

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO, GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA



**PROCESOS DE INTEMPERIZACION Y EFECTOS AMBIENTALES DE UN  
DERRAME DE LIQUIDOS DE GAS NATURAL**

**TESIS**

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN  
INGENIERÍA DE PETRÓLEO Y GAS NATURAL

**NANCY OLIVETH ENCARNACION BERMÚDEZ**

LIMA-PERÚ  
2011

A mis padres: Cipriano y Consuelo  
En agradecimiento a su esfuerzo y dedicación

A mis amores Dylan y Jennifer  
Elixir de motivación en mi vida

Un agradecimiento especial a todos los que me ayudaron a culminar esta tesis, por su valioso aporte desinteresado y por que gracias a la necesidad de intercambio de conocimientos hice muchos amigos.

A Corporación de Laboratorios Ambientales, compatriotas Argentinos por haberme dado la oportunidad de conocer la Ciencia del Medio Ambiente

Esta tesis esta dedicada con todo mi cariño a mi familia por haber estado a mi lado todo este tiempo, sin su apoyo no hubiese podido culminar este proyecto.

Gracias a todos.

## INDICE

<u>Item</u>	<u>Descripción</u>	<u>Pág</u>
	Capitulo I. <i>Introducción</i> .....	1
1.1	Objetivo.....	1
1.2	Definición del problema.....	1
1.3	Estructura de la tesis.....	1
1.4	Metodologías aplicadas.....	2
1.5	Propiedades físicas.....	3
	1.5.1 Conceptos teóricos .....	3
	1.5.2 Datos físicos.....	4
	1.5.3 LGN estabilizado.....	5
	Capitulo II. <i>Procesos de Intemperización</i> .....	6
2.1	Evaporación.....	7
	2.1.1 Introducción.....	7
	2.1.2 Conceptos teóricos.....	7
	2.1.3 Resultados obtenidos.....	10
	2.1.4 Grosor de película.....	14
	2.1.5 Interpretación de resultados.....	19
	2.1.6 Vistas fotográficas del ensayo.....	20
2.2	Biodegradabilidad.....	21
	2.2.1 Introducción.....	21
	2.2.2 Conceptos teóricos.....	21
	2.2.3 Test de Biodegradabilidad.....	21
	2.2.4 Desarrollo del ensayo.....	22
	2.2.5 Resultados obtenidos.....	23
	2.2.6 Interpretación de resultados.....	23
	2.2.7 Vistas fotograficas del ensayo.....	24
2.3	Solubilidad.....	25
	2.3.1 Introducción.....	25
	2.3.2 Conceptos teóricos.....	25
	2.3.3 Desarrollo del ensayo.....	26
	2.3.4 Sistema cerrado LGN-agua.....	26
	2.3.5 Sistema abierto LGN-agua.....	27
	2.3.6 Sistema abierto LGN-agua con aireacción forzada.....	27
	2.3.7 Estudio de los sistemas utilizando agua de siembra.....	27
	2.3.8 Resultados obtenidos.....	27
	2.3.9 Interpretación de resultados.....	29
	2.3.10 Vistas fotográficas del ensayo.....	31
2.4	Emulsiones.....	32
	2.4.1 Introducción.....	32
	2.4.2 Conceptos teóricos.....	32
	2.4.3 Analisis de emulsiones.....	32
	2.4.4 Desarrollo del ensayo.....	33
	2.4.5 Interpretación de resultados.....	34
	2.4.6 Vistas fotográficas del ensayo.....	35

2.5	Dispersión	36
	2.5.1	Introducción..... 36
	2.5.2	Objetivos..... 37
	2.5.3	Resultados obtenidos..... 37
	2.5.4	Consideraciones del modelo..... 47
	2.5.5	Interpretación de resultados..... 50
	Capitulo III. <i>Efectos ambientales</i>	56
3.1	Ensayos de ecotoxicidad sobre elementos bioticos.....	57
	3.1.1	Diseño Experimental..... 58
	3.1.2	Estudios sobre la especie algal..... 59
	3.1.2.1	Observación microscópica de células algales..... 62
	3.1.3	Estudios sobre la especie <i>Daphnia magna</i> ..... 64
	3.1.3.1	Ecotoxicidad aguda de LGN sobre la inmovilidad de <i>daphnia magna</i> ..... 64
	3.1.4	Estudios sobre la especie <i>Cnesterodon decemmaculatus</i> ..... 68
	3.1.5	Intepretación de resultados..... 71
3.2	Ensayos de ecotoxicidad sobre elementos abioticos	73
	3.2.1	Introducción..... 73
	3.2.2	Conceptos teóricos..... 76
	3.2.3	Especie utilizada..... 77
	3.2.4	Objetivo del bioensayo..... 78
	3.2.5	Desarrollo del ensayo..... 78
	3.2.6	Resultados obtenidos..... 79
	3.2.7	Intepretación de resultados..... 81
	3.2.8	Vistas Fotográficas del ensayo..... 83
	Capitulo IV. <i>Conclusiones</i> .....	85
	Bibliografía.....	86
	Anexo I: Conceptos teoricos para modelos de dispersión.....	
	Anexo II: Metodologías EPA.....	
	Anexo III: Programas Matlab.....	

## INDICE DE TABLAS

<u>Tabla N°</u>	<u>Descripción</u>	<u>Pág.</u>
Tabla 1	Composición de los líquidos del gas natural .....	10
Tabla 2	Cálculo del $\Delta H_{vap}$ .....	10
Tabla 3	Cálculo del $C_p$ .....	11
Tabla 4	Masa súbitamente evaporada calculada.....	11
Tabla 5	Porcentaje de masa súbitamente evaporada.....	12
Tabla 6	Datos de los sustratos.....	13
Tabla 7	Masa remanente.....	13
Tabla 8	Tiempo de evaporación.....	13
Tabla 9	Densidad de cada componente.....	14
Tabla 10	Espesor del charco.....	15
Tabla 11	Masa súbitamente evaporada calculada en zonas de paso.....	15
Tabla 12	Masa súbitamente evaporada en zonas de paso.....	16
Tabla 13	Masa remanente en zonas de paso.....	16
Tabla 14	Tiempo de la evaporación.....	16
Tabla 15	Ensayo confirmatorio de tasa de evaporación a $T=20^{\circ}C$ .....	17
Tabla 16	Porcentaje de tasa de evaporación a $T=20^{\circ}C$ .....	17
Tabla 17	Datos de ensayo de tasa de evaporación a $T=0^{\circ}C$ .....	17
Tabla 18	Porcentaje de tasa de evaporación a $T=0^{\circ}C$ .....	18
Tabla 19	Espesor de charco.....	18
Tabla 20	Test de degradabilidad.....	22
Tabla 21	Resultados obtenidos de la biodegradación.....	23
Tabla 22	Ensayos bajo condiciones de aereación.....	27
Tabla 23	Resultados de Ensayos-Cromatografía Gaseosa.....	27
Tabla 24	Resultados de agua sembrada en biomasa.....	28
Tabla 25	Solubilidad y concentración de los constituyentes.....	29
Tabla 26	VARIABLES consideradas para lagunas.....	38
Tabla 27	Resultados obtenidos para lagunas.....	41
Tabla 28	Consideraciones para ríos.....	41
Tabla 29	Resultados obtenidos para ríos.....	43
Tabla 30	Consideraciones para derrames continuos.....	44
Tabla 31	Resultados obtenidos para derrames continuos.....	46
Tabla 32	Coefficientes de difusión.....	48
Tabla 33	Correlaciones para calcular el coeficiente de difusión longitudinal en ríos	49
Tabla 34	Biomasa algal y % de inhibición de crecimiento algal.....	61
Tabla 35	Porcentajes de inmovilidad observados en la especie.....	66
Tabla 36	Valores estimados de CE50-48 hrs.....	67
Tabla 37	Parámetros físicos y químicos promedio para las soluciones de ensayo.....	68
Tabla 38	Porcentajes de mortalidad observados en los ensayos definitivos.....	70
Tabla 39	Valores estimados de CL50-48 hrs.....	70
Tabla 40	Resultados finales.....	71
Tabla 41	Composición del suelo.....	78
Tabla 42	Tiempo de exposición.....	79
Tabla 43	Porcentaje de germinación vs.días de exposición.....	80
Tabla 44	Porcentaje de elongación vs.días de exposición en blanco.....	81

## INDICE DE FIGURAS

<b><u>Fig N°</u></b>	<b><u>Descripción</u></b>	<b><u>Pág.</u></b>
Fig.1	Ingreso de la muestra .....	20
Fig.2	Salida del muestreador.....	20
Fig.3	Oxigenación del medio de cultivo.....	24
Fig.4	Adición del lodo activado.....	24
Fig.5	Muestra al 7mo. día de la siembra.....	24
Fig.6	Esquemas del dispositivo criogénico para la extracción de pequeños volúmenes de LGN y la preparación de viales de ensayo.....	31
Fig.7	Portamuestras con LGN.....	35
Fig.8	Mezcla de LGN-Agua.....	35
Fig.9	Rangos típicos de coeficientes de difusión.....	48
Fig.10	Foto mitografías de células algales.....	63
Fig.11	Intensidad de fluorescencia de células algales.....	63
Fig.12	Crías de Daphnia magna de 48 horas de vida.....	64
Fig.13	Esquema de dos individuos, macho y hembra, pertenecientes a la especie Cnesterodon decemmaculatus.....	68
Fig.14	Ensayo de Laboratorio del Bioensayo.....	83
Fig.15	Siembra.....	83
Fig.16	Siembras día 3.....	84
Fig.17	Muestra blanco.....	84
Fig.18	Día 14 – Elongación.....	84

## INDICE DE GRAFICOS

<u>Gráfico N°</u>	<u>Descripción</u>	<u>Pág.</u>
Gráfico 1	Evaporación súbita.....	11
Gráfico 2	Tasa de evaporación.....	14
Gráfico 3	Ensayo confirmatorio de tasa de evaporación.....	18
Gráfico 4	Tendencia del Equilibrio LGN-Agua.....	28
Gráfico 5	Equilibrio LGN-agua.....	29
Gráfico 6	Concentración vs x (posición longitudinal con respecto a la fuente) en lagunas.....	39
Gráfico 7	Concentración vs profundidad en lagunas.....	40
Gráfico 8	Concentración vs t (tiempo transcurrido desde el derrame) en lagunas.....	40
Gráfico 9	Concentración vs x (posición longitudinal con respecto a la fuente) en rios	42
Gráfico 10	Concentración vs t (tiempo transcurrido desde el derrame) en rios	43
Gráfico 11	Concentración vs x (posición longitudinal con respecto a la fuente) derrames continuos.....	45
Gráfico 12	Concentración vs. t (tiempo transcurrido desde el derrame) derrames continuos.....	46
Gráfico 13	Concentración vs. longitud en lagunas.....	50
Gráfico 14	Concentración vs. profundidad en lagunas.....	51
Gráfico 15	Concentración vs. tiempo en lagunas.....	51
Gráfico 16	Concentración vs. Longitud-rios fuente instantánea.....	52
Gráfico 17	Gráfico referencial.....	53
Gráfico 18	Concentración vs. tiempo rios fuente instantanea.....	53
Gráfico 19	Concentración vs. Longitud fuente continua.....	54
Gráfico 20	Concentración vs. tiempo fuente continua.....	55
Gráfico 21	Porcentaje de elongación vs.dias de exposición .....	80
Gráfico 22	Porcentaje de elongación vs.dias de exposición en blanco.....	81



## **RESUMEN**

Esta tesis muestra los resultados obtenidos al realizar estudios descriptivos y correlacionales ante un evento de derrame de líquidos del gas natural en adelante LGN con la finalidad de determinar los cambios en sus propiedades fisicoquímicas producidos por el proceso de intemperización y sus efectos ambientales a los elementos bióticos y abióticos del medio ambiente.

Los procesos de intemperización son procesos naturales que comienzan una vez que ocurre el derrame y continúan indefinidamente generando una serie de cambios progresivos en sus propiedades fisicoquímicas tales como: Evaporación, Biodegradabilidad, Solubilidad, Emulsión y Dispersión

Los efectos ambientales serán determinadas mediante ensayos ecotoxicológicos a los elementos bióticos (algas, microcrustáceos y peces) y abióticos (suelo) usando metodologías referenciadas por la EPA (Ecological Effects Test Guidelines).

Del análisis del comportamiento de LGN con agua en un sistema cerrado, se demostró una tendencia nula a la formación de emulsiones, la concentración de LGN en el medio acuoso, luego de alcanzado el equilibrio fue de 38 ppm en concordancia con las solubilidades de los constituyentes del LGN, el mismo ensayo en sistema abierto mostró una pérdida significativa e inmediata de la fase orgánica, los análisis posteriores sobre la fase acuosa remanente muestran la presencia de algunas trazas de los compuestos más pesados y solubles, los cuales no se detectan después de la tercera semana de exposición.

En cuanto al comportamiento de LGN en un derrame, se calculó la fracción de masa evaporada súbitamente, la posterior formación de un charco y su tasa de evaporación; asimismo se estimó la dispersión en la atmósfera y el impacto de la calidad del aire circundante.

La dinámica de la interacción de LGN con suelo mostró un decaimiento exponencial de la concentración en función del tiempo. Se observó un fenómeno de desagregado del suelo por efecto del derrame, fenómeno que muestra un aspecto de suelo erosionado en corto tiempo por modificación de la estructura de las arcillas.

Los ensayos de contacto entre suelo y agua; y el posterior análisis sobre ambas fases para distintos tiempos de contacto evidenciaron que el LGN se distribuye preferentemente en el sedimento antes que en el agua en una relación cercana a las 6 veces.

Los ensayos de ecotoxicidad consistieron en la aplicación de una batería de organismos pertenecientes a tres especies, cada una representante de un nivel trófico diferente de los ecosistemas acuáticos receptores, algas, microcrustáceos y peces, integrando una “batería de especies de ensayo”; los resultados mostraron una respuesta tóxica en especies agudas, esto implica que los efectos sobre los organismos se producirán en las primeras horas de exposición a los mismos, observándose que los índices de toxicidad, por ejemplo CL50, son iguales, independientemente del tiempo de exposición (CL50 24 hs = CL50 96 hs para el caso de los peces).

Los resultados del estudio sobre semillas de *Lactuca Sativa*, mostraron efectos negativos sobre la germinación y elongación de la raíz para los primeros días luego de producido el impacto en el suelo; en ambos casos se muestra una recuperación a medida que los compuestos se transportan al ambiente, este efecto de recuperación es más significativo para la elongación de la raíz debido a la rápida pérdida de compuestos livianos que producen una mayor inhibición en función de su capacidad de atravesar membranas.

Analizando conjuntamente todos los resultados obtenidos para los análisis de los efectos ambientales planteados, el LGN estudiado demuestra tener efectos negativos sobre el medioambiente en los momentos iniciales luego de producido un derrame. La alta volatilidad de los compuestos y su baja solubilidad y capacidad de adsorberse en sedimentos y suelo brindan una recuperación rápida del sistema, obteniéndose un mayor impacto a la atmósfera más que al agua o suelo, asimismo minimiza las distancias de su dispersión en los suelos, reduciendo los daños a las especies que se encuentran un tanto alejados del punto de derrame.

## INTRODUCCION

### 1.1 Objetivo

La presente tesis de maestría pretende determinar los efectos ambientales de un derrame de LGN al medio ambiente, mediante estudios descriptivos y correlaciones con la finalidad de obtener la magnitud de sus implicaciones físico-naturales considerando que un derrame de LGN lleva consigo una serie de cambios progresivos de sus propiedades físico-químicas por los procesos intemperización, así como efectos en los sistemas bióticos y abióticos del medio ambiente.

Con esta finalidad se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Realizar estudios descriptivos y correlacionales para determinar los procesos de intemperización que sufren el LGN, considerando que un derrame lleva consigo una serie de cambios progresivos de sus propiedades físico-químicas los cuales se atribuyen a este proceso: evaporación, biodegradabilidad, solubilidad, emulsión y dispersión.
- Realizar estudios de ecotoxicidad para determinar los efectos ambientales en los elementos bióticos y abióticos del medioambiente.

### 1.2 Definición del problema

Los poliductos, pueden presentar roturas y fugas, generando un derrame de LGN, causando efectos al medio ambiente y cambios en sus propiedades físicoquímicas debido a los procesos de intemperización

### 1.3 Estructura de la tesis

La memoria de esta tesis se estructura en cuatro capítulos. En el primer capítulo se muestran los objetivos propuestos y las propiedades físicas del LGN utilizado. En el segundo capítulo se muestran los estudios realizados para los procesos de intemperización que sufre el LGN como consecuencia del derrame. En el tercer capítulo se muestran los análisis toxicológicos realizados en los elementos bióticos y abióticos del medio ambiente y finalmente en el cuarto capítulo se muestran las conclusiones finales.

#### 1.4 Metodologías aplicadas

Para los procesos de intemperización: Evaporación, Biodegradabilidad, Solubilidad, Emulsión y Dispersión se usarán conceptos teóricos relacionados al tema los cuales se detallan en el capítulo respectivo.

Para los ensayos ecotoxicológicos se han usado algas, microcústaceos, peces y semillas; estas especies son consideradas según los estándares internacionales de toxicidad, estas metodologías están basadas en el “**Ecological Effects Test Guidelines**”; según:

- EPA 712-C-96-114-April 1996 OPPTS 850.1010 Aquatic Invertebrate Acute Toxicity Test, Freshwater Daphnids (Micro-crustáceo del zooplancton o en suspensión: *Daphnia magna*)
- EPA 712-C-96-118-April 1996 Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1075 Fish Acute Toxicity Test, Freshwater and Marine (Pez: *Cnesterodon decemmaculatus*)
- EPA 712-C-96-154-April 1996 Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test (*Lactuca sativa*: lettuce).
- EPA 712-C-96-164 April 1996 Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.5400 Algal Toxicity, Tiers I and II (Alga fitoplanctónica: *Scenedesmus quadricauda*)

Estas metodologías están destinadas para usarlas en la elaboración de datos sobre la toxicidad aguda de sustancias y mezclas químicas sujeto a los efectos ambientales y los procedimientos descritos

## 1.5 Propiedades físicas

### 1.5.1 Conceptos teóricos

#### – Presión de vapor Reid (Norma ASTM D 323-99a)

Es una medida de la tendencia de los componentes más volátiles a evaporarse.

#### **Resumen del Método**

La cámara del líquido del equipo de presión de vapor es llenada con una muestra enfriada y conectada a la cámara de vapor que ha sido calentada a 37,8°C (100°F) en un baño. El equipo así ensamblado es sumergido en un baño a 37,8°C (100°F) hasta observar una presión constante. Ésta lectura corregida convenientemente, es reportada como la presión de vapor Reid.

#### **Significado y Uso**

La presión de vapor es una importante propiedad física de los líquidos volátiles. Este método es usado para determinar la presión de vapor a 37,8°C (100°F) de los productos que tienen en su composición componentes volátiles significativos. Asimismo esta propiedad sirve para evaluar el balance de los compuestos livianos y pesados así como para determinar su rango de destilación.

#### – Densidad (ASTM D1298-99-2005)

Este Método de Prueba abarca la determinación en laboratorio, con hidrómetro de vidrio, de la densidad, densidad relativa (gravedad específica), ó gravedad API de productos que normalmente puedan ser manipulados como líquidos, y que tienen una presión de Vapor Reid de 101.325 kPa (14.696 psi) ó menos.

Los valores son medidos con un hidrómetro a una temperatura de referencia ú otra temperatura conveniente, siendo la lectura corregida a la temperatura de referencia por medio de Tablas de Medición de Petróleo; el valor obtenido a otra temperatura que la de referencia, es solo la lectura del hidrómetro más no la medida de su densidad.

#### **Resumen del Método**

La muestra es llevada a una temperatura determinada y una parte de la muestra es transferida a una probeta para hidrómetro que ha sido llevado a la misma temperatura aproximadamente. El hidrómetro apropiado, una temperatura similar, es introducido en esta porción de la muestra y dejado reposar. Después que ha sido alcanzado el equilibrio de temperatura, se lee la escala del hidrómetro y se toma la temperatura de la muestra.

La lectura observada en el hidrómetro es convertida a la temperatura de referencia a través de las Tablas de Medida de Petróleo. Si es necesario, la probeta para el hidrómetro y su contenido son puestos en un baño de temperatura constante para evitar una variación excesiva de temperatura durante la prueba.

### **Significado y Uso**

Es necesario determinar con precisión la densidad, densidad relativa (gravedad específica), ó gravedad API para convertir los volúmenes medidos a volúmenes ó masas, ó ambas, a temperaturas referenciales estándar durante la transferencia.

Cuando se usa relacionado con medidas de masa del combustible, los errores de corrección de volumen se minimizan con la lectura del hidrómetro a una temperatura próxima a la temperatura de la masa del combustible.

La densidad, densidad relativa (gravedad específica) ó gravedad API son factores que rigen la calidad y valorización de los productos. Sin embargo, estas propiedades son una indicación incierta de su calidad del producto a menos que sean correlacionados con otras propiedades. La densidad es un indicador de calidad importante que afecta el almacenaje, manipulación y combustión.

### **1.5.2 Datos físicos**

A continuación se muestran las características físicas del LGN, muestra proporcionada por Corplab Peru como parte de un proyecto de servicio con Transportadora del Gas del Perú.

Punto de ebullición (760 mmHg)	:	-50,0°C
Presión de vapor 818,8 °C	:	2 atm
Densidad(kg/m <sup>3</sup> )	:	562,98
Solubilidad en agua	:	Insoluble a 20°C
Punto de fusión	:	145°C
Punto de ebullición	:	-10°C
Apariencia y color	:	Líquido incoloro
Olor	:	Ninguno

### 1.5.3 LGN estabilizado

Se realizaron pruebas de Presión de Vapor Reid y densidad para el LGN estabilizado.

La toma de muestra de LGN se realizó en muestreadores especiales, usados para análisis cromatográficos, el líquido estabilizado se obtuvo después de tres días, ya que en el día uno de recojo de muestra, la pérdida por evaporación era grande. Se observó una pérdida del 40% del líquido hasta el día tres en que se obtuvo líquido estabilizado. La densidad del líquido estabilizado fue de  $741,8 \text{ kg/m}^3$ , y la presión de vapor Reid de 29,4 psig, se observa una pérdida significativa de los componentes volátiles.

## **CAPITULO II: PROCESOS DE INTEMPERIZACION**

El transporte de gas natural e hidrocarburos líquidos lleva consigo una serie de actividades dentro de las cuales se encuentra la construcción y operación de tuberías costa afuera, cerca de la orilla o en tierra, las cuales causan diferentes impactos ambientales, la magnitud de los impactos dependerá del tipo y tamaño de la tubería; su significado dependerá del grado en que se afecten los recursos naturales y sociales.

Uno de los impactos que pueden causar, potencialmente, la contaminación de los suelos, aguas superficiales y el agua freática son las fugas de hidrocarburos por rotura de tuberías, la importancia de esta contaminación depende del tipo y magnitud de la fuga, y el tipo y volumen de los desechos que se generen y el grado en el que se afecte el recurso natural.

Se considera derrame o fuga de hidrocarburos a todo vertimiento o descarga de éstos en el ambiente, lo que origina que los hidrocarburos mencionados escapen del control de quienes los manipulan.

Después que ocurre un derrame o fuga de hidrocarburos su comportamiento físico es un factor trascendental a considerar para evaluar los peligros sobre el ambiente. Este derrame lleva consigo una serie de cambios progresivos de sus propiedades físico-químicas los cuales se atribuyen al proceso de intemperización, los cuales incluyen: evaporación, disolución, dispersión, oxidación, emulsificación, sedimentación y biodegradación, se entiende como intemperización a la pérdida de ciertos componentes del petróleo a través de una serie de procesos naturales que comienzan una vez que ocurre el derrame y continúan indefinidamente.

A continuación se muestran los estudios descriptivos y correlaciones de los procesos de intemperización del LGN.



## 2.1 EVAPORACION

### 2.1.1 Introducción

Una liberación a la atmósfera de una mezcla de compuestos que tienen puntos de ebullición normales por debajo de la temperatura ambiente evapora una parte proporcional a los compuestos de bajo punto de ebullición. En el caso de mezclas reales, parte de esos compuestos pueden quedar disueltos en la fracción menos volátil; pero gradualmente se van a evaporar dependiendo de la temperatura a la que estén expuestos.

Se utiliza abajo un modelo simplificado para obtener la fracción de material que se evapora súbitamente; la tasa de evaporación del charco formado luego de la evaporación súbita y el grosor de película que se forma en ese charco. El análisis se realiza para un área derramada tipo, y temperaturas típicas de costa, sierra y selva, para un suelo “promedio” del que se tienen los coeficientes de transferencia de calor.

### 2.1.2 Conceptos teóricos

Se ha utilizado un modelo para un comportamiento de un derrame de una mezcla denominada como “liquido hirviente”. Este “liquido hirviente” se caracteriza por poseer compuestos que al momento de ponerse en contacto con la atmósfera a presión normal, gran parte de su composición entra en ebullición evaporándose por completo.

Se tiene así, en el caso de un derrame de esta mezcla, una evaporación súbita de una gran masa y luego la formación de un charco de un liquido que se evapora a la temperatura del ambiente al que esta sometido. El modelo utilizado hace las siguientes suposiciones:

- Se trata de gases ideales.
- Las soluciones líquidas son ideales.
- Se toman parámetros fisicoquímicos de la mezcla como resultado de los promedios ponderados correspondientes a los compuestos puros en la mezcla, salvo se especifique otra cosa.
- La expansión que se tiene en el momento de una ruptura es adiabática.
- La concentración previa de los gases en cuestión en la atmósfera es nula.

- No hay reacción química entre componentes de la mezcla, entre componentes y el suelo, el agua o el aire.
- Se considera terreno plano no poroso.

El modelo propuesto utiliza el siguiente cálculo para la obtención de la masa evaporada súbitamente ( $m_v$ ):

$$m_v = m_o [1 - e^{-C_p(T_o - T_{eb})/h_v}] \quad (1)$$

Donde:

$m_v$  = Masa inicial derramada [ Kg ]

$C_p$  = Capacidad Calorífica a Presión Constante de la mezcla gaseosa [ J/Kg.K ]

$T_o$  = Temperatura inicial [ K ]

$T_{eb}$  = Temperatura de ebullición de la mezcla gaseosa [ K ]

$h_v$  = Entalpía de vaporización del gas licuado [ J/kg ]

Una vez que la masa inicial derramada ha entrado en contacto con la atmósfera y se ha producido la súbita evaporación, queda una masa remanente que forma un charco que se evapora al transferirse calor entre el sustrato (suelo) y la capa de líquido. La transferencia de calor viene dada por:

$$q_s = \lambda_s (T_s - T_{eb}) / \sqrt{a_s} \sqrt{t} \quad (2)$$

Donde:

$q_s$  = Flujo de calor [ W / m<sup>2</sup> ]

$\lambda_s$  = Conductividad térmica del sustrato [ W / m<sup>2</sup>.K ]

$T_s$  = Temperatura del sustrato [ K ]

$a_s$  = Coeficiente de difusividad del sustrato [ m<sup>2</sup>/ s ]

$t$  = Tiempo transcurrido [ s ]

La transferencia de calor conlleva una evaporación de la capa del líquido en el charco; la tasa de evaporación  $m_e$  [ Kg/ m<sup>2</sup>.s] viene dada por:

$$m_e = q_s/h_v \quad (3)$$

Para poder hallar una relación entre una masa que se evapora en función del tiempo para un área de un charco hacemos:

$$a_d \cdot m_e = a_d q_s / h_v = dm/dt \quad (4)$$

Con  $a_d$  = Área del derrame [ m<sup>2</sup> ]

Integrando a  $t_0=0$ ;  $m_0 = 0$  y a  $t_1=t$  y a  $m_1= \text{masa del charco}$  (es la masa total derramada o fugada de la tubería menos la masa que se evaporó súbitamente); tenemos:

$$\int dm/dt = \int a_d q_s / h_v \rightarrow$$

$$\left( \int dm = \left[ \int dt/\sqrt{t} \right] \cdot \left[ a_d \lambda_s (T_s - T_{eb}) / (h_v \sqrt{a_s}) \right] \right)$$

Esta integral da como resultado :

$$m_1 = \left[ 2 a_d \lambda_s (T_s - T_{eb}) \right] / \left[ h_v \sqrt{a_s} \sqrt{t} \right]$$

Esta ecuación puede ser reordenada como:

$$m = k \sqrt{t} \quad (5)$$

De modo que sencillamente a partir de una masa de un charco podemos obtener el tiempo que tarda en evaporarse.

Esta ecuación teórica debe de ajustarse a partir del uso de coeficientes empíricos que sintonicen con la realidad de los accidentes ya ocurridos.

En el otro extremo de las consideraciones en el momento de la ruptura de la tubería puede considerarse una evaporación inmediata de todos los compuestos que a presión atmosférica normal tienen un punto de ebullición por debajo de las temperaturas mínimas alcanzables en los sitios por donde pasa la tubería.

En este caso la suma de las fracciones molares, lleva a una evaporación del 71% (ver mas abajo).

Para la determinación del grosor de película derramada, el modelo mas simple hace uso de la siguiente ecuación:

$$a_d = m / \rho z_t \quad (6)$$

Con:

$\rho$  = densidad del liquido derramado [ **g/cm<sup>3</sup>** ]

$z_t$  = espesor máximo del charco [ **cm** ]

$m$  = masa de liquido derramada [ **g** ].

Tomando una masa derramada, un área y la densidad del líquido, obtenemos el espesor máximo del charco.

Lo anterior es una condición ideal donde el derrame se simula sobre una superficie no porosa. En el caso real, de derrame sobre un suelo, el producto derramado tendrá una retención que depende de varios factores.

En nuestro caso tenemos una mezcla de compuestos orgánicos, con lo cual la retención viene dada principalmente por el coeficiente de partición  $K_p$ , que corresponde a la solubilidad de los mismos en la materia orgánica del suelo.

