

ESTUDIOS UNIVERSITARIOS DE
POSGRADO EN HIDROLOGÍA

máster en
hidrología
y gestión
de recursos hídricos

PROYECTOS
2020



Universidad
de Alcalá



Universidad
Rey Juan Carlos

instituto
imdeaagua traganet

Estudios Universitarios de Posgrado de las
Universidades de Alcalá y Rey Juan Carlos
(coordina Universidad de Alcalá)

Producción de energía a partir de aguas residuales industriales	
Autor: Angie Katherin Santamaria Garcia	
Director: Dr. Pedro Letón García (Universidad de Alcalá)	1
Hidrogeología de la isla de Santiago (Cabo Verde)	
Autor: D ^a Cristina Sanz Hueso	
Director: Dra. D ^a María del Carmen Cabrera Santana.....	48
Análisis de avenidas e inundaciones mediante ARCGIS 10.5 y HEC-RAS 5.0.7 en el río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga (Valladolid, España)	
Autor: Daniel Santos Nicolás	
Director: Dr. Francisco Carreño Conde.....	100
Caracterización hidrológica de la cuenca del río León Bajo escenarios de cambio climático	
Autor: Dina Vanessa Gómez Rave	
Director: Juan Antonio Pascual Aguilera.....	141
Tecnologías electroquímicas microbianas: reducción de nitratos en aguas residuales con cátodo de lecho fluidizado	
Autora: Karina Mishel Luna Lema	
Directores: Pedro Letón García (UAH) y María Llorente Remartínez (UAH).....	173
Transporte de Ketoprofeno a través de la Zona no Saturada: Modelización de Ensayos de Infiltración	
Autor: Raisa Gabriela Salvi	
Directoras: Dra. Raffaella Meffe y Dra. Virtudes Martínez Hernández (IMDEA Agua)..	217
Análisis comparativo de caudales obtenidos mediante modelación hidrológica (HydroBID, WEAP) aplicando escenarios de cambio climático, zona de estudio Cuenca Katari y Lago Menor del Titicaca La Paz–Bolivia.	
Autor: Franz Delgadillo Montaña	
Directores: Dr. Juan Antonio Pascual (IMDEA Agua) y Dr. Mauricio Villazón Gómez (UMSS).....	269
Eliminación de contaminantes emergentes del agua residual empleando lechos fluidizados bioelectroquímicos.	
Autor: D. Alejandro Sánchez Gómez	
Directores: Dra. Ana Karina Boltes Espínola y Dr. Yeray Asensio Ramírez.....	318
Contaminación geogénica por arsénico de las aguas subterráneas de Europa	
Arsenic geogenic contamination of European groundwaters	
Autor: María Gabriela Bosio Silvestro	
Director: Dr. Javier Lillo (Universidad Rey Juan Carlos).....	360

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MÁSTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MÁSTER

**Producción de energía a partir de aguas residuales
industriales**

Energy production from industrial wastewater

AUTOR:

Angie Katherin Santamaria Garcia

DIRECTOR:

Dr. Pedro Letón García (Universidad de Alcalá)

Alcalá de Henares, 06 de julio de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	4
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Descripción y formulación del problema de investigación.....	4
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo General	13
2.2. Objetivos específicos.....	13
3. JUSTIFICACIÓN	13
4. METODOLOGÍA	15
5. RESULTADOS.....	18
5.1. Estudios relacionados a la obtención de energía a partir de aguas residuales	19
5.1.1. Investigaciones empíricas ...	19
5.1.2. Investigaciones tecnológicas	20
5.1.3. Otras metodologías	21
5.2. Procedimientos utilizados para la obtención de energía a partir de aguas residuales.....	22
5.2.1. Procedimientos basados en el uso de celdas de combustible microbiana	22
5.2.2. Procedimientos de producción de energía a partir de biogás	24
5.2.3. Procedimientos de producción de energía a partir pilas de combustible	25
5.2.4. Procedimiento de producción de energía a partir de humedales artificiales.....	26
5.2.5. Procedimiento de producción de energía a partir de la digestión anaerobia	27
5.2.6. Otros procedimientos	29
5.3. Ventajas y las desventajas asociadas a cada método de obtención de energía a partir de aguas residuales.....	36

5.3.1. Celdas de combustible microbiana	36
5.3.2. Humedales artificiales.....	38
5.3.3. Digestión anaerobia	39
5.3.4. Producción de energía a partir de la conversión de hidrógeno	40
6. CONCLUSIONES.....	40
7. BIBLIOGRAFÍA.....	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los humedales.....	38
Tabla 2. Ventajas y desventajas de la digestión anaerobia.....	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una economía circular.	9
Figura 2. Celdas de combustible microbiana.	23
Figura 3. Celdas de combustible microbiana de doble cámara.....	24
Figura 4. Procedimiento de tratamiento de aguas residuales con pilas microbianas.	25
Figura 5. Estructura de un humedal artificial.	26
Figura 6. Proceso digestión anaerobia.	27
Figura 7. Tratamiento para aguas residuales basado en la biodigestión anaeróbica de lodos.	29
Figura 8. Métodos anaeróbicos de depuración.	30
Figura 9. Tratamiento de las aguas residuales para obtener lodo residual.	32
Figura 10. Proceso de secado del lodo residual.	32
Figura 11. Proceso para obtener hidrógeno en una celda de electrolisis.....	34

TABLA DE ABREVIATURAS

CCMs: Celdas de Combustible Microbiana

CDTI: Centro para el Desarrollo Tecnológico
Industrial

DA: Digestión Anaerobia

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EGSB: Expanded Granular Sludge Bed
Digestion

FNCE: Fuentes no Convencionales de Energía

MFC: Celdas de Combustible Microbiana

MW: Megavatio

ONU: Organización de las Naciones Unidas

PBM: Viabilidad de Biometanización

PTAR: Plantas para el tratamiento de aguas
residuales

RAFA: Reactor Anaerobio de Flujo
Ascendente

SIAC: Sistema de Información Ambiental de
Colombia

SIC: Superintendencia de Industria y
Comercio de Colombia

STAR: Sistemas de Tratamiento de Aguas
Residuales

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UNESCO: Organización de las Naciones
Unidas para la Educación, la Ciencia y la
Cultura

RESUMEN

El presente estudio se fundamenta en la búsqueda de procedimientos que permitan depurar el agua residual y utilizar los subproductos derivados de este proceso como una alternativa sostenible para generar energía. En ese sentido se planteó como objetivo general analizar los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura. Esta investigación se desarrolla a partir de un enfoque de investigación cualitativo, el cual consiste en la recolección y análisis de datos para dar respuesta a una pregunta de investigación.

La revisión sistemática de literatura estuvo compuesta de cinco fases que se llevaron a cabo de manera casi secuencial. En cuanto al alcance, se trata de una investigación analítica. Los resultados alcanzados ponen en evidencia que hay un marcado interés por indagar y profundizar en los procedimientos para tratar el agua residual, no obstante, los estudios cuantitativos experimentales presentaron una mayor tendencia. En cuanto a los procedimientos utilizados para producir electricidad se encontró una diversidad de sistemas, entre los que destacaron las celdas de combustible microbiana, las pilas de combustible, los humedales artificiales, el lodo residual, el uso de metano, la conversión de hidrógeno, la digestión anaerobia, presentando cada uno de ellos ventajas y desventajas para la implementación.

Las conclusiones denotan amplitud y diversidad de investigación empíricas que sirven de base para continuar optimizando los mecanismos existentes e indagar en nuevas propuestas, pues aún y cuando se encontró un marcado avance tecnológico en esta materia es importante continuar avanzando.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción y formulación del problema de investigación

El agua es uno de los recursos más abundante y valioso para los seres vivos, en especial para el ser humano. Dicho recurso es usado en grandes cantidades por el hombre para cubrir sus distintas necesidades, ya sea a nivel doméstico, agrícola, industrial, entre otros. De acuerdo con ello, Fernández y col, (2010), mencionan que, el 59% del agua que se consume en países desarrollados es destinado a este último, es decir, que más de la mitad del recurso hídrico es utilizado por las grandes industrias, estableciendo de esta forma, una primera contradicción en el acceso a la misma, pues solo el 11% es empleado para el gasto en los hogares del mundo. El primer informe de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), denominado, Agua para todos, Agua para la vida, realizado en marzo de 2003, profundizó sobre el uso de los recursos hídricos en el mundo.

En el mencionado documento, se estableció que para el 2025 el agua que será destinada para uso industrial será de 1.170 km³ por año, una diferencia notoria si lo comparamos con

la cantidad documentada para el año 1995, fecha en el que el consumo se situó en 752 km³ por año. La problemática que nos muestra esto, radica en que este sector, el industrial, es el que más contamina el recurso hídrico, entendiendo entonces que al gastar una cantidad mayor de agua se incrementará del mismo modo la contaminación sobre ella. Para hacernos una idea, es importante tener en cuenta que cerca de un 80% de los desechos nocivos para la humanidad se producen en países industrializados y el 70% en territorios en vía de desarrollo. La contaminación se presenta cuando las fábricas vierten el agua sobre afluentes hídricos sin tener ningún tipo de tratamiento previo.

De esta forma es imperativo resaltar la responsabilidad social que deben tener las industrias, teniendo en cuenta su grado de participación en la generación de residuos y materiales contaminantes que son arrojados sobre ecosistemas y hábitats naturales; sería este un primer paso para establecer procedimientos que se encuentren más acordes con el uso adecuado de las fuentes hídricas. Son las industrias las encargadas de establecer contingencias en el uso adecuado del agua, aún más si se comprende que un desempeño correcto, podrá significar a largo plazo la reutilización de recursos ambientales en procesos tales como la producción de energía.

La gran cantidad de emisiones de residuos, materiales, sustancias y otros contaminantes que afectan la calidad y pureza del agua, resultan un problema a nivel mundial. Esto

sucede, como se ha expuesto, porque es uno de los recursos que el ser humano descuida, afecta y desperdicia por su aparente abundancia, fácil acceso, en muchas regiones, y brevedad en ser desechada. Inclusive, su utilización, almacenamiento y/o tratamiento inadecuado implica riesgo de salubridad, de conservación del recurso y otros, de manera que se produce un cambio constante y negativo en el ambiente (Muñoz, 2008).

Frente a esto Fernández y col (2010), señalan que al profundizar en las cuestiones éticas sobre el agua, debe reconocerse esta, como un derecho y un deber social, sobre la cual recae un alto grado de valor económico, social, ambiental y cultural; en ese sentido es responsabilidad tanto del ciudadano como de las industrias, en primer lugar tomar conciencia de que el agua dulce es un recurso natural y que con el tiempo se ha convertido en un recurso finito, por ende su uso no solo está determinado por valores y estándares económicos, sino que, de su pureza en la naturaleza, depende la evolución y calidad de los diferentes hábitats en el mundo. En segunda medida las industrias y los ciudadanos (representados por el Estado), deben construir planes y proyectos que sean amigables con el medio ambiente y que permitan una relación circular, amigable y coherente para el cuidado de este y de su recurso más importante: el agua. La relevancia que recae sobre el papel que desempeñan las industrias en términos de progreso en los países desarrollados y en vía de desarrollo, no puede acaparar la función

planificadora sobre la protección del medio ambiente en nuestro planeta.

Según Lahera (2010) las ciudades (viviendas, comercios, servicios e industrias) enfrentan hoy por hoy una problemática fundamentada en su relación con el agua. La obtención de fuentes hídricas que sean aptas para el consumo y uso del ser humano se hace cada vez más complejo y tortuoso, esta dinámica se presenta, principalmente porque existe un incremento constante y exponencial de la población, la cual en muchos lugares del mundo coloniza territorios en donde por ejemplo el uso del agua está determinado para un número establecido de habitantes, al superar esta medida, el agua tiende a limitarse y en algunos casos a ausentarse, en otras palabras sube la demanda mientras la oferta continua siendo la misma y al contrario de lo que se creía, el recurso hídrico empieza a disminuir.

Por otro lado, en los centros urbanos el desperdicio del agua es constante, esto se presenta porque en las ciudades, a pesar de las dificultades, el suministro de agua se interrumpe muy rara vez, lo que hace que su población no contemple el agotamiento del recurso hídrico, lo que genera el señalado desperdicio. Cabe mencionar que las grandes urbes cuentan con complejos recursos hídricos, por esta razón su servicio en los hogares es constante.

Finalmente, el agua que es utilizada se deposita en el drenaje, donde limpia o

contaminada pierde todas sus propiedades y termina convirtiéndose en líquido desperdiciado. La tarea entonces, además de concientizar a las personas sobre el uso racional del recurso, está relacionada con la ejecución de planes y proyectos que permitan que el agua pueda reincorporarse útilmente a la prestación de un servicio para las comunidades que más lo requieran, en este sentido se fundamenta el análisis sobre los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales.

La acción que han optado los seres humanos de usar el agua como medio para los desechos ha dado el surgimiento del término aguas residuales. Estas son aguas que han sido contaminadas con una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos y es posible clasificarlas según la procedencia del agente contaminante: drenaje, escorrentía, doméstica, industriales y agrarias. En este sentido podría pensarse que las aguas residuales se comportan como un mal necesario, sobre todo en países altamente industrializados, en donde, como ya hemos planteado, es un material determinante para el desempeño de las fábricas, sin embargo, Fernández y col. (2010) plantean que sobre este tipo de aguas, debe existir un adecuado tratamiento que posibilite la generación de programas basados en la reutilización de la misma sobre diferentes usos, los cuales contribuyan a un consumo responsable y sostenible del agua por parte de las industrias, devolviendo en un alto grado este recurso al dominio público y de los ecosistemas,

entendiendo que si bien es un recurso imperativo para el desarrollo de las industrias, lo es en el mismo sentido y aún más importante para diferentes especies dentro de las cuales encontramos al ser humano.

Arias (2005) establece que debemos ser conscientes que el crecimiento demográfico en un determinado territorio, posibilita el incremento en la generación de aguas residuales, es una situación que se describe como un fenómeno intrínseco a la realidad humana, sin embargo, esta situación debe llevarnos a establecer, que si bien la problemática se encuentra lejos de desaparecer, la interacción entre las ciencias para encontrar y aplicar alternativas al tratamiento de este tipo de aguas, pueda significar una luz en la oscuridad, permitiendo que las aguas residuales puedan desarrollar otros procedimientos al servicio de las personas y no terminen su vida útil vertiéndose en drenajes, cuando cuentan con la facultad para por ejemplo inmiscuirse con la generación de energía.

