra parte, si se realiza el análisis de los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de los índices en relación a los criterios establecidos originalmente por la OCDE, las clasificaciones obtenidas serían coincidentes con las proporcionadas por los índices calculados en base a las fórmulas de Carlson.

Dada la diferencia de clasificaciones que se obtiene con el uso de uno u otro parámetro para el cálculo de los índices, resulta de suma importancia verificar las relaciones del nitrógeno / fósforo, las cuales aparecen con valores inferiores a 9 en la mayoría de los casos, por lo cual, el parámetro limitante sería el contenido de nitrógeno y no el del fósforo.

Esta situación es compatible con el hecho de que no se registran aportes importantes de nutrientes de origen antrópico aguas arriba del lago, no existiendo asentamientos importantes o zonas de cultivo en esa zona, pudiendo el fósforo provenir de los suelos que conforman el lecho del río.

Los índices calculados en base al nitrógeno como nutriente limitante muestran valores compatibles con la buena transparencia del agua y escaso contenido de clorofila a hallados en los diferentes puntos de muestreo y épocas del año.

#### 4. Conclusiones

A pesar de que el contenido de fósforo total del agua del embalse resulta compatible con el de un cuerpo de agua mesotrófico, la baja relación entre nitrógeno y fósforo indica que el primero actuaría como limitante, por lo que para la clasificación de calidad trófica del cuerpo de agua deben preferirse los índices restantes en lugar el  $IET_{PT}$

Aunque el presente trabajo contiene sólo conclusiones preliminares ya que se basa en datos obtenidos sólo a lo largo de un año y además con características especiales ya que no hubo grandes diferencias en la cota del embalse en las fechas de los muestreos, el agua del embalse presenta una buena calidad trófica, en contra de lo percibido a raíz de la proliferación de macrófitas arraigadas en el fondo en buena parte de la superficie del lago.

Aun así, se considera que se requiere mayor profundización de los estudios en tiempos más extendidos y en zonas de menor profundidad y presencia de vegetación, así como de medidas de control de ésta, ya que, si bien no deteriora la calidad del agua para diversos usos, sí dificulta las actividades recreativas y disminuye la capacidad del vaso, perdiendo su eficiencia como pulmón regulador del caudal para un mejor uso en el riego y la generación de energía hidroeléctrica.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el Proyecto de Investigación "Aprovechamiento y Minimización de Residuos Industriales Regionales: Recuperación de Polifenoles para uso en Alimentos Funcionales" de la Universidad Nacional de Cuyo.

#### 6. Referencias

- Albornoz, H y otros tres autores. (2009) *Estado trófico y monitoreo de variables limnológicas en un lago artificial (Lago del Fuerte, Tandil, Provincia de Buenos Aires)*. Biología Acuática N° 26 1-6.
- Moreno Franco, D. P.; Quintero Manzano, J.; López Cuevas, A. (2010) *Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia*. ContactoS 78, 25-33

APHA (American Public Health Association)-  
AWWA (American Water Works Association) –  
WPCF (Water Pollution Control Federation). (1992)  
MÉTODOS NORMALIZADOS Para el análisis de  
aguas potables y residuales. Editorial DIAZ DE  
SANTOS 17th ed

Carlson, R.E. (1977) *A trophic state index for lakes*.  
Limnol. Oceanograf., 22: 361-369

Drovandi, A y otros once autores (2005)  
*Diagnóstico preliminar del estado trófico del  
Embalse El Carrizal, Provincia de Mendoza*. IV  
Taller Internacional sobre enfoques regionales para  
el desarrollo y gestión de embalses en la Cuenca del  
Plata.

El Baqueano. (2017) <http://www.elbaqueano.org/>  
sanrafael/elnihuil

ORSEP. (2016) *Estudio Batimétrico en Embalse El  
Nihuil*. Elaborado por EVARSA para Hidroelécticas  
Los Nihuales.

Rodriguez, M, I y otros seis autores. (2013) *Monitoreo y  
calidad de agua del embalse San Roque (Cba, Argentina)*.  
Instituto Nacional del Agua-C.