### 2.1.3 Resultados obtenidos

Se ha trabajado con un LGN con la siguiente composición:

Componente	% molar	% molar normalizada	% molar normalizada para suma de líquidos hirvientes
<i>Etano</i>	0,077	0,078950067	0,110823258
<i>Propano</i>	0,4313	0,442222906	0,620754174
<i>n-butano</i>	0,1252	0,128370758	0,18019574
<i>i-butano</i>	0,0613	0,062852456	0,088226828
<i>n-pentano</i>	0,048	0,049215626	-----
<i>i-pentano</i>	0,0486	0,049830821	-----
<i>n-hexano</i>	0,0642	0,065825900	-----
<i>n-heptano</i>	0,0593	0,060801805	-----
<i>n-octano</i>	0,0585	0,059981544	-----
<i>benceno</i>	0,0019	0,001948119	-----
<b>TOTAL</b>	<b>0,9753</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

Tabla 1. Composición de los líquidos del gas natural

Componente	$\Delta h_{vap}$ . a 25°C (cal/gr)	$\Delta H_{vap}$ . a 25°C del LGN (cal/g)	$\Delta H_{vap}$ . a 25°C del LGN (J/Kg)
<i>Etano</i>	79,7	83,36	348792
<i>Propano</i>	81,8		
<i>n-butano</i>	86,6		
<i>i-butano</i>	78,6		
<i>n-pentano</i>	87,5		
<i>i-pentano</i>	81,5		
<i>n-hexano</i>	87,5		
<i>n-heptano</i>	87,2		
<i>n-octano</i>	86,8		
<i>benceno</i>	103,6		
<b>FUENTE:</b>	<b>PERRY</b>		

Tabla 2. Cálculo del  $\Delta H_{vap}$

Componente	C <sub>p</sub> a 25°C y 1atm (KJ/mol.K)	C <sub>p</sub> a 25°C y 1atm (J/Kg.K)	Teb(K)
<i>Etano</i>	0,058	1698	263
<i>Propano</i>	0,075		
<i>n-butano</i>	0,090		
<i>i-butano</i>	0,096		
<i>n-pentano</i>	0,101		
<i>i-pentano</i>	0,101		
<i>n-hexano</i>	0,108		
<i>n-heptano</i>	0,112		
<i>n-octano</i>	0,115		
<i>benceno</i>	0,119		
FUENTE:	PERRY	CORPLAB	MSDS

Tabla 3. Cálculo del C<sub>p</sub>

Se tiene que la masa subitamente evaporada en diferentes ambientes, para una temperatura del LGN en la tubería igual a la del ambiente evaluado es, aplicando (1):

MASA SUBITAMENTE EVAPORADA CALCULADA		
Ambiente	Masa subitamente evaporada (Kg)	% Masa evaporada subitamente
<i>Costa (T=306 K)</i>	87366	18,8
<i>Sierra (T=280 K)</i>	36733	7,9
<i>Selva (T=315 K)</i>	103456	22,3

Tabla 4. Masa súbitamente evaporada calculada

Haciendo el análisis para distintas masas derramadas en los tres ambientes podemos presentar en forma grafica los resultados:

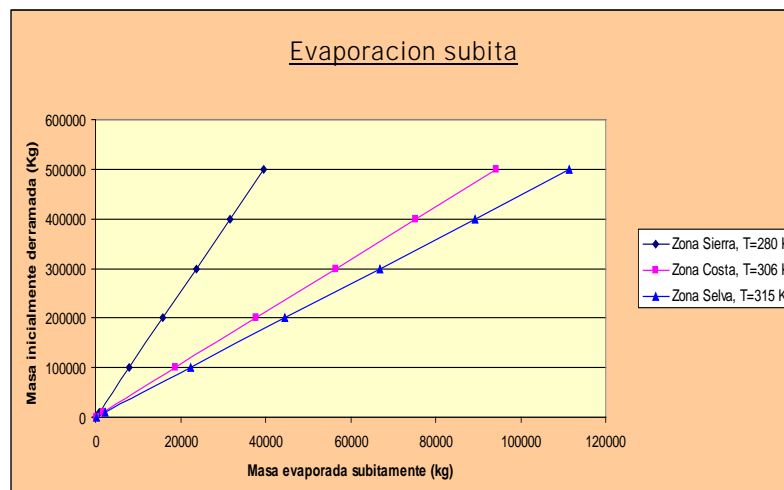


Gráfico 1. Evaporación súbita

De este modo se puede simular para cualquier derrame la masa que se evaporara súbitamente considerando las condiciones de contorno del modelo y los datos especificados arriba.

No obstante los calculos realizados; la evidencia observable en campo muestra que la evaporación en un muy corto periodo de tiempo (minutos) es cercana al 50%; este hecho ha sido confirmado por los analisis de laboratorio al preparar muestras de LGN estabilizado descrito en el Capitulo I.

Para los calculos que siguen emplearemos un valor medio entre la evaporación subita calculada y la obtenida de la suma de las fracciones de etano, propano, i-butano y n-butano normalizadas (ver tabla mas arriba), que corresponde a 71,2%. Tomando un punto medio entre este valor y el calculo termodinamico de la ecuación (1), tendremos valores cercanos al 50. En base a esto el porcentaje de masa subitamente evaporada es la siguiente:

MASA SUBITAMENTE EVAPORADA	
Ambiente	% Masa evaporada subitamente
<i>Costa (T=306 K)</i>	45,0
<i>Sierra (T=280 K)</i>	39,5
<i>Selva (T=315 K)</i>	46,7

Tabla 5. Porcentaje de masa súbitamente evaporada

Veamos ahora la aplicación del modelo para la obtención de la tasa de evaporación: Según se menciona arriba el tiempo de la evaporación dependerá, además de las características fisicoquímicas del LGN y del ambiente donde se produce el derrame; del área del charco formado. Tomaremos como área típica de impacto cercano 2500m<sup>2</sup> (suponemos una afectación de una cubeta rectángulo de 50 x 50 m), como área de interés del derrame; tomaremos además como coeficientes de transferencia de calor, las de un suelo medio y las zonas de costa, sierra y selva. Podrán realizarse los cálculos para otro tipo de sustratos y condiciones sencillamente escogiendo dichas condiciones y reemplazarlos en las ecuaciones expuestas arriba. Los datos sobre los sustratos son:

Material del sustrato	Conductividad térmica (W/m·K)	Difusividad térmica $a_s \cdot 10^7$ (m <sup>2</sup> /s)
<i>Suelo arenoso seco</i>	0,32	2
<i>Arena seca</i>	0,32	2,3
<i>Suelo arenoso húmedo (&gt; 8%)</i>	0,62	2,3
<i>Suelo ligero seco</i>	0,35	2,8
<i>Suelo medio húmedo (&gt; 8%)</i>	0,94	4,3
<i>Madera</i>	0,24	4,5
<i>Suelo denso seco o ligero húmedo</i>	0,87	5,2
<i>Suelo denso húmedo</i>	1,3	6,4
<i>Suelo promedio</i>	0,9	4,3
<i>Hormigón denso</i>	1,73	8,5
<i>Rocas promedio</i>	3,46	10,3
<i>Grava</i>	2,51	11
<i>Rocas densas</i>	3,46	12,9
<i>Acero al carbono</i>	45	127

Tabla 6. Datos de los sustratos

Si continuamos el análisis considerando una masa inicial derramada de 463831 kg; la masa de LGN remanente que queda luego de la evaporación súbita en los diferentes ambientes es la siguiente:

MASA REMANENTE	
Ambiente	Masa que formara el charco (Kg)
<i>Costa (T=306 K)</i>	255107
<i>Sierra (T=280 K)</i>	280618
<i>Selva (T=315 K)</i>	247222

Tabla 7. Masa remanente

Haciendo los cálculos según la ecuación (2) para 2500m<sup>2</sup> obtenemos los siguientes resultados:

TIEMPO A LA EVAPORACION	
Ambiente	Tiempo a la evaporación (horas)
<i>Costa (T=306 K)</i>	25
<i>Sierra (T=280 K)</i>	195
<i>Selva (T=315 K)</i>	16

Tabla 8. Tiempo de evaporación

Haciendo extensivo los resultados para distintas masas que formen el charco, tenemos la siguiente representación grafica:

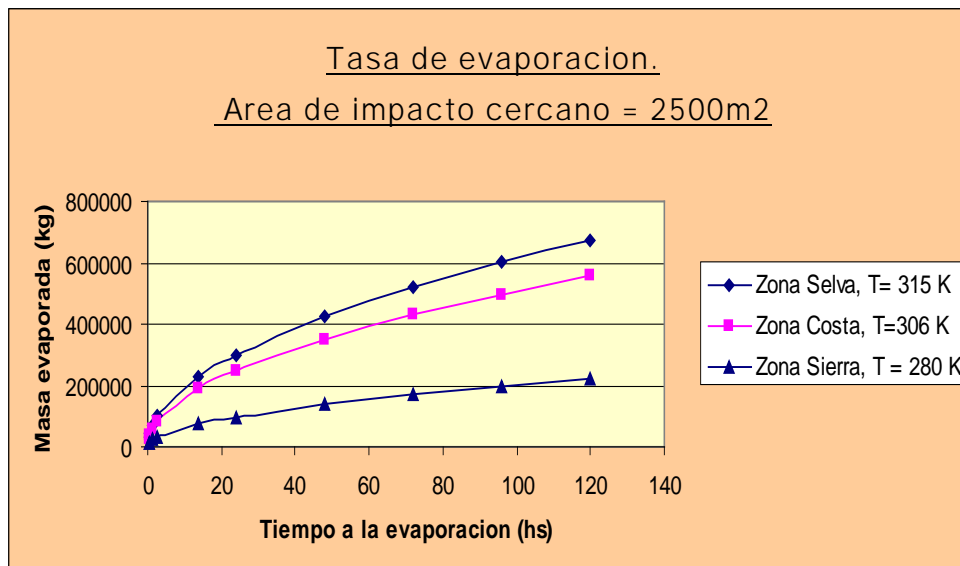


Grafico 2. Tasa de evaporación

Los datos anteriores deben ser ajustados por factores empiricos en base a datos de campo de modo de tener un mejor estimador. Los resultados obtenidos deben ser analizados en el contexto del modelo y de sus limitaciones expuestas.

#### 2.1.4 Grosor de película

El modelo mas simple es el que considera un medio no poroso. La densidad de cada compuesto considerado “no hirviente” más arriba (C5+) es:

Componente	Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )
<i>n-pentano</i>	0,63
<i>i-pentano</i>	0,62
<i>n-hexano</i>	0,66
<i>n-heptano</i>	0,68
<i>n-octano</i>	0,70
<i>benceno</i>	0,86
FUENTE:	MERCK INDEX
<i>Densidad media ponderada</i>	0,66

Tabla 9. Densidad de cada componente

Con la densidad media ponderada, una masa del charco dada por la cantidad remanente mostrada anteriormente, y usando el modelo expuesto arriba según la ecuación (3) tenemos, para un área de 2500m<sup>2</sup> un espesor del charco de:



ESPESOR DEL CHARCO		
Ambiente	Masa que formara el charco (Kg)	Espesor del charco (cm)
Costa (T=306 K)	255107	15
Sierra (T=280 K)	280618	17
Selva (T=315 K)	247222	15

Tabla 10. Espesor del charco

Este dato es extremo dado que se considera un medio no poroso. En el otro extremo esta la absorción completa por parte del suelo, situación que depende directamente del tipo de suelo.

En el caso de suelos arcillosos, dado que su permeabilidad es muy baja; pueden tenerse charcos con espesores que pueden calcularse de acuerdo a la ecuación anterior. Para el caso de suelos arenosos y grava la absorción será completa y no se observara formación de charcos. En estos casos el LGN quedara retenido en los horizontes orgánicos del suelo preponderantemente y en la fracción arcillosa del mismo.

Es de rigor mencionar, aunque escapa al objeto del presente estudio, la necesidad de analizar la situación respecto de la vulnerabilidad de los acuíferos; situación que esta estrechamente ligada al tipo de suelo y a la dinámica de la zona vadosa.

Si realizamos calculos para la zona de paso del ducto, como referencia nos basamos en cuatro zonas por donde pasa el ducto del LGN en nuestro país, Ayacucho; Huancavelica; Cusco e Ica , y tomando temperaturas promedio de esas zonas, realizamos los calculos de identica forma a lo mostrado arriba; obteniendose los siguientes resultados:

MASA SUBITAMENTE EVAPORADA CALCULADA		
Ambiente <sup>1</sup>	Masa subitamente evaporada (Kg)	% Masa evaporada subitamente
Ayacucho (T=290,5 K)	57953	12,5
Huancavelica (T=284,7 K)	46365	10,0
Cusco (T=280,5 K)	37768	8,1
Ica (T= 292,1 K)	61092	13,2

Tabla 11. Masa súbitamente evaporada calculada en zonas de paso

<sup>1</sup> Temperaturas promedio obtenidas de la descripción hidrometeorológica de estos ambientes por parte del Ministerio de Agricultura, fuente Senamhi.

Utilizando el mismo criterio que lo mencionado se tiene siguiente masa subitamente evaporada:

MASA SUBITAMENTE EVAPORADA	
Ambiente	% Masa evaporada subitamente
<i>Ayacucho (T=290,5 K)</i>	<i>41,8</i>
<i>Huancavelica (T=284,7 K)</i>	<i>40,6</i>
<i>Cusco (T=280,5 K)</i>	<i>39,6</i>
<i>Ica (T= 292,1 K)</i>	<i>42,2</i>

Tabla 12. Masa súbitamente evaporada en zonas de paso

Manteniendo siempre la masa inicial derramada de 463831Kg; las cantidades remanentes seran:

MASA REMANENTE	
Ambiente	Masa que formara el charco (Kg)
<i>Ayacucho (T=290,5 K)</i>	<i>269949</i>
<i>Huancavelica (T=284,7 K)</i>	<i>275516</i>
<i>Cusco (T=280,5 K)</i>	<i>280154</i>
<i>Ica (T= 292,1 K)</i>	<i>268094</i>

Tabla 13. Masa remanente en zonas de paso

Haciendo los calculos según la ecuación (2) para 2500m<sup>2</sup> obtenemos los siguientes resultados:

TIEMPO A LA EVAPORACION	
Ambiente	Tiempo de la evaporación (horas)
<i>Ayacucho (T=290,5 K)</i>	<i>69</i>
<i>Huancavelica (T=284,7 K)</i>	<i>116</i>
<i>Cusco (T=280,5 K)</i>	<i>184</i>
<i>Ica (T= 292,1 K)</i>	<i>61</i>

Tabla 14. Tiempo de la evaporación

Con el objeto de proveer información para mejorar la estimación teórica se han realizado ensayos en laboratorio con el objeto de verificar los resultados.

Para ello se descargo desde un cilindro especial de contención de muestra de LGN, un volumen conocido en un dispositivo abierto que se mantuvo a una temperatura conocida. Se trabajo a 0°C y a 20°C. Las temperaturas escogidas contienen las temperaturas mínimas promedio en las zonas arribas expuestas (datos obtenidos de la fuente arriba mencionada).

Se midió el tiempo que se tarda en descargar un volumen conocido de LGN en un recipiente graduado. Se tomaron lecturas del volumen de líquido descargado y luego se determinó el tiempo para el cual ya no se apreciaba evaporación significativa. Se registraron los volúmenes a cada etapa para las dos temperaturas fijadas.

Los resultados obtenidos son:

ENSAYO CONFIRMATORIO DE TASA DE EVAPORACION A T = 20°C				
EVENTO	VOL DE LGN DESCARGADO (mL)	VOL DE CONDENSADO MEDIDO EN PROBETA (mL)	TIEMPO (seg)	OBSERVACIONES
<i>DESCARGA</i>	<i>109</i>	<i>47</i>	<i>38</i>	<i>Tiempo a la descarga de los 109mL</i>
<i>1ra medicion</i>	<i>-----</i>	<i>42</i>	<i>78</i>	<i>Tiempo a la evaporación de 5mL</i>
<i>2da medicion</i>	<i>-----</i>	<i>41</i>	<i>908</i>	<i>Tiempo a la evaporación de 1mL</i>
<i>3ra medicion</i>	<i>-----</i>	<i>40</i>	<i>2720</i>	<i>Tiempo a la evaporación de 1mL</i>
<i>Fin de ensayo</i>	<i>-----</i>	<i>40</i>	<i>3600</i>	<i>Sin evaporación aparente</i>

Tabla 15. Ensayo confirmatorio de tasa de evaporación a T=20°C

DATOS DE LABORATORIO - TASA DE EVAPORACION A T = 20°C		
EVENTO	% DE EVAPORACION	TIEMPO (seg)
<i>Descarga</i>	<i>56,9</i>	<i>38</i>
<i>1ra medicion</i>	<i>61,5</i>	<i>78</i>
<i>2da medicion</i>	<i>62,4</i>	<i>908</i>
<i>3ra medicion</i>	<i>63,3</i>	<i>2720</i>
<i>Fin de ensayo</i>	<i>63,3</i>	<i>3600</i>

Tabla 16. Porcentaje de tasa de evaporación a T=20°C

ENSAYO CONFIRMATORIO DE TASA DE EVAPORACION A T = 0°C				
EVENTO	VOL DE LGN DESCARGADO (mL)	VOL DE CONDENSADO MEDIDO EN PROBETA (mL)	TIEMPO (seg)	OBSERVACIONES
<i>Descarga</i>	<i>166</i>	<i>71</i>	<i>15</i>	<i>Tiempo a la descarga de los 166mL</i>
<i>1ra medicion</i>	<i>-----</i>	<i>67,5</i>	<i>1325</i>	<i>Tiempo a la evaporación de 3,5mL</i>
<i>2da medicion</i>	<i>-----</i>	<i>66,5</i>	<i>2408</i>	<i>Tiempo a la evaporación de 1mL</i>
<i>Fin de ensayo</i>	<i>-----</i>	<i>66,5</i>	<i>3600</i>	<i>Sin evaporación aparente</i>

Tabla 17. Datos de ensayo de tasa de evaporación a T=0°C

DATOS DE LABORATORIO - TASA DE EVAPORACION A T = 0°C		
EVENTO	% DE EVAPORACION	TIEMPO (seg)
<i>DESCARGA</i>	57,2	15
<i>1ra medicion</i>	59,3	1325
<i>2da medicion</i>	59,9	2408
<i>Fin de ensayo</i>	59,9	3600

Tabla 18. Porcentaje de tasa de evaporación a T= 0°C

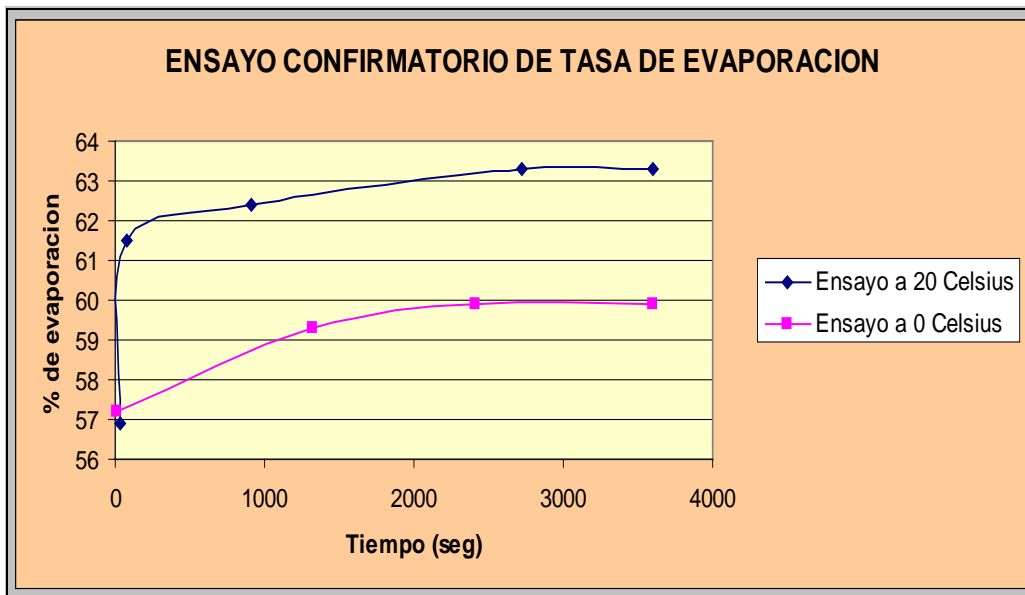


Grafico 3. Ensayo confirmatorio de tasa de evaporación

Del mismo modo que lo mencionado arriba hacemos el calculo para los distintos ambientes obteniendose el grosor de pelicula para el paso del ducto:

ESPESOR DEL CHARCO		
Ambiente	Masa que formara el charco (Kg)	Espesor del charco (cm)
<i>Ayacucho (T=290,5 K)</i>	269949	16
<i>Huancavelica (T=284,7 K)</i>	275516	17
<i>Cusco (T=280,5 K)</i>	280154	17
<i>Ica (T= 292,1 K)</i>	268094	16

Tabla 19. Espesor del charco

Caben las mismas consideraciones que lo expuesto para los ambientes *Costa, Sierra y Selva* al respecto de las condiciones de contorno del presente modelo al considerar este una superficie no porosa.

### 2.1.5 Interpretación de resultados

La evaporación súbita calculada en base al modelo expuesto corresponde a  $t=0$ , y en este caso (calculado para el transitorio) las evaporaciones son lógicamente inferiores a lo que se tendrá para tiempos distintos de cero.

La consideración de tomar el punto medio entre este cálculo y lo que corresponde a una evaporación total de todos los compuestos que a presión normal poseen un punto de ebullición por debajo de la atmosférica se ajusta bastante bien a lo confirmado en los dos ensayos exploratorios de laboratorio.

Tomando como referencia resultados de evaporación de LGN utilizando una metodología de cálculo provista por un modelo computacional registrado bajo el nombre "HYSIS" donde la evaporación al pasar por un sistema de separación de gases era de un 53% a 20°C, hacemos un comparativo con los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio los cuales rindieron resultados bastante cercanos a dichos cálculos pudiendo llegarse a la conclusión que en un corto periodo de tiempo (minutos) la evaporación está entre un 50 y un 60% dependiendo de las diferencias de temperatura entre el LGN y el ambiente para las áreas estudiadas.

Se tendrá entonces un importante impacto negativo a la atmósfera en forma puntual y en un corto periodo de tiempo.

Respecto del tiempo a la evaporación de la masa remanente, se nota que este es fuertemente dependiente del área impactada así como de la temperatura.

El resultado mucho más alto en este tiempo para la zona de sierra confirma claramente lo anterior; a lo que se le suma que la masa que forma el charco es cerca de un 15% mayor que para las zonas de costa y selva; haciendo que un derrame de estas características tarde cerca de ocho días para su evaporación.

El espesor del charco calculado es una aproximación que; en el caso de tener suelo de alta porosidad no hay charco posible.

Todo lo anterior debe ser utilizado teniendo en cuenta las limitaciones de los modelos; no obstante entendemos que es una buena estimación. La utilización de datos de la experiencia deben servir para estimar factores de ajuste y así obtener masas evaporadas súbitamente; tiempos a la evaporación de los derrames y espesores de charco más exactos.

### 2.1.6 Vistas fotográficas del ensayo



Fig.1. Ingreso de la muestra



Fig. 2. Salida del muestreador

## **2.2 BIODEGRADABILIDAD**

### **2.2.1 Introducción**

Los procesos de bio-degradación en la actualidad están tomando un papel importante, ante la necesidad de buscar nuevos métodos que permitan remediar suelos y aguas contaminadas por derrame de hidrocarburos, los cuales deberían generar bajos costos y medianamente deben tener accesibilidad a ser desarrollados.

### **2.2.2 Conceptos teóricos**

La biodegradabilidad es la característica de algunas sustancias químicas de poder ser utilizadas como sustrato por microorganismos, que las emplean para producir energía (por respiración celular) y crear otras sustancias como aminoácidos, nuevos tejidos y nuevos organismos.

La biodegradación puede emplearse en la eliminación de ciertos contaminantes como los desechos orgánicos urbanos, papel, hidrocarburos, etc. No obstante en vertidos que presenten materia biodegradable estos tratamientos pueden no ser efectivos si nos encontramos con otras sustancias como metales pesados, o si el medio tiene un pH extremo. En estos casos se hace necesario un tratamiento previo que deje el vertido en unas condiciones en las que las bacterias puedan realizar su función a una velocidad aceptable.

La degradación de estos compuestos puede producirse por dos vías:

- degradación aerobia
- degradación anaerobia

Los procesos de bio-degradación comprenden dos partes, en la primera se producen alteraciones estructurales discretas en la molécula original, lo que hace que esta pierda sus propiedades fisicoquímicas características, en la segunda parte la sustancia química es metabolizada por los microorganismos como fuente de carbono y energía siendo completamente transformada en compuestos inorgánicos.

### **2.2.3 Test de Biodegradabilidad**

Los Tests de degradabilidad sirven para evaluar la degradabilidad (micro) biológica tanto de determinados compuestos o productos para su clasificación, como de muestras ambientales tales como aguas de filtración de vertederos de residuos.

Según la OCDE (GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS) se distingue entre “ready biodegradability” (degradabilidad ligera) e “inherent biodegradability” (degradabilidad inherente).

<b>Resumen de los tests de degradabilidad que se realizan regularmente en laboratorio</b>		
<i>Norma</i>	<i>Ensayo</i>	<i>Propiedades de las sustancias</i>
<b>Biodegradabilidad ligera</b>		
OCDE 301A	DOC-Die-Away (Biodegradabilidad COD)	Hidrosoluble, no volátil
OCDE 301B	CO <sub>2</sub> -Evolution-Test (Test de evolución del CO <sub>2</sub> )	hidroinsoluble, no volátil
OCDE 301C	modified MITI-Test (Test MITI modificado)	hidroinsoluble, volátil
OCDE 301D	Closed-Bottle-Test (Ensayo en frasco cerrado)	difícil hidrosoluble, volátil
OCDE 301E	modified OECD-Screening-Test (Screening Test OCDE modificado)	Hidrosoluble, no volátil
OCDE 301F	Test respirométrico (Sapromat)	Hidroinsoluble, volátil
<b>Biodegradabilidad inherente</b>		
OCDE 302 B	Test de Zahn-Wellens	hidrosoluble, no volátil, filtrable
OCDE 302 C	modified MITI-Test (Test MITI modificado)	
<b>Ensayos especiales de degradabilidad</b>		
ISO 11734	Degradabilidad en condiciones anaerobias	
DIN51828-2/ CEC L-33-A-93	Degradabilidad de lubricantes con análisis infrarrojos	
OECD 303 A	Unidades de cieno activado (equipo de depuración en laboratorio)	

Tabla 20. Test de degradabilidad

#### 2.2.4 Desarrollo del ensayo

En el desarrollo de este ensayo se ha utilizado el método OCDE 301 C, mencionado en la tabla anterior.

Un lodo activado con nutrientes minerales y un material de prueba, que es un recurso acuoso compuesto de Carbono e Hidrógeno son puestos juntos dentro de un recipiente adecuado equipado con un agitador y un arreador.



La mezcla es agitada y aireada de 20 a 25°C,; bajo iluminación difusa en un cuarto oscuro por 28 días. El proceso de degradación es monitoreado por la determinación del carbono orgánico disuelto o la demanda química de oxígeno, estos valores se determinan en el filtrado de esta solución diariamente y a intervalos de tiempo apropiado.

La razón de eliminación del carbono orgánico disuelto o la demanda química de oxígeno después de cada intervalo para el valor de '3 horas después de haber iniciado el análisis es el % de degradación y sirve como medida de degradación en este tiempo

Los resultados son ploteados vs. el tiempo que se dio para la curva de biodegradación

### 2.2.5 Resultados Obtenidos

Test Time	Control Substance			Test Substance		
	DQO mg/l	DQO net mg/l	Degradación %	DQO mg/l	DQO net mg/l	Degradación %
0	---					
3 HORAS						
1 DIA	334	294	2	190	130	7
3 DIA	322	282	6	182	122	13
4 DIA	316	276	8	175	115	18
7 DIA	314	264	12	158	56	21
13 DIA	251	201	33	140	80	43

Tabla 21. Resultados obtenidos de la Biodegradación

### 2.2.6 Interpretaciones de resultados

De los resultados podemos concluir que la degradación de los componentes volátiles se pierden por acción del tiempo y las condiciones climáticas, pero el líquido estabilizado derramado en suelo, puede degradarse por acción de bacterias específicas del medio mismo y condiciones adecuadas en menor tiempo, al final se obtendrá un suelo con cantidades pequeñas de hidrocarburo producto de la degradación microbiana al cual fue sometido el suelo por acción natural.

### 2.2.7 Vistas Fotográficas del ensayo

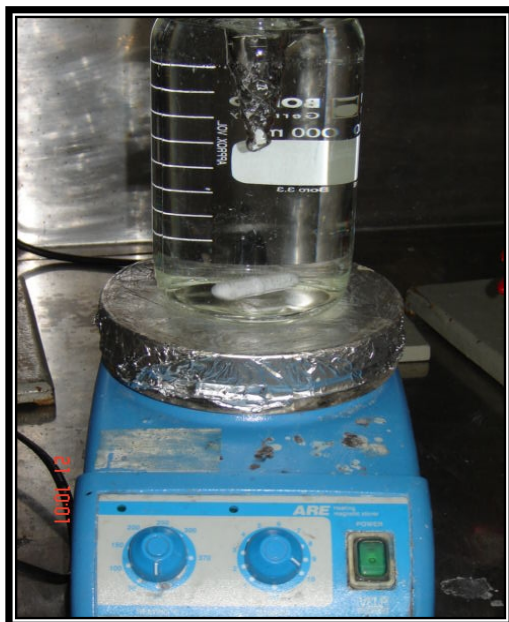


Fig. 3. Oxigenación del medio de cultivo



Fig. 4.. Adición del lodo activado

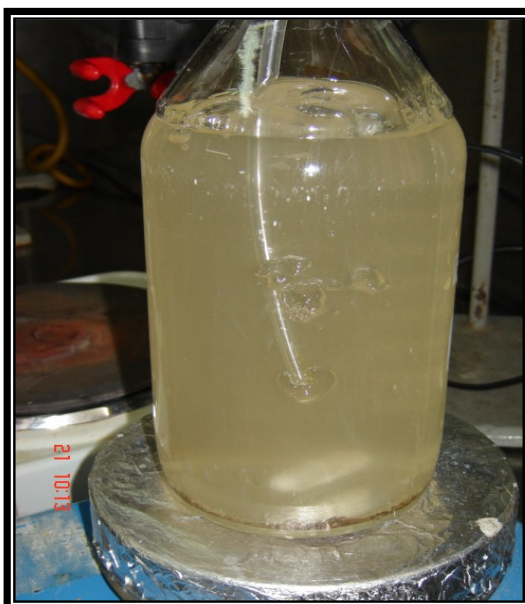


Fig. 5. Muestra al 7mo. día de la siembra

## **2.3 SOLUBILIDAD**

### **2.3.1 Introducción**

El agua es un recurso natural cuya finitud y vulnerabilidad resultan de fundamental importancia, ya que sin ella no podría existir la vida en el planeta. Además, tiene un papel vital en el desarrollo de las comunidades: es indispensable que su abastecimiento sea seguro para que una comunidad se establezca permanentemente. El concepto de agua como un recurso natural que debe administrarse cuidadosamente es esencial.

Frente a cualquier situación producida sobre el medioambiente, el proceso estará relacionado con el agua, ya sea porque ocurre sobre un recurso hídrico superficial o subterráneo o bien por el accionar de las lluvias que arrastran los contaminantes e interactúa con ellos.

En un escenario natural resultan comunes las suposiciones de sistemas abiertos en equilibrio con la presión atmosférica ambiente. Sin embargo pueden existir situaciones en las cuales esto no sucede, un ejemplo de esto es el caso de formación de macroburbujas o celdas en aguas profundas, en las cuales se establecen condiciones meta-estables por un período de tiempo lo suficientemente largo para producir efectos adversos sobre el ecosistema con el que interactúa.

Si bien el LGN ha demostrado tiene propiedades hidrofóbicas; frente a episodios sometidos a condiciones meteorológicas extremas pueden suceder fenómenos fisicoquímicos que afecten de manera temporal o permanente un cuerpo de agua cercano.

### **2.3.2 Conceptos teóricos**

El LGN presenta una densidad inferior a la del agua, por lo tanto cuando ambas fases se ponen en contacto, formará una fase orgánica superior, por otro lado es una mezcla con compuestos con puntos de ebullición normal por debajo de la temperatura atmosférica, por tanto el comportamiento esperable para un sistema abierto, es la de un líquido hirviente, esto significa que rápidamente entrará en ebullición y una fracción se evaporará al aire que esta sobre el.

Una condición extrema es suponer un sistema cerrado, dentro del cual todas las fases estén permanentemente en contacto, sin pérdida de masa.

En estas condiciones se establecerá un equilibrio a un determinado tiempo de contacto, que puede utilizarse para estimar la mayor concentración posible que puede encontrarse en agua en contacto con LGN en la peor condición que es la de hermeticidad total.

### **2.3.3 Desarrollo del ensayo**

Se establecieron seis experimentos con diferentes condiciones para estudiar el comportamiento del LGN en contacto con agua. Se monitorearon durante cuatro semanas los diferentes sistemas.

Dada la presión de vapor que poseen los componentes integrantes del LGN, es un proceso clave el de extracción de la muestra de su recipiente contenedor asegurando condiciones de temperatura que minimicen la pérdida de muestra.

El diseño experimental para dicho proceso, incluyó la construcción de un sistema criogénico a través del cual se acopla el cilindro contenedor de la muestra de LGN. El LGN circula por una serpentina de cobre cerrado a una temperatura inferior a los  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Utilizando un sistema de válvula de purga y una aguja, se introduce la muestra dentro de viales cerrados con tapas y septas con liner de Teflon, que contienen agua en estado sólido. Con esto se garantiza que no haya pérdidas de muestra al momento de preparar los sistemas bajo estudio.

### **2.3.4 Sistema cerrado LGN-agua**

Se utilizaron cuatro recipientes, en cada uno de ellos se agregó agua desmineralizada, la cual se solidificó, y una cantidad específica del LGN, en todos ellos hasta formar una fase orgánica que representa el 10% del volumen total, luego fueron sellados herméticamente.