De esta forma es necesario poner en consideraciones los impactos generados por la contaminación del agua. Así pues, se pueden identificar tres tipos de impacto: directo, indirecto y estético (Pistonesi y col. 2010). Por un lado, el impacto directo consiste en la transmisión de enfermedades por medio del consumo o contacto con el agua, ya sea en situaciones de recreación, uso en alimentos, cercanía a fuentes contaminadas, entre otros; las fuentes hídricas que contienen sólidos

suspendidos o disueltos (materias orgánicas e inorgánicas, nutrientes, aceites y grasas, sustancias tóxicas, y microorganismos patógenos); los desechos humanos sin un tratamiento adecuado que pueden ser origen de infecciones parasitarias, hepatitis y diversas enfermedades, principalmente, gastrointestinales; incluso, las aguas lluvias pueden tener los contaminantes mencionados en altas concentraciones.

Por otro lado, el impacto indirecto sucede cuando las aguas residuales son recolectadas, mas no tratadas correctamente convirtiéndose en un problema de salud pública; la descarga de estas aguas en otras fuentes puede implicar otros peligros como el daño al hábitat de la vida acuática y marina, la afectación de organismos acuáticos y marinos por sustancias tóxicas, la disminución de producción de oxígeno por la descomposición de materia orgánica, afectación de agua y suelo haciendo un daño a la vegetación y otras fuentes de alimento del ser humano y otros animales, como los peces; entre otros. Por último, el impacto estético es notorio en cuanto al deterioro de la vegetación y la imposibilidad de apreciarlo o darle un fin decorativo o recreativo.

No obstante, los diversos estudios e investigaciones sociales, científicas, tecnológicas, entre otros, han cambiado la oscura perspectiva del panorama proponiendo el aprovechamiento de las aguas residuales previo a recibir un tratamiento o sin necesidad de realizarlo. En razón de esto señala Aguilar

y Blanco (2018) que, en el Informe Mundial sobre Desarrollo de los Recursos Hídricos desarrollado en el 2017 por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), se estableció que la responsabilidad sobre una mejor gestión de aguas residuales no solo puede clasificarse en la eliminación de elementos nocivos para la reutilización, al contrario, se hace necesario el aprovechamiento de las aguas tratadas, recuperándolas y clasificándolas en subproductos, los cuales puedan ser destinados a diferentes propósitos.

De este modo García (2017) plantea la necesidad de planificar y desarrollar tecnologías que permitan irrumpir en la crisis ambiental y civilizatoria por la que estamos atravesando, en donde la relación determinada entre el hombre y medio, se mide desde parámetros críticos y éticos, por lo cual, deben idearse formas alternativas que fundamenten otra forma de producir mercancía, bienes de servicio, productos de primera necesidad, energía, entre otros. Estas nuevas formas siguen estando centradas en el uso de los recursos naturales, sin embargo, orientadas por ejemplo a tener la capacidad de operar con combustibles no convencionales o diferentes a la extracción de minerales y petróleo.

En este sentido Lett (2014), propone consecuentemente, con el desarrollo conceptual del presente trabajo, la llamada energía circular, este concepto se asienta sobre los principios de la escuela ecologista, mejorando la propuesta contemporánea de

“reducir, reutilizar y reciclar”, lo que dinamice una disminución mucho más efectiva del impacto causado por las actividades humanas e industriales sobre el medio ambiente. Por lo tanto, este proyecto se sustenta en la reutilización del desperdicio, volcando este proceso a un modelo cíclico que lo involucra directamente dentro del proceso natural de conservación. De este modo el material considerado como residuo toma una distancia de su proceso final de producción y se convierte en la materia prima de otros procesos orgánicos, tecnológicos o industriales, con lo cual se crean nuevos productos, disminuyendo de esta manera el gasto energético involucrado en su producción.

En la Figura 1 expuesta a continuación, se expone un modelo de economía circular, centrado principalmente en los principios de preservación, optimización y fomento de la eficiencia un determinado sistema, dándole una máxima utilidad a todos los ciclos involucrados en el proceso un modelo de producción. De este modo se minimizan las pérdidas y externalidades negativas de la fabricación de productos.

Por esta razón la formulación principal de esta revisión bibliográfica nos permitirá identificar esas otras propuestas alternativas, con lo cual lograremos establecer su pertinencia en términos prácticos. Todo esto encaminado a identificar, en el uso adecuado, las herramientas que nos brinda el medio natural para poder subsistir.

PRINCIPIO

1

Preservar y mejorar el capital natural, controlando los stocks y equilibrando los flujos de recursos renovables
Palancas: Regenerar, desmaterializar, compartir

Renovables Recursos finitos

Regenerar Substituir materiales Desmaterializar Restauración

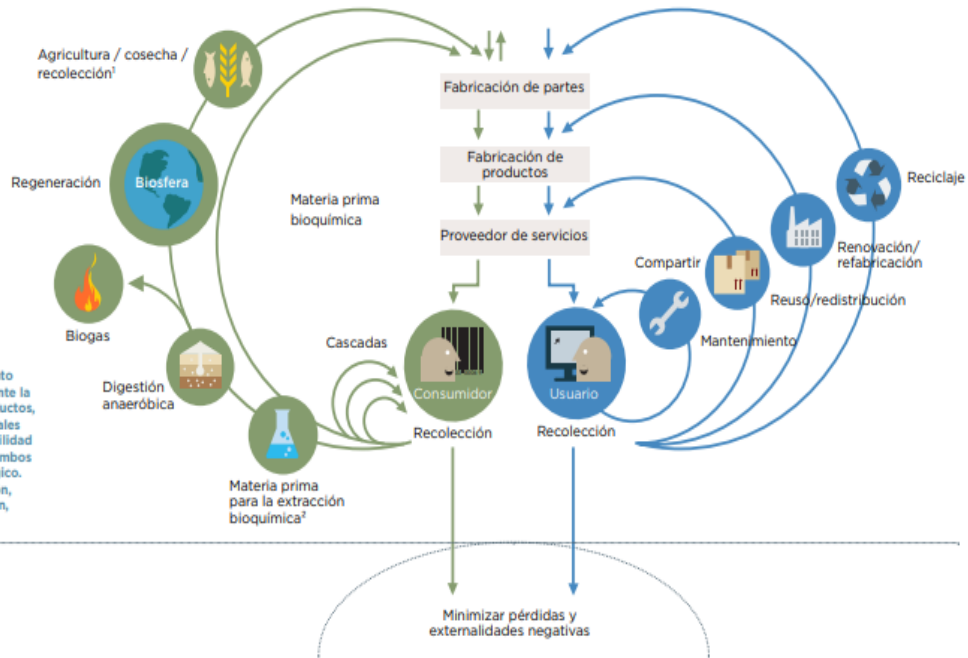
Gestión del flujo de renovables

Gestión del stock

PRINCIPIO

2

Optimizar el rendimiento de los recursos, mediante la circulación de los productos, componentes y materiales en uso, a su máxima utilidad en todo momento en ambos ciclos, técnico y biológico.
Palancas: Regeneración, compartir, optimización, circularidad



PRINCIPIO

3

Fomentar la eficiencia del sistema mediante la revelación y el descarte de las externalidades negativas

1. Caza y pesca

Figura 1. Esquema de una economía circular. (Tomado de Ellen MacArthur Foundation, 2020).

A partir de lo expuesto, se considera necesario identificar, reflexionar y analizar, desde una postura crítica y una revisión de la literatura, los distintos procesos usados en la actualidad para la obtención de energía a partir de aguas residuales, que según Pistonesi y col. (2010) van desde el biogás, pasando por la climatización con calor constante del agua y la generación de electricidad a partir de las bacterias de los residuos, finalizando en la actividad más conocida, la cual corresponde a su uso con aguas residuales. Estos autores también señalan que este procedimiento basado en la obtención de energía a partir de aguas residuales genera un ahorro del costo de

la energía para las industrias, estableciendo la conservación desde un 25% al 50% del presupuesto operativo de una empresa, lo que refleja a grandes rasgos, no solo los beneficios ambientales sino también económicos que representa el uso de estos procedimientos para la obtención de energía a través del uso adecuado de las aguas residuales.

De igual forma Acosta y Pasqualino (2014) señalan que el mundo tal y como lo conocemos, asiste a una revolución energética, la cual marca el futuro cercano de una nueva forma de abastecimiento eléctrico y que se enmarca en dos grandes metas; por un

lado, la adquisición de un suministro descentralizado, es decir, que la regulación del servicio ya no esté mediado por un aparato central, teniendo en cuenta que los lugares más apartados de las grandes urbes, son los que mayoritariamente presentan un déficit del servicio. La construcción de centros energéticos administrados por los mismos territorios fortalece la obtención del servicio en estas comunidades. La segunda meta que desarrollan los autores está relacionada con la forma en la que se obtiene la energía, en ese sentido se pretende sustituir las fuentes energéticas basadas en el carbón fósil, por otro tipo de Fuentes No Convencionales de Energía (FNCE), dentro de las cuales se encuentran las obtenidas de las aguas residuales.

Por estas razones, es preciso plantear la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuáles son los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales reportados en la literatura?

2. JUSTIFICACIÓN

El agua vista como un recurso preponderante para el cuidado, beneficio y prolongación de la humanidad como la conocemos, debe ser pensada desde la aplicación de comportamientos y políticas ciudadanas, que fortalezcan el consumo adecuado de la misma, sin que esto involucre, por ejemplo, arriesgar su existencia; al respecto Quesada y col (2018), señalan que el consumo racional del recurso hídrico, permite a una sociedad sostenerse y perdurar en un tiempo indefinido,

sin alterar la integridad de procesos como los ciclos del agua y los ecosistemas que dependen de ella.

Sin embargo, la Superintendencia de Industria y Comercio de Colombia (SIC), en su Boletín Tecnológico sobre el Tratamiento de Aguas Residuales (2014), señaló que una vez el ser humano tiene contacto con el agua se genera un producto que es residual, mientras esta relación sea mayor, es decir, se manifieste con grandes conglomerados, ciudades, países, fábricas o industrias, el nivel residual crece exponencialmente, estas aguas residuales, en su camino a convertirse en desechos, terminan en cuerpos receptores de agua, tales como quebradas, ríos, mares y océanos, lo cual afecta directamente a los ecosistemas y las especies que utilizan también este recurso.

En Colombia, por ejemplo, las aguas depositadas en las quebradas y ríos que nutren el río Bogotá, transportan una gran cantidad de residuos que produce la población de la ciudad; a su vez el río Bogotá, nutre al río Magdalena, el cual atraviesa 11 departamentos del país, la mayoría de las personas que habitan esos departamentos utilizan esta misma agua para su consumo diario, alimentándose de aguas que están gradualmente contaminadas, pero sobre las cuales serán arrojados una cantidad mayor de desperdicios, hasta su desembocadura en el Mar Caribe. El Boletín Tecnológico sobre el Tratamiento de Aguas Residuales reseñado anteriormente menciona que según el SIAC, en Colombia, el 96% de las aguas residuales

que se generan los hogares o industrias, no son tratadas, lo que significa una problemática que solo puede describirse como un impresionante daño ambiental que afecta directamente las condiciones de la calidad de vida, no solo de los colombianos, sino de toda la región latinoamericana y finalmente de la población mundial.

Este proceso descrito se desarrolla a lo largo del mundo, el acceso y el uso del agua se convierte en un fenómeno que debe ser revaluado y problematizado, pues al no establecer métodos responsables frente a su uso podría significar, poner en riesgo el ecosistema de muchas de las especies que conocemos hoy en día. Fernández y col (2010) señalan que estas apreciaciones, sumadas a los datos que se tienen sobre a la mala utilización de las aguas residuales en el mundo, crean una idea sobre la importancia de establecer planes y programas sobre el tratamiento y la reutilización de este recurso hídrico, problematizando sobre todo las acciones que puedan crearse desde el sector industrial. Generar estos planes de tratamientos de aguas residuales y su posterior reutilización en múltiples usos, se convierte en la punta de lanza para establecer un consumo sostenible de los recursos hídricos.

En ese sentido la presente revisión bibliográfica cobra especial relevancia, pues abre la puerta a la posibilidad de establecer mecanismos que permitan reevaluar la relación entre el hombre y la naturaleza, centrando mayor atención sobre la

importancia del uso responsable del recurso hídrico. Por esta razón, surge la necesidad de realizar una juiciosa exploración sobre los diferentes avances que existen hoy en día en términos del uso de aguas residuales en los procesos de obtención de energía.

Los distintos avances desarrollados en cuanto a la obtención de energía a partir de los contaminantes orgánicos del agua residual, particularmente, sobre espacios industriales, contribuyen a generar nuevo conocimiento sobre la decantación de alternativas para el uso de este recurso y la posibilidad simultánea de la producción de energía, logrando una eliminación de aguas que puedan estar contaminadas. Revelo y col. (2013) centran la atención sobre procesos de biorremediación que logran utilizar diferentes microorganismos para limpiar ecosistemas de materiales contaminantes a los que han sido expuestos, logrando así transformarlos a su condición natural.

Lo anterior es una muestra de las posibilidades que existen para determinar cómo procesos biológicos y académicos pueden aportar a transformaciones de índole social, planteando alternativas para el cuidado y la reutilización de recursos hídricos, brindado a su vez oportunidades aprovechables para que las comunidades puedan aplicarlas en su contexto inmediato, estableciendo de esta forma nuevas formas de relacionamiento entre el hombre y la naturaleza.

El análisis que se desarrollará en la presente revisión bibliográfica nos permitirá identificar

casos y experiencias basados en procesos de transformación de aguas residuales en energía eléctrica, estableciendo de esta manera alternativas palpables sobre la necesidad de construir escenarios biológicos y químicos que posibiliten el cuidado responsable del agua, en ese sentido la presente revisión bibliográfica brindará resultados útiles no solo a la comunidad académica y las industrias, sino principalmente a las naciones y poblaciones que marcan un alto índice en términos del mal uso de las aguas residuales, fenómeno que actualmente ha tomado mayor preponderancia, entendiendo que el mundo se industrializa con mayor rapidez hoy en día en relación a décadas anteriores y que es momento para tomar cartas en el asunto ambiental.

El análisis sobre los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura involucra una mirada hacia adelante, una en la que pueda establecerse de la mejor forma posible, herramientas procedimentales que involucren un estudio detallado sobre los comportamientos que se desarrollan en torno a la reutilización de materiales y recursos que utiliza el ser humano en su diario vivir; la revisión bibliográfica, que será abordada en este trabajo, nos permitirá reconocer algunos de estos factores e invitar a la comunidad científica a que se involucre en metodologías basadas en la reutilización de los recursos, en este caso, del agua, entendiéndola como un recurso que se creía infinito pero que hoy se hace cada vez más difícil de obtener. Se espera

que las investigaciones relacionadas y revisadas, al igual que esta, pretendan vislumbrar nuevas formas de relacionamiento entre el hombre y los ambientes que lo rodean, estableciendo principios de reacomodación utilitaria, con lo cual se podrán determinar otras oportunidades que nos ofrecen los recursos que utilizamos a diario.