Con una frecuencia semanal se analizó por Cromatografía Gaseosa-FID y Head Space el contenido de hidrocarburos en la fase acuosa presente en cada una de las unidades experimentales. Durante todo el ensayo las dos fases (LGN y agua) se mantuvieron en contacto.

### 2.3.5 Sistema abierto LGN-agua

La carga de muestra se realizó de la misma manera que antes, luego de esto se conservó el sistema a temperatura ambiente manteniendo siempre las dos fases en equilibrio durante las cuatro semanas

### 2.3.6 Sistema abierto LGN-agua con aireación forzada

Se realizó una réplica del ensayo anterior pero con inyección continua y controlada de aire. Se aplicaron distintas condiciones de aireación.

Ensayo N°	Tiempo de contacto	Flujo de aire
1	0 días	----
2	7 días	1,0 ml/min – 10,0 ml/min
3	14 días	1,0 ml/min – 10,0 ml/min

Tabla 22. Ensayos bajo condiciones de aireación

### 2.3.7 Estudios de los sistemas utilizando agua de siembra

Se repitió el conjunto de experimentos utilizando agua de dilución sembrada con biomasa según ensayo para determinación de DBO de acuerdo a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 th. Ed.

### 2.3.8 Resultados obtenidos

Para el sistema cerrado LGN-agua en todos los ensayos se observa la presencia de una fase orgánica superior, aún después de transcurrido más de un mes desde el inicio del experimento.

El análisis por cromatografía gaseosa y detección por FID e introducción de la muestra por Head-Space se muestra en la tabla siguiente:

Ensayo N°	Tiempo de contacto	Concentración de LGN
1	0 días	342 mg/l
2	7 días	76 mg/l
3	14 días	38 mg/l
4	21 días	38 mg/l

Tabla 23. Resultados de Ensayos-Cromatografía Gaseosa

La tendencia puede visualizarse en el siguiente gráfico:

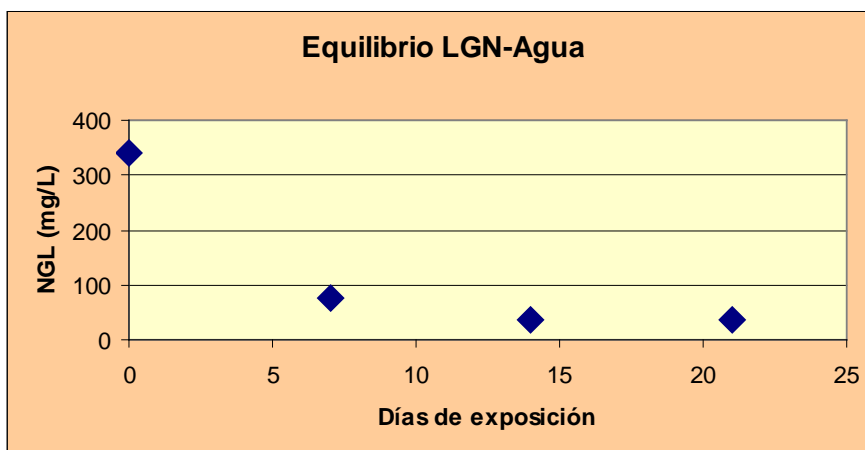


Gráfico 4. Tendencia del Equilibrio LGN-Agua

Para el sistemas abierto LGN-agua, el valor inicial de LGN es el mismo que en el ensayo anterior, mientras que para el ensayo realizado a 7 días el resultado es de 5.0 mg/l y <0.10 mg/L para el resto de los experimentos.

La fase orgánica no fue identificada en forma visual transcurridos los primeros minutos de exposición.

Para el sistema abierto LGN-agua con aireación forzada, en la primera medición realizada luego de la correspondiente a tiempo inicial, no se detecta la presencia de LGN (<0,10 mg/l)

Para los sistemas anteriores utilizando agua de siembra en función de los resultados obtenidos en esta instancia del desarrollo del presente tema. Se focalizó el estudio en el sistema cerrado.

Se utilizó un agua sembrada con biomasa, de acuerdo a la metodología para efectuar el ensayo de DBO.

Ensayo N°1	Tiempo de contacto	Concentración de LGN
1	0 días	342 mg/l
2	7 días	56 mg/l
3	14 días	33 mg/l
4	21 días	33 mg/l

Tabla 24. Resultados de Agua sembrada con biomasa

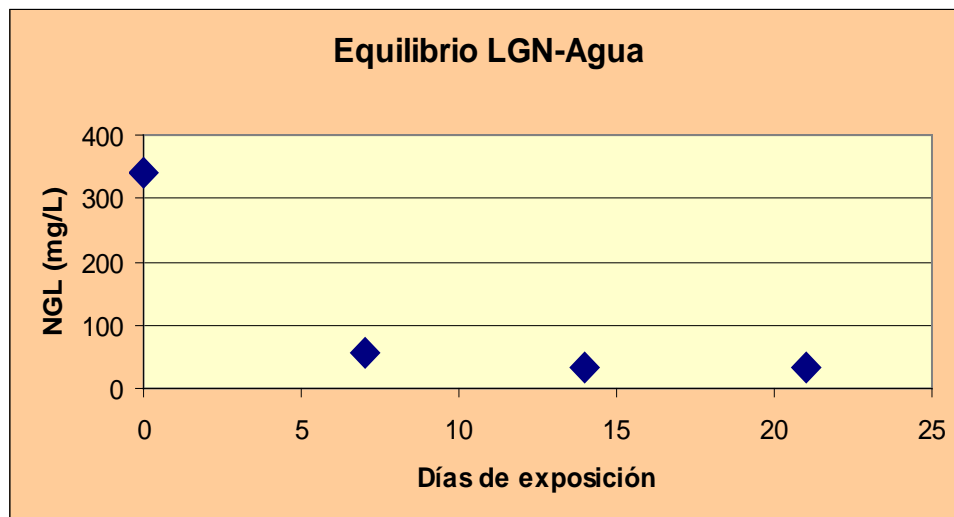


Grafico 5. Equilibrio LGN-agua

### 2.3.9 Interpretación de resultados

De la investigación del comportamiento de LGN con agua en un sistema cerrado, se demostró una tendencia nula a la formación de emulsiones, las relación de concentraciones en ambas fases luego de alcanzado el equilibrio, se mantiene constante a lo largo del experimento.

De los constituyentes presentes, los de mayor solubilidad y concentración son:

Componente	Fracción molar <sup>(1)</sup>	Solubilidad <sup>(2)</sup>	Fracción soluble
<i>Propano</i>	<i>0.430</i>	<i>0.07 g/L</i>	<i>0.0301 g/l</i>
<i>Butano</i>	<i>0.125</i>	<i>0.06 g/l</i>	<i>0.0075 g/l</i>
<i>Pentano</i>	<i>0.048</i>	<i>0.36 g/l</i>	<i>0.0173 g/l</i>
<i>Benceno</i>	<i>0.002</i>	<i>1,88 g/l</i>	<i>0.0038 g/l</i>

<sup>(1)</sup> Datos proporcionados por Laboratorio.

<sup>(2)</sup> Handbook Perry

Tabla 25. Solubilidad y concentración de los constituyentes

Por lo tanto si se asegura una condición de saturación durante toda la experiencia tendríamos para el equilibrio una cantidad de LGN de al menos 0.0287 g/l o 28.7 mg/l.

La tendencia observada puede justificarse en el hecho que el experimento a tiempo cero fue realizado en condiciones de sobresaturación debido a la alta presión de gas sobre el agua.

Durante el reposo se llega a condiciones de equilibrio para el sistema cerrado y saturado, evidenciado por la permanente presencia de una fase orgánica superior.

Estas condiciones extremas no pueden obtenerse en el escenario en estudio, pero reflejan el comportamiento fisicoquímico del producto.

En el sistema abierto se observa una pérdida visible inmediata de la fase orgánica superior, los análisis posteriores sobre la fase acuosa remanente muestran presencia de algunas trazas de los compuestos más pesados y solubles, los cuales no se detectan después de la tercera semana de exposición.

En el sistema con aireación forzada la fase orgánica superior es desplazada en los primeros minutos, se observó ausencia de todos los compuestos en el posterior análisis cromatográfico, confirmándose la alta capacidad de purgado de los mismos.

La repetición de los ensayos utilizando un agua con biomasa como fase acuosa muestra algunos efectos positivos en el caso del sistema cerrado, pero no son significativos dado que en todos los casos se produce saturación de la fase acuosa. Como se demostró en los ensayos ecotoxicológicos, en sistemas cerrados, hay un efecto agudo a altas concentraciones de LGN.

En los sistemas abiertos este efecto tampoco fue significativo, dado que la evaporación fue inmediata.

En los ensayos efectuados en el presente capítulo, los cuales fueron llevados a una condición extrema, se obtuvieron finales de equilibrio que pueden compararse con la solubilidad de los compuestos integrantes de la mezcla. En este sentido se establece un límite mínimo de aproximadamente 30 mg/L dado que la condición extrema (sistema cerrado) mantiene las fases en equilibrio y además hay una presión en el sistema mayor a la atmosférica.

Dentro de la composición del LGN, se encuentran descritos en la legislación los compuestos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX).

De acuerdo a la lista holandesa (Dutch List) el valor límite en agua para la toma de acción es de 0.1 mg/L. En todos los ensayos abiertos se verifica el cumplimiento de este valor para un tiempo de exposición mayor a siete días. Si comparamos con los valores establecidos por la mencionada lista para hidrocarburos totales, el valor de acción es de 500 mg/L; límite que no es superado en ninguno de los sistemas estudiados.



### 2.3.10 Vistas Fotográficas del ensayo



Fig. 6. Esquemas del dispositivo criogénico para la extracción de pequeños volúmenes de LGN y la preparación de viales de ensayo

## 2.4 EMULSIONES

### 2.4.1 Introducción

La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos

### 2.4.2 Conceptos Teóricos

La formación de emulsiones depende de lo siguiente:

- Las propiedades de la fase continua
- La relación entre la fase interna y la externa
- El tamaño de partícula de la emulsión
- La relación entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas iónicas)
- Las propiedades de la fase discontinua.
- En una emulsión determinada, las propiedades dependen del líquido que forme la fase externa, o de si la emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa.

La dispersabilidad (solubilidad) de una emulsión es determinada por la fase continua; si la fase continua es hidrosoluble, la emulsión puede ser diluida con agua, si la fase continua es oleosoluble, la emulsión se puede disolver en aceite.

Teóricamente, el volumen máximo, que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión es 74% del volumen total.

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases y la viscosidad de la fase continua. Puesto que las partículas de una emulsión están suspendidas libremente en un líquido, obedecen a la ley de Stokes si no están cargadas.

### 2.4.3 Análisis de Emulsiones

El análisis de las emulsiones tiene mucha relación con sus propiedades, por regla general se emplean métodos analíticos físicos y químicos. Aunque es variable el orden de importancia, según sea la emulsión que se esté analizando, por lo común es aplicable al siguiente orden:

Tipo de emulsión, es de mucha importancia averiguar en primer término si la emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa, lo cual se logra de diversas maneras.

Otro método para determinar el tipo de la emulsión es averiguar su dispersabilidad en agua o en aceite. Las emulsiones oleoacuosas se dispersan en agua y las hidrooleosas se dispersan en aceite.

También se puede efectuar la separación mediante la centrifugación, el calentamiento, la congelación, la dilución, la adición de sales o disolventes, y con respecto a una fase de aceite no volátil, por medio de la incorporación de la fase acuosa.

Estos análisis, indican el tipo de emulsión, la clase del emulsivo y la naturaleza y cantidad aproximada de la fase oleosa, por lo general suministran bastantes informes para intentar la duplicación con emulsivos elegidos.

#### 2.4.4 Desarrollo del ensayo

Las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo con agua destilada, para diferentes concentraciones, las mezclas fueron agitadas en forma constante utilizando un agitador magnetico.

Vomunen de agua= 500 ml

$V_{LGN}=10\text{ml}$

- El hidrocarburo al tomar contacto con el agua se distribuye en la superficie como si fueran gotas de aceite.
- Al ser agitada la mezcla se forman pequeñas burbujas como emulsiones, luego de dejar reposar durante cierto tiempo se observa la formación de una pequeña capa en la superficie, es decir se forman dos fases una de agua y la otra del liquido del gas natural. Como la relación de volúmenes es de 1/50, al agitar la mezcla, la dispersión del LNG no afecta en gran medida la columna de agua.

$V_{LGN}=20\text{ml}$

- Se observa la presencia de dos fases.
- El volumen que ocupa el LGN en la superficie es aproximadamente 20 ml.
- Al ser agitada la mezcla la dispersión del LGN es mas notoria, aporximadamente llega a la mitad de la columna de agua.

$V_{LGN}=30\text{ml}$

- Se observa la presencia de dos fases.
- El volumen que ocupa el LGN en la superficie es aproximadamente 30 ml.

- Al ser agitado la mezcla la dispersión del LGN es mas notoria llega a casi las  $\frac{3}{4}$  partes de la columna de agua.

$$V_{LGN}=45\text{ml}$$

- Se observa la presencia de dos fases.
- El volumen que ocupa el LGN en la superficie es aproximadamente 45 ml.

$$V_{LGN}=55\text{ml}$$

- Se observa la presencia de dos fases.
- El volumen que ocupa el LGN en la superficie es aproximadamente 55 ml.

$$V_{LGN}=100\text{ ml}$$

- Se observa con mas con más claridad los volúmenes ocupados por las dos fases, el volumen ocupado por el LGN es aproximadamente 100 ml.
- Al agitar la mezcla debido a la proporción de volúmenes de  $\frac{1}{5}$  se nota que el efecto de suspensión es mas notoria.

Para Volumen de agua =800 ml

$$V_{LGN}=10\text{ ml}$$

- Como el volumen del LGN es pequeño con respecto al volumen del agua, el espesor de la capa de LGN es pequeña y no se forma suspensión.

Al agregar los volúmenes 30, 50, 70,100 ml a este volumen de agua se observa lo mismo que para el caso de 500 ml de agua, la formacion de dos fases es marcada, al agitar se incrementa la dispersión en la columna de agua, el volumen de la fase de LGN se incrementa en la misma cantidad cada vez que se añade LGN, lo que indica que la solubilidad del LGN en agua es despreciable.

#### **2.4.5 Interpretación de resultados**

De lo observado se puede concluir que el LGN es prácticamente insoluble en agua, hay formación de dos fases, al ser agitada la mezcla al inicio se observa la forma emulsiones pequeñas, luego en reposo, se vuelve a marcar la formación de 02 fases. La formación de la fase LGN se incrementa de acuerdo al volumen mezclado.

### 2.4.6 Vistas Fotográficas

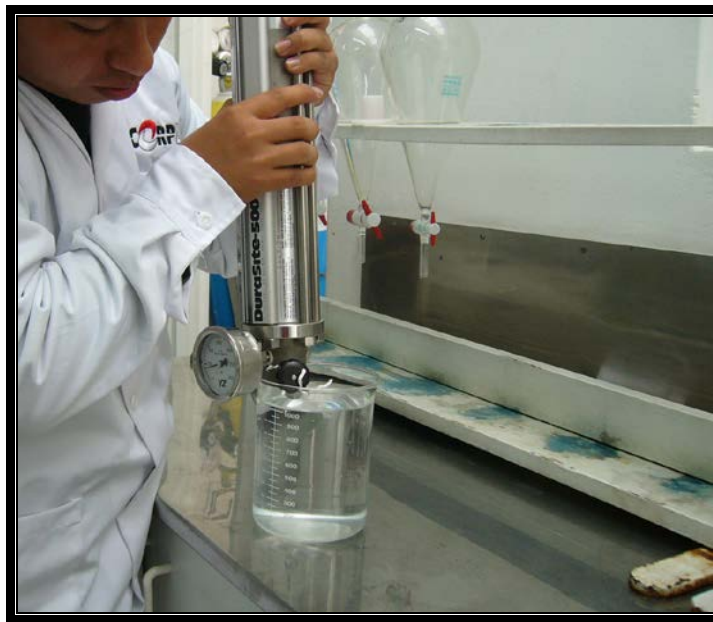


Fig. 7. Portamuestras con LGN

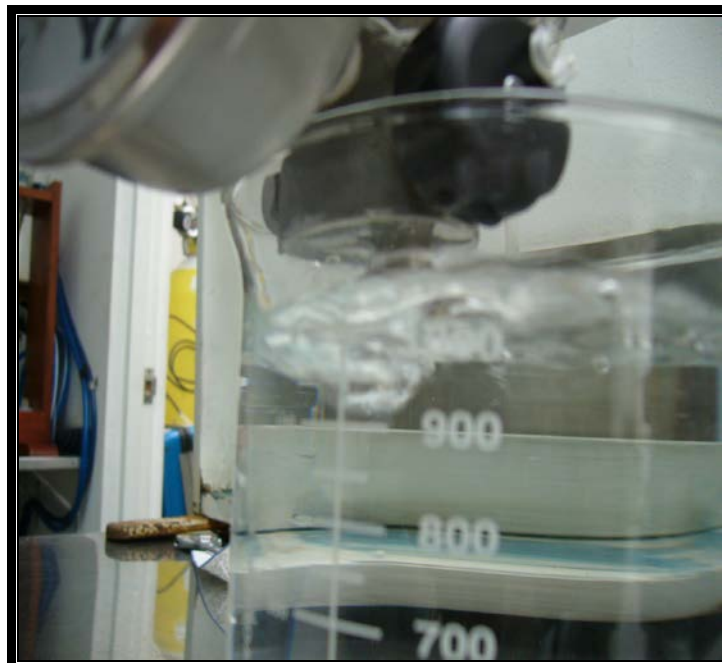


Fig. 8. Mezcla de LGN-Agua

## 2.5 DISPERSION

### 2.5.1 Introducción

El desarrollo de la explotación del gas natural hace que los ríos, lagunas y bofedales cercanas a la trayectoria del gaseoducto así como los que se encuentran en los alrededores de la zona de extracción estén expuestos a derrames accidentales de líquidos del gas natural, por lo tanto un estudio de impacto ambiental requiere conocer también la evolución del contaminante en el agua (su concentración) en estado de cuasi reposó (lagunas) o en movimiento (ríos). Para esto se hará uso de una herramienta muy útil como la modelación matemática, que se compone de los siguientes pasos:

- Tras el estudio del proceso físico, químico, se identifican los mecanismos esenciales y dominantes, en el caso del transporte del líquido del gas natural sobre el agua se debe principalmente a dos procesos: extensión y advección. Los vientos, corrientes y turbulencia de gran escala (mezclado) son mecanismos de advección que transportan (dispersan) el hidrocarburo a lo largo de grandes distancias, la concentración del contaminante en un determinado punto estará en función del tiempo y de los coeficientes de difusión o dispersión.
- Desarrollo de una expresión matemática para el sistema. Generalmente puede ser sencilla como una expresión algebraica simple o una ecuación diferencial (como en nuestro caso), o sea compleja como un conjunto de ecuaciones diferenciales.
- La resolución analítica de la(s) ecuación(es), si fuese posible. Si no fuese así resolverlas numéricamente. En el caso de la dispersión se hará uso de la solución analítica del tipo gaussiano.
- Revisar y observar si la solución al “modelo “cumple con los datos previamente conocidos. Si no, se debe comenzar el proceso de nuevo y repetirlo hasta que se obtenga una solución modelo aceptable.

El modelo matemático planteado tiene capacidades especialmente diseñadas para el seguimiento de hidrocarburos en agua. Suministra, a partir de la descarga de contaminante al río, del campo de velocidades, la evolución del derrame (dispersión) en el espacio y el tiempo.

En el caso de las lagunas donde el mezclado se da por el predominio de la difusión molecular se hace uso de la correlación de Fay (1969) para hallar los coeficientes

de difusión y determinar la evolución del derrame, en el cual se considerara las propiedades del hidrocarburo.

Para el caso de los ríos donde predomina la difusión advectiva debido al movimiento del fluido, será necesario considerar datos de los coeficientes de dispersión que es característica propio de cada río, sin embargo con el uso de correlaciones empíricas aceptables como la de Fischer (1979) , también se realizan los cálculos y se determina la evolución del derrame.

### **2.5.2 Objetivos**

Para este propósito se ha planteado como objetivo general obtener un modelo que simule la trayectoria del derrame de hidrocarburos (dispersión), en ríos; así como en lagunas y bofedales expuestas a la contaminación de acuerdo con las condiciones y características hidrológicas de los medios.

Complementariamente tendremos los siguientes objetivos específicos:

- Estimar la trayectoria del derrame mediante el procesamiento de información que contenga las condiciones ambientales en el momento del accidente, (ejemplo. corriente del río, dimensiones) en el área de interés.
- Usar algoritmos ambientales para hacer predicciones acerca de la concentración del contaminante en diferentes puntos de la zona afectada.
- Tener un modelo que al ser codificado en un lenguaje como el Matlab permita la interacción con el programa para evaluar la dispersión cuando las condiciones ambientales y las características del hidrocarburo varíen.

En el anexo 1 se muestran los conceptos teóricos para la formulación del modelo de dispersión con la finalidad de obtener los objetivos planteados

### **2.5.3 Resultados obtenidos**

La obtención de resultados dependerá mucho de las características hidrológicas de la zona a analizar

Se va a considerar que el ámbito en el cual puede ocurrir un derrame de LGN se caracteriza principalmente por ser un ecosistema tropical donde las características hídricas (precipitación y caudales) se presentan en cantidades significativas y varía según los periodos climatológicos por lo que los ríos, lagunas, etc. presentan

regímenes asociados a la ocurrencia de las precipitaciones, identificándose meses de máximas y meses de mínimas, así como también meses de transición.

Por ejemplo el río Urubamba, es uno de los ríos más caudalosos de la vertiente de la cuenca del río Amazonas, recibiendo a lo largo de su recorrido numerosos aportes de ríos y quebradas.

Los niveles del río Urubamba se incrementan sustancialmente, ya que responden rápidamente a la ocurrencia de las lluvias que ocurren en sus cuencas respectivas.

El caudal medio del río Urubamba, durante la temporada de lluvia, es de 1800 m<sup>3</sup>/seg, la velocidad del río fluctúa entre 3 y 5 m/s, pudiendo llegar a tener 8 m/s cuando se encuentra en crecida. Tomando datos de referencia vamos a considerar un caudal de 1030 m<sup>3</sup>/s, con un nivel del río registrado como 3.8 m.

En el caso de las lagunas usaremos volúmenes referenciales, considerando las siguientes variables:

<b>Variable</b>	<b>Descripción</b>	<b>unidades</b>
$C$	Concentración del contaminante	mg/l
$M$	Masa del contaminante	Kg
$x$	Posición en la dirección longitudinal $x$ con respecto a la fuente de derrame.	m
$y$	Posición en la dirección lateral $y$ y con respecto a la fuente de derrame.	m
$z$	Posición en la dirección vertical $z$ con respecto a la fuente de derrame. (Profundidad)	m
$t$	Tiempo desde el inicio del derrame	s
$D_x$ , $D_y$ , $D_z$	Coefficientes de difusión en la dirección $x$ , $y$ & $z$	m <sup>2</sup> /s
$V$	Volumen derramado	m <sup>3</sup>
$\nu_w$	Viscosidad cinemática del agua	(10 <sup>-6</sup> * m <sup>2</sup> /s)
$\rho_w$	Densidad del agua	Kg/m <sup>3</sup>
$\rho_o$	Densidad del hidrocarburo	Kg/m <sup>3</sup>

Tabla 26. Variables consideradas para lagunas



El programa iniciara solicitando los siguientes datos:

$$x=20 \text{ m}$$

$$y=2 \text{ m}$$

$$z=2 \text{ m}$$

$$t= 30 \text{ min}$$

$$M= 1550 \text{ Kg (Suposición que es la cantidad que llega a una laguna)}$$

Se puede ingresar  $D_x$  ,  $D_y$ ,  $D_z$  si se cuenta con dichos valores (hallados experimentalmente) de lo contrario el programa solicitara  $\rho_w$ ,  $\rho_o$ ,  $V$ , y  $v_w$  para ser aplicados en la formula de Fay:

$$\rho_w = 997 \text{ Kg/m}^3 \quad @ \quad T = 25 \text{ }^\circ \text{C}$$

$$\rho_o = 630 \text{ Kg/m}^3$$

$$V = 2,46 \text{ m}^3$$

$$v_w = 0,984 * (10^{-6} * \text{m}^2/\text{s}) \quad @ \quad T= 25 \text{ }^\circ \text{C}$$

Obteniéndose:

$$D_x = 0.0693 \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor hallado por el programa)}$$

$$D_y = 0.0693 \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor hallado por el programa)}$$

$$D_z = 3,00 * 10^{-05} \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor referencial, según el rango de valores comunes)}$$

$$C = 4,84 * 10^{-06} \text{ mg/l}$$

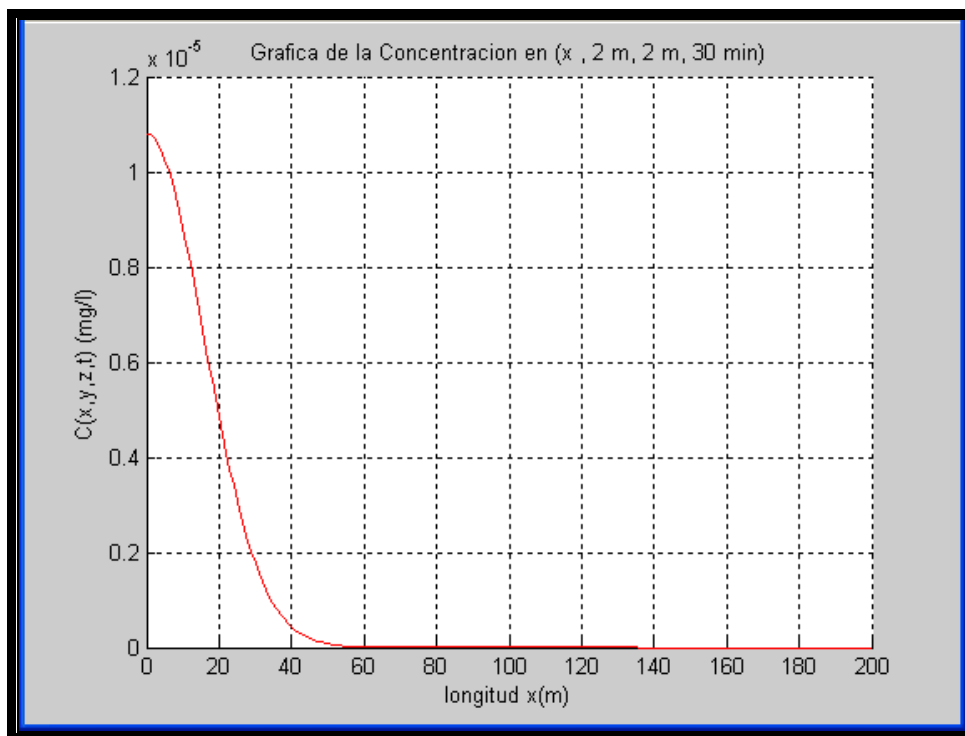


Gráfico 6. Concentración vs x (posición longitudinal con respecto a la fuente) en lagunas

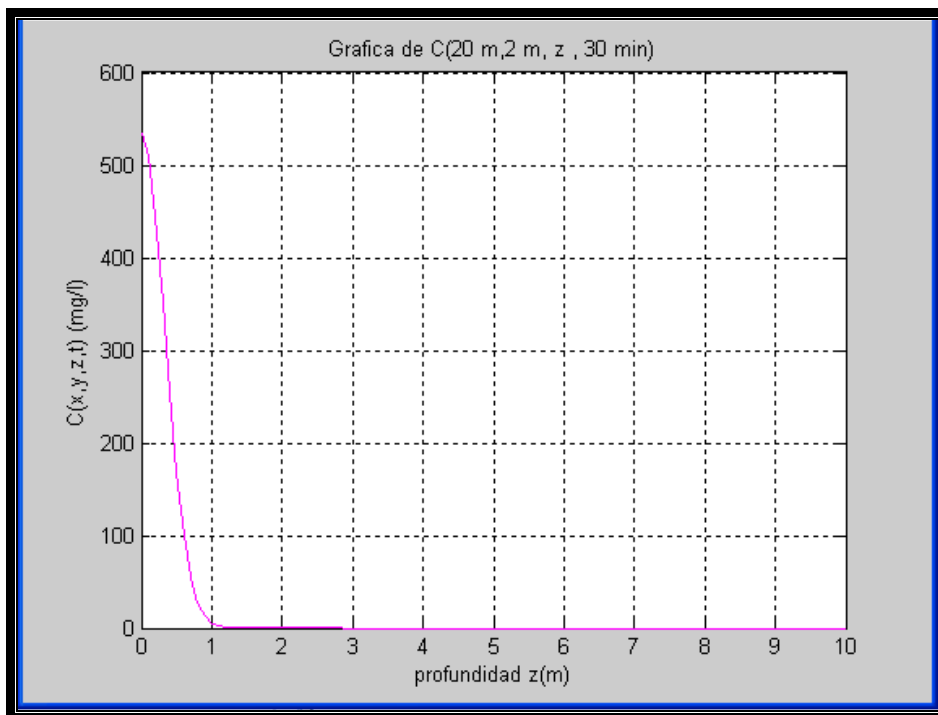


Gráfico 7. Concentración vs profundidad en lagunas

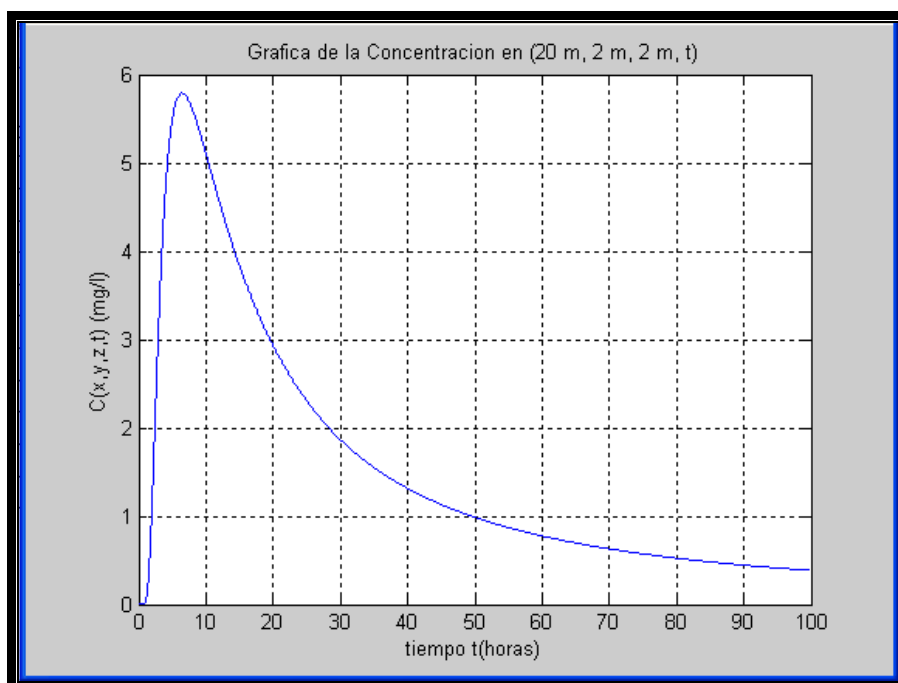


Gráfico 8. Concentración vs  $t$  (tiempo transcurrido desde el derrame) en lagunas

x (m)	y (m)	z (m)	t (min)	C <sub>1</sub> (mg/l)
0	2	2	30	1.08*10 <sup>-05</sup>
5	2	2	30	1.03*10 <sup>-05</sup>
10	2	2	30	8.84*10 <sup>-06</sup>
15	2	2	30	6.88*10 <sup>-06</sup>
20	2	2	30	4.84*10 <sup>-06</sup>
25	2	2	30	3.09*10 <sup>-06</sup>
30	2	2	30	1.78*10 <sup>-06</sup>
35	2	2	30	9.26*10 <sup>-07</sup>
40	2	2	30	4.37*10 <sup>-07</sup>
45	2	2	30	1.86*10 <sup>-07</sup>
50	2	2	30	7.19*10 <sup>-08</sup>

Tabla 27. Resultados obtenidos para lagunas

En el caso de los ríos tendremos:

Variable	Descripción	unidades
<i>C</i>	Concentración del contaminante	mg/l
<i>M</i>	Masa del contaminante	Kg
<i>x</i>	Posición en la dirección longitudinal <i>x</i> con respecto a la fuente de derrame.	m
<i>y</i>	Posición en la dirección lateral <i>y</i> con respecto a la fuente de derrame.	m
<i>z</i>	Posición en la dirección vertical <i>z</i> con respecto a la fuente de derrame. (Profundidad)	m
<i>t</i>	Tiempo desde el inicio del derrame	s
<i>K<sub>x</sub></i> , <i>K<sub>y</sub></i> , <i>K<sub>z</sub></i>	Coefficientes de difusión en la dirección <i>x</i> , <i>y</i> & <i>z</i>	m <sup>2</sup> /s
<i>u<sub>x</sub></i>	Velocidad de la corriente	m/s
<i>h</i>	Profundidad promedio del río	m
<i>B</i>	Ancho promedio del río	m
<i>S</i>	Pendiente del lecho del río	m/m

Tabla 28. Consideraciones para ríos

El programa iniciara solicitando los siguientes datos:

$$x=30 \text{ m}$$

$$y=3 \text{ m}$$

$$z=0.5 \text{ m}$$

$$t= 20 \text{ min}$$

$$M= 1345,05 \text{ Kg (Suposición que es la cantidad que llega al río)}$$

$$u_x= 3 \text{ m/s}$$

Se puede ingresar  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  si se cuenta con dichos valores (hallados experimentalmente) de lo contrario el programa solicitará  $h$ ,  $B$  y  $S$  para ser aplicados en las correlaciones empíricas:

$$h= 4 \text{ m}$$

$$B= 15 \text{ m}$$

$$S=1/1000$$

Considerar río recto en grandes tramos.

Obteniéndose:

$$K_x = 41.7656 \text{ m}^2/\text{s (valor hallado por el programa)}$$

$$K_y = 0.1200 \text{ m}^2/\text{s (valor hallado por el programa)}$$

$$K_z = 0.0350 \text{ m}^2/\text{s (valor hallado por el programa)}$$

$$C = 4.1885\text{e-}028 \text{ mg/l}$$

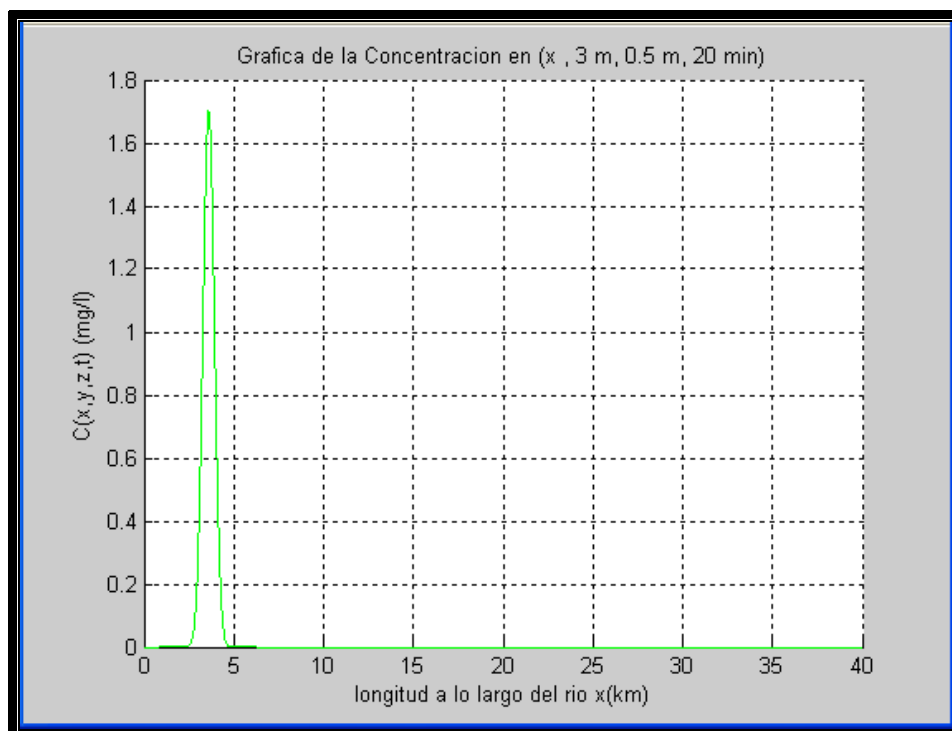


Gráfico 9. Concentración vs  $x$  (posición longitudinal con respecto a la fuente) en ríos

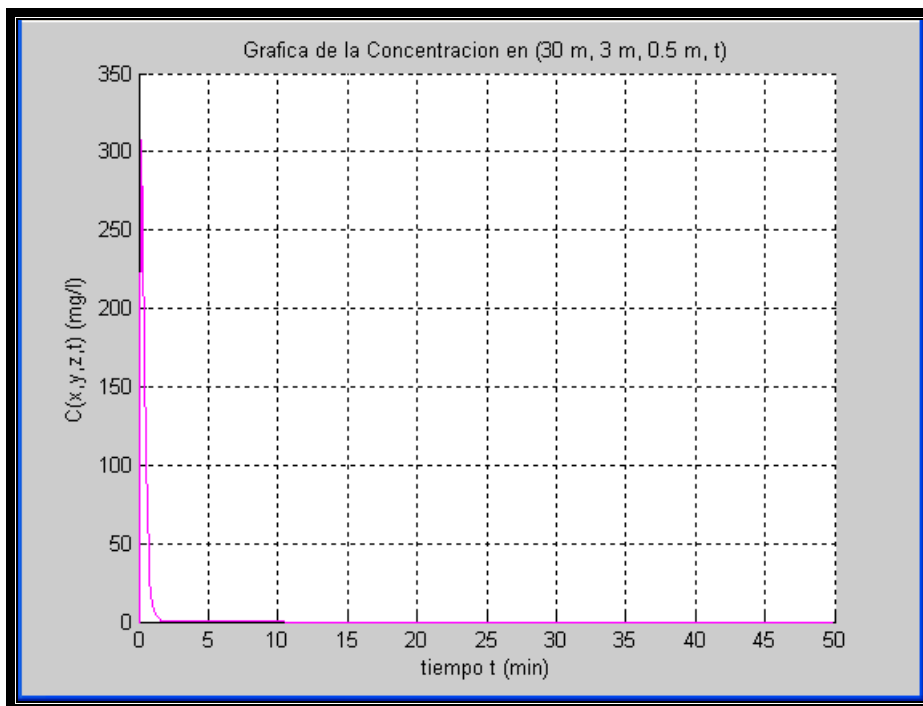


Grafico 10. Concentración vs t (tiempo transcurrido desde el derrame) en rios

x (m)	y (m)	z (m)	t (min)	C <sub>1</sub> (mg/l)
0	3	0.5	20	1.4325e-028
30	3	0.5	20	4.1885e-028
60	3	0.5	20	1.2138e-027
90	3	0.5	20	3.4859e-027
120	3	0.5	20	9.9219e-027
150	3	0.5	20	2.7988e-026
180	3	0.5	20	7.8245e-026
210	3	0.5	20	2.1679e-025
240	3	0.5	20	5.9527e-025
270	3	0.5	20	1.6199e-024
300	3	0.5	20	4.3690e-024

Tabla 29. Resultados obtenidos para rios

\*Nota: (e-027=10<sup>-27</sup>)

Para derrames continuos:

Variable	Descripción	unidades
C	Concentración del contaminante	mg/l
C <sub>0</sub>	Concentración inicial de la fuente	g/l
x	Posición en la dirección longitudinal x con respecto a la fuente de derrame.	m
y	Posición en la dirección lateral y con respecto a la fuente de derrame.	m
z	Posición en la dirección vertical z con respecto a la fuente de derrame. (Profundidad)	m
t	Tiempo desde el inicio del derrame	s
Y	Ancho del area transversal de la fuente	m
Z	Espesor del area transversal de la fuente	m
K <sub>x</sub> , K <sub>y</sub> , K <sub>z</sub>	Coeficientes de difusión en la dirección x, y & z	m <sup>2</sup> /s
u <sub>x</sub>	Velocidad de la corriente	m/s
h	Profundidad promedio del río	m
B	Ancho promedio del río	m
S	Pendiente del lecho del río	m/m

Tabla 30. Consideraciones para derrames continuos

El programa iniciara solicitando los siguientes datos:

x=50 m

y=3 m

z=0.3 m

Y=0.2 m

Z=0.01 m

t= 30 min

C<sub>0</sub>= 1 g/l

u<sub>x</sub>= 3 m/s

Se puede ingresar K<sub>x</sub>, K<sub>y</sub>, K<sub>z</sub> si se cuenta con dichos valores (hallados experimentalmente) de lo contrario el programa solicitara h, B y S para ser aplicados en las correlaciones empíricas:

h= 4 m

B= 15 m

$$S=1/1000$$

Consideramos río recto en grandes tramos.

Obteniéndose:

$$K_x = 41.7656 \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor hallado por el programa)}$$

$$K_y = 0.1200 \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor hallado por el programa)}$$

$$K_z = 0.0222 \text{ m}^2/\text{s} \text{ (valor hallado por el programa)}$$

$$C = 0.0566 \text{ mg/l}$$

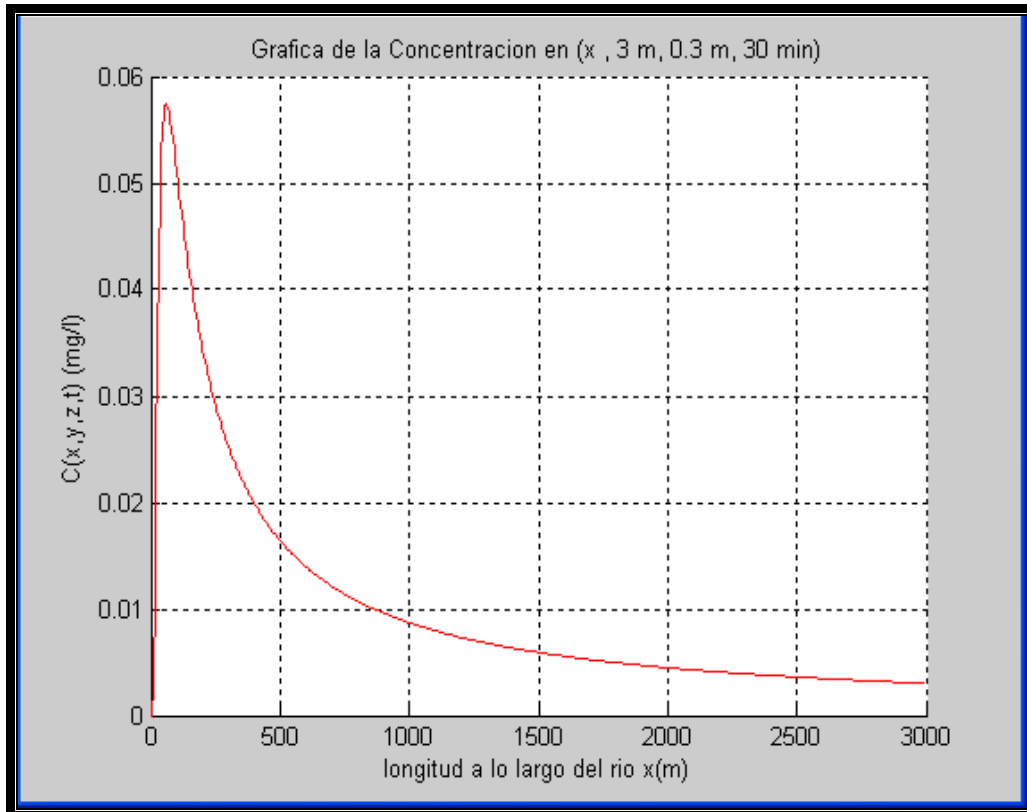


Gráfico11. Concentración vs  $x$  (posición longitudinal con respecto a la fuente) derrames continuos

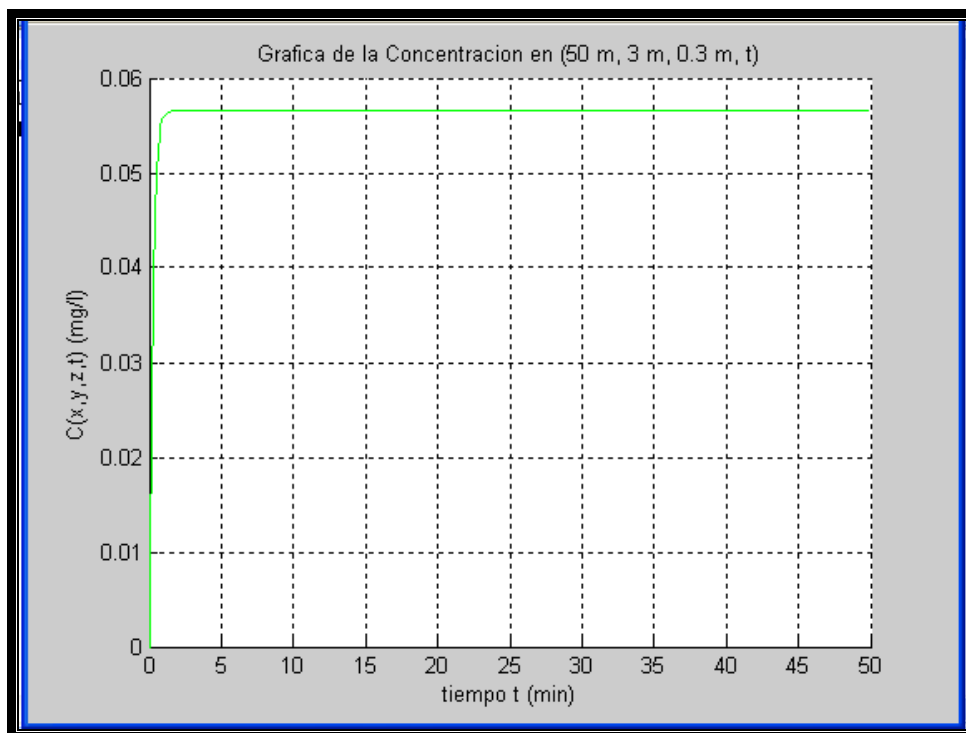


Gráfico12. Concentración vs.  $t$  (tiempo transcurrido desde el derrame) derrames continuos

$x$ (m)	$y$ (m)	$z$ (m)	$t$ (min)	$C_1$ (mg/l)
50	3	0.3	30	0.0566
150	3	0.3	30	0.0415
250	3	0.3	30	0.0292
350	3	0.3	30	0.0223
450	3	0.3	30	0.0180
550	3	0.3	30	0.0151
650	3	0.3	30	0.0130
750	3	0.3	30	0.0114
850	3	0.3	30	0.0101
950	3	0.3	30	0.0091
1050	3	0.3	30	0.0083

Tabla 31. Resultados obtenidos para derrames continuos



#### 2.5.4 Consideraciones del modelo

- El programa que resuelve los modelos presentados, denominado Matlab, es utilizado en la predicción del transporte y dispersión de los derrames.
- Los resultados obtenidos mediante la modelación matemática van de acuerdo a lo esperado según las características del LGN (liquido del gas natural), los valores devueltos, así como las graficas describen muy bien el comportamiento del LGN en el agua, los valores de los coeficientes de dispersión son coherentes en su mayoría según los rangos que se dan en la figura 9 , pues las correlaciones aplicadas son empíricas y de gran aplicación para los fenómenos de advección-dispersión.
- Para los hidrocarburos la dispersión predomina principalmente en la dirección longitudinal y transversal y esto es contrastado con los resultados obtenidos.
- El modelo utilizado para resolver la ecuación de advección-dispersión presenta un comportamiento bastante estable siempre y cuando los datos ingresados sean coherentes.
- Las evaluaciones de impacto ambiental que se realizan actualmente hacen uso de modelos de dispersión atmosférica (en medio aéreo y acuático) simples del tipo gaussiano. En esta ocasión es aplicado correctamente en el caso de aguas en reposo (lagunas), por lo que se debe esperar buenos resultados al ser usado el programa. También se incluye otros modelos más complejos cuya aplicación están debidamente justificados.
- Los resultados del modelo no han sido validados ya que no se cuentan con datos reales (analizados in situ) por lo que no se indica el grado de precisión, pero el aseguramiento de la calidad de la información utilizada permitirá por lo menos contar con una descripción adecuada del proceso de dispersión y advección.

Condición	Coefficiente de difusión [m <sup>2</sup> /s]
Difusion molecular	10 <sup>-9</sup>
Contaminante compacto	10 <sup>-11</sup> a 10 <sup>-9</sup>
Contaminante biodegradable	10 <sup>-9</sup> a 10 <sup>-8</sup>
Lagos- vertical	10 <sup>-6</sup> a 10 <sup>-4</sup>
Ríos largos – Lateral	10 <sup>-4</sup> a 10 <sup>-3</sup>
Ríos largos – Longitudinal	10 <sup>0</sup> a 10 <sup>2</sup>
Estuaries – Longitudinal	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>3</sup>

Tabla 32. Coeficientes de difusión

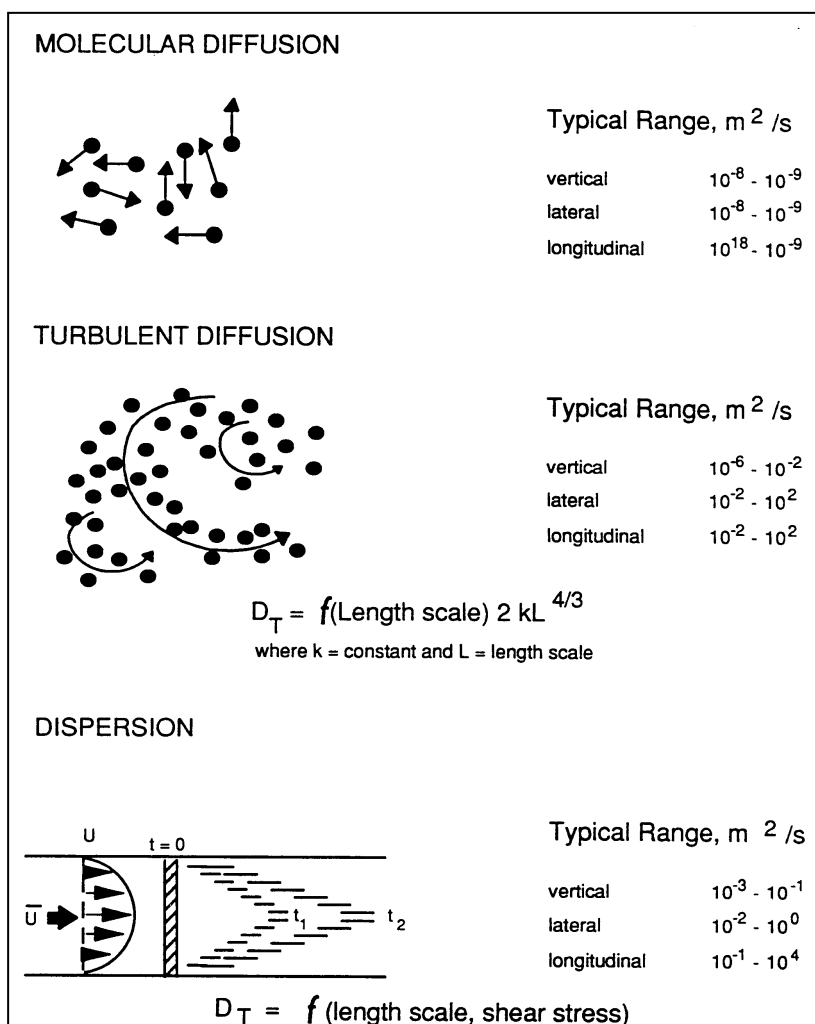


Fig. 9. Rangos típicos de coeficientes de difusión

Author	Eq.	Model	Comments
Elder (1959)	(4)	$K = 5.93 Hu_*$	Based on the assumption of a logarithmic vertical velocity profile. Neglects transversal velocity shear.
Parker (1961)	(5)	$K = 14.28 R^{3/2} \sqrt{2gS_0}$	Originally derived for pipelines. Parker also analyzed data from tracer experiments in sewers.
Sooky (1969)	(6)	$K = C_{t,e} R u_*$	Based on the assumption of a circular profile and logarithmic velocity profile. Coefficient $C_{t,e}$ is a complex integral that must be solved numerically.
McQuivey (1974)	(7)	$K = 0.058 \frac{Hu}{S_0}$	Based on similarity assumptions between the dispersion of solutes and that of hydraulic waves.
Fischer (1975)	(8)	$K = 0.011 \frac{u^2 W^2}{u_* H}$	Based on approximations of the transversal velocity profile and transversal turbulent mixing for irregular channels. Neglects vertical velocity shear.
Liu (1977)	(9)	$K = 0.18 \left(\frac{u}{u_*}\right)^{1/2} \left(\frac{W}{H}\right)^2 Hu_*$	Modification of equation (8) which is based on field data.
Magazine (1988) <sup>7</sup>	(10)	$K = 75.86 R u_* \left(0.4 \frac{u}{u_*}\right)^{-1.632}$	Based on assumptions on roughness parameters.
Iwasa (1991)	(11)	$K = 2.0 \left(\frac{W}{H}\right)^{3/2} Hu_*$	No influence of friction term. Apparently tends to underestimate dispersion in streams.
Seo (1998)	(12)	$K = 5.92 \left(\frac{u}{u_*}\right)^{1.43} \left(\frac{W}{H}\right)^{0.62} Hu_*$	Modification of equation (8) based on dimensional analysis and field data.
Koussis (1998)	(13)	$K = 0.6 \left(\frac{W}{H}\right)^2 Hu_*$	No influence of friction term. Apparently tends to underestimate dispersion in streams.
Huisman (2000)	(14)	$K = 0.003 \frac{u^2 W^2}{Hu_*}$	Modification of equation (8) with assumptions for regular channels to better represent sewer mixing.
Deng (2001)	(15)	$K = \frac{0.15}{8\epsilon_{t0}} \left(\frac{u}{u_*}\right)^2 \left(\frac{W}{H}\right)^{5/3} Hu_*$ $\epsilon_{t0} = 0.145 + \left(\frac{1}{3520}\right) \left(\frac{u}{u_*}\right) \left(\frac{W}{H}\right)^{1.38}$	Modification of equation (8) with an extended term for transversal mixing.

$A$ = wetted area and  $W$ = surface width,  $H=d=A/W$  average water level in a circular pipe,  $R$  = hydraulic radius,  $S_0$  = mean slope,  $u$ = average velocity,  $u_*$ = friction velocity

Tabla 33. Correlaciones para calcular el coeficiente de difusión longitudinal en ríos

### 2.5.5 Interpretación de resultados

#### Lagunas

Evolución de la concentración  $C(x, y, z, t)$  para una masa  $M$  inyectado instantáneamente en  $x=y=z=0$  a una laguna cuyo movimiento de las aguas debido al viento es mínimo.

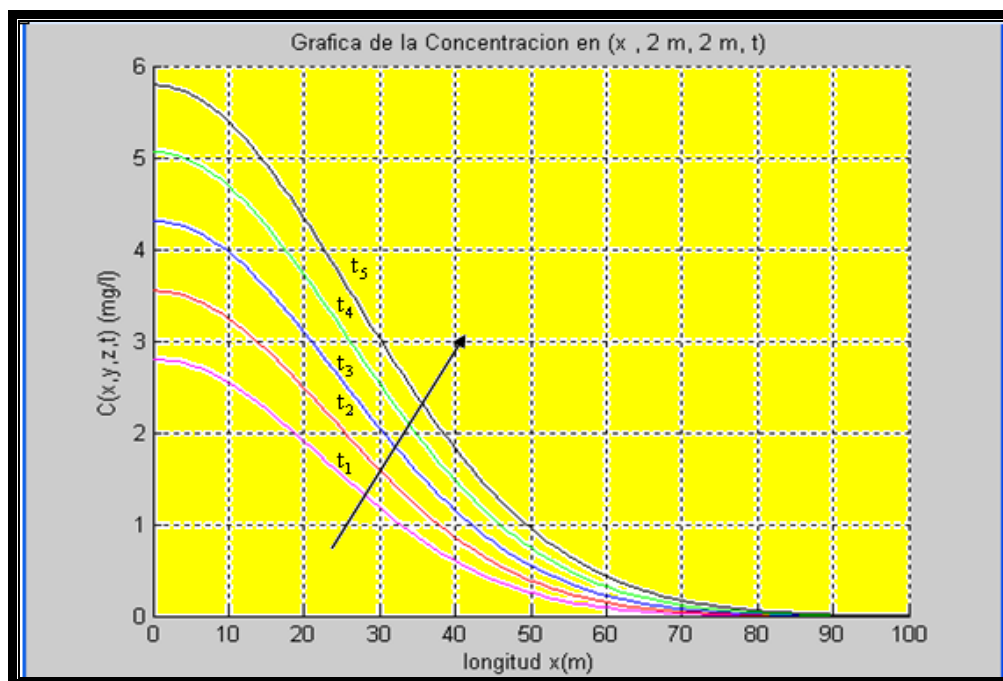


Gráfico 13. Concentración vs. longitud en lagunas

Debe tenerse en cuenta que cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para tiempos diferentes  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$  a lo largo de la dirección  $x$ , las diferentes líneas nos muestra como la dispersión (mezcla) se hace mayor a medida que avanza el tiempo. Por ejemplo en  $x=0$ ,  $C(0,2,2,t_1) < C(0,2,2,t_2) < C(0,2,2,t_3) < C(0,2,2,t_4) < C(0,2,2,t_5)$ . Ahora si analizamos la línea negra notamos como disminuye la concentración del hidrocarburo a lo largo de la dirección  $x$  en un determinado instante. Por ejemplo en  $t_5$  de  $C(30,2,2,t_5) = 3 \text{ mg/l}$  disminuye hasta  $C(x > 90, 2, 2, t_5) = 0$ . Esto nos permite conocer el grado de dispersión para distintos tiempos.

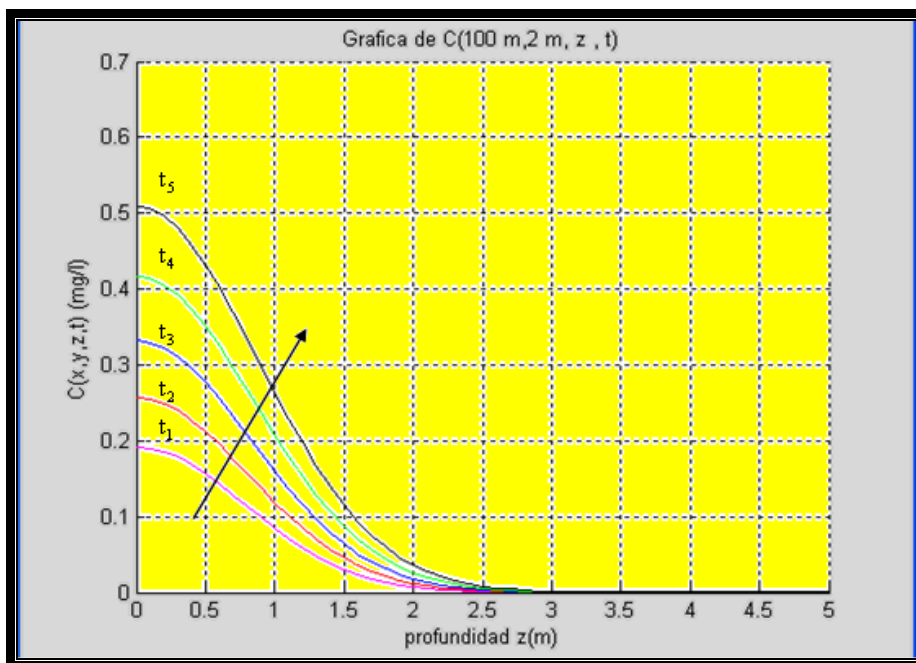


Gráfico 14. Concentración vs. profundidad en lagunas

En este caso se evalúa la evolución de la dispersión vertical del hidrocarburo, el análisis es similar que el anterior, pero debido a que el coeficiente de dispersión vertical es muy pequeño comparado con los coeficientes de dispersión longitudinal y transversal las concentraciones en la dirección vertical son bajas.

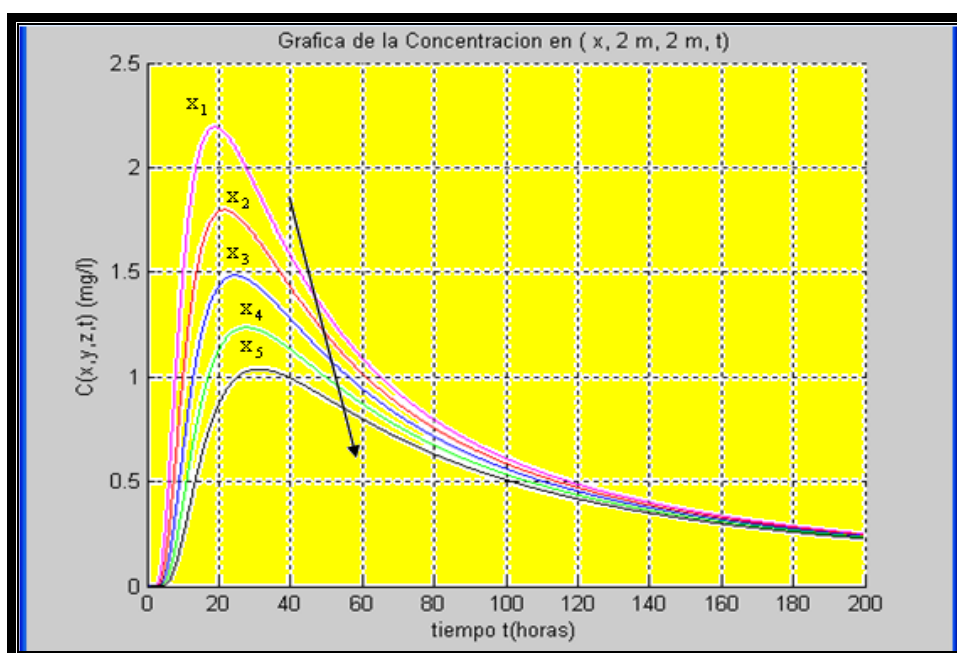


Gráfico 15. Concentración vs. tiempo en lagunas

Debe tenerse en cuenta que cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para diferentes ubicaciones a lo largo de la dirección  $x$ :  $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$  con respecto al tiempo, las diferentes líneas nos muestra como la concentración en un determinado punto  $(x, y, z)$  se incrementa hasta un  $C_{\max}$  para luego disminuir a medida que pasa el tiempo. Por ejemplo para la línea azul para  $x_3$   $C(x_3, 2, 2, 25) = 1.5 \text{ mg/l}$ , siendo este la concentración máxima, en todos los casos al pasar este punto el grado de dispersión del hidrocarburo será alta.

### Ríos Fuente Instantánea

Evolución de la concentración  $C(x, y, z, t)$  para una masa  $M$  inyectado instantáneamente en  $x=y=z=0$  a un río cuyo movimiento es en la dirección  $x$ .