El agua es un recurso limitado y renovable. Renovable porque la cantidad de agua que se encuentra circulando continuamente por el ciclo hidrológico es constante, y limitado porque su disponibilidad en forma de agua dulce y líquida no está distribuida equitativamente por el globo (Orozco y col., 2005).

La distribución y el flujo de los sedimentos disueltos en entornos costeros es muy variable tanto a escala temporal como espacial. Esta variabilidad hace que la mayoría de los métodos tradicionales de muestreo para estudiar la dinámica de sedimentos en aguas costeras sean inadecuados o demasiado complejos (Miller y Cruise, 1995). Debido a ello, existe un interés considerable en el uso de datos obtenidos por teledetección para proporcionar información sobre los sedimentos en suspensión en aguas costeras, entre otros.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Analizar los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura.

2.2. Objetivos específicos

- Clasificar los estudios que se han adelantado en relación con la obtención de energía a partir de aguas residuales.
- Determinar cuáles son los procedimientos utilizados para la obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura.
- Contrastar las ventajas y las desventajas asociadas a cada método de obtención de energía a partir de aguas residuales.

3. JUSTIFICACIÓN

El agua vista como un recurso preponderante para el cuidado, beneficio y prolongación de la humanidad como la conocemos, debe ser pensada desde la aplicación de comportamientos y políticas ciudadanas, que fortalezcan el consumo adecuado de la misma, sin que esto involucre, por ejemplo, arriesgar su existencia; al respecto Quesada y col (2018), señalan que el consumo racional del recurso hídrico, permite a una sociedad sostenerse y perdurar en un tiempo indefinido, sin alterar la integridad de procesos como los ciclos del agua y los ecosistemas que dependen de ella.

Sin embargo, la Superintendencia de Industria y Comercio de Colombia (SIC), en su Boletín Tecnológico sobre el Tratamiento de Aguas Residuales (2014), señalo que una vez el ser humano tiene contacto con el agua se genera un producto que es residual, mientras esta relación sea mayor, es decir, se manifieste con grandes conglomerados, ciudades, países, fábricas o industrias, el nivel residual crece exponencialmente, estas aguas residuales, en su camino a convertirse en desechos, terminan en cuerpos receptores de agua, tales como quebradas, ríos, mares y océanos, lo cual afecta directamente a los ecosistemas y las especies que utilizan también este recurso.

En Colombia, por ejemplo, las aguas depositadas en las quebradas y ríos que nutren el río Bogotá, transportan una gran cantidad de residuos que produce la población de la ciudad; a su vez el río Bogotá, nutre al río Magdalena, el cual atraviesa 11 departamentos del país, la mayoría de las personas que habitan esos departamentos utilizan esta misma agua para su consumo diario, alimentándose de aguas que están gradualmente contaminadas, pero sobre las cuales serán arrojados una cantidad mayor de desperdicios, hasta su desembocadura en el Mar Caribe. El Boletín Tecnológico sobre el Tratamiento de Aguas Residuales reseñado anteriormente menciona que según el SIAC, en Colombia, el 96% de las aguas residuales que se generan los hogares o industrias, no son tratadas, lo que significa una problemática que solo puede describirse como un impresionante daño ambiental que afecta directamente las

condiciones de la calidad de vida, no solo de los colombianos, sino de toda la región latinoamericana y finalmente de la población mundial.

Este proceso descrito se desarrolla a lo largo del mundo, el acceso y el uso del agua se convierte en un fenómeno que debe ser revaluado y problematizado, pues al no establecer métodos responsables frente a su uso podría significar, poner en riesgo el ecosistema de muchas de las especies que conocemos hoy en día. Fernández y col (2010) señalan que estas apreciaciones, sumadas a los datos que se tienen sobre la mala utilización de las aguas residuales en el mundo, crean una idea sobre la importancia de establecer planes y programas sobre el tratamiento y la reutilización de este recurso hídrico, problematizando sobre todo las acciones que puedan crearse desde el sector industrial. Generar estos planes de tratamientos de aguas residuales y su posterior reutilización en múltiples usos, se convierte en la punta de lanza para establecer un consumo sostenible de los recursos hídricos.

En ese sentido la presente revisión bibliográfica cobra especial relevancia, pues abre la puerta a la posibilidad de establecer mecanismos que permitan reevaluar la relación entre el hombre y la naturaleza, centrando mayor atención sobre la importancia del uso responsable del recurso hídrico. Por esta razón, surge la necesidad de realizar una juiciosa exploración sobre los diferentes avances que existen hoy en día en

términos del uso de aguas residuales en los procesos de obtención de energía.

Los distintos avances desarrollados en cuanto a la obtención de energía a partir de los contaminantes orgánicos del agua residual, particularmente, sobre espacios industriales, contribuyen a generar nuevo conocimiento sobre la decantación de alternativas para el uso de este recurso y la posibilidad simultánea de la producción de energía, logrando una eliminación de aguas que puedan estar contaminadas. Revelo y col. (2013) centran la atención sobre procesos de biorremediación que logran utilizar diferentes microorganismos para limpiar ecosistemas de materiales contaminantes a los que han sido expuestos, logrando así transformarlos a su condición natural.

Lo anterior es una muestra de las posibilidades que existen para determinar cómo procesos biológicos y académicos pueden aportar a transformaciones de índole social, planteando alternativas para el cuidado y la reutilización de recursos hídricos, brindado a su vez oportunidades aprovechables para que las comunidades puedan aplicarlas en su contexto inmediato, estableciendo de esta forma nuevas formas de relacionamiento entre el hombre y la naturaleza.

El análisis que se desarrollará en la presente revisión bibliográfica nos permitirá identificar casos y experiencias basados en procesos de transformación de aguas residuales en energía eléctrica, estableciendo de esta manera

alternativas palpables sobre la necesidad de construir escenarios biológicos y químicos que posibiliten el cuidado responsable del agua, en ese sentido la presente revisión bibliográfica brindará resultados útiles no solo a la comunidad académica y las industrias, sino principalmente a las naciones y poblaciones que marcan un alto índice en términos del mal uso de las aguas residuales, fenómeno que actualmente ha tomado mayor preponderancia, entendiendo que el mundo se industrializa con mayor rapidez hoy en día en relación a décadas anteriores y que es momento para tomar cartas en el asunto ambiental.

El análisis sobre los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura involucra una mirada hacia adelante, una en la pueda establecerse de la mejor forma posible, herramientas procedimentales que involucren un estudio detallado sobre los comportamientos que se desarrollan en torno a la reutilización de materiales y recursos que utiliza el ser humano en su diario vivir; la revisión bibliográfica, que será abordada en este trabajo, nos permitirá reconocer algunos de estos factores e invitar a la comunidad científica a que se involucre en metodologías basadas en la reutilización de los recursos, en este caso, del agua, entendiéndola como un recurso que se creía infinito pero que hoy se hace cada vez más difícil de obtener. Se espera que las investigaciones relacionadas y revisadas, al igual que esta, pretenden vislumbrar nuevas formas de relacionamiento

entre el hombre y los ambientes que lo rodean, estableciendo principios de reacomodación utilitaria, con lo cual se podrán determinar otras oportunidades que nos ofrecen los recursos que utilizamos a diario.

El agua es un recurso limitado y renovable. Renovable porque la cantidad de agua que se encuentra circulando continuamente por el ciclo hidrológico es constante, y limitado porque su disponibilidad en forma de agua dulce y líquida no está distribuida equitativamente por el globo (Orozco y col., 2005).

La distribución y el flujo de los sedimentos disueltos en entornos costeros es muy variable tanto a escala temporal como espacial. Esta variabilidad hace que la mayoría de los métodos tradicionales de muestreo para estudiar la dinámica de sedimentos en aguas costeras sean inadecuados o demasiado complejos (Miller y Cruise, 1995). Debido a ello, existe un interés considerable en el uso de datos obtenidos por teledetección para proporcionar información sobre los sedimentos en suspensión en aguas costeras, entre otros.

4. METODOLOGÍA

Esta investigación se desarrolla a partir de un enfoque de investigación cualitativo, el cual consiste en la recolección y análisis de datos para dar respuesta a una pregunta de investigación. Dichos datos no se encuentran estandarizados ni predeterminados, sino que

consisten en puntos de vista, experiencias, observaciones, entre otros. Con este enfoque, no se pretende dar una solución definitiva a un problema, sino permitir el entendimiento de un fenómeno de estudio (Hernández y col., 2014).

La aplicación del enfoque cualitativo nos permitirá puntualizar sobre la problemática que se desea abordar y alcanzar los objetivos planteados, la investigación estará basada en una completa revisión bibliográfica, estudio de documentos de análisis y un correspondiente mapeo de actores, además de revisar los principales aportes que existen sobre los procesos de obtención de energía a partir de aguas residuales.

De acuerdo con Hernández y col. (2014), este enfoque es utilizado cuando el propósito de la investigación es analizar la forma en la que los individuos perciben y experimentan los fenómenos que le rodean, considerando los puntos de vista y significados. En este sentido Salgado (2007) plantea como punta de lanza de la exploración cualitativa el elemento de la intersubjetividad, pues es ella quien permite reflexionar críticamente sobre las consideraciones de socialización que se desarrollan en el marco de una investigación en donde los análisis de resultados deben estar orientados a mostrarnos los fenómenos sociales que están presentes en el tipo de estudio desarrollado.

El análisis que se genere de la integración entre los conocimientos del investigador y los

resultados dados por los participantes son claves en este tipo de exploración. Salgado (2007) señala que en términos generales la investigación cualitativa, mantiene una estructura flexible y abierta, por lo cual, la dinámica exploratoria se sustenta determinante sobre los conceptos y preceptos que se sostienen sobre los participantes; en ese sentido, los escenarios investigativos se desarrollan en torno a la subjetividad de los individuos.

Teniendo claro esto y centrándonos en la naturaleza del estudio, se desarrollará una intensiva revisión de la literatura para detectar, consultar y obtener bibliografía y materiales útiles para reconocer conceptos clave, resultados de interés, categorías relevantes, entre otros, y para profundizar en el tema a ser analizado (Hernández y col., 2014).

Para Gómez y col. (2014) la revisión bibliográfica se establece como la principal etapa en un proyecto investigativo, pues es el espacio donde se filtra y decanta toda la información relevante al objeto de estudio; los campos investigativos pueden abarcar un sinnúmero de estudios que pueden desbordar al investigador e inhibirlo cuando pretenda avanzar en procesos de agrupamiento analítico, por ejemplo. De esta forma es imperativo establecer factores de incidencia del proyecto al igual que claridades procedimentales y metodológicas para tener en el horizonte un solo campo investigativo, lo

cual posibilite la obtención de mejores resultados y conclusiones.

Las fuentes para su realización pueden ser primarias (información publicada por primera vez), secundarias (información primaria sintetizada y reorganizada) y/o terciarias (información sobre las fuentes secundarias, sirven a modo de referencia bibliográfica). Según, Hernández y col. (2014), la revisión sistemática de literatura se compone de cinco fases que deben ser llevadas a cabo de manera casi secuencial: la revisión, la detección, la consulta, la extracción y recopilación y, por último, la integración. Se tendrán en cuenta los siguientes criterios de selección: estudios con una antigüedad máxima de ocho (8) años, fuentes primarias y secundarios, proyectos y estudios realizados por instituciones reconocidas, artículos publicados en revistas indexadas, los cuales serán tomados de repositorios universitarios del nivel de posgrado y bases de datos, tales como *Access Engineering*, *Ambientalex Info*, *Scopus*, *Scielo*, entre otras.

Por último, el alcance más adecuado para esta investigación es el analítico. Esto quiere decir que el resultado es la emisión de un juicio de acuerdo con el fenómeno estudiado siguiendo unos criterios de análisis, por lo cual es necesario realizar una reinterpretación de los datos recolectados según los objetivos a cumplir (Hurtado de Barrera, 2008). Debido a la naturaleza y el enfoque del estudio en cuestión, no serán realizadas actividades de campo ni pruebas experimentales, por el

contrario, se trabajará a partir de una minuciosa revisión de la literatura.

Frente al alcance analítico, Quecedo y Castaño (2002), señalan que un proceso investigativo permite descubrir diferentes elementos o categorías que pueden ser observadas desde un proceso de abstracción en que las categorías analíticas van mostrando y revelándose en el transcurso de la observación y la descripción del fenómeno investigado, en este sentido la revisión bibliográfica que se presente, estará mediada por un análisis funcional que trabajará en aras de cumplir con los objetivos planteados.

Gil (1994) en Quecedo y Castaño (2002) señala algunos criterios que deben tenerse en cuenta para lograr alcances analíticos en el campo investigativo: Agrupamiento: Los datos recogidos en la investigación cualitativa no pueden presentarse como aislados. Recuento: Este planteamiento, recurre también al agrupamiento de determinadas afinidades, las cuales pueden ser por ejemplo de identidad, funcionabilidad, similitud, equivalencia, entre otros. Pasar de lo particular a lo general: En el momento en el que el proceso investigativo nos permita obtener y lanzar juicios analíticos y/o conclusiones es necesario pasar de hipótesis empíricas a niveles mucho más abstractos, estableciendo categorías de análisis. Inclusión: Es un proceso que se caracteriza por la categorización y la inserción de entidades que describen propiamente como funciona un hecho o una circunstancia.

Además de lo anterior expuesto, se establecen principios de organización de la información obtenida, los cuales se plantean de la siguiente manera. Subordinación: Este planteamiento señala puntualmente la posibilidad de generar procesos de jerarquización en la proyección investigativa. Ordenación: Supone establecer diferentes elementos que permitan la clasificación de las diferentes fuentes consultadas. Coocurrencia: En un margen hipotético, supone la aparición simultánea de dos elementos iguales y útiles para el proceso investigativo, lo que debe establecerse es el tipo de relación que existe en esta igualdad. Covariación: Implica una vinculación de elementos entre diferentes categorías mucho más generales que las desarrolladas en el proceso agrupamiento y puede significar un relacionamiento mucho más estructurado. Causalidad: Problematisa fenómenos relacionados con la causa y el efecto, en este ítem se existen determinaciones hipotéticas que señalan diferentes vertientes del problema, lo que permite tener una visión más amplia del trabajo investigativo propuesto.

Del mismo modo con referencia al espectro analítico de los alcances de la investigación, señalan Hernández y col. (2014) que este tiene una directa relación con el tipo de diseño y estrategia que son escogidos para el desarrollo de los procedimientos con los cuales se espera abordar la investigación, es decir, que para poder implementar un análisis más efectivo se hace necesario concretar el enfoque que se le pretende dar a los datos originales que se han recogido. En los métodos de investigación

cuantitativos, la diversidad analítica cobra vital importancia, pues permite establecer diferentes visiones e interpretaciones.