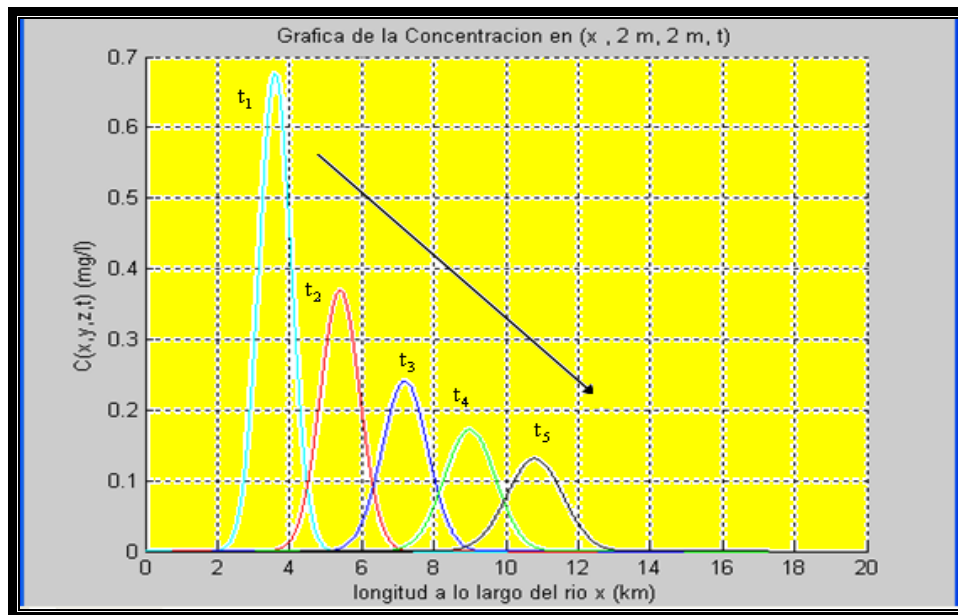


Gráfico 16. Concentración vs. Longitud ríos fuente instantánea

En este caso cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para tiempos diferentes  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$  a lo largo de la dirección  $x$ , las diferentes líneas nos muestra como la corriente del río arrastra al LGN a lo largo de su cauce por el proceso de advección. Por ejemplo según la información de las concentraciones se puede ubicar al contaminante, así como el grado de dispersión en determinada posición, por ejemplo para  $t_1$  el contaminante se encuentra disperso en  $2000 \text{ m} < x < 5000 \text{ m}$ , y la concentración máxima de la mezcla es en  $x=3500 \text{ m}$ .

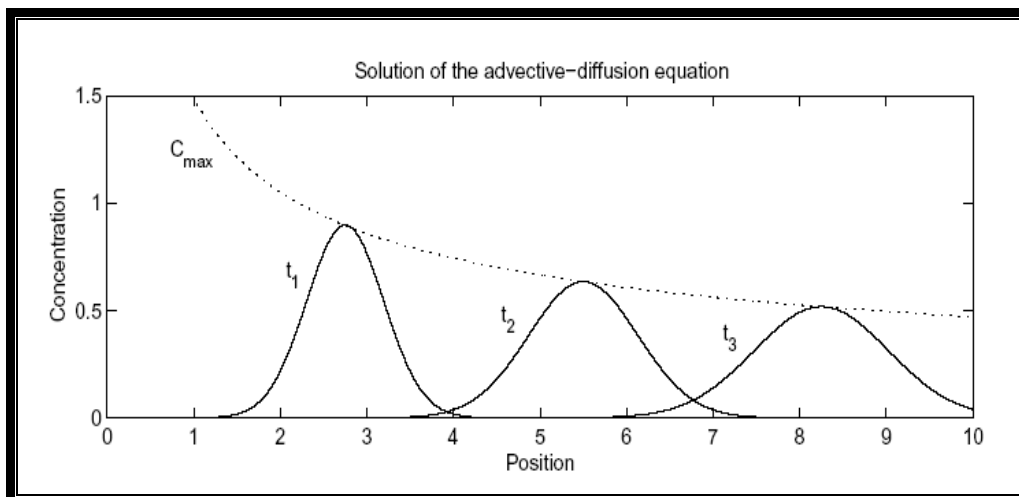


Gráfico 17. Gráfico referencial

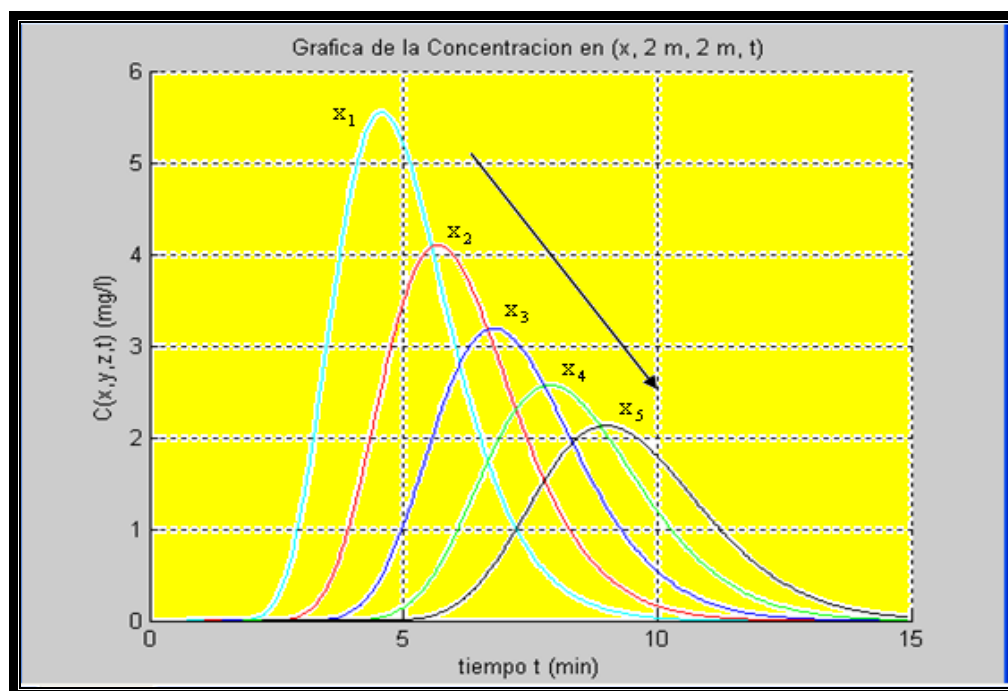


Gráfico 18. Concentración vs. tiempo rios fuente instantanea

Debe tenerse en cuenta que cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para diferentes ubicaciones a lo largo de la dirección  $x$ :  $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$  con respecto al tiempo, las diferentes líneas nos muestra como la concentración en un determinado punto  $(x, y, z)$  se incrementa hasta un  $C_{max}$  para luego disminuir a medida que pasa el tiempo.

En el gráfico se nota que el intervalo de tiempo de mezclado es pequeño (en minutos), debido a que el contaminante es transportado por el río a lo largo de su cauce dispersándose con gran rapidez dependiendo del caudal del río (velocidad de la corriente).

### Ríos de fuente continua

Evolución de la concentración  $C(x, y, z, t)$  para una inyección continua en  $x=y=z=0$  a un río cuyo movimiento es en la dirección  $x$ .

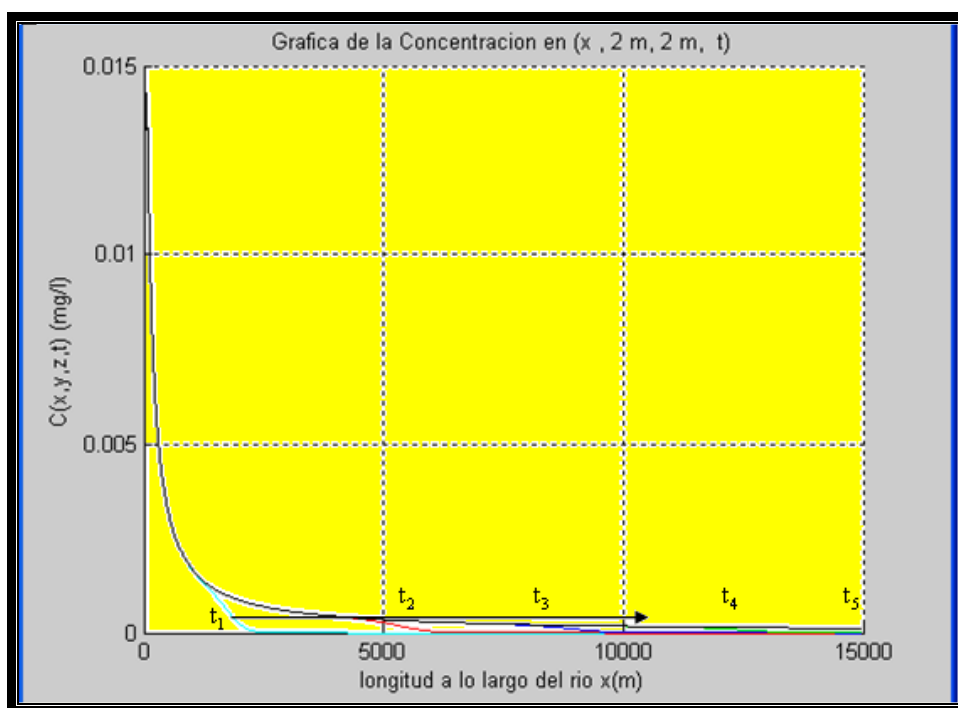


Grafico 19. Concentración vs. Longitud fuente continua

En este caso cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para tiempos diferentes  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$  a lo largo de la dirección  $x$ , las diferentes líneas nos muestra como la corriente del río arrastra al LGN a lo largo de su cauce por el proceso de advección. Pero en el caso de inyección continua como el contaminante ingresa al río continuamente su concentración va de mayor concentración cerca de la fuente hasta una menor concentración avanza a lo largo del cauce del río, además se nota que las concentraciones del agua son las mismas en un determinado tramo inicial para los diferentes instantes de tiempo.



Por ejemplo para el mayor tiempo  $t_5$  la concentración es la misma en el tramo de  $0 < x < 1000$  m.

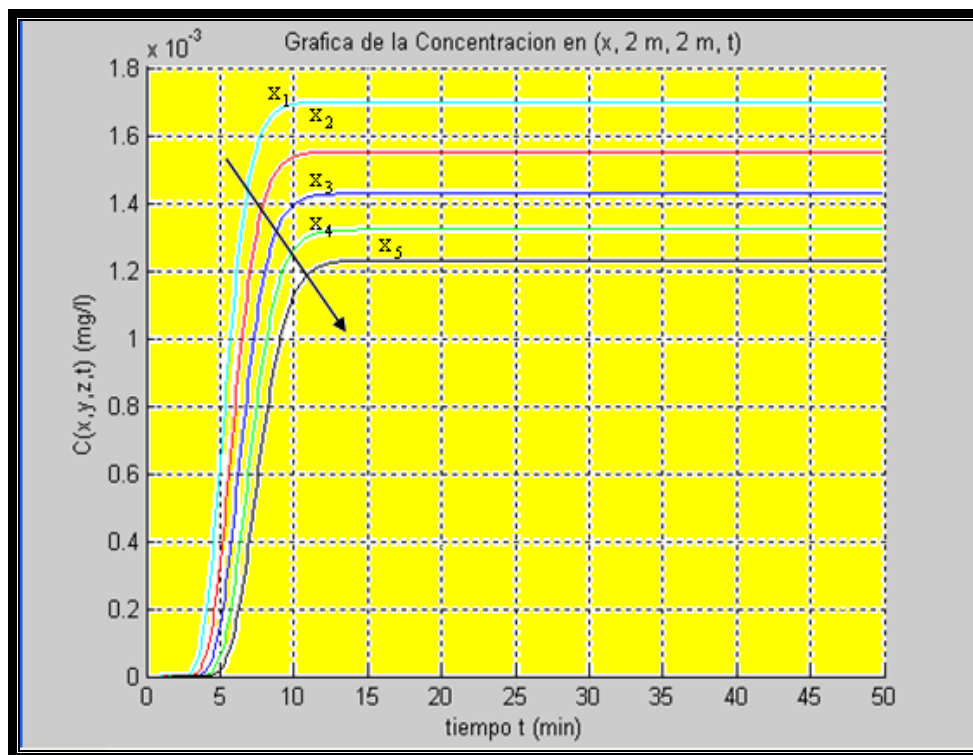


Grafico 20. Concentración vs. tiempo fuente continua

Debe tenerse en cuenta que cada línea representa la evolución de la concentración del hidrocarburo en el agua para diferentes ubicaciones a lo largo de la dirección  $x$ :  $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$  con respecto al tiempo. Para el caso de inyección continua las diferentes líneas nos muestra como la concentración se incrementa desde cero en  $t=0$  hasta hacerse casi constante en determinado instante para cada posición en la dirección  $x$ , también se nota que mientras el punto  $(x, y, z)$  este mas cerca de la fuente menor será el tiempo en hacerse constante la concentración. Esto sucederá hasta que se detenga la inyección de contaminante.

### CAPITULO III: EFECTOS AMBIENTALES

Un derrame o descarga de hidrocarburos afecta básicamente a tres elementos del ambiente, los cuales son:

- Elementos abióticos (suelo, formaciones del relieve, geomorfología, etc).
- Elementos bióticos (flora y fauna).
- Elementos socioeconómicos (actividades humanas)

Los hidrocarburos contaminan el suelo por su presencia y su permanencia en él. Esto depende del tipo de suelo lo cual es un producto de su composición y textura (tamaños de las partículas que lo forman) ya que según las características del suelo el hidrocarburo se adherirá o penetrará con mayor o menor fuerza y por lo tanto permanecerá mayor o menos tiempo en ese ambiente.

Los derrames de hidrocarburos pueden causar un daño considerable a los recursos biológicos en una variedad de formas: mortalidad directa debido a sofocación, suciedad (cobertura) y asfixia, envenenamiento por contacto directo con hidrocarburo, absorción de las fracciones tóxicas de la columna de agua (Ej. algas). La toxicidad de los hidrocarburos aumenta con la concentración de compuestos aromáticos no saturados y de baja ebullición. El alcance este estudio abarcara los elementos bióticos y abióticos.

Para el estudio de los elementos bióticos se han realizado ensayos ecotoxicológicos usando algas, microcústaceos y peces; estas especies son consideradas según la EPA estándares internacionales de toxicidad, las metodologías de referencia usadas son:

- EPA 712-C-96-114-April 1996 OPPTS 850.1010 Aquatic Invertebrate Acute Toxicity Test, Freshwater Daphnids (Micro-crustáceo del zooplancton o en suspensión: *Daphnia magna*).
- EPA 712-C-96-118-April 1996 Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1075 Fish Acute Toxicity Test, Freshwater and Marine (Pez: *Cnesterodon decemmaculatus*)
- EPA 712-C-96-164 April 1996 Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.5400 Algal Toxicity, Tiers I and II (Alga fitoplanctónica: *Scenedesmus quadricauda*)

Para el estudio de los elementos abióticos, se han considerado ensayos ecotoxicológicos al suelo de acuerdo a la metodología EPA 712-C-96-154-april 1996 ecological effects test guidelines oppts 850.4200 seed germination/root elongation toxicity test (*Lactuca sativa*:lettuce), complementan este estudio un análisis al comportamiento de un derrame simulado de LGN en suelo y la caracterización del comportamiento de las fracciones del LGN en la adsorción en los sedimentos de los ríos.

### 3.1 ENSAYOS DE ECOTOXICIDAD SOBRE ELEMENTOS BIOTICOS

Se realizaron ensayos para evaluar la ecotoxicidad aguda sobre organismos acuáticos de una muestra de LGN

Estos ensayos consistieron en la aplicación de una batería de organismos pertenecientes a tres especies, cada una representante de un nivel trófico diferente de los ecosistemas acuáticos receptores, integrando una “batería de especies de ensayo”.

Las especies utilizadas fueron:

- Alga fitoplanctónica: *Scenedesmus quadricauda*
- Micro-crustáceo del zooplancton o en suspensión: *Daphnia magna*
- Pez: *Cnesterodon decemmaculatus*

A partir de la realización de los ensayos se obtuvieron los siguientes índices de ecotoxicidad:

#### **Ensayos agudos**

CL50-T: concentración o dilución del producto ensayado que es letal para el 50 % de los individuos expuestos, *Cnesterodon decemmaculatus*, T = 48 horas de duración del ensayo.

CE50-T: concentración o dilución del producto ensayado que es efectiva en un 50 % para inhibir la variable estudiada. Este se aplica al crecimiento poblacional de la población algal estudiada, T = 96 horas de duración del ensayo o a la inhibición de la movilidad de los invertebrados expuestos, T = 48 horas para *Daphnia magna*.

Para el caso de las algas, por tratarse de un ensayo sub-crónico se obtuvieron los siguientes índices:

CENO (concentración de efecto NO observado) o NOEC (NO observed effect concentration): es la más alta dilución del material analizado en el ensayo que NO presenta un efecto adverso, estadísticamente significativo ( $p < 0.05$ ), respecto de los organismos control.

CEO (concentración más baja de efecto observado) o LOEC (lowest observed effect concentration): es la más baja concentración utilizada en el ensayo que presenta un efecto adverso sobre los organismos expuestos al material analizado, estadísticamente significativo ( $p < 0.05$ ), respecto de los organismos control. Es la concentración inmediatamente superior al CENO o NOEC.

MCAT (máxima concentración aceptable del tóxico) o MATC (maximum acceptable toxicant concentration): es la máxima concentración a la cual el tóxico puede estar presente y no presentar un efecto adverso. Se estima como el intervalo entre la concentración de efecto NO observado y la concentración más baja de efecto observado.

VC (valor crónico) o CV (Chronic value) es la media geométrica del MATC.

Los ensayos se realizaron en condiciones herméticas a partir de diluciones de la fase gaseosa, como se explica más adelante. Los resultados están expresados en porcentaje de la muestra del efluente ensayado.

### **3.1.1 Diseño Experimental**

Se diseñó un tipo de recipiente sobre la base de la estructura de los frascos utilizados para el lavado de gases, que permitiera la inyección de la muestra y la medida del volumen inyectado de la forma más precisa posible. Estos se utilizaron en los ensayos con Cladóceros y con peces. Para el caso de las algas se debió adaptar una serie de Erlenmeyers de modo especial, para poder cumplir con el requisito de agitación continua de los recipientes de ensayo.

En ambos casos se controlaron, en todos los recipientes, la existencia de pérdidas utilizando nitrógeno como muestra. El nitrógeno fue utilizado además como “diluyente” en la preparación de las distintas concentraciones de LGN. Se utilizó nitrógeno de calidad y pureza similar al utilizado como carrier en cromatografía gaseosa.

Los ensayos fueron realizados en cámaras de cultivo marca Forma con fotoperíodo y temperatura controlados, registro gráfico de temperatura y para el caso de las algas agitación programable de la base que soporta a los recipientes.

Al tratarse de una muestra con características volátiles, todas las experiencias se realizaron en condiciones herméticas. Asegurando de esta manera el contacto entre las fases líquida y gaseosa. Esto planteó la necesidad de asegurar ciertas variables ambientales de modo que no influyeran en el efecto tóxico final medido.

Para el caso de los ensayos con algas las experiencias no deberían causar limitaciones en la cantidad de dióxido de carbono, asegurado teóricamente por la concentración de bicarbonato presente en el medio de cultivo (US EPA 2002).

De todas maneras como la fase gaseosa al 100 % estuvo constituida solamente por la muestra de LGN, se corrieron dos tipos de controles:

- Uno tradicional con la fase gaseosa formada por aire
- Otro con la fase gaseosa de nitrógeno.

De esta forma deberíamos evidenciar cualquier limitación de crecimiento poblacional debido al medio de cultivo y al aporte de CO<sub>2</sub>, al comparar con las poblaciones controles.

Para el caso de los ensayos con animales (dafnias y peces) la limitante principal es sin dudas la concentración de oxígeno disuelto. Además, para los peces se suma la concentración acumulada de amoníaco en el agua, el cual es tóxico para estos organismos.

Para las dos especies, los ensayos tuvieron una duración de 48 horas. Este tiempo es el tradicional, por protocolo para Cladóceros, sin embargo para peces lo común es que se informe un valor de toxicidad (CL50) a las 96 horas de exposición. Esto es así cuando las condiciones de ensayo son con flujo continuo del agua o con renovación cada 24 horas del medio de ensayo (condiciones semi-estáticas).

Cuando el ensayo es estático, sin renovación del medio de ensayo, se recomienda terminarlo a las 48 horas para asegurar valores óptimos de concentración de oxígeno disuelto y amoníaco. De la misma manera que para las algas se realizaron en paralelo dos tipos de controles:

- Uno hermético pero con el aire atrapado en el recipiente antes de largar las experiencias
- Otro relleno con nitrógeno al mismo volumen que para la muestra de LGN.

### **3.1.2 Estudios sobre la especie algal**

La cepa algal de *Scenedesmus quadricauda* utilizada como organismo de prueba es mantenida, bajo condiciones controladas de laboratorio, en el cepario del Programa de Investigación en Ecotoxicología, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, lugar donde fue realizado el ensayo descrito.

Esta especie es mundialmente utilizada por el importante conocimiento relativo a su demografía, requerimientos nutritivos y óptimas condiciones de crecimiento en laboratorio.

Las condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de inhibición de crecimiento con algas fueron las siguientes:

- a) *Tipo de ensayo*: Estático sin renovación
- b) *Duración del ensayo*: 96 horas.
- c) *Temperatura*:  $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .
- d) *Tipo de luz*: "Cool-white".
- e) *Intensidad de luz*: 4300 lux/cm<sup>2</sup>.
- f) *Fotoperíodo*: luz continua
- g) *Tamaño de la cámara para ensayo*: 250 mL.
- h) *Volumen de la solución para ensayo*: 50 mL
- i) *Renovación de solución de ensayo*: ninguna
- j) *Edad de los organismos para ensayo*: 4 a 6 días
- k) *Número de organismos por cámara de ensayo*:  $1 \times 10^4$  células/mL.
- l) *Número de réplicas por concentración*: 2
- m) *Limpieza de cámara de ensayo*: No es necesaria.
- n) *Aireación de la solución para ensayo*: agitación continua de los cultivos a 50 r.p.m.
- o) *Diluciones del ensayo definitivo*: 0 % (control), 25 %, 50 %, 75%, 100 %
- p) *Variables registradas*: contenido en Clorofila "a" por fluorometría expresado en  $\mu\text{grs}$  de Clorofila "a"/L. Inhibición del crecimiento.
- q) *Índices de toxicidad*:; CE50-96 hs, NOEC, LOEC, MATC, CV
- r) *Criterio de aceptación del ensayo*: A las 96 hs,  $2 \times 10^5$  células/mL en los controles (mínimo).

Se determinaron parámetros de calidad de agua (pH, conductividad, salinidad, alcalinidad y dureza) en la máxima dilución utilizada al iniciar y al finalizar la exposición. Los valores de parámetros físico-químicos de calidad de agua obtenidos al iniciar los ensayos y al finalizar los mismos no presentaron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0,05$ , ANOVA de un factor con test de Dunnett).

La cuantificación de la biomasa celular se realizó mediante la determinación de la concentración de Clorofila "a" in vivo mediante el método fluorométrico, utilizando un fluorómetro marca Turner TD 700 provisto con lentes de emisión/excitación especiales para la determinación de contenido en Clorofila "a" in vivo.

A partir de los resultados de biomasa celular se calculó el porcentaje de inhibición del crecimiento algal respecto del control como:

$$\% \text{Inhibición del crecimiento algal} = \frac{C - T}{C} \times 100$$

C: biomasa algal del cultivo control.

T: biomasa algal del cultivo tratado.

La biomasa algal obtenida en cada una de las concentraciones de la muestra ensayada, se comparó estadísticamente con la biomasa algal del control, a través de un Análisis de la Varianza combinada con el test de Dunnett.

Como fue indicado en el párrafo de “Diseño experimental” se realizaron dos controles; en uno de ellos la fase gaseosa estuvo constituida por aire (tradicional) y en el otro la fase gaseosa estuvo preparada con Nitrógeno gaseoso. Se determinó la biomasa algal en ambos controles al final del tiempo de exposición, no hallándose diferencias significativas entre el crecimiento algal de ambas poblaciones controles. Los resultados obtenidos en las distintas concentraciones de la muestra evaluada, se resumen en la Tabla 33.

Concentración (%)	$\mu\text{grs clorofila}''a''/\text{L}$	Inhibición (%)
control	12.3 ( $\pm 0.28$ )	0
25	12.2 ( $\pm 0.14$ )	0
50	9.3 ( $\pm 0.28$ )	24*
75	9.15 ( $\pm 0.21$ )	25*
100	8.55 ( $\pm 0.35$ )	30*

\*Significativamente diferente de los controles (ANOVA de un factor con test de Dunnett,  $p \leq 0.05$ ).

Los resultado representan el promedio de dos replicas

Tabla 34. Biomasa algal y % de inhibición de crecimiento algal

Los resultados indicados en la Tabla 33 permiten concluir que la concentración de 25 % no ejerció una inhibición del crecimiento algal respecto de los controles ANOVA de un factor con test de Dunnett,  $p < 0.05$ ). Sin embargo se observó una inhibición significativa del crecimiento algal respecto de los controles en aquellas poblaciones expuestas a las concentraciones de 50, 75 y 100 % de la muestra gaseosa (ANOVA de un factor con test de Dunnett,  $p < 0.05$ ), al cabo de 96 hs de exposición.

Al final de los ensayos definitivos se realizó el subcultivo en medio nutritivo fresco de los cultivos algales significativamente inhibidos (50, 75 y 100 %) a fin de determinar y diferenciar efectos algistáticos (capacidad del efluente de producir inhibición del crecimiento algal) de alguicidas (capacidad del efluente de producir la muerte de las células algales).

Se tomó una alícuota de 0.5 mL de cada réplica y se la subcultivó en 100 mL de medio nutritivo EPA. La incubación de estos cultivos se realizó bajo las mismas

condiciones experimentales que los ensayos de ecotoxicidad de 96 hs de duración, durante 10 días.

Se realizó la determinación de la biomasa algal los días 3, 5, 7 y 10. A partir del día 5 todas las poblaciones algales subcultivadas (pre-expuestas a 50, 75 y 100 % respectivamente,) comenzaron a recuperar su crecimiento, demostrando el efecto algistático de la muestra gaseosa, ya que la acción inhibitoria observada a las 96 hs de exposición fue reversible.

Se concluye que diluciones del 50 % 75 % y 100 % de la muestra gaseosa ejercen un efecto algistático sobre el crecimiento algal.

Sobre la base de los resultados de biomasa algal obtenidos, se estimaron los valores de los índices de toxicidad NOEC, LOEC, MATC Y CV.

Los mismos se indican a continuación.

NOEC: 25 %

LOEC: 50 %

MATC: 25 % – 50 %

CV: 35.35 %

No se estimó el índice de toxicidad aguda CE50-96 hs, ya que el 100 % de la muestra gaseosa ejerció un efecto inhibitorio del crecimiento algal respecto del control, menor al 50 % (30 %, ver Tabla 33)

### **3.1.2.1 Observación microscópica de células algales**

Se realizaron observaciones al microscopio de las células algales controles y las células expuestas a las diferentes concentraciones de la muestra gaseosa. Para este estudio se utilizó un microscopio marca Nikon modelo Eclipse 600, provisto de contraste de fase (cf), campo claro (cc) y epifluorescencia (epif), equipado para la obtención de fotomicrografías y cámara digital y software para el análisis de imágenes, Image Pro Plus Media Cybernetic.

Las observaciones se realizaron a 1000 X de magnificación en contraste de fase.

Las fotomicrografías obtenidas de las células algales controles, y las expuestas a las diferentes concentraciones de la muestra gaseosa se observan a continuación.



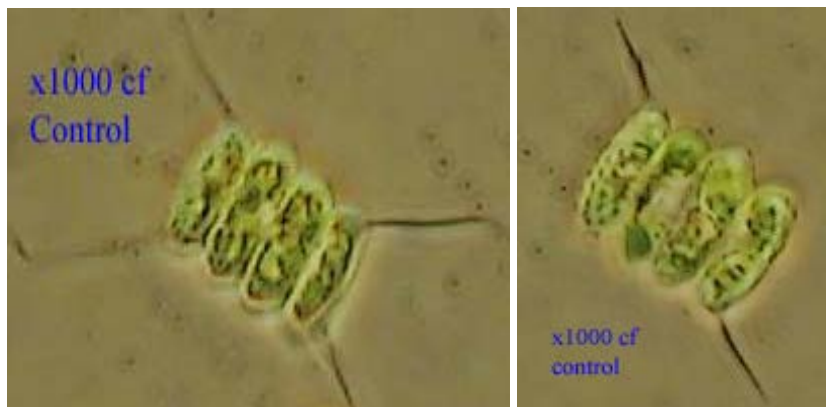


Fig.10. Foto mitografías de células algales

Se observa que las células algales expuestas a 100 % de la muestra gaseosa presentaron formas aberrantes de las células. Los cenobios (conjunto de dos o más células) expuestos también presentaron en algunos casos, inclusiones en su citoplasma o aspecto granular.

Las células algales controles presentaron una morfología normal con una o dos cetos en cada extremo del cenobio y ausencia de inclusiones citoplasmáticas con citoplasmás límpidos.

Mediante la utilización de epifluorescencia se evaluaron las células algales con el fin de detectar cambios en la intensidad de la fluorescencia de la clorofila de las células expuestas a la muestra gaseosa. Esta determinación permitió conocer la magnitud de los daños producidos a nivel fisiológico y especialmente sobre el aparato fotosintético, que es uno de que es uno de los parámetros que se modifican cuando existen daños a nivel de los cloroplastos. Esta variable se utiliza como Biomarcador de efectos tóxicos tempranos. A continuación se incluyen las fotomicrografías obtenidas así como los gráficos de intensidad de fluorescencia correspondientes a las células controles y las tratadas, para el mismo tiempo de excitación.



Fig. 11. Intensidad de fluorescencia de células algales

Del análisis de los espectros de densidad óptica de células controles y tratadas, se puede decir que las células algales expuestas a 100 % de la muestra gaseosa presentaron un espectro diferente y una emisión de fluorescencia menor que las células controles.

### 3.1.3 Estudios sobre la especie *Daphnia magna*

*Daphnia magna* es un crustáceo del Orden Cladocera. El clon que utilizamos fue obtenido de una población provista por la US Environmental Protection Agency (US EPA). Se trata de un zooplanctonte dulceacuícola, que vive en lagunas y charcas permanentes y temporarias, en estado natural. Se alimenta de algas, bacterias y partículas orgánicas en suspensión menores de 30  $\mu\text{m}$  (nanoplancton). Sus predadores naturales son peces y otras especies carnívoras del macrozooplancton.

*Daphnia magna* es la especie recomendada para la realización de ensayos ecotoxicológicos por ASTM (1987), U.S. EPA (1996, 2002), OECD (1981) entre otros organismos internacionales.

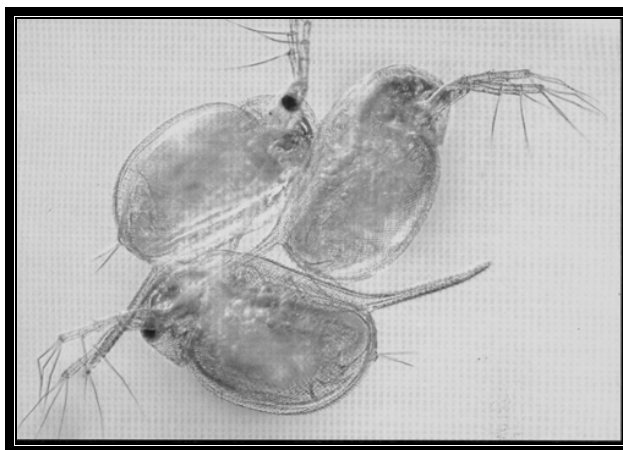


Fig.12. Crías de *Daphnia magna* de 48 horas de vida

#### 3.1.3.1 Ecotoxicidad aguda de LGN sobre la inmovilidad de *daphnia magna*

A partir de la muestra analizada, se llevaron a cabo ensayos de ecotoxicidad aguda definitivos sobre un organismo acuático considerado como un estándar internacional de toxicidad,

*Daphnia magna*, microcrustáceo dulceacuícola del zooplancton.

Se realizaron dos series de ensayos, cada uno de ellos por duplicado, con las mismas diluciones en ambos casos. Los dos ensayos de ecotoxicidad aguda definitivos se realizaron de acuerdo a los lineamientos del protocolo recomendado por U.S. EPA (1996, 2002).