Salgado (2007) siguiendo a Taylor y Bogdan (1990), señala que el análisis en los procesos de investigación debe presentarse con el objetivo de identificar un mayor grado de comprensión de los escenarios que van a estudiarse y que este proceso debe abarcar tres momentos:

- Descubrimiento: Este escenario está relacionado con el análisis y la comparación documental, con lo cual se pueden construir diferentes formas para abordar el tema a investigar.
- Codificación: Este momento indica la unificación de temas, ideas y conceptos, en ese sentido, es necesario desarrollar categorías e implementar matrices analíticas de los fenómenos investigados.
- Relativización: Es allí donde la interpretación del investigador cobra vida y se hace relevante, estableciendo preguntas e hipótesis que tengan como base la recolección de análisis implementada en los dos momentos anteriores a este.

5. RESULTADOS

El presente apartado hace referencia al análisis de las fuentes bibliográficas consultada, como base fundamental para apoyar el desarrollo de la investigación. En este sentido, a través de una exploración

sistemática se muestran los hallazgos de una manera cualitativa, resaltando todos aquellos aspectos que afianzan el conocimiento sobre el tema desarrollado y partiendo de los objetivos de investigación propuestos, tal como presentan seguidamente:

5.1. Estudios relacionados a la obtención de energía a partir de aguas residuales

En los últimos años ha surgido un marcado interés por indagar sobre el tratamiento de las aguas residuales para obtener energía limpia y mitigar de algún modo el impacto ambiental y de salud que el manejo inadecuado de las mismas ha venido causando a nivel global. Si bien es cierto que las aguas residuales traen consigo una gama de afecciones, no menos cierto es el hecho que puede convertirse en un recurso idóneo para paliar la crisis energética actual. Siendo, así las cosas, a través de la revisión de un conjunto de investigaciones se determinó la existencia de algunas investigaciones, entre las cuales pueden mencionarse:

5.1.1. Investigaciones empíricas

Dentro este grupo se evidencian estudios como el presentado por Cadavid, L. (2012) quien a través de un estudio cuantitativo del tipo experimental, demostró que los elementos contenidos en las aguas residuales pueden ser de gran utilidad en la obtención de energía renovable en “forma de metano”, en esa dirección, hace énfasis en el uso de la investigación holística para integrar las tecnologías, el ambiente y el contexto social

para tratar adecuadamente las aguas residuales y aprovechar las bondades que puede otorgar al ambiente y a la sociedad.

En esa misma dirección, Insignares (2013) estudió el potencial de producción de biomasa para la generación de energía a partir de sistemas de tratamiento de aguas residuales con base a humedales artificiales de medio suspendido. El mismo parte de un enfoque cuantitativo, con diseño experimental y se fundamenta en el modelo “Natural Systems for Waste Management and Treatment” propuesto por Reed en 1995. A través de esta investigación se evidenció que la capacidad de la lenteja de agua para generar biomasa es significativamente alta, respecto a otros tipos de cultivos. No obstante, a nivel energético se comprobó que la biomasa posee un potencial muy bajo, el cual no se corresponde con las demandas energéticas de Colombia.

Guisasola y Baena (2015) realizaron un estudio cuantitativo, con diseño experimental con la finalidad de establecer algunos mecanismos que pudiesen ser útiles para tratar las aguas residuales y obtener energía renovable a partir de ella. según lo explican los autores, el procedimiento se llevó a cabo con aguas “residuales reales” y no con aguas sintéticas biodegradables, como comúnmente suele hacerse.

Los resultados alcanzados por estos investigadores resultaron ser muy favorables, ya que lograron obtener biológicamente hidrógeno y extraer durante el tratamiento de

las aguas, gran parte de la energía contenida en los agentes contaminantes de este recurso, esto, por un lado. Por el otro, lograron a través de procedimientos ejecutados con celdas incrementar la corriente y “velocidades de obtención de hidrógeno mediante la limpieza de las aguas residuales.

Otros investigadores como Castro y col. (2016) han estudiado el tratamiento de las aguas residuales industriales como alternativa viable para producir energía. De allí que, realizaron un estudio cuyo enfoque se concentró en analizar el potencial metanogénico y energético de las aguas residuales de una planta de sacrificio bovino mediante digestión anaeróbica. Para ello utilizaron como método de trabajo la investigación cuantitativa, de tipo experimental y un alcance descriptivo.

Dicha investigación condujo a determinar que el agua residual de la mencionada planta posee componentes con un alto potencial de biometanización de $0,73\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ y una capacidad energética promedio de “31235 kWh/mes de energía eléctrica y 62500 kWh/mes de energía térmica”. Por lo tanto, es factible transformar el agua residual de la planta de sacrificio para la obtención de energía.

Por su parte, Ñacato (2018) llevó a adelante un estudio de enfoque cualitativo, bajo un diseño experimental y un nivel exploratorio, esto con la finalidad de evaluar la aplicación del “campo magnético en la producción de

energía eléctrica a partir de la degradación de aguas residuales domésticas utilizando celdas de combustible microbianas tipo batch”. En esa dirección, y conforme a los objetivos propuestos estableció mediante su investigación que las “celdas de combustible microbianas” conectadas al “campo magnético” pueden mejorar la separación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), y generar voltaje e intensificar la corriente, esto si se hace un cotejo con las Celdas de Combustible Microbiana (CCMs) habituales. En consecuencia, los resultados alcanzados son viables, pues son métodos de bajo costo y los beneficios son positivos.

5.1.2. Investigaciones tecnológicas

Desde el punto de vista tecnológico se ha llevado a cabo estudios que denotan la importancia de las herramientas tecnológicas en los procesos de tratamiento de las aguas residuales. Sobre este particular, Mora y Bravo (2017) llevaron adelante un estudio del tipo experimental, con un nivel descriptivo y apoyado en un enfoque cuantitativo. La intención de la investigación estuvo orientada a la búsqueda de fuentes alternativas de energía mediante la aplicación de la biotecnología para el tratamiento de las aguas residuales, encontrando que la biotecnología aplicada, en este caso, la “tecnología de las celdas de combustible microbianas” (MFC) es amigable para tratar el problema de aguas residuales y generar energía limpia.

5.1.3. Otras metodologías

Meneses, (2017) estudió la “Sostenibilidad del Nexus Agua-Energía en Sistemas de Tratamiento de Efluentes Agroindustriales”, empleando para ello la metodología ACV, tomando como referencia en la etapa inicial, los principios establecidos en la norma ISO 14040 del 2006, la cual hace énfasis en la evaluación del impacto ambiental. Por su parte, el enfoque es del tipo de “Análisis de Ciclo de Vida” (ACV) comparativo, pues coteja la línea actual con proyecciones futuras, en aras de optimizar los procesos de tratamiento e incrementar la disponibilidad de energía renovable. A través de la aplicación de este tipo de metodología se determinó que es posible integrar métodos energéticos con la ACV para avanzar en el tratamiento de las aguas residuales y aprovechar este potencial al máximo.

Revelo y col. (2013) llevaron adelante una revisión sistemática de literatura con la intención de estudiar las bondades que ofrecen las Celdas de Combustible Microbianas (CCMs) para tratar las aguas residuales, mediante la separación de la materia orgánica y a partir allí generar energía eléctrica. La investigación sirvió de base para establecer que la tecnología CCM es una prominente herramienta en la producción alterna de energía, separación de componentes orgánicos y biorremediación; no obstante, a nivel práctico es preciso optimizar la capacidad en los procedimientos bioelectroquímicos y en la recuperación eléctrica, lo cual conduce

ampliar los estudios en formas de diseño, entidades microbianas, prototipo y reducción de sustratos. En fin, se determinó que la CCM se consolida como una posibilidad para ahondar en la comprensión de las complicadas interacciones entre una entidad “microbiana y un sustrato” mezcladas en los procedimientos de transmisión de electrones, lo cual contribuye a la separación eficaz de los contaminantes aprovechables.

Castro (2014) exploró en los procesos que pueden ser aplicados en el tratamiento de aguas residuales domésticas para generar energía eléctrica, utilizando celdas de combustible microbianas. La investigación se caracterizó por desarrollarse bajo un enfoque cuantitativo, de naturaleza explicativa y proyectiva, con un diseño teórico y experimental fundamentado en la revisión de fuentes bibliográficas que sirvieron de base para recabar y procesar datos ya utilizados.

Las conclusiones alcanzadas por la autora denotan que sistema de tratamiento apoyado en MFC representa una posibilidad para desarrollar nuevas tecnologías, que contribuyan con el tratamiento de las aguas residuales. Asimismo, se pone de manifiesto el elevado consumo de energía generado durante el tratamiento de las aguas, haciendo necesario poner en funcionamiento una celda para crear un sistema sustentable, que no se fundamente meramente en las exigencias de energía del sistema, sino produzca energía.

En resumen, queda demostrado que la metodología con mayor aplicación es la experimental con enfoque cuantitativo, pues la mayoría de los estudios mencionados nacen en laboratorios, en aras de crear nuevos caminos que conduzcan a innovar en la aplicación de métodos rentables desde el punto de vista técnico, económico y tecnológico para tratar las aguas residuales y generar fuentes de energía sostenibles.

5.2. Procedimientos utilizados para la obtención de energía a partir de aguas residuales

En la actualidad existen diversos procedimientos que sirven de soporte para tratar las aguas residuales y obtener a partir de ella energía limpia, libre de agentes contaminantes, económica y sostenible. En esa dirección, mediante una revisión de literatura se obtuvieron los siguientes resultados:

5.2.1. Procedimientos basados en el uso de celdas de combustible microbiana

Otro de los procesos traídos a colación por Pistonesi y col. (2010), es el uso de celdas de combustible microbianas (MFC). En este procedimiento los microorganismos no transmiten de manera directa los electrones formados a su “aceptor Terminal”, por el contrario, se desvían al ánodo. Es importante acotar, que la transmisión de electrones al ánodo puede suceder de diversas maneras como, por ejemplo, a través de la “membrana celular” o desde un “mediador soluble”,

circulando los electrones por intermedio de un circuito exterior.

La utilización de celdas de combustible microbiana para el tratamiento de aguas residuales se ha venido aplicando para limpiar las aguas de uso doméstico. No obstante, se ha consolidado como un sistema de gran utilidad para obtener energía eléctrica en “sedimentos marinos, así como lagunar”, en otras palabras, este procedimiento tecnológico facilita la producción de electricidad.

Sobre este particular Revelo y col. (2013) exponen que las celdas de combustible microbiana es un sistema bioelectroquímico, utilizado no solamente para generar energía sostenible sino también en procesos de separación de materia orgánica y “biorremediación”, e implica un amplio conocimiento en ecología microbiana para entenderla, comprenderla y darle la interpretación adecuada.

Acotan, que es un procedimiento basado en el uso de bacterias para transformar la energía química alojada en estos microorganismos en un “sustrato de energía eléctrica”. A diferencia de otros sistemas, la CCMs se manejan con temperatura ambiente, generando muy poca cantidad de dióxido de carbono, lo cual se traduce en un menor impacto ambiental. Adicionalmente, no requieren de una conducción de energía, claro siempre y cuando cátodo abiótico sea ventilado estáticamente o se trate de un biocátodo.

Según Revelo y col. (2013), las proyecciones a futuro de este sistema apunta al uso en zonas distantes en los cuales los requerimientos de consumo eléctrico sean básicos, pues cuentan con una enorme capacidad lo que lo convierte en una opción efectivamente viable, no solo para tratar las aguas residuales, sino para producir energía. En definitiva, los mencionados autores señalan las bondades del uso de las celdas de combustible microbiana, ya que es posible generar energía renovable a través del aprovechamiento de la biomasa encontrada en las aguas residuales bien sean domesticas o industriales (Ver Figura 2).

Paralelamente, Mateo y col. (2015) reafirman lo expuesto por Pistonesi y col. (2010), respecto al uso de las celdas de combustible microbiana (CCM) para producir energía, acotando que es un tipo de tecnología idónea para reemplazar los “reactores biológicos” convencionales ubicadas en las estaciones utilizadas para limpiar las aguas residuales. La

propuesta de los autores se fundamenta, específicamente en estudiar la configuración de dos tipos de CCM en aras de analizar su comportamiento y partiendo de los hallazgos desarrollar nuevas alternativas que sean autosostenibles.

Entre los modelos a estudiar resaltan en primer lugar las celdas de combustible microbiana de “doble comportamiento”, la cual está caracterizada por utilizar membranas de reemplazo iónico para extraer los microorganismos aislados en el “compartimento anódico” y la solución ácida detenida en el “compartimento catódico”. Se caracterizan por ser componentes de fácil construcción, sencillos, pero con una generación de energía restringida (Ver Figura 3).

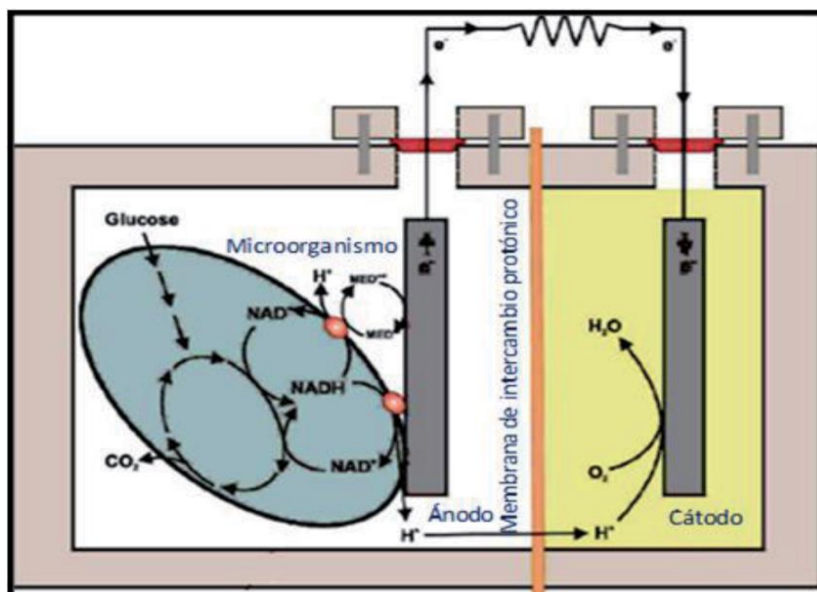


Figura 2. Celdas de combustible microbiana. (Tomado de Góngora y col., 2017)

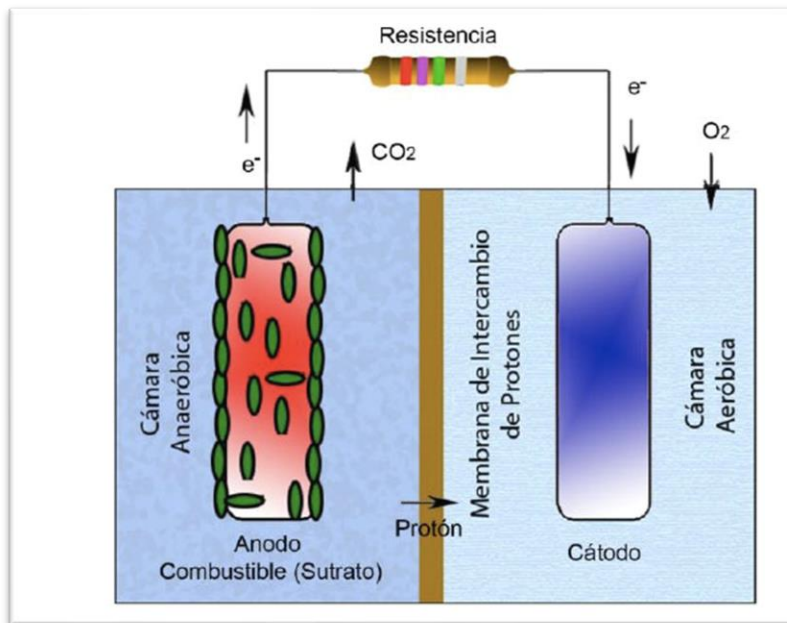


Figura 3. Celdas de combustible microbiana de doble cámara. (Tomado de Mateo y col., 2015)

El segundo tipo de celda estudiado es la denominada “air breathing”. A diferencia del primer modelo referenciado, en este se halla un cátodo abierto al ambiente, por lo tanto, el oxígeno requerido para la transformación catódica viene directamente del aire. Asimismo, durante el proceso de experimentación de ambos modelos de configuraciones se comprobó que la capacidad de las celdas “air breathing” para extraer la materia orgánica de las aguas residuales es menor que el proceso de “las celdas convencionales de doble compartimento”.