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se lleva a cabo mediante análisis PROBIT (paramétrico) o el “test” estadístico de Spearman-Kärber, (no paramétrico) utilizando programas de computación disponibles en nuestro laboratorio, permitiendo la determinación del índice de toxicidad (Toxstat V. 3.5), de acuerdo a las recomendaciones de U.S. EPA (1996, 2002).

A continuación se detalla el procedimiento estandarizado para los ensayos de ecotoxicidad aguda con la muestra de LGN evaluada sobre individuos de la especie antes indicada.

- a) *Tipo de ensayo:* Estático sin renovación.
- b) *Duración del ensayo:* 48 horas.
- c) *Temperatura:* 20°C ± 1°C.
- d) *Calidad de luz:* Sin iluminación.
- e) *Intensidad de luz:* Sin iluminación.
- f) *Fotoperíodo:* Sin iluminación.
- g) *Tamaño de la cámara para ensayo:* 350 mL.
- h) *Volumen de la solución para ensayo:* 50 mL.
- i) *Renovación de solución de ensayo:* Sin renovación.
- j) *Edad de los organismos para ensayo:* 0 a 24 horas de vida.
- k) *Número de organismos por cámara de ensayo:* 10
- l) *Número de réplicas por concentración:* 2
- m) *Número de organismos por concentración:* 40
- n) *Régimen de alimentación:* Sin alimentación.
- o) *Limpieza de cámara de ensayo:* No es necesaria.
- p) *Aireación de la solución para ensayo:* No es necesaria.
- q) *Agua de dilución:* Agua dulce artificial dura (pH: 7.8-8.2; alcalinidad: 100-120 mg
- r) *CaCO<sub>3</sub>/L; dureza:* 100-150 mg CaCO<sub>3</sub>/L; O.D.: 8.5 mg O<sub>2</sub>/L)
- s) *Concentraciones para los ensayos definitivos:* control, 12.5 %, 25 %, 50 %, 100 %.
- t) *Factor de dilución entre concentraciones para ensayos definitivos:* 0.5
- u) *Índices de toxicidad:* Inmovilidad; CE50 y límites del intervalo de confianza del 95%.
- v) *Criterio de aceptación del ensayo:* A las 48 hrs, inmovilidad inferior al 10% en controles. Oxígeno disuelto en la mayor dilución efectiva > a 2 mg/L.

El clon de *Daphnia magna* utilizado ha presentado una sensibilidad adecuada y constante al dicromato de potasio (CE50-24 hs = 0.99 mg/L).

Se determinaron parámetros de calidad de agua (pH, conductividad, salinidad, alcalinidad y dureza) en la máxima dilución utilizada al iniciar y al finalizar la exposición. Los valores de parámetros físico-químicos de calidad de agua obtenidos al iniciar los ensayos y al finalizar

los mismos no presentaron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0,05$ , ANOVA de un factor con test de Dunnett).

El índice de toxicidad calculado fue: CE50 (Concentración efectiva 50): es la concentración de la muestra que causa un efecto determinado (en este caso, inmovilidad), excluyendo la muerte, en el 50% de la población expuesta, respecto de los controles, al cabo de un determinado tiempo de exposición.

Los resultados obtenidos para las distintas diluciones del LGN, en los ensayos definitivos, se resumen en la Tabla 34. A fin de simplificar la exposición se indican únicamente los valores medios de los porcentajes de inmovilidad registrados para cada una de las concentraciones evaluadas, al cabo de 48 hs de exposición. Se consideraron los resultados promedio obtenidos en dos ensayos, para cada una de las dos series de ensayos, realizados con dos réplicas cada uno.

Dilución (%)	Inmovilidad (%)
control	0
12,5	0
25	0
50	0
100	100

Tabla 35. Porcentajes de inmovilidad observados en la especie

Lo mostrado en la tabla 34 representa los porcentajes de inmovilidad observados en los ensayos definitivos, a las distintas concentraciones evaluadas de la muestra de LGN analizada como resultado de la exposición aguda de ejemplares de *Daphnia magna* durante 48 hs, en las condiciones descriptas. Los resultados representan el promedio de dos ensayos realizados cada uno por duplicado.

Debido al tipo de respuesta todo-nada de la muestra, no se pudo aplicar el análisis estadístico tradicional paramétrico (probit) o no paramétrico (Spearman-Karber). En estos casos se recomienda utilizar el método propuesto por Stephan o Binomial (FAO 1983). El cual implica aplicar la siguiente ecuación:

$$CE50 = (A*B)^{1/2}$$

Donde A = la mayor concentración del material de ensayo donde no ha respondido ningún organismo y B = la concentración más baja en la que han respondido todos los individuos expuestos a la muestra.

Los límites de confianza para este índice dependen del número de organismos expuestos y se puede calcular según:

$$\text{Nivel de confianza} = 100 [1 - 2 \cdot (0.5)^N]$$

Donde N = número de organismos expuestos

Se estimaron los valores del índice de toxicidad aguda, **CE50-48 hs**, los límites del intervalo de confianza del 99 % para ambas series de ensayo, mediante análisis binomial. Los resultados se indican a continuación en la Tabla 35.

CE50-48hs (%)	Límites del intervalo de confianza del 99 %	
	Inferior(%)	Superior(%)
70.71	50	100

Tabla 36. Valores estimados de CE50-48 hrs.

Lo mostrado en la tabla 35 representa los valores estimados de CE50-48hrs con límites del intervalo de confianza del 99 % para los ensayos ecotoxicológicos realizados sobre *Daphnia magna* expuesta a la muestra de LGN analizada.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos definitivos, el valor de la *CE50-48 hs* estimada para la muestra de LGN es de 70.71 %, con un intervalo de confianza del 99 % entre 50 y 100 %.

### 3.1.4 Estudios sobre la especie *Cnesterodon decemmaculatus*

Se utilizaron organismos pertenecientes a la especie *Cnesterodon decemmaculatus*. Esta especie tiene dos ventajas al respecto: la primera es que se pueden diferenciar externamente los dos sexos. Esto se consigue, gracias a que los machos presentan la aleta anal modificada en un pseudopene o gonopodio (ver Figura 1). La segunda, son ovovivíparos, es decir las crías se obtienen vivas o nacen vivas y se reproducen fácilmente en laboratorio; caso contrario pueden obtenerse los individuos para ensayo a partir del desove natural de hembras preñadas capturadas en el campo.



Figura 13. Esquema de dos individuos, macho y hembra, pertenecientes a la especie *Cnesterodon decemmaculatus*.

Como se mencionara más arriba, se realizaron ensayos para determinar la ecotoxicidad aguda de LGN sobre peces de agua dulce. Se siguieron las recomendaciones presentadas en US EPA (1996 y 2002), Di Marzio et al. (1996) y Di Marzio et al. (2001, 2004, 2006).

Se utilizó como medio de ensayo, agua de pozo libre de cloro, con las características fisicoquímicas descriptas en la Tabla 36.

Tiempo	0 hr			48 hr		
	Promedio	d.e.	c.v. (%)	Promedio	d.e.	c.v. (%)
[O <sub>2</sub> ] mg/L	8,3	0,31	3,7	5,12	0,94	18,36
% Saturación 20°C	95	2,87	3,02	59	11,27	19,10
pH	8,1	0,10	1,22	8,20	0,12	1,46
Alcalinidad mg CO <sub>3</sub> Ca/L	397,40	7,99	2,01	393,77	6,33	1,61
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/L	nd	---	---	nd	--	---
Temperatura °C	22	0,1	0,45	22,6	0,15	0,66

d.e.: desvío estándar, c.v. %: coeficiente de variación en porcentaje, nd: no detectable

Tabla 37. Parámetros físicos y químicos promedio para las soluciones de ensayo.

Se indican los valores al tiempo cero y a las 48 horas de exposición. Las condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de exposición aguda con peces fueron las siguientes:

- a) *Tipo de ensayo*: estático
- b) *Duración del ensayo*: 48 horas
- c) *Temperatura*:  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .
- d) *Calidad de luz*: Cool-white.
- e) *Fotoperíodo*: 12 hs luz - 12 hs oscuridad.
- f) *Tamaño de la cámara para ensayo*: 350 mL.
- g) *Volumen de la solución para ensayo*: 50 mL.
- h) *Renovación de solución de ensayo*: estático
- i) *Edad de los organismos para ensayo*: alevines < 1 mes de vida
- j) *Número de organismos por cámara de ensayo*: 10
- k) *Número de réplicas por dilución*: 2
- l) *Número de organismos por dilución*: 40
- m) *Régimen de alimentación*: sin alimentación
- n) *Aireación de la solución para ensayo*: hermético
- o) *Agua de dilución*: agua de pozo descrita en Tabla 1.
- p) *Diluciones para el ensayo definitivo*: 0 % (control), 12.5 %, 25 %, 50 %, y 100 %
- q) *Variables registradas*: mortalidad por observación mediante microscopio estereoscópico, de los movimientos operculares durante 10 segundos
- r) *Criterio de aceptación del ensayo*: Supervivencia en los controles > al 10 %, oxígeno disuelto antes de la renovación > al 50 % respecto de la saturación.

Se expusieron los individuos a diluciones crecientes de la fase gaseosa en las condiciones citadas arriba, se registró la mortalidad cada 24 horas. El diseño contempló una concentración de oxígeno superior a 5 mg/L al finalizar los ensayos, sobre la base del peso medio de los peces utilizados (< 10 mg) y su consumo de oxígeno, a 20°C, para *Cnesterodon decemmaculatus* de 102.94  $\mu\text{g O}_2/\text{hr.g}$ .

El cálculo del consumo de oxígeno fue necesario ya que, como se mencionó, con este tipo de sustancias los ensayos son estáticos, herméticos y sin renovación del medio de ensayo.

Al final de cada ensayo se determinó la concentración de oxígeno y en todos los casos, se obtenía un valor semejante al esperado, en función del volumen de agua, el número de organismos por su peso, la temperatura de ensayo y la duración.

Debido al tipo de respuesta todo-nada de la muestra, no se pudo aplicar el análisis estadístico tradicional paramétrico (probit) o no paramétrico (Spearman-Karber). En estos casos se recomienda utilizar el método propuesto por Stephan o Binomial (FAO 1983). El cual implica aplicar la siguiente ecuación:

$$CE50 = (A*B)^{1/2}$$

Donde A = la mayor concentración del material de ensayo donde no ha respondido ningún organismo y B = la concentración más baja en la que han respondido todos los individuos expuestos a la muestra.

Los límites de confianza para este índice dependen del número de organismos expuestos y se puede calcular según:

$$\text{Nivel de confianza} = 100 [1-2*(0.5)^N]$$

Donde N = número de organismos expuestos

Se estimaron los valores del índice de toxicidad aguda, **CL50-48 hs**, los límites del intervalo de confianza del 99 % para ambas series de ensayo, mediante análisis binomial. Los resultados se indican a continuación en la Tabla 37.

Dilución (%)	Inmovilidad (%)
control	0
12,5	0
25	0
50	0
100	100

Tabla 38. Porcentajes de mortalidad observados en los ensayos definitivos

Distintas concentraciones evaluadas de la muestra de LGN analizada, como resultado de la exposición aguda de ejemplares de *Cnesterodon decemmaculatus* durante 48 hrs, en las condiciones descriptas. Los resultados representan el promedio de dos ensayos realizados cada uno por duplicado.

CE50-48hs (%)	Límites del intervalo de confianza del 99 %	
	Inferior(%)	Superior(%)
70.71	50	100

Tabla 39. Valores estimados de CL50-48 hrs. para la especie *Cnesterodon decemmaculatus*

Límites del intervalo de confianza del 99 % para los ensayos ecotoxicológicos realizados sobre *Cnesterodon decemmaculatus* expuesta a la muestra de LGN analizada.



De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos definitivos, el valor de la CL50-48 hrs. estimada para la muestra de LGN es de 70.71 %, con un intervalo de confianza del 99 % entre 50 y 100 %.

### 3.1.5 Interpretación de resultados

En la siguiente tabla se resumen los índices calculados para todas las especies estudiadas, expresados en porcentajes del LGN en la fase gaseosa.

	CL(E)50	NOEC	LOEC	MATC	CV
Algas	----	25	50	25 - 50	35.35
Daphnia agudo	70,71	----	----	----	----
Peces agudo	70,71	----	----	----	----

Tabla 40. Resultados finales

Puede observarse que la muestra evaluada de LGN fue tóxica para las especies ensayadas en exposiciones agudas.

La magnitud relativa de los índices de ecotoxicidad determinados en laboratorio, deberá considerarse en un escenario en donde se defina el Riesgo Ambiental que existe en función de la descarga o derrame potencial de la muestra.

Por tratarse de sustancias volátiles su riesgo potencial de causar efectos tóxicos es sin dudas reducido.

Sin embargo deberán considerarse variables de exposición a los LGN en función de la duración del derrame o “escape” de los mismos, temperatura ambiente, vientos reinantes en el momento de la contaminación por los LGN, así como situaciones que puedan favorecer la mezcla de ellos en capas profundas de los cuerpos de agua y quedar “atrapados” por efectos de la presión hidrostática. Este escenario se ha observado en situaciones de derrames de petróleo en donde compuestos aromáticos volátiles o semivolátiles han aparecido en concentraciones elevadas en capas profundas de ambientes marinos donde ocurrieron los derrames.

Por otro lado, el modo de acción tóxica de los compuestos aromáticos es en general por narcosis no-polar. Esto implica que los efectos sobre los organismos se producirán en las primeras horas de exposición a los mismos. Observándose que los índices de toxicidad, por ejemplo CL50, son iguales, independientemente del tiempo de exposición (CL50 24 hs = CL50 96 hs para el caso de los peces).

Los resultados mas relevantes muestran que solo en condiciones de atmósfera de elevada concentración de LGN en contacto con agua se tienen evidencias de toxicidad para las especies ensayadas; mostrando así que el impacto ambiental negativo para especies que se desarrollan en ambiente acuático es significativo solo en las áreas cercanas circundantes al derrame y en un corto periodo de tiempo. Basta citar que la máxima concentración aceptable del toxico (concentración de LGN en la atmósfera sobre el agua para la cual puede este estar presente y que no se manifiestan efectos adversos); para el alga ensayada (*Scenedesmus quadricauda*) esta entre 25 y 50%; y que la concentración de LGN en la atmósfera sobre el agua que resulta letal para el 50% de la población de los peces (*Cnesterodon decemmaculatus*) y microcrustaceos (*daphnia magna*) ensayados resulto ser cerca de 70%.

## 3.2 ENSAYO DE ECOTOXICIDAD SOBRE ELEMENTOS ABIOTICOS

### 3.2.1 Introducción

La ecotoxicología estudia efectos perjudiciales en los organismos no humanos y el desbalance que estos efectos ocasionan en los ecosistemas.

Un ecosistema consta de todos los organismos en un lugar o hábitat determinado; las interrelaciones entre ellos con respecto a los flujos de nutrientes, carbono y energía, y a los factores bióticos que determinan la composición de la comunidad, como la competencia entre las especies, el hábitat físico y los factores abióticos afines, que también contribuyen a determinar la composición de la comunidad y la producción primaria y, por ende, la producción secundaria.

Probablemente la característica más importante de los ecosistemas sea su estabilidad dinámica. Persisten con el paso del tiempo la composición y la abundancia de las especies y la magnitud de los procesos pese a las variaciones ambientales. Aunque el clima fluctúa de año en año, la estructura del ecosistema tiende a ser estable dentro de lo razonable y, por consiguiente, sostenible. La descripción anterior del concepto de ecosistema recalca la capacidad de tales sistemas para permanecer estables dentro de ciertos límites y de diversas maneras (denominada resiliencia del ecosistema). La preservación de esta estabilidad es la clave para comprender la ecotoxicología y los efectos de los contaminantes en los ecosistemas.

Los seres humanos influyen en el equilibrio dinámico de los ecosistemas de dos maneras: la contaminación y la perturbación física. Los contaminantes son sustancias que pueden tener repercusiones en los ecosistemas, bien sea porque son productos químicos nuevos sintéticos con los que los organismos llamados descomponedores normales, no están habituados a interactuar o porque se descargan en cantidades inusualmente altas o a un sistema del que no provienen.

Los ecosistemas se desequilibran por los efectos de los contaminantes (sustancias tóxicas). Se altera la estabilidad y se reducen la productividad y el reciclaje, lo que significa que los sistemas ya no son sostenibles. Esto es resultado de la acción selectiva de las sustancias tóxicas, que tienen repercusiones distintas en diferentes especies o en diferente medida o a concentraciones diversas.

Los efectos pueden ser letales y matar a las especies. Sin embargo, es más común que los efectos sean sub-letales y que las especies sigan vivas, pero crezcan menos, se reduzca su capacidad reproductiva o se modifique su desarrollo. Lo anterior conduce a la alteración de los ecosistemas.

Un instrumento alternativo y que complementa los tradicionales análisis químicos para la determinación de toxicidad de muestras ambientales es la utilización de bioensayos.

Los organismos vivos utilizados en los bioensayos presentan generalmente alguna respuesta a niveles de concentración muy bajos al ser expuestos a cualquier sustancia química o mezcla compleja de tóxicos presentes (organismos indicadores).

Pueden realizarse bioensayos agudos, subcrónicos y crónicos, de acuerdo al tiempo de exposición del organismo al compuesto a evaluar.

Los bioensayos agudos *in vitro* han ganado aceptación en las estrategias de biomonitoreo, fundamentalmente porque suministran resultados confiables, son costo-efectivos, simples y rápidos y son recomendados por APHA (1992), USEPA (1996) y utilizados por científicos para mapear áreas contaminadas (Thomas y otros), estudiar efluentes industriales (Wang y Williams) y probar la eficiencia de descontaminación de suelos (Chang y otros).

Los bioensayos también pueden auxiliar en la evaluación de los efectos sobre la salud (toxicidad humana y animal) y de los efectos ecológicos de millares de sustancias químicas tóxicas que son introducidas por varias vías en el ambiente y permiten su aplicación en programas de monitoreo en la evaluación de la toxicidad. Hay una gran variedad de organismos utilizados en bioensayos y algunos de los mismos han sido estandarizados por la USEPA y otros organismos. Los más utilizados utilizan embriones de anfibios (*Bufo arenarum* por ej.-sapo común americano), algas microscópicas, microcrustáceos (*Daphnia sp.* por ej.) y plantas vasculares (*Lactuca sativa*- Lechuga), entre otros.

La medición se puede efectuar evaluando la toxicidad directa o los efectos en el ecosistema (monitoreo ecológico).

La medición directa o ensayos de toxicidad son procedimientos de laboratorio que se lleva a cabo con una especie única, usando las sustancias tóxicas como compuestos únicos o como efluentes antes de que se mezclen con el ambiente receptor o después.

El organismo se incuba (o se hace crecer) en condiciones estándar por un tiempo predeterminado en diversas diluciones o con diversas dosis de la sustancia tóxica, y con controles a los que no se añade la sustancia tóxica. La concentración que produce la muerte de 50% de los individuos en la población de prueba es la *Concentración Letal Media* o *CL50*. Por otra parte, la *DL50* es la dosis letal media o la dosis única agregada que produce una mortalidad del 50%.

Las pruebas de toxicidad letal son populares porque son fáciles de llevar a cabo, pero no representan lo que sucede en circunstancias normales.

Casi todos los efectos tóxicos son sub-letales y por ende hay que tratar de usar las pruebas sub-letales (sin llegar a la muerte). Estos estudios pueden hacerse con la *Concentración Eficaz Media* ó *CE50*, que es la concentración de la sustancia tóxica que agregada en un momento y en condiciones dadas, causa una respuesta sub-letal específica de un 50%, por ejemplo, una reducción del 50% en la tasa de crecimiento frente a un control que no recibió la sustancia tóxica.

Otro ejemplo sería un cambio de 50% en cualquier medición sub-letal de un proceso fisiológico, como una reducción de 50% en la frecuencia fotosintética o respiratoria frente a un control, o un cambio de 50% en un proceso de desarrollo como la formación de organismos reproductores.

Una medida más apropiada para la protección ambiental es el *NOAEC* (*Not Observed Adverse Effect Concentration*) o *NOAEL* (*Not Observed Adverse Effect Level*). El *NOAEL* es la concentración o la dosis para la cual no se observaron los efectos analizados es la concentración más alta de la sustancia tóxica que ha sido agregada que no tiene ningún efecto sub-letal inhibitorio cuantificable en el organismo de prueba (en las condiciones determinadas y el tiempo prescrito).

### 3.2.2 Conceptos teóricos

En las últimas décadas, se han desarrollado bioensayos rápidos con el empleo de plantas como organismos de prueba, las que funcionan como buenas herramientas de trabajo y poseen algunas ventajas para el monitoreo ambiental.

Como parte integral del ecosistema, las plantas superiores son ampliamente utilizadas por ser organismos eucarióticos, y por lo tanto más comparables a la mayoría de las especies de la flora y la fauna superiores.

Constituyen una eficiente herramienta de trabajo para medir alarma de peligro ambiental, además de poseer las siguientes ventajas:

- Las plantas son más sensibles a estrés ambiental que otros sistemas de ensayos disponibles.
- Tienen fácil manipulación y almacenaje.
- Buena correlación con otros sistemas de pruebas.

Una de las pruebas a corto plazo con plantas que más se han utilizado para la evaluación toxicológica ambiental es la *Prueba de toxicidad a corto plazo de la prolongación de la raíz de un vegetal*.

La justificación para realizar este bioensayo radica en la importancia de eventos de desarrollo temprano en el crecimiento y supervivencia de las plantas. La prolongación de la raíz es inhibida a concentraciones más bajas de las sustancias tóxicas que para el caso de la germinación de las semillas; por lo tanto, puede ser un indicador más sensible de efectos biológicos. Este bioensayo puede ser ejecutado con cualquier número de especies, las cuales resulten económicamente importantes, sean fácilmente disponibles, germinen y crezcan rápidamente. Una de las semillas más comúnmente utilizadas en esta prueba son las semillas de *Lactuca sativa L.* (organismo recomendado por USEPA, 1996).

El bioensayo con semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*) es un ensayo estático de toxicidad aguda (120 horas de exposición) en el que se evalúan los efectos fitotóxicos de un compuesto puro o de una mezcla compleja en el proceso de germinación de las semillas y en el desarrollo de las plántulas durante los primeros días del crecimiento.

Como puntos finales para la evaluación de los efectos fitotóxicos, se determina la inhibición en la germinación y la inhibición en la prolongación de la radícula (o raíz). A diferencia del bioensayo tradicional de germinación de semillas, la evaluación del efecto en la prolongación de la radícula de las plántulas permite la evaluación del efecto tóxico de compuestos solubles presentes en concentraciones tan bajas que no son suficientes para inhibir la germinación, pero que sí pueden retardar o inhibir completamente los procesos de prolongación de la raíz (lo que depende del modo y sitio de acción de los contaminantes).

Este ensayo evalúa los constituyentes solubles del agua (aguas superficiales, aguas subterráneas, suelos o eluatos de sedimentos y lixiviados), teniendo en cuenta para el resultado la cantidad de semillas germinadas y la media del crecimiento de la raíz.

Se calcula la CE50 que no es más que la concentración que reduce la longitud de la raíz en un 50 % en relación con el control.

### 3.2.3 Especie utilizada

**Nombre vulgar:** Lechuga

**Morfología de la semilla y de la plántula de lechuga:**

A diferencia de las pruebas tradicionales de germinación de semillas, la evaluación del efecto de la elongación de la radícula y el hipocotilo de las plántulas permite ponderar el efecto tóxico de compuestos solubles presentes a niveles de concentración tan bajos que no son suficientes para inhibir la germinación, pero sin embargo pueden retardar o inhibir completamente los procesos de elongación, dependiendo ello del modo y sitio de acción del compuesto. De esta manera la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo constituyen indicadores subletales muy sensibles para la evaluación de efectos a la proporcionada al estudiar el efecto en la germinación.

Este ensayo puede ser aplicado para la evaluación de la toxicidad de compuestos puros solubles, aguas residuales domésticos e industriales, además de lixiviados de suelos, sedimentos, lodos u otras matrices sólidas. A diferencia de otras pruebas en las que se consideran algas o plantas acuáticas sumergidas como mecanismo de diagnóstico, el bioensayo con semillas permite evaluar la fitotoxicidad de muestras coloreadas o con elevada turbiedad de manera directa y sin necesidad de filtración

previa , reduciéndose así las interferencias debidas al pretratamiento , además de simplificar el procedimiento de prueba.

Si bien la lactuca sativa no es una especie representativa de ecosistemas acuáticos, la información generada a partir de esta prueba de toxicidad proporciona datos acerca del posible efecto de los contaminantes en las comunidades vegetales cercanas a las márgenes de cuerpos de agua contaminados, siendo también una especie interesante de considerar por su importancia desde el punto de vista hortícola.

### 3.2.4 Objetivos del bioensayo

El objetivo del bioensayo es estudiar los siguientes aspectos:

- **Efectos letales en función del tiempo de exposición transcurrido:** Es la variación de los efectos letales del tóxico o efectos agudos (inhibición de la germinación) en función de la disminución de la concentración de LGN en el sustrato estudiado.
- **Efectos subletales en función del tiempo de exposición transcurrido:** Es la variación de los efectos subletales del tóxico (inhibición de la elongación) en función de la disminución de la concentración de LGN en el sustrato estudiado.
- **Evaluar los aspectos del impacto ambiental ante un eventual suceso de derrame sobre suelo.**

### 3.2.5 Desarrollo del ensayo

Para realizar la experiencia, se utilizó un suelo que responde a la siguiente composición:

Parámetro	Valor
Humedad (%)	25.0
pH	6.9
Materia Orgánica (%)	6.5
Cenizas (%)	67.5
Relación C/N	8.0
Conductividad eléctrica (mS/cm)	3.5

Tabla 41. Composición del suelo



Se colocaron 100 gramos del mismo en seis recipientes diferentes; luego sobre todos ellos, excepto uno, que se mantuvo alejado y aislado del resto, se aplicó una cantidad igual de LGN, proveniente del tubo portamuestra.

La muestra aislada del resto es la utilizada como blanco para la experiencia, las cinco siguientes se utilizan para el ensayo con exposiciones a las condiciones atmosféricas de la ciudad de Buenos Aires durante los primeros 15 días del mes de abril, con una temperatura promedio de 15 °C y vientos predominantes del este con una velocidad de 5 km/h.

Los tiempos de exposición fueron los siguientes:

<b>Experimento</b>	<b>Tiempo de exposición (días)</b>
<i>N°1</i>	<i>0</i>
<i>N°2</i>	<i>1</i>
<i>N°3</i>	<i>3</i>
<i>N°4</i>	<i>7</i>
<i>N°5</i>	<i>14</i>

Tabla 42. Tiempo de exposición

Una vez transcurrido el tiempo estipulado, se tomaron muestras 30 g de suelo de cada experimento para realizar los ensayos de germinación y elongación de la raíz, de acuerdo a los indicado en la norma de referencia USEPA/600/388/029 (1989)

En todos los casos, de acuerdo a la metodología citada anteriormente, se trabajo con tres réplicas; para la germinación se utilizan 40 semillas por placa de petri y en el caso de elongación 5 semillas.

### **3.2.6 Resultados obtenidos**

A continuación se muestran los resultados obtenidos con una tabla y los gráficos dosis-respuesta correspondientes a cada una de las muestras. En todos los casos se trabajó estadísticamente con los datos, con  $CV\% < 5$  (con  $CV\%$ = desviación estándar relativa porcentual), entre réplicas. En todos los casos los resultados están referidos al ensayo blanco. Paralelamente, de acuerdo a lo indicado en la norma de referencia, se efectuó un ensayo testigo negativo con sulfato de cinc (la solución de sulfato de cinc actúa como un poderoso fitotoxico).

Porcentaje germinación	Días de exposición
10%	1
15%	3
30%	7
60%	14
<b>Salida de regresión</b>	
<b>y = 0,0391x + 0,043</b>	
<b>R2 = 0,9947</b>	

Tabla 43. Porcentaje de germinación vs.días de exposición

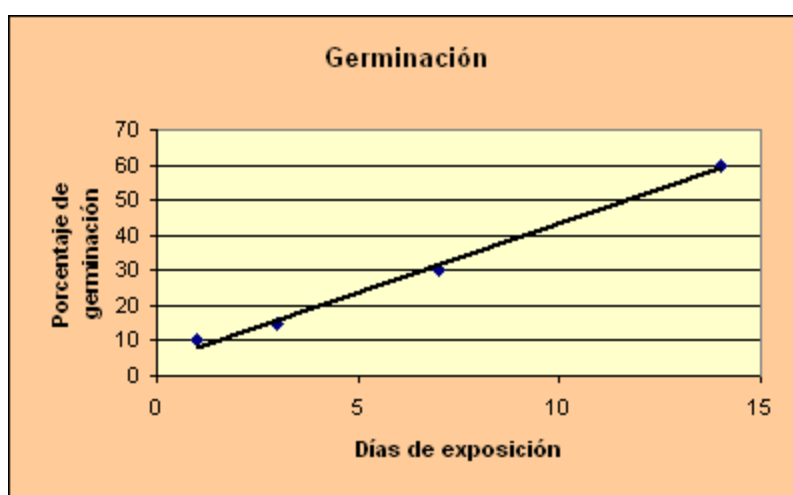


Gráfico 21. Porcentaje de germinación vs.Días de exposición

En el caso de elongación de la raíz, se siguieron los mismos pasos que antes, cada una de las semillas que germinaron fue medida y evaluada, y luego se calculó el porcentaje de elongación:

$$\% \text{ elongación} = (\text{mm tallo semilla} / \text{mm tallo blanco}) * 100$$

Cabe recordar que el efecto aquí medido corresponde a efectos subletales, dado que son evaluadas aquellas semillas que germinaron.

Porcentaje elongación	Días de exposición
33%	1
33%	3
44%	7
100%	14
<b>Salida de Correlacion</b>	
<b><math>y = 0,0015x^3 + 0,4423x^2 - 1,7882x + 34,344</math></b>	

Tabla 44. Porcentaje de elongación vs.dias de exposición en blanco

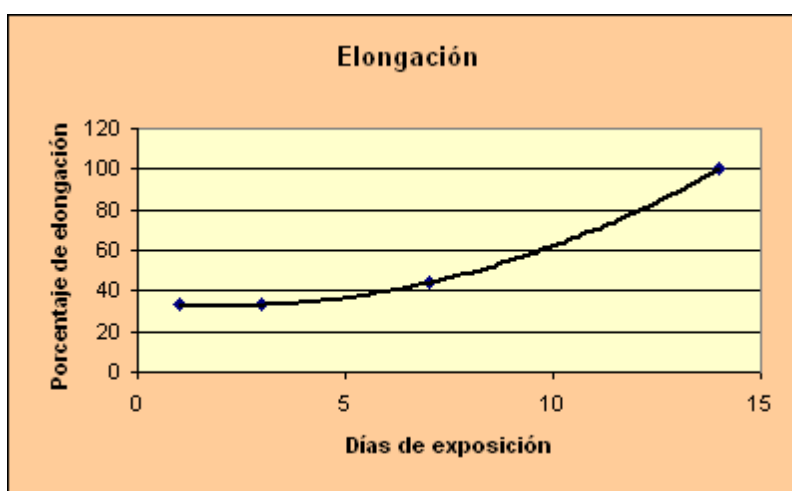


Grafico 22. Porcentaje de elongación vs.dias de exposición en blanco

### 3.2.7 Intepretación de resultados

El derrame provocado sobre el suelo, a fin de simular el impacto ambiental, esta asociado a una concentración en exceso o de saturación.

El análisis por cromatografía gaseosa nos otorga un valor de concentración de 3,8 % en masa de LGN en suelo, para el volcado inicial, si consideramos que luego de este primer episodio hay una evaporación súbita o inmediata de aproximadamente el 20%, como se demostrará en capítulos siguientes, se tiene una concentración efectiva del 4,6 % sobre masa de suelo. A partir de este valor inicial máximo, que representa una carga de 280 Ton/Km<sup>2</sup>, se evaluó la capacidad de recuperación del medio afectado.