5.2.2. Procedimientos de producción de energía a partir de biogás

Tejera y col. (2015) exponen sobre la obtención de energía renovable a partir de uso del biogás como una fuente generadora de

electricidad. En esa dirección, puntualizan que es una técnica bastante económica, con un impacto ambiental controlado, aunado a ello se tiene el hecho de ser una alternativa autosustentable para la empresa en la cual se realiza el estudio, pues le permite generar energía eléctrica y calorífica para uso propio.

Ahora, en el caso específico de la empresa en cuestión plantea un cambio, es decir aprovechar los efluentes generados en la refinadora de aceite y con ello aumentar la capacidad su eléctrica. Por lo tanto, se prevé utilizar el biogás obtenido, primeramente, como combustible para generar electricidad, produciendo un aproximado de 462,8 kWh por día, lo cual se traduce en un ahorro de energía estimado de 0,17% <> 170,16 MWh. En armonía con lo anterior, Barragán y col. (2019) acotan que actualmente se cuenta con

diversos métodos tecnológicos para producir energía renovable, uno de ellos lo constituye la obtención de energía a partir de biogás de las aguas residuales. El procedimiento utilizado se denomina “biogás de biodigestores” y consiste en estabilizar el lodo contenido en este recurso a través de métodos aeróbica o anaeróbica.

5.2.3. Procedimientos de producción de energía a partir pilas de combustible

Pistonesi y col. (2010) señala que el alojamiento de una “pila de combustible” en el medio ambiente, es una alternativa viable para obtener energía eléctrica de manera natural a partir de las comunidades microbianas, el procedimiento se conoce como “célula de combustible sedimentaria” y

consiste en enterrar un ánodo en un “sedimento anaerobio” la cual funge como una cámara anódica, no obstante, el cátodo permanece expuesto en la etapa húmeda aeróbica que resguarda el sedimento.

Bosch y col. (2020) reafirma lo expuesto por Pistonesi y col. (2010) y acota que este procedimiento es uno de los primeros en ser utilizados para obtener electricidad a partir de la depuración de las aguas residuales. El sistema se basa en someter la materia orgánica a un proceso de oxidación con microorganismos unidos al ánodo. Los electrones producidos durante el proceso de oxidación son trasladados al ánodo y usados en la generación de energía eléctrica (Ver Figura 4).

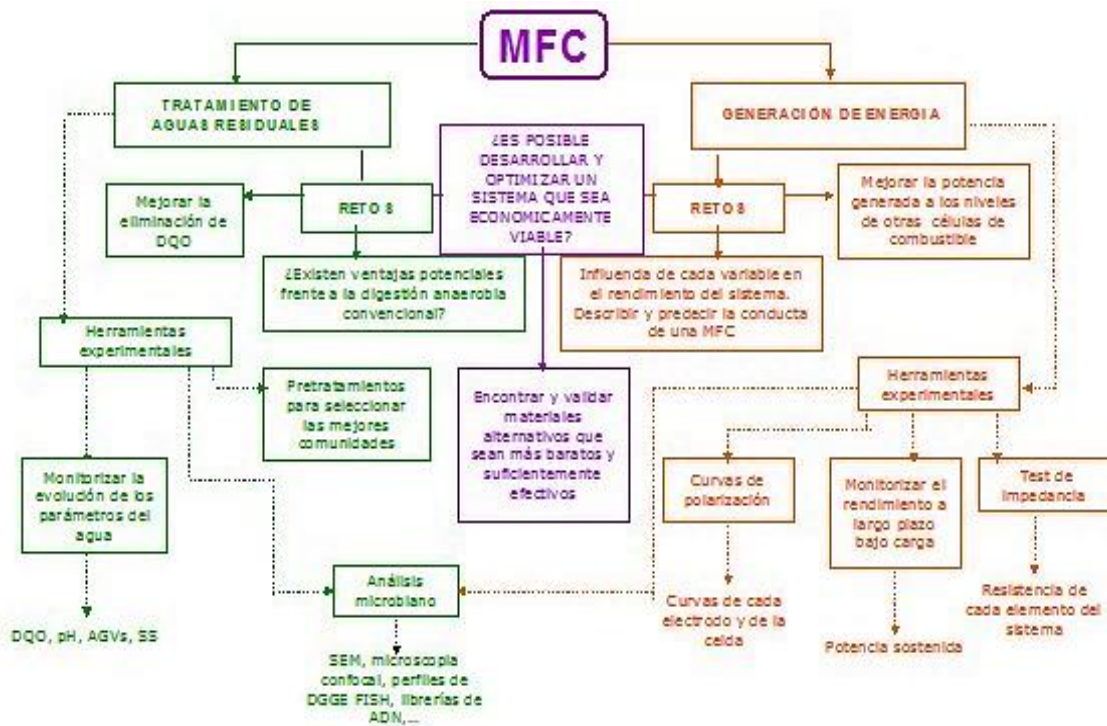


Figura 4. Procedimiento de tratamiento de aguas residuales con pilas microbianas. (Tomado de Bosch y col., 2020)

Procedimiento de producción de energía a partir de humedales artificiales

En este mismo orden de ideas, Delgadillo y col. (2010) hacen referencia al uso de humedales artificiales para depurar el agua residual de materia orgánica y nutrientes a través de un conjunto de procedimientos físicos, químicos y biológicos. Para llevar a cabo el proceso se ubica un ánodo en el área “anaerobia del humedal”, se produce electricidad de manera natural y simultáneamente tratar el agua residual, asegurando ser un procedimiento rentable, pero con poco alcance en la producción de potencial energético.

Insignares (2013) reafirma el argumento de Delgadillo y col. (2010) y explica que actualmente se cuenta con una importante variedad de mecanismos tecnológicos

aplicables al tratamiento de aguas residuales, claro cada uno de ellos tiene una finalidad específica o predefinida. En ese sentido, refiere el uso de humedales artificiales de medio suspendido como una alternativa viable para producir biomasa a partir del tratamiento de aguas residuales para producir energía. Este es un proceso cuyo fundamento es la construcción de humedales de Lemna minor a los cuales se le hará una estimación del “potencial energético bruto”. (Ver Figura 5)

Puntualiza, que la generación de biomasa obtenida de la lemna a través de los sistemas de tratamiento de las aguas residuales para producir energía es reducida, pues la misma área de los humedales no se presta para sanear eficazmente el agua, lo cual es un indicativo de que estos humedales requieren mayores espacios para tratar el “excedente” producido.

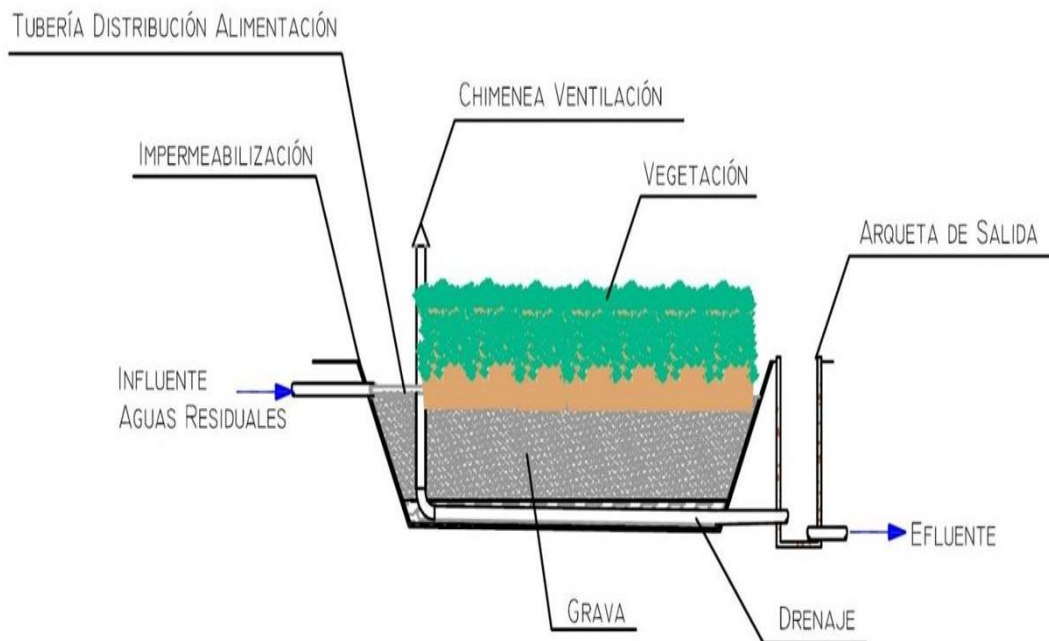


Figura 5. Estructura de un humedal artificial. (Tomado de Insignares, 2013)

5.2.4. Procedimiento de producción de energía a partir de la digestión anaerobia

Mass y Medrano (2013) hacen alusión al tratamiento de aguas residuales por medio de la digestión anaeróbica, explican que se trata de un sistema orgánico o biológico relativamente económico, cuyo soporte es el uso de la innovación tecnológica en la ejecución de cada proceso microbiológico, orientado exclusivamente al aprovechamiento de la materia orgánica para generar metano, a tal efecto, se hace uso de una diversidad de bacterias y microorganismos.

Ahora, este procedimiento se centra en descomponer la materia orgánica mediante la manipulación de un “ecosistema bacteriano” parcialmente complicado, no requiere de la presencia de oxígeno, lo cual facilita que la materia orgánica se transforme en metano y dióxido de carbono. En ese contexto, los tratamientos anaerobios contribuyen significativamente a depurar biológicamente el agua residual, puesto que no requiere oxígeno y adicionalmente produce biogás con un alto potencial energético, permitiendo crear a partir de ella fuentes sustentables de energía, tal como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

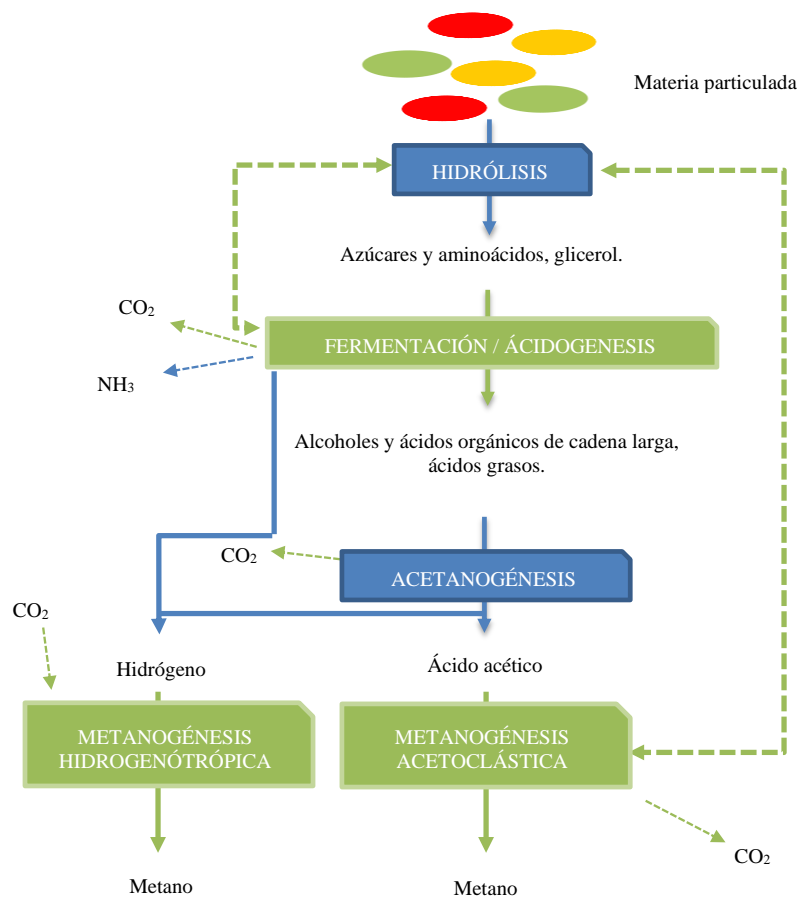


Figura 6. Proceso de digestión anaerobia. (Adaptado de Castro, 2016)

En la digestión anaerobia, como ya se ha mencionado no ocurre un proceso de oxidación, por tanto, la demanda química del oxígeno, que se encuentra ausente pasa a ser ocupada por el metano, abarcando de 90 a 97% del total de la materia orgánica absorbida y solamente de 3 a 10% aproximadamente se transforma en lodo residual. Es importante acotar, que dentro de todo este proceso solo se libera una reducida cantidad de energía, pues la mayor parte de ella es energía química, es decir, metano. Como puede observarse es una tecnología que ha venido calando en diversos sectores, especialmente en el industrial, quienes han implementado sistemas de tratamiento apoyados en reactores “Upflow Anaerobic Sludge Blanket” (UASB), en español conocidos como “Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente” (RAFA) y los “Expanded Granular Sludge Bed Digestion” (EGSB) de última generación.