Del análisis directo de ambos ensayos se observa un efecto tóxico inmediato, tanto en la germinación como en la elongación de la raíz.

Se observa en líneas generales que el efecto de inhibición de germinación es comparable al de elongación de la raíz para los primeros días de exposición, por lo cual ambos parámetros pueden utilizarse para determinar los efectos adversos en los primeros días.

En ambos casos se muestra una recuperación a medida que los compuestos son expulsados al ambiente, este efecto de recuperación es más significativo para la elongación de la raíz debido a la rápida pérdida de compuestos livianos que producen una mayor inhibición en función de su capacidad de atravesar membranas celulares.

La buena correlación de cuadrados mínimos obtenida para el ensayo de germinación permite estimar que los efectos letales desaparecen completamente a los 24 días de transcurrido el episodio. Para los efectos de inhibición, en cambio, la recuperación total aparece a los 15 días.

### 3.2.8 Vistas Fotográficas del ensayo



Fig.14. Ensayo de Laboratorio del Bioensayo



Fig.15. Proceso de siembra

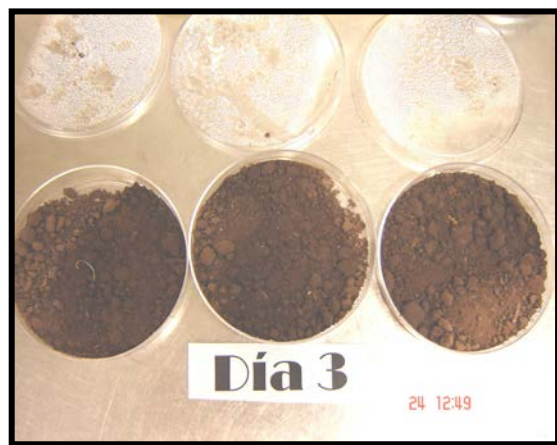


Fig. 16. Siembras día 3



Fig. 17. Muestra blanco



Fig. 18. Día 14 - Elongación

## CONCLUSIONES

Vistos los resultados de los capítulos anteriores podemos extraer las siguientes conclusiones finales:

La toxicidad determinada muestra que los efectos negativos sobre las especies estudiadas son de corto plazo debido a la elevada volatilidad del LGN, conclusión que se refuerza con los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre suelo y ensayos sobre agua en sistema abierto. Se ha podido mostrar que pasado un periodo de cerca de 20 días los niveles de LGN sobre suelos y aguas están por debajo de límites aceptables de referencia.

En el caso de sedimentos impactados que sean arrastrados a cuerpos de agua; estos mantendrán retenido al LGN en lugar de transferirlo a la fase acuosa pudiendo el material impactado ser transportado por los ríos.

Esta capacidad del LGN de quedar retenido en suelos es la que explicaría el mayor efecto toxicológico en el suelo que en el agua.

La simulación de un derrame muestra claramente una volatilización inmediata de una fracción que puede superar el 20% de la masa inicialmente derramada, y un tiempo relativamente corto para la evaporación total de la masa remanente (escala de horas a días); dependiendo esto último del área derramada y de la temperatura ambiente.

El transporte a la atmósfera de LGN derramado sobre un suelo muestra un elevado impacto sobre la calidad del aire ambiente; llegando a niveles riesgosos para la salud en momentos iniciales de un escape y para un área cercana a la zona de siniestro. La volatilidad de estos compuestos hacen que haya un arrastre rápido de la pluma de modo que la afectación quede contenida en el espacio circundante al de un accidente.

Finalmente, si consideramos al ambiente afectado como una interrelación de los compartimientos AGUA-SUELO-AIRE podemos concluir que el LGN tiene una distribución que favorece su concentración en el medio gaseoso; en menor medida el suelo y por último el agua.

El presente trabajo está en concordancia y amplía los resultados obtenidos para proyectos de transporte de LGN y Gas Natural de similares características (Proyecto Mackenzie, Canada [www.mackenziegasproject.com](http://www.mackenziegasproject.com)).

Los presentes resultados podrán ampliar planes de contingencia, medidas de seguridad, establecimiento de límites de acción y otras actividades; asimismo deberían hacerse estudios complementarios para la obtención de parámetros de ajuste a los resultados experimentales así como a los cálculos realizados y otros tipos de ensayos y de relevamientos en las zonas impactadas por el derrame.

## BIBLIOGRAFÍA

- Environmental Chemistry, 2nd.Edition, W.H.Freeman and Co., New York.
- Protocols For Short Term Toxicity Screening of Hazardous Waste Sites USEPA/600/388/029 (1989).
- Principios de Biorrecuperacion. J. Eweis et.al. Mc.Graw Hill. 2000.
- Ensayo de Ecotoxicidad sobre semillas de Lactuca Sativa. M.Lopez, E.Irrera. Corplab 2006.
- "The Merck Index", Twelfth Edition, 1996
- "EPA Chapter SW846, Method 8015B", Non halogenated compounds using CG-FID.
- "EPA Chapter SW846, Method 8260", Volatile Organic Compounds by CG-MS.
- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20<sup>th</sup>. Edition.
- "National Recommended Water Quality Criteria", EPA-822-R-02-047, November 2002.
- "Aplication Notes, Perkin-Elmer", Turbomatrix HS40.
- "The New Dutch List", 2005.
- Perry´s Chemicals engineer´s handbook. Sexta edición. Robert H. Perry, Don Green. Ed. McGraw-Hill, 1984.
- Guía OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS July 1992
- Estudio de la biodegradabilidad aerobia de los compuestos orgánicos en medio acuoso- Método Zans Wellens ISO 9888-1991
- C9 Biodegradation Zahn Wellens Test
- <http://www.contaminatedland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm>
- [www.osha.gov](http://www.osha.gov)
- [www.niosh.gov](http://www.niosh.gov)
- Environmental Chemistry of Soils. Murray Mc.Bride. Oxford University Press, 1994.
- Disper
- EPA SW-846 methos 8015B
- Environmental Organic Chemistry, R.Schwarzenbach et. al. John Wiley & Sons, Inc. 1993.
- Contaminacion y depuracion de suelos. Instituto Geotecnico Minero de Espana, 1995.
- Environmental Chemistry. 2<sup>nd</sup> Edition.Colin Baird. Freeman and Co, New York,
- La contaminacion del aire. Wark & Warner. Ed. Limusa. 1998.
- ASTM D1298-Tomo V
- ASTM D 323-Tomo V
- Merck Index 20<sup>th</sup> edition.
- Methods for the calculation of the physical effects of the escape of dangerous material (Liquids and gases). Parts I and II. CPR 14E. The Yellow Book, TNO. 1997.
- Methods for the determination of possible damage to people and objects from releases of hazardous materials. CPR 16E. The Green Book, TNO. 1992.
- Loss prevention in the process industries. Volúmenes 1, 2 y 3. Frank P. Lees. Segunda edición. Ed. Buttherworth-Heinemann, 1995.
- Perry´s Chemicals engineer´s handbook. Sexta edición. Robert H. Perry, Don Green. Ed. McGraw-Hill, 1984.
- Soil chemistry and its applications. Cambridge Environmental Chemistry series No.5. M.Cresser et.al.
- Textos de la cathedra de Quimica de Suelos de la Especialización en Ciencias Quimicas y Ambiente de la Facultad de Cs.Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Buenos Aires. Cathedra del Dr. Cicerone.



- H.B. Fisher, *The Effects of Bends on Dispersion in Streams*, Water Resources Research (1969), 5(2),
- Ingeniería Ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión
- Gerard Kiely
- Allen, C. M. (1982). Numerical simulation of contaminant dispersion in estuary flows. Proc. R. Soc. London. A 381, 179-194
- (1982).
- Kelsey, A., Allen, C. M., Beven, K. J. and Carling, P. A. (1994) - Particle Tracking Model of Sediment Transport. Mixing and Transport in the Environment. Ed. WILEY, 419-442.
- Shiau, B. (1991). Computer modelling of oil pollutants transport on the water. Computer modelling in Ocean Engineering: Vol. 91, pp. 467-475.
- Sullivan, P. J. (1971). Longitudinal dispersion within a two-dimensional turbulent shear flow. Journal Fluid Mech., vol. 49, part 3, pp. 551-576 (1971).

**ANEXO I**  
**Conceptos teóricos**  
**para modelos de dispersión**

## Anexo I. CONCEPTOS TEORICOS PARA MODELOS DE DISPERSION

### 1. Matemáticas del transporte de materia

**1.1 Dispersión**, algunas veces la palabra dispersión se usa como “comodín” para referirse a la difusión y a la dispersión moleculares y de remolino debidas a la advección (es decir aguas en movimiento). Como tal, cuando el transporte de materia se discute en relación con un fluido en movimiento, generalmente se usa el término dispersión.

El destino final de un contaminante en el medio ambiente dependo de 2 factores importantes:

- Reacciones en las que una sustancia química pueda participar.
- Velocidad de transporte de la sustancia química en el medio ambiente.

En el caso de sistemas acuáticos, la velocidad de transporte va a depender del tipo de proceso de transporte de masa (dispersión):

- a) **Advección**: transporte por la corriente del agua. Se refiere al movimiento del material particulado fino o material disuelto por velocidad de la corriente en dirección longitudinal, lateral o transversal y vertical.
- b) **Difusión**: transporte por mezclado dentro del mismo cuerpo de agua. Se refiere al proceso por el cual las sustancias son mezcladas dentro del cuerpo de agua. También ocurre en tres direcciones y predominan en fluidos en reposo.
- c) **Transporte de partículas sedimentables** dentro de la columna de agua y entre el agua y el lecho acuático.

La advección y la difusión son los dos fenómenos principales de transporte de contaminantes en el agua.

### 1.2 Distribución de contaminantes de baja concentración en aguas naturales

- **Fase desierta**: Transporte por medio de movimiento de agua. Movimiento a la velocidad del agua.
- **Fase de sorción**: Sorbidos por material coloidal o por sólidos finamente suspendidos. Transporte por medio del movimiento del agua, los cuales pueden generar procesos de sedimentación y Deposición y escurrimiento y Resuspensión. Estos procesos retardan el movimiento de la sustancia sorbida relativa al movimiento del agua.

Para determinar el destino final de una sustancia tóxica se debe conocer tanto el movimiento del agua, así como el movimiento del sedimento en suspensión.

En el balance de masa: Acumulación = entrada-salida ± reacciones

### 1.3 Advección

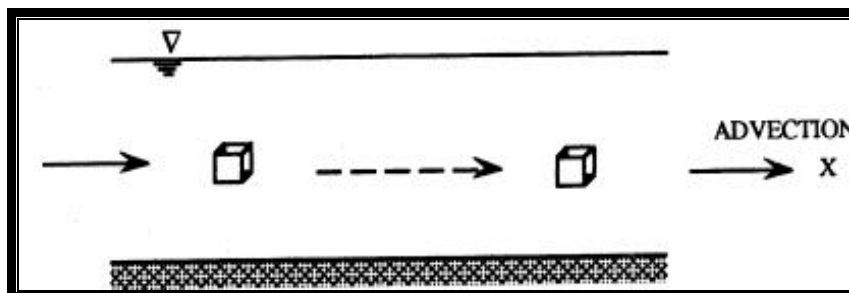


Fig. 1. Movimiento de Advección

Es el movimiento de masa contenida en una corriente y que viaja de un lado a otro.

En el caso de un químico, el transporte por advección está dado por el producto de la velocidad de flujo volumétrico y el promedio de la concentración.

$$J = QC \quad (1)$$

$$J = \bar{U}AC \quad (2)$$

$$\bar{U} = \text{Velocidad de la corriente, } LT^{-1}$$

$$J = \text{Velocidad de descarga de la masa, } MT^{-1}$$

$$C = \text{Concentración, } ML^{-3}$$

$$Q = \text{Velocidad del flujo volumétrico, } L^3T^{-1}$$

En condiciones de flujo constante ( $\partial Q / \partial t = 0$ ) y en el equilibrio  $\partial C / \partial t = 0$ ) entonces la velocidad de descarga de masa (J) es constante con respecto al tiempo.

$$\partial J / \partial t = 0$$

Cuando Q o C se vuelven dependientes del tiempo entonces J (transporte de masa por advección) también se hace variable con el tiempo.

La masa de cualquier sustancia química dentro de un volumen de control, en cualquier instante se puede representar por el producto del volumen de la concentración. (V.C.)

$$V = \text{Volumen en } L^3$$

$$C = \text{Concentración } ML^{-3}$$

Por lo tanto, la variación de la masa con respecto al tiempo por advección puede ser representado por una ecuación diferencial.

$$\Delta(VC) = (Q_a C_a - Q_b C_b) \Delta t \quad (3)$$

$$\Delta \text{ masa} = (\text{velocidad de masa entrante} - \text{velocidad de masa saliente})$$

En donde los sufijos a y b representan el movimiento de masa desde el punto a hasta el punto b (por advección).

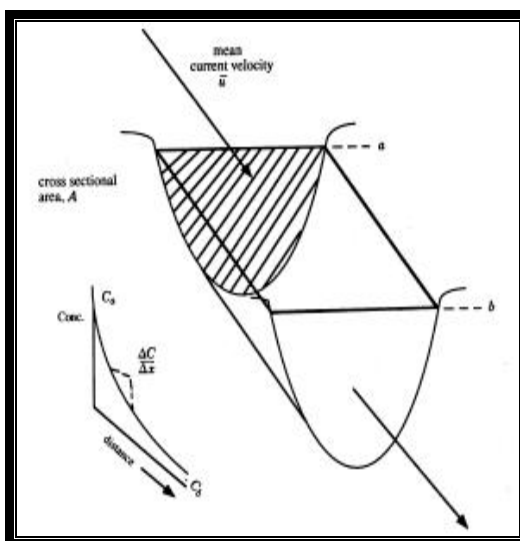


Fig. 2. Movimiento de la masa

$C_a$  representa la concentración que entra al volumen de control.

$C_b$  representa la concentración que sale del volumen de control.

$$\text{Dividiendo por } \frac{\Delta(VC)}{\Delta t} = Q_a C_a - Q_b C_b \quad (4)$$

Dividiendo por  $V$  que representa el volumen incremental  $A\Delta x$  se tiene una ecuación parcial diferencial que describe la advección de masa bajo condiciones de flujo constante de variación del tiempo.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{A} \frac{\partial(QC)}{\partial X} = -\bar{U} \frac{\partial C}{\partial X} \quad (5)$$

$A\Delta x$  Distancia incremental del volumen de control

Bajo condiciones de flujo constante  $\bar{U} \frac{Q}{A}$ .

El flujo negativo refleja un incremento de la concentración dentro del volumen de control en caso de que la entrada de masa sea mayor que la salida de masa.

Descripción matemática de advección cuando la velocidad de flujo y/o la concentración están cambiando.

Para obtener la masa total (M) que ha pasado por un punto en un momento determinado, se puede integrar la velocidad de descarga de masa sobre el tiempo.

$$M = \int_0^t q(t) \cdot c(t) dt \quad (6)$$

$$M = Q \int_0^t C(t) dt \quad \text{con } Q = \text{condición de flujo cte.} \quad (7)$$

El transporte de sustancias toxicas en corrientes y ríos y controlado por el proceso de transporte por advección.

### 1.3.1 Ejemplo

Transporte por advección, estudio en un río.

Calcule el flujo de masa promedio (kpd<sup>-1</sup>) de un pesticida que llega a un río proveniente de una zona agrícola. La concentración promedio del pesticida es 1.0 µg/L, el flujo promedio es 50 m<sup>3</sup>/s.

Es esta una estructuración correcta del total de masa que pasa por el río en un año, considerando la presencia de altos eventos de escurrimientos.

$$J = QC$$

$$J = (50 \text{ m}^3 / \text{s}) * (1.0 \text{ } \mu\text{g} / \text{L}) * (1000 \text{ L} / 1 \text{ m}^3) * (1 \text{ hp} / 10^9 \text{ } \mu\text{g}) * (86.4005 / 1 \text{ day}) = 4.3 \text{ hp} / \text{ d}$$

La concentración promedio anual y la velocidad de flujo promedio anual no representan la descarga de masa total que anualmente pasa por el río ya que la velocidad de flujo y la concentración están directamente relacionadas.

A mayor flujo, entonces altas concentraciones de pesticidas por escurrimientos.

Para esto se debe usar la ecuación:

$$M = \int_0^{\text{año}} Q(t) \cdot C(t) dt.$$

### 1.4 Difusión (Mezcla)

La mezcla de sustancias puede estar representada por tres procesos:

**a) Difusión molecular:** mezcla de contaminantes disueltos debido al movimiento al azar o aleatorio de las moléculas dentro del fluido.

- Causado por movimiento molecular vibracional, rotacional y trasversal.
- En el movimiento de sustancias disueltas se mueven de regiones de altas concentraciones, a regiones de bajas concentraciones, de acuerdo a la ley de Fick de difusión.
- Proceso lento: toma cerca de 10 días en disolver 1mδ/L en una columna de agua de 10cm con una concentración original de 10mg/L

- Observable en transporte de sustancias disueltas en la interfase aire-agua a través de sedimentos porosos en agua.

**b) Difusión Turbulenta**

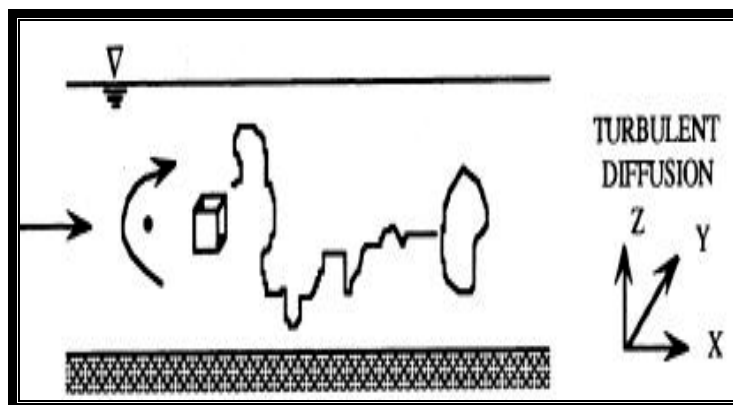


Fig. 3. Difusión Turbulenta

Mezcla de sustancias particuladas finas debido a la turbulencia en micro escala.

- Causada por fuerza de rozamiento dentro del cuerpo de agua.
- Ordenación de magnitud mucho mayor que la difusión molecular y conlleva al proceso de dispersión.

**c) Dispersión (Propiamente dicho):** Es la interacción de difusión turbulenta con gradientes de velocidad ocasionados por fuerzas de fricción en el cuerpo de agua.

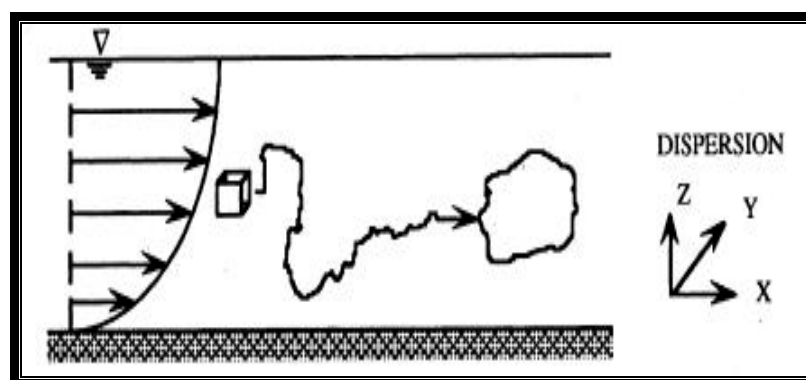


Fig. 4. Movimiento de Dispersión

- Responsable de transporte de sustancias contaminantes en ríos, lagos y estancos.
- Gradientes de velocidad causados por fuerzas de fricción en los límites del cuerpo de agua.
- Causados por rozamiento del viento en la interfase aire de agua.
- Causados por rozamiento en interfases sedimento de agua de bancos de agua.
- Causados por morfologías sinuosas de las corrientes.

## 1.5 Difusión de dispersión

### a) 1<sup>ra</sup>. Ley de Ficks.

Difusión explicada por medio de la primera ley de Ficks, en la que establece que transferencia de masa por difusión es proporcional al área transversal y a la pendiente o inclinación del gradiente de concentración.

$$J_m \propto \frac{AdC}{dC} \quad (8)$$

$J_m$  = Velocidad de flujo de masa causado por difusión molecular,  $MT^{-1}$

$A$  = Área transversal,  $L^2$

$\frac{dC}{dX}$  = Gradiente de concentración,  $ML^{-3}L^{-1}$

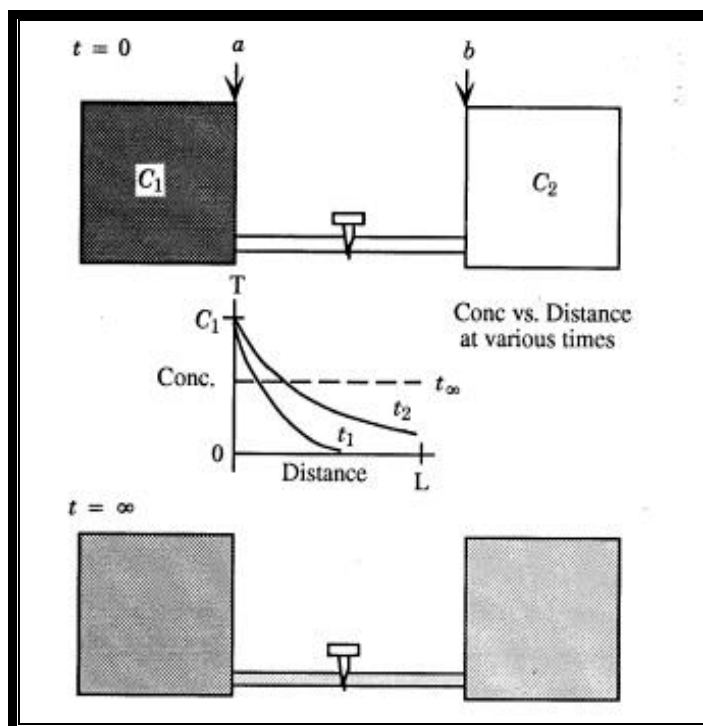


Fig. 5. Concentración vs. distancia a varios tiempos

Para transformar la relación de proporcionalidad (8) en la ecuación, se introduce la constante de proporcionalidad, "D":

$$J_m = -DA \frac{\partial C}{\partial X} \quad (9)$$

$$\text{ó } F_n = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (10) \quad (\text{base areal})$$

$D$  = Coeficiente de difusión molecular,  $L^2T^{-1}$



$F_n$  = Velocidad de flujo de masa areal,  $ML^{-2}T^{-1}$

El signo negativo es necesario para convertir un gradiente de concentración negativo, en un flujo positivo con respecto al eje X, de acuerdo con las convecciones matemáticas.

“D” es particular para cada sustancia: tabulado para numero químicos en agua en “Handbook of chemistry and physics”

“D” =  $10^{-5}cm^2/s$ , representa movimiento de la masa muy lento.

### 1.5.1 Ejemplo

Difusión molecular de químicos de agua.

Calcule la velocidad de flujo de masa en mg/día de un químico que se mueve entre dos breakers (figura 2.5) ubicados a una distancia de 10cm y con una pendiente de concentración de  $-1mg/L.cm$ .

$$D = 10^{-5} cm^2/s$$

$$A = 3.14 cm^2$$

Solución:

$$J = -DA \frac{\partial C}{\partial X}$$

$$J = \frac{-10^{-5} cm^2}{5} * 3.14 cm^2 * \frac{1mg}{L.cm} * \frac{1L}{1000cm^3} * \frac{86.40s}{1d} = 1.00271mg/day$$

Implica que toma un año en transportar 1mg de sustancia si el gradiente de concentración se mantiene constante.

### b) 2<sup>da</sup> Ley de Ficks

- Parte de la primera ley pero bajo condiciones de no-equilibrio.
- Permite predecir la concentración de sustancia con respecto al tiempo y el lugar
- Obtención de la ecuación partiendo de la primera ley;

$$J = DA \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (11)$$

$$V \frac{\Delta C}{\Delta t} = -DA \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (12)$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -D \frac{\Delta C}{\Delta X \Delta X} \quad (13)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (14)$$

La ecuación 14 es una ecuación diferencial parcial de segundo orden y requiere dos condiciones limitantes y una condición inicial para su solución.

En función de las condiciones: solamente por transformaciones de Laplace o métodos de error y ajuste.

### 1.5.2 Ejemplo

Difusión proveniente de sedimento de lago contaminado.

El problema consiste en difusión vertical de una fuente plana, (con sedimento contaminado del agua) hacia la columna del agua.

IC:  $C(X) = 0$  a  $t=0$

Para difusión de una masa constante química M hacia una columna de agua semi-infinita.

$C(+\infty) = 0$  Para todos los valores de  $t$

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dX$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

$$C = \frac{A}{t^{1/2}} \exp \frac{-X^2}{4Et} \quad A \text{ es una cte arbitraria.}$$

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Et}} e^{-X^2/4Et}$$

### c) La ecuación de Advección – Dispersión.

La ecuación que describe la advección y dispersión de material disuelto esta basado en:

- El principio de conservación de masa.
- La ley de Ficks.

El principio de conservación de masa para una sustancia esta representada por la ecuación:

Velocidad de cambio de la masa en el volumen de control	=	Velocidad de cambio de la masa en el volumen de control por advección	+	Velocidad de cambio de la masa en el volumen de control por difusión	-	Velocidad de reacciones de transformación.
---	---	---	---	--	---	--

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_i \frac{\partial C}{\partial X_i} + \frac{\partial}{\partial X_i} E_i \frac{\partial C}{\partial X_i} - R \quad (15)$$

En donde:

C = Concentración, M/L<sup>3</sup>

t = tiempo, T

U<sub>i</sub> = Promedio de la velocidad de la dirección i, L/T

X<sub>i</sub> = Distancia de la dirección i, L

R = Velocidad de reacción de transformación, M/L<sup>3</sup>.T

E<sub>i</sub> = Coeficiente de dispersión (difusión) de la dirección i, L<sup>2</sup>/T (asumiendo X, Y, Z direcciones entonces E<sub>X</sub>, E<sub>Y</sub>, E<sub>Z</sub>)

La solución de la ecuación depende de los valores de E<sub>i</sub> y las condiciones iniciales y limitantes. Bajo condiciones de flujo en desequilibrio, la velocidad en la dirección longitudinal puede variar en espacio y tiempo.

Considerando un río en una dirección.

$$\frac{\partial(AC)}{\partial t} = \frac{\partial(QC)}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial X} \left( EA \frac{\partial C}{\partial X} \right) - AR \quad (16)$$

Donde:

Q = Velocidad de flujo volumétrico, L<sup>3</sup>/T

A = Área transversal, L<sup>2</sup>

Si la velocidad y el área transversal del río son aproximadamente constantes con respecto al tiempo (flujo constante, pero incrementan con la distancia longitudinal) entonces la ecuación anterior se simplifica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{A} \frac{\partial(QC)}{\partial X} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial X} \left( EA \frac{\partial C}{\partial X} \right) - R \quad (17)$$

En la ecuación A y Q varían con respecto a la distancia pero ya no son función del tiempo.

La forma más simple de la ecuación de advección-dispersión para ríos unidimensionales esta dado por la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} + E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \quad (18)$$

En donde A, Q y E son constantes con respecto al tiempo y la distancia.

La ecuación (18) no es muy aplicada para modelar ríos cuya velocidad y coeficiente de dispersión varían de la distancia longitudinal.

Pero son aplicables en segmentos de ríos en donde U<sub>X</sub> y E<sub>X</sub> son constantes.

En ese caso todo el río puede ser segmentado en partes de morfología y flujo relativamente constante.

Se puede iniciar un nuevo segmento en cada punto de descarga del contaminante de interés.

### 1.5.3 Ejemplo de aplicación

Determinar las características de transporte de un cuerpo de agua natural con campo de velocidad tridimensional usando trazos de colorante: la solución de la ecuación (16) sin considerar reacciones.

$$C = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{E_x E_y E_z}} * \exp \left[ - \left( \frac{(x-u_x t)^2}{4E_x t} + \frac{(y-u_y t)^2}{4E_y t} + \frac{(z-u_z t)^2}{4E_z t} \right) \right]$$

Para el caso de dispersión longitudinal el coeficiente de dispersión en ríos y corrientes en ríos y corrientes esta dado por:

$$E_x = \beta \frac{U_x^2 B^3}{U^* A} = \beta \frac{Q_B^2}{U^* D^3} \quad (21)$$

$$E_x = 0.5 \frac{U_x B^3}{A}$$

Donde:

$$\beta = 0.5 U / U_x$$

D = Profundidad media, L

B = Longitud promedio, L

U = Velocidad en el techo rozante, L/T

U<sub>x</sub> = Velocidad promedio de la corriente, L/T

A = Área transversal, L<sup>2</sup>

Q<sub>B</sub> = Flujo de descarga al río, L<sup>3</sup>/T

### 1.6 Compartimentalización

#### a) Selección del modelo de transporte

Aplicación de un número de pecelet para estimar la importancia relativa de un proceso de advección comparado con la advección.

$$Pe = uL / E \quad (22)$$

Donde:

Pe = Numero de peclét, adimensional.

u = Velocidad promedio, L/T

L = Longitud de seguimiento.

E = Coeficiente de dispersión, L<sup>2</sup>/T

Si Pe es mucho mayor que 1.0 entonces predomina la advección.

Si Pe es mucho menor que 1.0 entonces la dispersión predomina en el transporte de las sustancias disueltas.

Si  $Pe \gg 1.0 \Rightarrow$  predomina a advección

Si  $Pe \ll 1.0 \Rightarrow$  predomina a dispersión

Si existe una velocidad de transformación química relativa, el número de reacciones se aplica:

$$Rxn No = \frac{kE}{U^2} \quad (23)$$

Donde:

K = Cte de velocidad de una reacción de primer orden, i/T

Si  $R \times n No < 0.1$ , entonces advección predomina y es apropiado la selección de un modelo de flujo de pistón.

Si  $R \times n No > 10$ , la dispersión controla el transporte y el sistema esta completamente mezclado.

Si no aplica ninguna de las dos condiciones, entonces se selecciona un modelo de dispersión con flujo de pistón o se escoge un número de compartimiento en serie para simular el cuerpo de agua.

### 1.6.1 Compartimentalización y modelos de caja

Compartimentalización se refiere a la segmentación de ecosistemas en varias cajas, "completamente mezclados o agitados", de volumen e intercambios conocidos.

Intercambio entre compartimientos simulado por medio de dispersión en masa o flujo en contra corriente.

Compartimentalización es útil en el modelaje del destino final de un contaminante, ya que al asumir agitación completa se puede reducir el set de ecuaciones diferenciales parciales (en tiempo y espacio) a ecuaciones diferenciales ordinarias (en tiempo solamente).

Un compartimiento de flujo completamente mezclado (CMF) contiene una mezcla ideal de flujo la cual la turbulencia es tal que no existen gradientes de concentración dentro de un compartimiento, entonces se asume que  $E_x, y, z = \infty$  y la ecuación (16) se simplifica tomando la forma de la ecuación diferencial ordinaria para intercambio en contra corriente entre los compartimientos.

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum_{k=1}^n Q_{j,k} C_k + \sum_{k=1}^n Q'_{j,k} C_k - \sum_{k=1}^n Q_{k,j} C_j - \sum_{k=1}^n Q'_{k,j} C_j - KC_j V_j \quad (24)$$

Donde:

$V_j$  = Volumen de un compartimiento  $j$ ,  $L^3$

$C_j$  = Concentración dentro de un compartimiento  $j$ ,  $M/L^3$

$t$  = Tiempo,  $T$

$n$  = Numero de compartimientos adyacentes a  $j$

$Q_{j,k}$  = Entrada de un compartimiento  $k$  al compartimiento  $j$ ,  $L^3/T$

$C_k$  = Concentración del compartimiento  $k$ ,  $M/L^3$

$Q$  = Flujo dispersivo (de intercambio) de  $k$  a  $j$ ,  $L^3/T$

$Q_{k,j}$  = Salida de  $j$  a  $K$ ,  $L^3/T$

$Q'_{k,j}$  = Flujo dispersivo (de intercambio) de  $j$  a  $k$ ,  $L^3/T$

$K$  = Cte de velocidad de transportación de una pseudo-reacción de primer orden,  $T^{-1}$

Adicionalmente:  $Q'_{j,k} = Q'_{k,j}$  es una matriz simétrica con diagonal cero.