Castro y col. (2016) señala que el proceso de Digestión Anaeróbica (DA) se basa en la desintegración de la materia orgánica, pero sin la presencia de un proceso de oxidación, es decir, no requiere de aireación y se ejecuta a partir de las fases bioquímica de “hidrolisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis”. Cada una de estas fases se asocia a los requisitos metabólicos de una entidad microbiana, generadora de biogás (CH_4 y CO_2) y asimilado, lo cual garantiza la recuperación de energía en “forma de biogás”, tal como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

El tratamiento de aguas residuales a nivel industrial con este procedimiento va a depender de la constitución fisicoquímica del agua, del “tiempo de residencia hidráulico” pues esto garantiza la hidrólisis de los compuestos particulado y la determinación de requisitos operacionales del proceso que sirvan de soporte a las fases de metanogénicas acetoclásticas, puesto que este conjunto nutre la catalización del biogás producido.

Por otra parte, se tiene la viabilidad de biometanización (PBM) para establecer la cantidad de metano producido por “masa de sustrato”, además contribuye con la valoración de la factibilidad del proceso anaerobio y planear su diseño con base en cuantificaciones operacionales, es decir, cantidad de metano producido, periodo de adaptabilidad de la entidad microbiana y porción de “materia degradable”. Cabe mencionar que, la producción y medidas cinéticas del procedimiento de digestión anaerobias a nivel de industrias está sujeta a la fuente de inóculo, es decir, de la correlación “inóculo/sustrato y la temperatura” ejecutado durante este proceso.

GIZ México (2018) trae a colación el sistema de tratamiento para aguas residuales basado en la biodigestión anaeróbica de lodos provenientes de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR). Expone, que mediante este procedimiento se busca sanear el agua de los agentes contaminantes y tratar los lodos residuales producidos, para extraer subproductos como el biogás y el digestato,

por ser dos componentes de suma importancia en la generación de energía. Este procedimiento consiste en dar un tratamiento preliminar, es decir, se introduce el agua residual al biodigestor, posteriormente se pasa al tratamiento primario o precipitación de la materia en suspensión. En el paso siguiente corresponde al tratamiento del lodo

secundario, acá se obtiene lodo activado biodegradable a través de procesos biológicos. La finalidad de todo el procedimiento es secar el lodo residual para producir energía calorífica que pueda usarse de forma sustentable (Ver Figura 7).

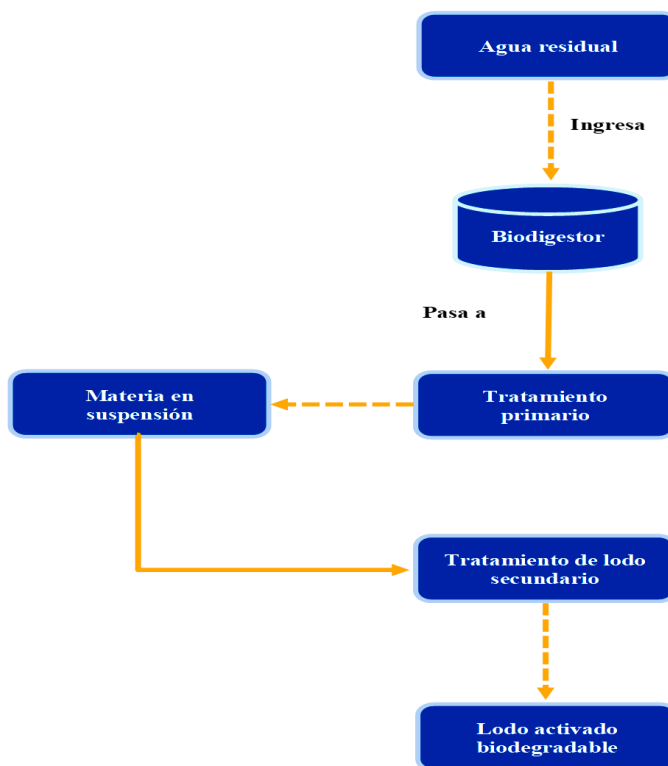


Figura 7. Tratamiento para aguas residuales basado en la biodigestión anaeróbica de lodos.

5.2.5. Otros procedimientos

En este mismo orden de ideas, Pistonesi y col. (2010) señalan que las aguas residuales también pueden ser tratadas con métodos “anaeróbicos de depuración”. El mismo es aplicado en aquellos casos donde la DQO requiere “química de oxígeno” del agua cuando hay un excedente de 15000 mg/l. Ahora, solo ciertos sistemas anaeróbicos consiguen recuperar parte de la energía

química contenida en las aguas residuales para producir biogás, por lo cual se le considera como un método secundario de tratamiento.

Pistonesi y col. (2010) explican que hay una diversidad de procesos para ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales y obtener energía a partir de ello. En ese sentido, puntualizan que puede usarse microbios para limpiar las aguas residuales y aprovechar la

extracción de componentes y generar energía. Según lo explican Pistonesi y col. (2010) este es un proceso que consiste en utilizar bacterias como un mecanismo de oxidación del combustible y/o materia orgánica y transportar los “electrones a un electrodo (ánodo)”, que se encuentran unidos a un cátodo por medio de un material transmisor contentivo de una resistencia (Ver Figura 8).

Ahora, las cámaras que alojan los electrodos, la anaerobia y la aerobia, se relacionan a través de una “membrana de intercambio catiónico”, abriendo paso al flujo de protones. De modo que, al combinar los protones producidos durante el proceso de oxidación de la materia

orgánica se genera la fusión del oxígeno y los electrones que ascienden al cátodo para producir agua.

Para Ceballos y Hidalgo, (2013) el metano contenido en las aguas residuales constituye una importante fuente energética, en ese sentido consideran que es un procedimiento viable para dar tratamiento a las aguas, producir energía y a la vez mitigar el impacto ambiental. Para la obtención del metano se parte de un proceso de digestión anaeróbica en un biorreactor, en este caso específico fue usado biorreactores de Bach y “semicontinuo de agitación intermitente”.

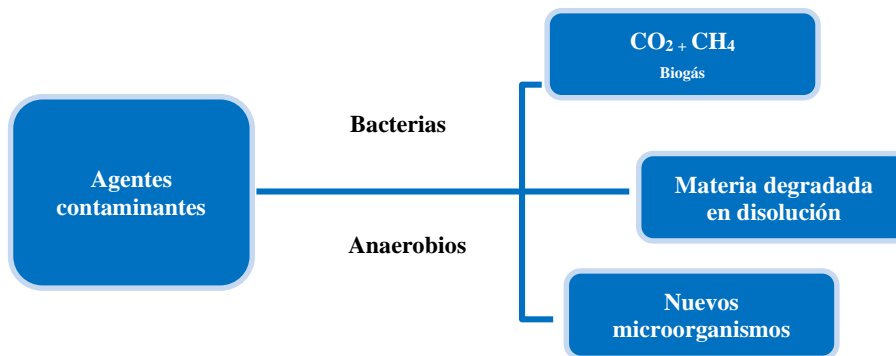


Figura 8. Métodos anaeróbicos de depuración. (Fuente: A partir de Istonesi y col., 2010)

Ahora, por tratarse de una granja porcina se recicló el agua residual y los excrementos porcinos como materias para las operaciones agronómicas, dándole tres tratamientos continuos, y así aprovechar al máximo los nutrientes al momento de su extracción, logrando determinar que la producción de metano está vinculada a la caracterización de los residuos del agua y no a la “carga orgánica” implantada al digestor, lo cual

conlleva a valorar el potencial del metano como fuente energética.

Por su lado, Aguilar y Blanco (2018) refiere el uso del metano obtenido de los procesos anaeróbicos como una alternativa para obtener energía a partir del lodo contenido en las aguas residuales. Ahora bien, los métodos para tratar el lodo pueden variar, esto dependerá de la fuente, de la procedencia de

las aguas residuales y de los procedimientos de instalación propuestos. De modo que, al activar este sistema se demanda abastecimiento de energía eléctrica para poder transportar oxígeno tanto al agua como a las bacterias, proceso ejecutado a través de compresores y aireadores mecánicos.

El proceso de recuperación de metano a través de las PTAR se realiza utilizando las aguas residuales, mismas que son debidamente tratadas con procedimientos de digestión anaerobia, asimismo puede ser sustituido por tratamientos “aerobio de lodos primarios por tratamiento anaerobio”, pero apoyado en la captación de gas. De manera pues, que la digestión anaerobia es una fase biológica en la cual los lodos por la acción de un conjunto de microorganismos y por falta de oxígeno se desintegran en biogás que puede contener de 60% a 70% de metano, 30% de dióxido de carbono y un 3% dividido entre nitrógeno y oxígeno.

Por su parte, Blanco (2014) hace alusión al aprovechamiento del lodo residual para optimizar la capacidad energética. Conforme a los planteamientos de la autora este es un procedimiento que busca darle un uso alternativo a los lodos resultantes del tratamiento de las aguas residuales, empleando para ello un “proceso de secado”, pues de acuerdo con estudios previos, comprobaron que al suprimir la humedad los residuos alcanzan un

significativo potencial calorífico, el cual puede ser utilizado como “biocombustible sólido” para producir energía térmica.

La esencia de este procedimiento subyace en reducir la capacidad de un kilo de lodo de residual en estado húmedo a 100 gr. de cenizas a partir de un proceso de combustión. En sí, la idea es extraer y eliminar la humedad en un lapso de tiempo corto, empleando para ello el calor de la “reacción bioquímica” generada en el reactor, en esa dirección se busca reducir la humedad, pero aumentar el potencial calorífico inicial de 50% a 80% aproximadamente (Ver Figura 9).

Según explica Blanco (2014), el proceso de secado parte de la aplicación de una corriente sostenida de oxígeno a una composición de lodo y “agente estructurante”, generando de este modo una reacción “bioquímica” e incrementado la temperatura de la “matriz de lodos”. Es evidente que este proceso conjuga dos elementos importantes, es decir, al incrementar la temperatura y acoplarse al paso de oxígeno extrae la humedad contenida en el residuo. Otro aspecto por considerar es la utilización de la tecnología de biosecado, en este caso se usó la cascarilla de arroz, pues es capaz de eliminar hasta un 35% de humedad en un periodo relativamente corto, claro, esto es directamente proporcional al control de temperatura establecido. (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

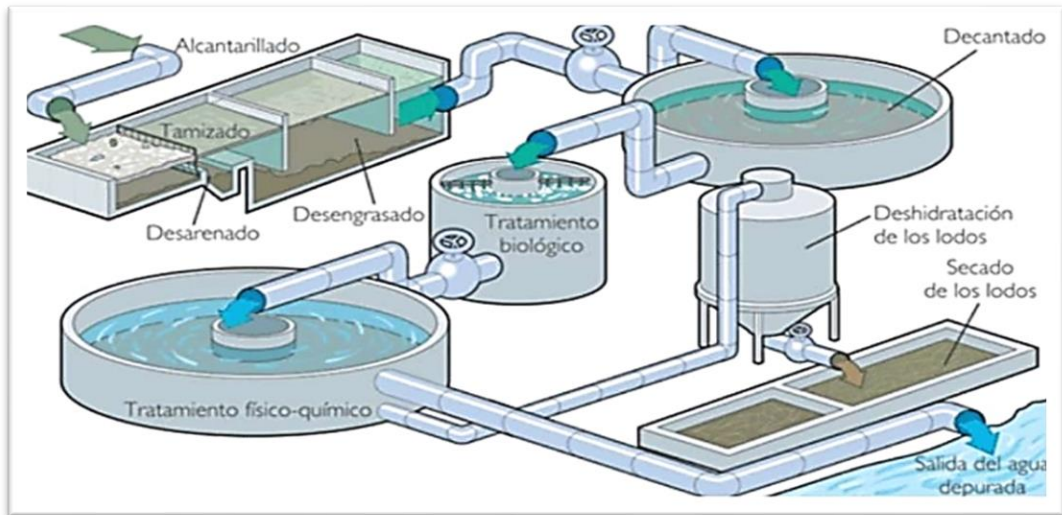


Figura 9. Tratamiento de las aguas residuales para obtener lodo residual. (Tomado de Blanco, 2014)

Los avances tecnológicos en materia de tratamiento de agua residual con fines energéticos son muchos, cada día se innova y sale al mercado nuevos procedimientos para facilitar y garantizar la depuración de las aguas y aprovechar al máximo sus nutrientes. Es el caso de Electrochemical water treatment system in the dairy industry with hydrogen recovery and electricity production, (2016), quien emprendió un proyecto para sanear las aguas residuales de una industria productora de lácteos y generar energía a partir de este recurso y el suero.

Según acotan, se trata de recuperar el hidrógeno contenido en estos dos elementos, refinarlo y producir un subproducto de “procesos electroquímicos” que produzca energía eléctrica. Pues bien, tal como ya se hizo mención este procedimiento busca generar electricidad aplicando tecnología para transformar el hidrógeno y utilizar el producto resultante dentro de la misma industria, pero puede extenderse a otro tipo de empresas de alimentos o productoras de biodiésel.



Figura 10. Proceso de secado del lodo residual. (Tomado de Blanco, 2014)

Los estudios experimentales puesto en práctica dentro de la industria, han dado muestra de ser un procedimiento viable, pues los hallazgos denotan que utilizando este sistema el consumo eléctrico puede reducir hasta un 10%, el uso de agua disminuyó a 30% y se logró reciclar las aguas residuales de esta organización entre un 80 y 95%.

No obstante, la proyección con este tipo de procedimiento es amplificar el sistema de tratamiento de suero y aguas residuales, no solo en esta industria sino expandirlo a otras con operaciones iguales o similares, pues el esquema simplemente conduce a la articulación del sistema de recuperación de energía eléctrica y la reutilización de las aguas depuradas, en ese sentido, es imperante desarrollo una técnica para extraer las grasas y aceites, así como un mecanismo de electro oxidación. En líneas generales, este procedimiento se perfila como una propuesta ambiciosa para desarrollar un sistema articulado con el tratamiento del suero y las aguas residuales de la industria láctea, que permita regenerar el sistema eléctrico y reutilizar el agua depurada, generando de ese modo energía a partir de la conversión del hidrógeno.

Un estudio patrocinado por la Universidad Autónoma de Barcelona (2017) indica que las aguas residuales contienen infinidad de microorganismos, útiles para generar hidrógeno y producir fuentes de energías alternas sostenibles a futuro. Según explica, un grupo de científicos de esta universidad, las

bacterias de este tipo de agua se nutren de materia orgánica y produce electricidad.

En ese contexto, las tecnologías han pasado a jugar un papel de gran importancia en el tratamiento y saneamiento de las aguas residuales. Generalmente están caracterizadas por generar altos costos, pues los métodos de aireación y bombeo requieren fuertes inversiones para tratar de manera adecuada los residuos producidos por el agua, en especial si se habla de eliminar o separar el lodo.

Es así que, un grupo de especialistas inició un procedimiento basado en el uso de celdas microbianas de electrolisis para dar tratamiento a las aguas residuales, el cual es un proceso realizado con microorganismos exoelectrógenas. Las mismas son unas bacterias capaces de actuar en la materia orgánica, oxidarla y producir energía eléctrica que permite la generación de hidrógeno.

Su funcionamiento se enfoca en adicionar pequeñas cantidades de energía en “forma de voltaje”, para recuperar hidrógeno y generar energía pura, obteniendo resultados favorables, pues a través de este procedimiento los investigadores lograron conseguir a partir de la limpieza de las aguas residuales con las celdas de electrolisis intensidades de electricidad y una producción de hidrógeno elevada. (Ver Figura 11).

El Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), (2020) menciona un procedimiento innovador para tratar aguas

residuales, incrementar la materia orgánica y sustentos en las aguas residuales a través de la unificación de dos procesos: la digestión anaerobia y un procedimiento “bioelectroquímico de tercera generación”, en aras de optimizar el tratamiento de las aguas y el lodo residual que producen. En líneas generales, a través de este procedimiento se busca aprovechar los residuos del agua y transformarlos en un potencial energético, para ello se extrae el biometano contenido en el biogás resultante del proceso de digestión anaerobia y se convierte en biomasa acuática, integrando simbióticamente la digestión anaerobia, el electro metanogénesis y la producción de “microalgas y lemna”. En fin, este es un procedimiento que engloba tres tipos de tecnologías de vanguardia con un solo objetivo: obtener fuentes alternas de energía a partir de las aguas residuales.

Meneses (2017) menciona que las aguas residuales pueden tratarse con diferentes procesos para desarrollar bioenergía, no obstante, advierte que el procedimiento para

generarla es costoso, puesto que tiene dependencia directa de los avances tecnológicos. Es así que, para aprovechar en toda su extensión la bioenergía es imperativo articular las tecnologías a utilizar para generarla con los ecosistemas y otros sistemas comprometidos con el procedimiento de producción de bioenergía, en aras de aminorar costos, garantizar el mayor provecho económico y proteger el medio ambiente a través de la creación de sistemas de energía sostenibles que se apoyen en la depuración de las aguas residuales.

Sobre este particular y en concordancia con lo expuesto por Meneses (2017), Farias (2016) trae a colación de los Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales (STAR), explica que es emplea unidades “biológicas” como fundamento central del proceso. Se caracterizan por producir biogás “rico en metano” y lodo residual, como subproductos que absorben un importante porcentaje de energía química proveniente de los agentes contaminantes.

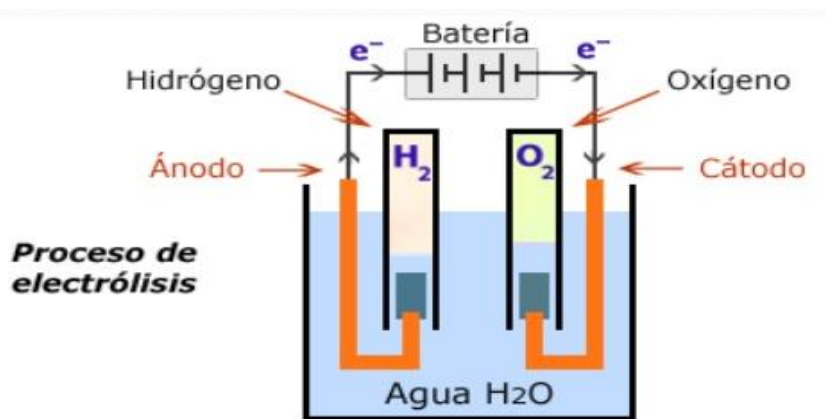


Figura 11. Proceso para obtener hidrógeno en una celda de electrólisis. (Tomado de Del Valle, 2017)

Ahora, según lo refiere el autor este tipo de tecnología ha ido evolucionando, logrando crear modelos que protegen el ambiente con mayor eficiencia y alcanzar mayores niveles en la producción de energía, esto teniendo en cuenta las implicaciones derivadas de la obtención del biogás por los impactos generados al medio ambiente.

En esa dirección, el desarrollo de la biotecnología pasa a jugar un importante papel en la optimización de los procesos para generar energía, bien sea a base de “anaerobia o fotosintética” para poder crear biohidrógeno o simplemente aprovechar los nutrientes contenidos en las microalgas e inclusive llevar a producir energía eléctrica a través de celdas de combustible microbiana.

Es evidente, que todas las tecnologías empleadas para dar tratamiento a las aguas residuales brindan salidas energéticas variables, cada una con características diferentes y con menos limitaciones técnicas y económicas en la obtención del biogás. De este modo, este tipo de tecnología se fortalecen, al tiempo que el uso energético del biogás y los lodos residuales se acentúa dentro de todo el proceso de transición tecnológico, especialmente en sectores en los cuales acceder a la tecnología para tratar las aguas residuales y extraer energía se limita.

Sobre ese particular Meneses (2017) señala que el procedimiento ejecutado con biogás obtenido a través de sistemas de tratamiento de aguas residuales (STAR) para obtener energía, no es tan utilizado como el biogás de

los “rellenos sanitarios, el de origen agrícola o el de pasturas energéticas” y puede deberse a los mismos costos inversión generados. Asimismo, el aprovechamiento de la energía obtenida por medio de los sistemas de tratamiento de aguas residuales involucra diferentes aspectos, destacando entre ellos delinear políticas para introducir el concepto de energía renovable, en lugares donde se han implementado o vendido una idea fundamentada en otros mecanismos como, por ejemplo, la biomasa, bien sea sólida o residual e induciendo de manera directa al uso de fuentes de energía convencional, darse la oportunidad de sacar provechos a este recurso.

Ñacato, (2018) explica un procedimiento para dar tratamiento a las aguas residuales basado en el uso de celdas de combustible microbiana. Señala que se trata de una tecnología exequible por tener un bajo costo, sin embargo, es un sistema que ha mostrado, según su criterio algunas deficiencias, lo cual conlleva a proponer la utilización de este tipo de tecnología, pero conectada a un campo magnético estático para optimizar su rendimiento.

Ahora bien, la función cumplida por el campo magnético dentro de todo este proceso ha sido debidamente estudiada y analizada, por ser un método innovador aplicado para “afectar la actividad electroquímica” y el desarrollo de bacterias. Este procedimiento consiste en unificar el campo magnético a las celdas de combustible en aras de logra un mayor rendimiento y optimizar la actividad

“bioelectroquímica”, reduciendo así la disminución de las actividades del “ánodo” y la “resistencia” interna. De allí que las bacterias utilizadas se tratan con frecuencias (ELFEMF) bajas, poniendo en evidencia afectaciones tanto positivas como negativas respecto al desarrollo de celular y factibilidad.

Claro, esto depende de las cuantificaciones físicas del campo electromagnético, es decir, de la frecuencia aplicada y “densidad del flujo magnético”, del tiempo durante el cual se expongan y del prototipo de células bacterianas empleadas. De manera que, al acoplar el campo magnético a las celdas de combustible microbiana se busca optimizar la separación de DQO, así como la producción de voltaje y la intensidad de electricidad, respecto a las celdas de combustible microbiana tradicionales.

5.3. Ventajas y las desventajas asociadas a cada método de obtención de energía a partir de aguas residuales

Sin lugar a duda, cada procedimiento para tratar las aguas residuales y producir energía trae consigo sus pros y sus contras, situación que conlleva analizarlas y con base a los resultados de cada estudio realizado, determinar la mejor opción para aplicarla, pues no todos se ajustan a las condiciones técnicas ni económicas. Siendo, así las cosas, seguidamente se presenta algunas ventajas y desventajas que se deslinden de los procedimientos mencionados en el apartado anterior.

5.3.1. Celdas de combustible microbiana

De acuerdo con Pistonesi y col. (2010) la producción de energía eléctrica a través de procedimientos con celdas de combustible microbiana presenta las siguientes ventajas:

- No presenta dificultades con las escalas.
- No genera sonidos eléctricos, pues no existen cortes de “campos magnéticos” ni cambios.
- Es una inversión rentable, pues las transformaciones parte de un combustible específico.
- Utiliza cualquier tipo de combustible que pueda ser rectificado al separar el hidrógeno de su estructura.
- Puede alcanzar un rendimiento hasta de 80% o más.

Por su parte, Figueredo y col. (2014) señalan que las celdas de combustible microbiana son sistemas rentables, ya que son factibles técnicamente. Las MFC son sistemas altamente prometedores por su factibilidad técnica, económica y de fácil manejo. Agregan, además que pueden articularse con otros procesos “innovadores”, como por ejemplo con los biosensores, la “remediación ambiental” como el caso STAR o sistemas de tratamiento de aguas residuales, haciendo de ellas no solo una opción viable, sino también en una alternativa prioritaria desde el punto de vista científico, pues se ajusta a las demandas de las políticas actuales, las cuales enfatizan en la búsqueda de soluciones energéticas sostenibles.

En esa misma dirección, Mora y Bravo, (2017) argumentan que son unos dispositivos “versátiles” ajustables a diferentes entornos o ambientes, gracias a la capacidad que poseen. De allí las ventajas a nivel funcional y operativo atribuido, pues permite la transformación continua de un “sustrato energético en electricidad”, consiguiendo remover la materia orgánica, así como las “partículas contaminantes” de las aguas residuales.

Igualmente, puede utilizarse eficazmente en cualesquiera circunstancias ambientales, incluyendo a bajas temperaturas, adicionalmente no genera salida de gases contaminantes, debido a que la única salida de dióxido de carbono que regresa a la atmósfera, es para ser utilizado como potencial energético en lugares donde no cuenten con una subestructura eléctrica, lo cual no representa ningún riesgo desde el punto de vista operativo. Para Farias (2016) este es un sistema para la transformación directa de energía a partir de un sustrato, mostrando ventajas significativas sobre otros procedimientos utilizados para este mismo, destacando entre ellos:

- Su funcionamiento se ajusta a las temperaturas del ambiente, puede tener la misma función a altas o bajas temperaturas, además de permitir el uso en lugares remotos donde la conexión a los sistemas de energía tradicionales ha sido compleja.
- No demanda procedimiento con gases ya que los gases emitidos están enriquecidos con dióxido de carbono sin ningún tipo de valor “energético residual”.
- Si se compara con otros tipos de tecnologías de tratamiento de aguas residuales, este sistema produce una reducida cantidad de lodo residual. Lo cual representa un ahorro en el costo generado para deshidratar este componente.
- Su versatilidad permite el acoplamiento a otros sistemas energéticos con requerimientos diferentes

Por su parte, Medina y Zapata (2017) mencionan que si bien es cierto que los sistemas de celdas microbianas son rentable y traen consigo un conjunto de ventajas para el usuario, también es cierto que como todo sistema puede presentar algunas dificultades , asociadas a una serie de factores, entre los cuales destacan:

- Las tecnologías emergentes: según plantea el autor existen problemas si resolver lo cual incide directamente sobre el funcionamiento de las pilas de combustible, sobre la vida útil que pueda tener, repercutiendo negativamente en la comercialización.
- Oferta y la demanda en el mercado: por ser una tecnología relativamente nueva la demanda en el mercado no es muy alta, lo cual influye en la asignación de costos, pues no puede competir en igualdad de condiciones con las tecnologías convencionales disponibles, lo que

representa un estancamiento para la oferta y la demanda del producto.

- Almacenamiento y transporte: actualmente las empresas no cuentan con espacios idóneos que sean compatibles con el hidrógeno, lo cual conlleva a invertir para mejorar los almacenes e implica el cambio de cañerías, bombas, válvulas, tambores de almacenaje, entre otras demandas que pueden ir surgiendo y deben ser atendidas. Asimismo, se tiene que el hidrógeno es un elemento muy pequeño que puede filtrarse con facilidad, conduciendo a hacer cambios radicales en toda la refinería incluyendo vehículos, cañerías y demás requerimientos.
- Producción de combustible: el proceso para producir hidrógeno es costoso, pues no se cuenta con una fuente de energía que sirva de base y se inicia el procedimiento de cero, es decir someterlo a un proceso de procesamiento y posteriormente separarlo en estado puro.
- Costo: la implementación de este tipo de tecnología es costosa, pues aún no está completamente consolidada, lo cual representa un obstáculo para ponerla en práctica e induce hacia la inclinación de mecanismos más económicos como funcionalidad y operatividad similares.

En sintonía con el planteamiento de Medina y Zapata (2017), Fortuño (2018) trae a colación un conjunto de desventajas y acotan que estas están vinculadas con aspectos que son fundamentales para el buen funcionamiento de un sistema de celdas microbianas, entre las cuales se encuentran:

- Los materiales usados para su implementación a gran escala tienden a ser costosos, lo cual pone en duda la factibilidad económica.
- Actualmente, no se cuenta con estudios que evidencien la durabilidad de los materiales a largo plazo.
- La producción de energía es limitada.

5.3.2. Humedales artificiales

Delgadillo y col. (2010) y Farias (2016) señalan que los humedales artificiales son mecanismos convencionalmente simulados con poca profundidad, que contienen una alta concentración de vegetación flotante o emergente muy característica de zonas pantanosas o húmedas, lo cual representa una herramienta de gran valor para tratar las aguas residuales y aprovechar sus contaminantes como sub productos, no obstante, a pesar de ser una técnica viable trae consigo una gama de ventajas y desventajas que se muestran en la

Tabla 1:

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los humedales. A partir de Delgadillo y col., 2010 y Farias, 2016)

Ventajas	Desventajas
Se obtienen niveles elevados de saneamiento con una inversión muy baja, respecto a otras tecnologías.	El potencial calorífico generado por la leña es bajo.