La ecuación anterior se puede escribir en términos de coeficientes de dispersión:

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum_{k=1}^n Q_{j,k} C_k - \sum_{k=1}^n Q_{k,j} C_j + \sum_{k=1}^n E'_{j,k} A_{j,k} (C_k - C_j) / l_{j,k} - KC_j V_j \quad (25)$$

En donde:

$E'$  = Coeficiente de dispersión,  $L^2/T$

$A_{j,k}$  = Área interfacial entre compartimientos  $j$  y  $k$ ,  $L^2$

$l_{j,k}$  = Distancia entre el punto medio del compartimiento,  $L$

Se tiene entonces una ecuación diferencial de balance de masa por cada uno de los compartimientos  $j$ . El set de ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelve simultáneamente por medio de métodos numéricos computacionales.

En el caso de corrientes y ríos: semejan sistemas de flujo de pistón unidimensional, es decir, que el agua esta completamente mezclada en la dirección lateral y vertical pero no hay mezcla en la dirección longitudinal.

En caso de un sistema de flujo de un pistón “ideal” el coeficiente de dispersión longitudinal es igual a cero ya que no ocurre agitación de retorno o avance.

En general, la mayoría de los ríos requiere de muchos compartimientos en el modelaje debido a la naturaleza cercana a flujo pistón (confirmado con número de Peclet)

Lagos y embalses requieren de un número determinado de compartimiento, si se requiere un perfil de concentración. El compartimiento debe ser seleccionado en función de las características y químicos del lugar. Ejemplo: en un lago estratificado se tienen dos compartimientos: epilimnion y hypolimnion.

## 2. Dispersión de los Hidrocarburos

La dispersión del hidrocarburo es un proceso de arrastre desde la superficie a la columna de agua, por tanto de la mancha en superficie del mar hacia abajo, es el proceso en el cual las pequeñas gotas de hidrocarburo son arrastradas a la columna de agua.

Se considera que las gotas de hidrocarburo son arrastradas inicialmente a una profundidad inicial  $z_o$ .

Posteriormente cada partícula (gota) en función de su flotabilidad, experimenta una velocidad de ascenso, que depende principalmente del tamaño de la misma y de la relación entre su densidad y la densidad del agua del mar. Esta velocidad en partículas pequeñas es prácticamente nula. A partir de la velocidad de ascenso, se calcula el ratio de re-surgimiento que tiene cada partícula en función de su tamaño, como asimismo en función del coeficiente vertical de dispersión, que a su vez depende de la acción del viento. Así partículas de tamaño  $i$  permanecen a una profundidad de mezcla  $z_i$  en la zona denominada de intrusión de gotas, otras son devueltas a la superficie del agua, esto se produce por la turbulencia ocasionada por las corrientes en los ríos y por las pequeñas olas que se generan en las lagunas por efecto de los vientos.

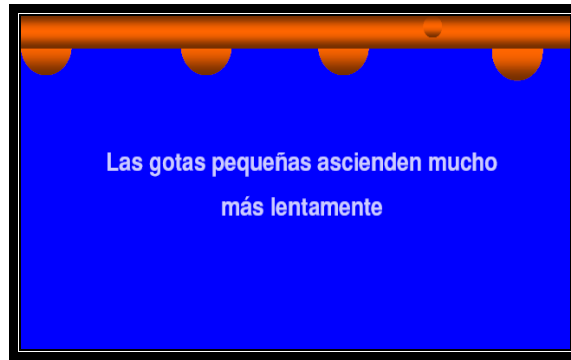


Fig. 6. Movimiento de las gotas de hidrocarburo

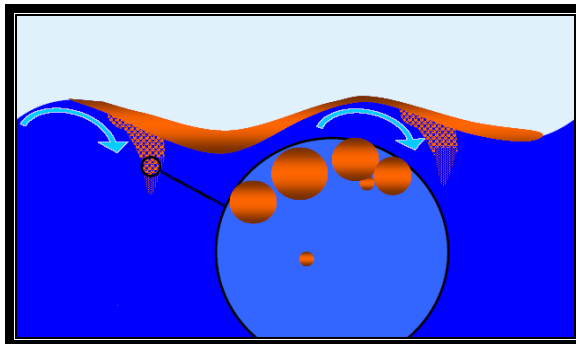


Fig. 7. Dispersion Natural

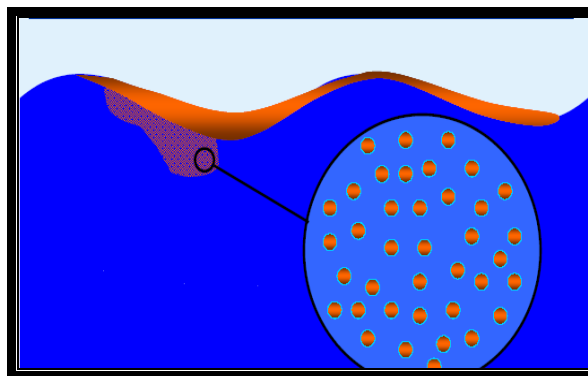


Fig. 8. Accion de la turbulencia

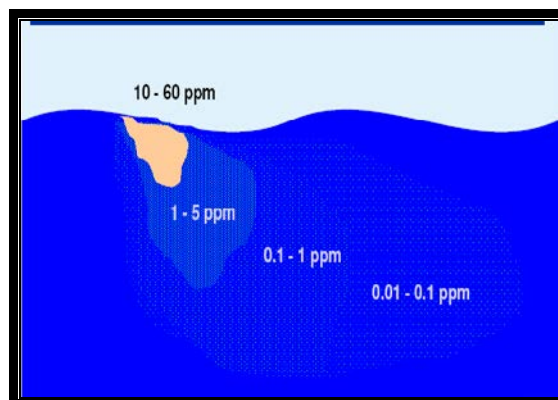


Fig. 9. Dispersión del hidrocarburo por accion de la turbulencia y las corrientes



## 2.1 Modelo de dispersión de hidrocarburos en ríos y lagos

El transporte de los componentes mediante Advección (fluido en movimiento) y difusión depende de las características hidrológicas e hidrodinámicas del medio en particular por ejemplo aguas superficiales. El transporte advectivo prevalece en el flujo del río que se forma a partir del caudal de la escorrentía superficial y de la entrada de aguas de aguas subterráneas. La difusión predomina en los lagos, estuarios o ríos que experimentan la acción de las mareas. Un contaminante o componente conservativo es aquel que no sufre reacciones químicas biológicas o físicas.

En el caso del transporte de Hidrocarburos sobre el agua se debe principalmente a dos procesos: difusión y advección. Los vientos, corrientes y turbulencia de gran escala (mezclado) son mecanismos de advección que transportan el petróleo a lo largo de grandes distancias.

### 2.1.1 Modelación de la dispersión para el caso de los lagos

#### Difusión

La dispersión natural de los hidrocarburos en los lagos se da debido a la tendencia que tienen los hidrocarburos a esparcirse en aguas tranquilas. Esta tendencia se debe a la fuerza gravitatoria y a la tensión superficial, y es contrarrestada por el efecto inercial y la viscosidad interfacial (hidrocarburo-agua).

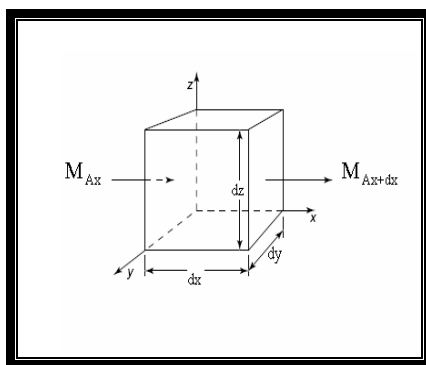


Fig. 10. Dispersión natural de los hidrocarburos

Sea **A** el material contaminante.

$M_{Ax}$ : Flujo del material **A** en  $x=x$ .

$M_{Ax+dx}$ : Flujo del material **A** en  $x=x+dx$

$\rho_A$  : Densidad de **A**.

$v_{Ax}, v_{Ay}, v_{Az}$  : Componentes de la velocidad de **A** en el eje x, y, z.

**De la ecuación de la continuidad**

$$[E] + [G] = [S] + [Ac]$$

[E]: Velocidad de flujo de masa de **A** a la entrada del volumen de control.

[S]: Velocidad de flujo de masa de **A** a la salida del volumen de control.

[G]: Tasa de producción química o biológica de **A**.

[Ac]: La velocidad de acumulación de **A** en el volumen de control.

$$[E] = M_{Ax} + M_{Ay} + M_{Az}$$

$$M_{Ax} = \rho_A v_{Ax} dydz$$

$$M_{Ay} = \rho_A v_{Ay} dx dz$$

$$M_{Az} = \rho_A v_{Az} dx dy$$

$$[S] = M_{Ax+dx} + M_{Ay+dy} + M_{Az+dz}$$

$$M_{Ax+dx} = \left[ \rho_A v_{Ax} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_A v_{Ax}) dx \right] dydz$$

$$M_{Ay+dy} = \left[ \rho_A v_{Ay} + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_A v_{Ay}) dy \right] dx dz$$

$$M_{Az+dz} = \left[ \rho_A v_{Az} + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_A v_{Az}) dz \right] dx dy$$

$$[G] = r_A dx dy dz$$

$$[Ac] = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_A) dx dy dz$$

$$[G] = [Ac] + [S] - [E]$$

$$r_A dx dy dz = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_A) dx dy dz + \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho_A v_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_A v_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_A v_{Az}) \right] dx dy dz$$

$$r_A = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_A) + \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho_A v_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_A v_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_A v_{Az}) \right]$$

Como no hay reacción:  $r_A = 0$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho_A v_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_A v_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_A v_{Az}) \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho_A v_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_A v_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_A v_{Az}) \right]$$

$C_A$ : Concentración de **A**.

$$C_A = C_A(x, y, z, t)$$

PM: masa molecular de **A**

$$C_A = \rho_A / (\text{PM})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(C_A v_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(C_A v_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(C_A v_{Az}) \right] \dots \dots \dots (1)$$

**De la ley de Fick**

$$\bar{J}_{An} = C_A v_{An} = - D_n \frac{\partial}{\partial n}(C_A)$$

$J_{An}$ : Flujo del material en la dirección de **n**. (Kmol/m<sup>2</sup>s)

$D_n$ : Coeficiente de difusión molecular en la dirección de **n**. (m<sup>2</sup>/s)

$v_{An}$ : Velocidad de A en la dirección de **n**. (m/s)

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(-D_x \frac{\partial}{\partial x}(C_A)) + \frac{\partial}{\partial y}(-D_y \frac{\partial}{\partial y}(C_A)) + \frac{\partial}{\partial z}(-D_z \frac{\partial}{\partial z}(C_A)) \right]$$

Para el caso de coeficiente de difusión isotrópico:  $D_x = D_y = D_z = D_M$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = D_M \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2}(C_A) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}(C_A) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}(C_A) \right]$$

### 2.1.1.1 Solución analítica del tipo Gaussiano de flujo tridimensional

Para el desarrollo general se considerara que los coeficientes de difusión son anisotrópicos.

El comportamiento de la concentración del derrame, expuestos a condiciones ambientales, a través del tiempo presenta una distribución gaussiana a partir de una concentración inicial.

Si los coeficientes de difusión son anisotrópicos, la mancha de hidrocarburos crecerá de forma anisotrópica, aumentando su longitud más rápidamente a lo largo del eje con mayor velocidad de difusión. La escala de longitudes de la mancha de hidrocarburos a lo largo de cualquiera de los ejes será proporcional al coeficiente de difusión a lo largo del mismo.

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = \left[ D_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}(C_A) + D_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}(C_A) + D_z \frac{\partial^2}{\partial z^2}(C_A) \right]$$

Teniendo en cuenta que el volumen de hidrocarburo que llega al lago esta estabilizada es decir que la pérdida por evaporación es pequeña.

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{(D_x D_y D_z)}} * \exp \left[ -\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t} \right]$$

Donde:

C: concentración en (Kg/m<sup>3</sup>)

M: masa inicial que llega al lago en (Kg)

D<sub>x</sub>, D<sub>y</sub>, D<sub>z</sub>: Coeficientes de difusión en las direcciones x, y, z en (m<sup>2</sup>/s)

x, y, z: coordenadas de posición en (m)

t: tiempo en (s)

C(x, y, z, 0)=0

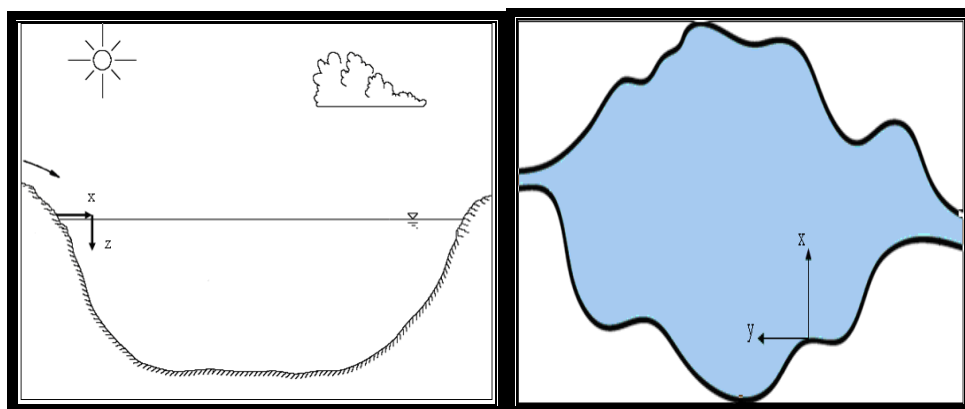


Fig.11. Difusión Molecular

Los coeficientes de difusión molecular dependen del contaminante y del medio en el cual se difunde, porque las interacciones moleculares varían según los tipos de sustancias que interactúan. Para el caso del líquido del gas natural los valores deben ser muy pequeños principalmente en la dirección vertical debido a su baja solubilidad. Estos valores deben ser hallados experimentalmente.

Para el caso en que no se cuente con estos valores se puede aplicar los coeficientes de difusión dados por la fórmula de Fay (1969):

$$D_x = D_y = \frac{\pi k_2^2}{16} \left( \frac{\Delta g V^2}{\nu_w^{1/2}} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

Donde  $k_2=0.725$  (valor recomendado por Flores et al (1999),  $\Delta = (\rho_w - \rho_o)/\rho_w$ ,  $\rho_w$  es la densidad del agua,  $\rho_o$  es la densidad del hidrocarburo,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $V$  es el volumen de hidrocarburo derramado,  $t$  es el tiempo transcurrido desde el derrame y  $\nu_w$  es la viscosidad cinemática del agua.

## 2.1.2 Modelacion de la dispersion para el caso de los rios

### Advección

Predominante en flujos en movimiento, que se da en los ríos.

En general, el movimiento de los hidrocarburos puede estimarse como la suma vectorial de la deriva por viento, la corriente de superficie del río (que es la predominante), y la extensión y turbulencia de gran escala (difusión).

Observaciones realizadas sobre derrames reales y experimentos controlados coinciden que la deriva debida al viento varía del 1 al 6% de la velocidad del viento (la mayoría de los modelos utilizan un 3%). El valor bajo de 1% puede deberse a la inmersión de algunas de las gotas de hidrocarburo debido a la turbulencia. La circulación de Langmuir puede contribuir también a la variabilidad en la deriva por viento. Los hidrocarburos en los regueros podría moverse hasta el 5.5% de la velocidad del viento, lo que explicaría los valores del 6% observados en algunos derrames.

La corriente de superficie es un mecanismo de transporte de los hidrocarburos.

El régimen de corrientes presentes al producirse el derrame será un factor importante para determinar la longitud y la escala temporal del derrame.

- La circulación oceánica puede transportar los hidrocarburos a lo largo de miles de kilómetros en meses y años.
- El flujo costero puede transportar los hidrocarburos a lo largo de cientos de kilómetros en semanas.
- La circulación en estuarios puede transportar los hidrocarburos a lo largo de decenas de kilómetros en días.
- Los ríos pueden transportar los hidrocarburos a lo largo de decenas de kilómetros en horas o días.

Los hidrocarburos derramados en el agua están sujetos a regímenes de flujo turbulento. La turbulencia de los ríos se genera a causa de vientos y corrientes, así como por la variación de temperaturas. El flujo en las capas superiores de agua se vuelve más turbulento a medida que aumentan el viento y las corrientes.

La difusión turbulenta, causada por movimientos aleatorios de masas de agua, rompe las manchas de hidrocarburos en parcelas más pequeñas que se distribuyen por un área más extensa.

La difusión de los hidrocarburos tiene lugar principalmente en la dirección horizontal, siendo mucho mayor que la difusión vertical. La difusión horizontal en la superficie del agua varía de 0.01 a 100 m<sup>2</sup>/s. (Manual de análisis de trayectorias, NOAA, 2001).

La difusión es más intensa en la dirección del flujo, por lo que en los ríos predominara la dispersión a lo largo de la corriente.

Conocer la trayectoria del derrame proporciona una orientación vital a los encargados de tomar decisiones sobre la mejor manera de proteger los recursos y dirigir la limpieza. La importancia de contar con un modelo de predicción de trayectorias y destinos de los posibles derrames de hidrocarburos, nos permitirá encontrar las zonas más vulnerables de acuerdo a las condiciones meteorológicas existentes y realizar un plan de contingencia para minimizar los daños que puedan ocasionar estos derrames.

$v_A$ : velocidad de difusión natural.

$u_A$ : velocidad de la corriente del río, viento.

$u_w$  : velocidad por viento (considerar 3% de la velocidad del viento).

$u_r$  : velocidad de la corriente del río.

$$\mathbf{u}_A = \mathbf{u}_w + \mathbf{u}_r$$

$$v_{AT} = v_A + u_A$$

$$C_A v_{AT} = C_A v_A + C_A u_A = -D_K \frac{\partial}{\partial n}(C_A) + C_A u_A$$

Reemplazando en (1)

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(C_A v_{AT_x}) + \frac{\partial}{\partial y}(C_A v_{AT_y}) + \frac{\partial}{\partial z}(C_A v_{AT_z}) \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(-K_x \frac{\partial}{\partial x}(C_A) + C_A u_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial y}(-K_y \frac{\partial}{\partial y}(C_A) + C_A u_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial z}(-K_z \frac{\partial}{\partial z}(C_A) + C_A u_{Az}) \right]$$

Para el caso de coeficientes de dispersión isotrópicos:  $K_x = K_y = K_z = D_K$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = D_K \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2}(C_A) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}(C_A) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}(C_A) \right] - \left[ u_{Ax} \frac{\partial}{\partial x}(C_A) + u_{Ay} \frac{\partial}{\partial y}(C_A) + u_{Az} \frac{\partial}{\partial z}(C_A) \right]$$

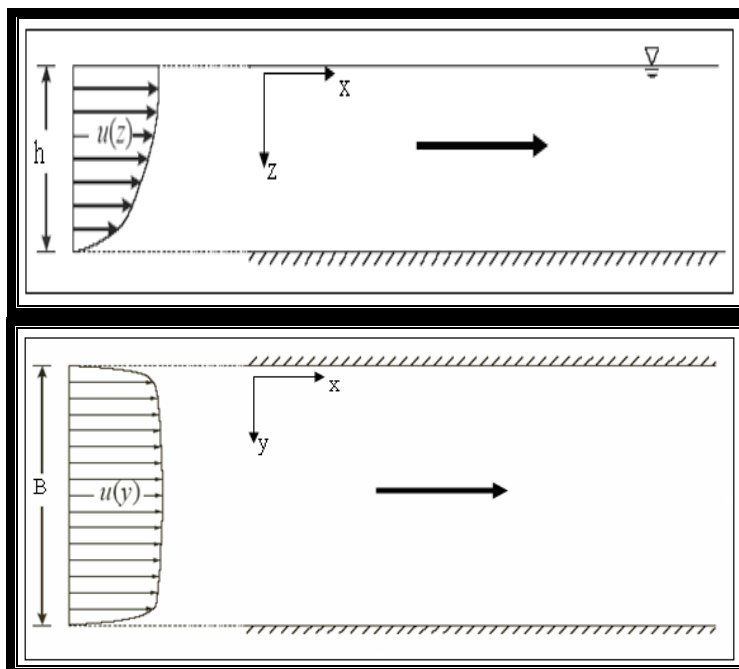


Fig.12. Dirección del flujo

### 2.1.2.1 Solución analítica del tipo Gaussiano de flujo tridimensional para una fuente de derrame instantáneo

Se considera fuente de derrame instantáneo cuando el tiempo que dura el derrame es muy pequeño, es decir que cuando una masa de un contaminante llega al río y esta se dispersa sin la adición de mayor cantidad de contaminante.

Solución general para coeficientes de dispersión anisotrópicos:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A) = \left[ K_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}(C_A) + K_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}(C_A) + K_z \frac{\partial^2}{\partial z^2}(C_A) \right] - \left[ u_{Ax} \frac{\partial}{\partial x}(C_A) + u_{Ay} \frac{\partial}{\partial y}(C_A) + u_{Az} \frac{\partial}{\partial z}(C_A) \right]$$

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{(K_x K_y K_z)}} * \exp \left[ - \frac{(x-u_{Ax})^2}{4K_x t} - \frac{(y-u_{Ay})^2}{4K_y t} - \frac{(z-u_{Az})^2}{4K_z t} \right]$$

Donde:

**C:** concentración en (Kg/m<sup>3</sup>).

**M:** masa inicial que llega al río en (Kg).

**K<sub>x</sub>, K<sub>y</sub>, K<sub>z</sub>:** Coeficientes de dispersión en (m<sup>2</sup>/s).

**x, y, z:** coordenadas de posición en (m).

**u<sub>Ax</sub>, u<sub>Ay</sub>, u<sub>Az</sub>:** Componentes de la velocidad promedio de la corriente del río, viento en (m/s).

**t:** tiempo en (s).

Debe tenerse en cuenta que el coeficiente de dispersión  $D_K \gg D_M$  (coeficiente de difusión molecular).

Considerando que la velocidad de la corriente del río es muy grande comparado a la del viento y las velocidades en las direcciones y, z es despreciable comparado con el de la dirección x, por lo tanto se puede considerar:

$$u_{Ay} = 0$$

$$u_{Az} = 0$$

$$C(x, y, z, 0) = 0$$



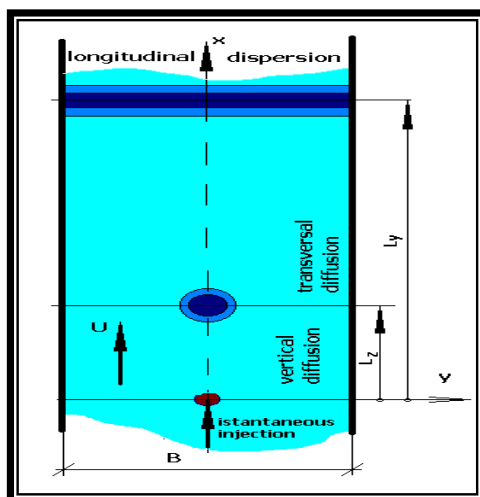


Fig. 13. Velocidad de la corriente

Las ecuaciones no son muy aplicadas para modelar ríos cuya velocidad y coeficiente de dispersión varían de la distancia longitudinal.

Pero son aplicables en segmentos de ríos en donde  $u_{Ax}$  y  $K_x$  son constantes. En ese caso todo el río puede ser segmentado en partes de morfología y flujo relativamente constante.

**2.1.2.2 Solución analítica dada por Domenico y Schwartz (1990) de flujo tridimensional para una fuente de derrame continuo:**

Para una fuente planar de  $-Y/2$  a  $Y/2$  y  $0$  a  $Z$

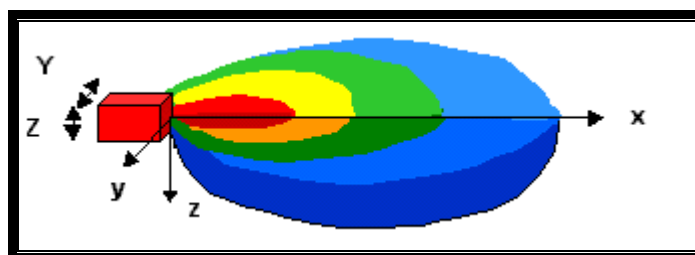


Fig. 14. Flujo tridimensional

$$C(x, y, z, t) = \left(\frac{C_0}{8}\right) \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - (\bar{v}t)}{2\sqrt{K_x t}} \right) + \exp \left( \frac{\bar{v}x}{K_x} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x + (\bar{v}t)}{2\sqrt{K_x t}} \right) \right] \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{y + \frac{Y}{2}}{2\sqrt{K_y \left(\frac{x}{\bar{v}}\right)}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{y - \frac{Y}{2}}{2\sqrt{K_y \left(\frac{x}{\bar{v}}\right)}} \right) \right] \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{z + \frac{Z}{2}}{2\sqrt{K_z \left(\frac{x}{\bar{v}}\right)}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{z - \frac{Z}{2}}{2\sqrt{K_z \left(\frac{x}{\bar{v}}\right)}} \right) \right]$$

Para la condición inicial:

$C = 0$  para todo  $x$  @  $t=0$ ;

Y las condiciones limites:

$C = C_0$  @  $x=0$  Para el área mayor a  $Y*Z$  para  $t>0$ ;

$C = 0$  @  $x=\text{infinito}$  para todo  $t$ ;

Donde:

$C_0$  = concentración de la fuente  $[M/L^3]$ .

$C$  = concentración  $[M/L^3]$ .

$x$  = distancia desde la fuente en la dirección del flujo  $[L]$ .

$\bar{V}$  = la velocidad promedio lineal de la corriente  $[L/T]$ .

$t$  = tiempo desde que el derrame de concentración continua empezó  $[T]$ .

$K_x, K_y, K_z$  = coeficientes de dispersión en las direcciones  $x, y$  &  $z$   $[L^2/T]$ .

$erf$  = La función error.

$erfc$  = La función error complementario.

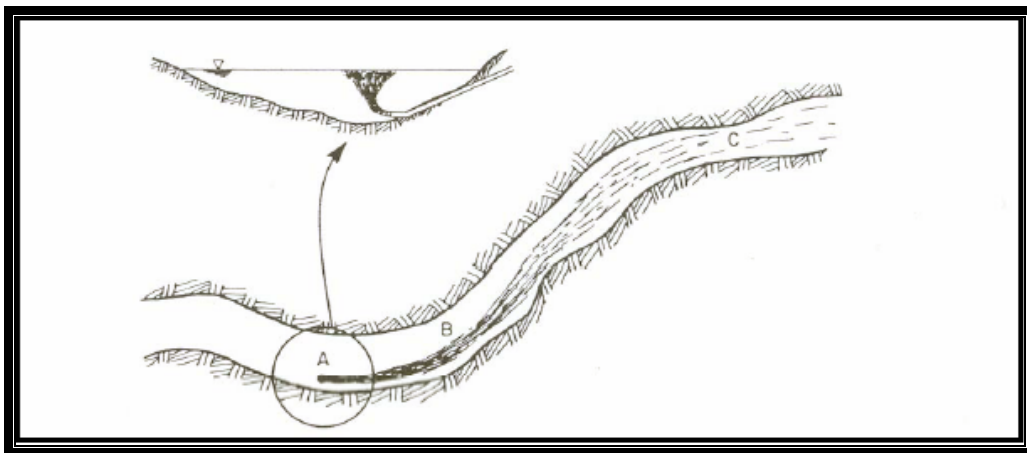


Fig. 15. Etapas de mezcla de los efluentes de un río

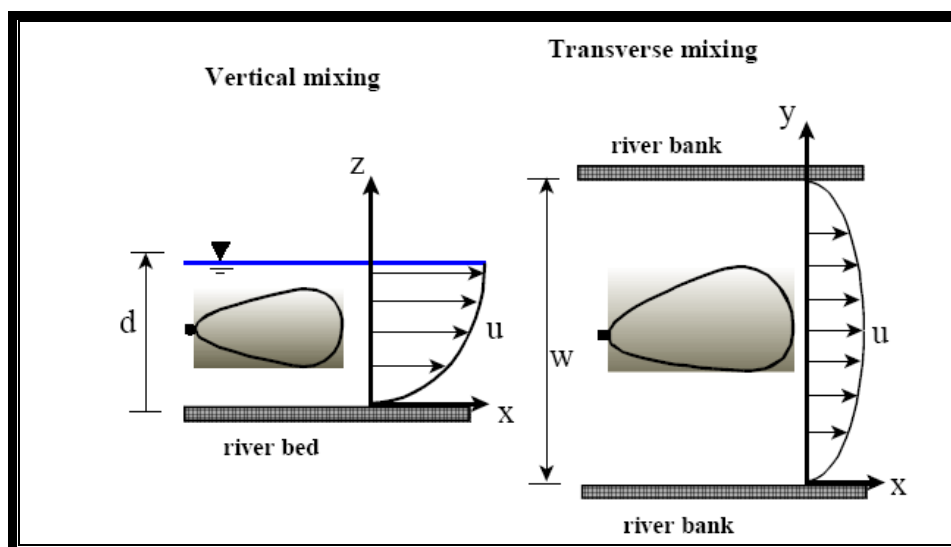


Fig. 16. Mezcla transversal y vertical

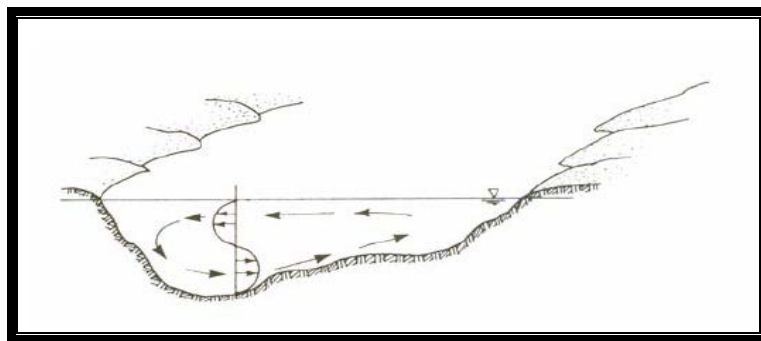


Fig. 17. Etapas de mezcla de los efluentes en un río

### 2.1.3 Coeficientes de Dispersión en Ríos

**Coeficiente de dispersión longitudinal en ríos,  $E_x$  [ $m^2/s$ ]**

$$E_x = \frac{0.011 \cdot \bar{u}^2 \cdot B^2}{d \cdot u^*} \pm 50\% \quad \text{Fischer, et al., 1979.}$$

$\bar{u}$  = velocidad promedio [m/s]

B = Ancho promedio [m]

d = Profundidad promedio [m]

$u^*$  = velocidad en techo rozante [m/s]

$$= \sqrt{ghS}$$

S = pendiente del lecho [m/m]

g = aceleración de la gravedad [ $m/s^2$ ]

**Coeficiente de dispersión lateral en ríos,  $E_y$  [ $m^2/s$ ]**

$$E_y = \phi d u^* \quad \text{Fischer, et al., 1979}$$

d = Profundidad promedio [m]

$u^*$  = velocidad en techo rozante [m/s]

$\phi$  = 0.15 , para cauces rectos

= 0.60 , para cauces con meandros (curvas)

**Coefficiente de dispersión vertical en ríos,  $E_z$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]**

$$E_z = \kappa \cdot u^* \cdot z \cdot \left(1 - \frac{z}{d}\right)$$

Jobson and Sayre, 197

$K$  = coeficiente de von Karman,  $\sim 0.4$

$d$  = Profundidad promedio [m]

$u^*$  = velocidad en techo rozante [m/s]

**ANEXO II**  
**Normas EPA**

**ANEXO III**  
**Programa Mat Lab**