Ventajas	Desventajas
Es de fácil mantenimiento y el costo es relativamente bajo.	El potencial energético generado puede llegar a cubrir solo 1% de la demanda total.
Absorben, emplean y convierten los componentes contaminantes a través de microorganismos.	No es viable para ser implementado a grandes escalas.
Adhieren concretamente los sustentos presentes en la “superficie del suelo”, así como la materia orgánica.	Pueden encontrarse dificultades de eutrofización

5.3.3. Digestión anaerobia

Castro y col. (2016) y Mass y Medrano, (2013) explican que la digestión anaerobia se fundamenta en un procedimiento complicado en cual interviene un conjunto de microorganismos para descomponen la

materia orgánica en compuestos más simples, para convertirlos en “ácidos grasos volátiles”, los cuales tienen como función mediar y modular todo el proceso realizado. En esa dirección, señalan un conjunto de ventajas y desventajas que pueden observarse en la

Tabla 2:

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la digestión anaerobia. (A partir de Castro y col., 2016 y Mass y Medrano, 2013)

Ventajas		Desventajas
Castro y col. (2016)	Mass y Medrano, (2013)	Mass y Medrano, (2013)
Posibilita elevadas cargas orgánicas que pueden alcanzar un promedio de 20 Kg. mg./l de DQO/ m3.d-	Ser un procedimiento sencillo y fácil para operar.	Emite malos olores (H2S).
La producción de lodo residual es baja.	Es una fuente energética alternativa de metano.	Es sensible a las temperaturas bajas, a las alteraciones de pH y al oxígeno diluido.
N/A	Admite la aplicación de altas cargas “orgánicas”, que pueden superar los 30kg DQO/m3. d.	Los procesos de arranque y estabilización son lentos.
Consumo poca energía.	Sus instalaciones son pequeñas, por lo tanto, no demandan de grandes espacios.	Los consorcios bacterianos son bastante complejos.
Los requerimientos de energía son bajos.	Se puede aplicar a cualquier escala (pequeña, mediana y gran escala) para tratar residuos industriales o domésticos.	La calidad de la salida de agua o efluentes es menor a la producida por los procesos aeróbicos.

Ventajas		Desventajas
Castro y col. (2016)	Mass y Medrano, (2013)	Mass y Medrano, (2013)
Posibilita la reutilización del metano obtenido.	N/A	Algunos de los subproductos producidos pueden causar corrosión a las estructuras.
No requiere de mucho espacio.	N/A	N/A
El gas que se obtiene en los reactores puede usarse para producir energía eléctrica a través del biogás.	N/A	N/A

5.3.4. Producción de energía a partir de la conversión de hidrógeno

Para el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), (2020) la principal ventaja de esta tecnología es el costo operativo que genera, el cual es muy bajo en comparación con otros sistemas utilizados para este fin. De igual modo, resalta la versatilidad interactuar con otros sistemas y transformar el hidrógeno en energía eléctrica. En cuanto a las desventajas, afirman que por ser una propuesta relativamente nueva no hay mucho conocimiento en el mercado de su funcionalidad, lo cual limita el mercado competitivo.

6. CONCLUSIONES

El desarrollo tecnológico ha abierto nuevos espacios para actualizar los sistemas convencionales y acoplarse a las demandas actuales para hacer frente a diferentes retos. Uno de ellos se concentra en encontrar métodos, técnicas y estrategias innovadoras para dar tratamiento a las aguas residuales y aprovechar los subproductos obtenidos a través de ella. el aprovechamiento de las

aguas residuales constituye hoy día una alternativa para generar energía, evidentemente que requiere de un tratamiento físico, biológico y químico para poder eliminar los elementos nocivos y reutilizarla. Ahora bien, a través de una revisión de literatura se obtuvo información significativa para que permitió responder a los objetivos específicos propuestos, entre los cuales destacaron:

En cuanto a la clasificación de los estudios que se han adelantado con relación a la obtención de energía a partir de aguas residuales, se determinó que existe un marcado interés por indagar en el tema. actualmente existe una variedad de estudios orientados a estudiar el tratamiento de las aguas a nivel general; sin embargo, esa atención se ha concentrado también en el uso de las aguas residuales como una alternativa viable para obtener subproductos reutilizables en diferentes áreas, incluyendo su tratamiento para generar energía.

Dentro de los estudios consultados se observó que se han hecho grandes aportes al respecto,

los cuales abarcan desde la aplicación de metodologías enfocadas en la búsqueda de tecnologías de vanguardia hasta estudios empíricos, siendo estos últimos los de mayor relevancia, pues la mayoría de las fuentes consultadas se fundamentan en investigaciones cuantitativas experimentales con los cuales se trata de comprobar la efectividad del uso de las aguas residuales para producir energía limpia, a través de estudios prácticos que permita cuantificar los resultados y apoyar las hipótesis planteadas por quienes investigan. Sin embargo, no se niega la existencia de exploraciones cualitativas explicativas, descriptivas o de cualquier otra índole, pero es notorio un marcado interés por la investigación aplicada en laboratorios.

Así mismo, frente a la determinación de los procedimientos utilizados para la obtención de energía a partir de aguas residuales por medio de una revisión sistemática de la literatura, se concluye que dentro de todo este contexto el uso de las tecnologías ha jugado un papel preponderante, pues actualmente se dispone de diferentes mecanismos para dar tratamiento a las aguas residuales, aislar los agentes contaminantes y separar los subproductos que pueden ser reutilizados en otros procesos, como la generación de energía, por ejemplo. Entre los mecanismos que actualmente tienen mayor demanda para llevar adelante este procedimiento resalta las celdas de combustible microbiana.

De acuerdo con los hallazgos se estableció que este sistema cuya operatividad se basa en el uso de microorganismos no solo se utiliza para tratar aguas residuales y producir energía, sino que también puede emplearse para separar materia orgánica. Otro aspecto importante que llama la atención de este mecanismo es la dimensión alcanzada, pues a diferencia de otros sistemas tiene mayor amplitud para cubrir la demanda eléctrica en zonas aledañas, lo que pone en evidencia la efectividad de las celdas de combustible microbianas en el manejo de energía sostenible.

Igualmente se evidencia la utilidad del biogás para tratar las aguas residuales y obtener energía, especialmente a nivel industrial. De esta manera queda demostrado que es un sistema bastante rentable, actualizado y representa una opción para auto sustentar el consumo eléctrico de las industrias. Otro sistema que ha cobrado fuerza dentro de los procedimientos para producir energía es el uso de pilas de combustible, el cual es de fácil manejo y rentable técnica y económicamente.

De igual manera, se pone manifiesto que existen otros métodos que han dado buenos resultados en el tratamiento de aguas residuales y producción de energía, claro cada uno tiene sus variantes funcionales y operativas, pero hasta el momento han cubierto las expectativas de los usuarios, por ejemplo, los humedales artificiales permiten la producción de biomasa que posteriormente se emplea en la generación de energía, el problema es que abarca mucho espacio y la

depuración de las aguas no es completamente confiable.

En esa misma dirección, se encontró que la digestión anaerobia es un procedimiento que se mantiene a la vanguardia de la innovación tecnológica, siendo uno de los más demandados por todas las bondades, eficacia y resultados obtenidos para producir energía, sobre todo a nivel industrial. Se puso además de manifiesto otros mecanismos menos utilizados, pero cuya efectividad ha sido comprobada por los investigadores. Muchos de ellos se encuentran en periodos de prueba y los resultados han satisfecho las expectativas de los investigadores, algunos de ellos están enfocados en la obtención de hidrógeno, otros en el uso del metano e incluso en el empleo de lodo residual, lo cual conduce a deducir que no importa el mecanismo seleccionado, lo realmente importante es el producto alcanzado y el beneficio obtenido.

Finalmente, en lo que correspondía al contraste de las ventajas y las desventajas asociadas a cada método de obtención de energía a partir de aguas residuales, se llegó a la conclusión que cada uno de los procedimientos estudiados tienen sus pros y sus contras. En el caso de las celdas de combustible microbiana se observó que en comparación con otros procedimientos es bastante rentable económica, técnica y tecnológicamente, pues es de fácil manejo, se acopla con otros sistemas y no genera mayores gastos de mantenimiento, pero la implementación demanda inversión.

Por su parte, los humedales artificiales son un sistema que facilita la depuración de las aguas residuales, es relativamente económico, en comparación con las celdas de combustible microbiana los costos de implementación son muy bajos. No, obstante, el potencial energético generado no es suficiente para cubrir grandes áreas, como ocurre con otros sistemas de gran escala.

En cuanto a la digestión anaerobia de determinó que es un mecanismo sencillo y de fácil manejo, en comparación con los humedales artificiales no requiere de espacios tan amplios para instalarse, adicionalmente no consumen gran cantidad de energía, reduce costos, pues a diferencia de otros sistemas la cantidad de lodo residual producido es muy poco. El problema que se encontró con este procedimiento es que posee un arranque bastante lento que tiende a retrasar el proceso y presenta sensibilidad a las bajas temperaturas y alteraciones de PH.

Por último, se trae a colación la producción de energía a partir de la conversión de hidrógeno el cual se caracteriza por ser económico y acoplarse con facilidad a otros sistemas para producir energía, es un sistema novedoso del cual hay poco conocimiento, lo cual constituye una limitante para ser usado con mayor confiabilidad.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta Pabuena, M., y Pasqualino, J. (2014). Potencial de uso de biogás en Colombia. *Revista TEKNOS*, 14(2), 27-33.
- Aguilar, I., y Blanco, P. (2018). Methane recovery and reduction of greenhouse gas emissions: WWTP Nuevo Laredo, Tamaulipas, Mexico. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 9(2), 86–111. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-02-04>
- Aguilar I., Blanco P. (2018). Recuperación de metano y reducción de emisiones en PTAR Nuevo Laredo, Tamaulipas, México. 25/03/2020, de Colegio de la Frontera Norte Sitio web: www.revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/download/1672/1337+&cd=6&hl=es-419&ct=clnk&gl=co
- Arias C. (2005). Humedales Artificiales Para el Tratamiento de Aguas Residuales. *Revista Científica General José María Córdova*, vol.3, pp. 40-44.
- Barragán, E., Zalamea, E., Terrados, J., y Vanegas, P. (2019). Factores que influyen en la selección de energías renovables en la ciudad. *Eure*, 45(134), 259–277. <https://doi.org/10.4067/S0250-71612019000100259>
- Blanco, A. (2014). *Aprovechamiento de lodos residuales para cerrar el ciclo urbano del agua, mejorar la eficiencia energética y reducir los GEI: caso de la PITAR Nuevo Laredo* (Colegio de la Frontera del Norte). Tomado de <https://www.colef.mx/posgrado/wp-content/uploads/2015/02/TESIS-Blanco-Jara-Perla-Alejandra.pdf>
- Bosch, P., Molognoni, D., Corbella, C., y Borrás, E. (2020). Sistemas bioelectroquímicos para aumentar la sostenibilidad en procesos de tratamiento de aguas. *Automática e Instrumentación*, (156), 29–31. Tomado de <http://www.automatiaeinstrumentacion.com/es/notices/2020/02/sistemas-bioelectroquimicos-para-aumentar-la-sostenibilidad-en-procesos-de-tratamiento-de-aguas-46162.php#.Xtv0JTpKjIV>
- Cadavid, L. (2012). Obtienen energía renovable a partir de aguas residuales. Tomado de A través de un proyecto de doctorado se logra aprovechar los residuos sólidos presentes en estas aguas, reducir la producción de gases de efecto invernadero y recuperar nutrientes y componentes orgánicos. website: <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Obtienen-energia-renovable-a-partir-de-aguas-residuales>
- Castro, L., Escalante, H., Gómez, O., y Jiménez, D. (2016). Analysis of methanogenic and energetic potential from slaughterhouse wastewater using anaerobic digestion. *DYNA (Colombia)*, 83(199), 41–49. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n199.56796>
- Castro, N. (2014). *Diseño y simulación de un proceso de tratamiento de aguas*

- residuales domésticas para la generación simultánea de energía eléctrica mediante celdas de combustible microbianas* (Universidad de San Buenaventura Seccional Cartagena).
<https://doi.org/10.16526/j.cnki.11-4762/tp.2014.11.051>
- Ceballos, W., y Hidalgo, K. (2013). *Estimación del potencial energético a partir del metano producido por las aguas residuales procedentes de la granja porcina de Zamorano* (Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano.). Tomado de <https://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/1782/1/IAD-2013-T012.pdf>
- Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial ((CDTI). (2020). El proyecto VIOe- avanza hacia la sostenibilidad energética de la EDAR. Tomado de La actualidad del sector del agua website: <https://www.aguasresiduales.info/revista/noticias/el-proyecto-vioe-avanza-hacia-la-sostenibilidad-en-ztB529/04/2020>
- Del Valle, F. (2017). Métodos de producción y usos del hidrógeno. (Cultura Científica 4°ESO). Tomado de <https://fernandodelvalle.wordpress.com/2017/02/07/metodos-de-produccion-y-usos-del-hidrogeno/>
- Delgado, O., Camacho, A., Andrade, M., y Pérez, L. (2010). *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales* (Nelson Ant). Tomado de <https://core.ac.uk/download/pdf/48017573.pdf>
- Electrochemical water treatment system in the dairy industry with hydrogen recovery and electricity production. (2016). Proyecto para generar energía a partir de aguas residuales de la industria lechera. Tomado de Residuos profesional website: <https://www.residuosprofesional.com/proyecto-para-generar-energia-partir-de-aguas-residuales-de-la-industria-lechera/%0APROYECTO>
- Farias, N. (2016). *Análisis técnico-económico de la tecnología de celdas bioelectroquímicas microbianas para la producción de energías alternas*. (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.). Tomado de [https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/80/1/Análisis técnico-económico de la tecnología de celdas bioelectroquímicas microbianas para la producción de energías alternas..pdf](https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/80/1/Análisis_técnico-económico_de_la_tecnología_de_celdas_bioelectroquímicas_microbianas_para_la_producción_de_energías_alternas..pdf)
- Fernández, A. Letón, P. Rosal, R. Dorado, M. Villar, S. Sanz, J. (2010). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. España: Dirección General de Universidades e Investigación.
- Figueredo, F., Oyala, A., y Cortón, E. (2014). Celdas de combustible biológicas basadas en el metabolismo fotosintético. *Química Viva*, 13(3), 174–186. Tomado de

- <https://www.redalyc.org/pdf/863/86332856006.pdf>
- Fortuño, A. (2018). *Aplicación de los sistemas bioelectroquímicos en humedales construidos para la mejora del tratamiento de aguas residuales domésticas* (Escola de Camins). Tomado de https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/123894/FortuñoIbañezAlberto_SistemasBioelectroquímicos.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- García J., Bautista M., Hernández A., Zumaya R. (2017). Generación de energía eléctrica a partir de aguas residuales en una celda de combustible microbiana. *Revista de Operaciones Tecnológicas*, vol. 1, pp. 48-56.
- GIZ México. (2018). *Proyectos de Aprovechamiento Energético a partir de Residuos Urbanos en México. Plantas de Producción de Energía en Hornos Cementeros, Biodigestores, Rellenos Sanitarios y Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales*. Tomado de <https://www.giz.de/en/downloads/giz2019-ES-EnRes-Proyectos-de-Aprovechamiento.pdf>
- Guisasola, A., y Baena, J. (2015). Obtienen energía renovable a partir de aguas residuales. Tomado de Investigadores del Departamento de Ingeniería Química han obtenido energía eléctrica e hidrógeno de manera eficiente a partir del proceso de depuración de aguas residuales. El sistema, publicado en *Water Research*, utiliza bacterias que consumen la materia orgánica presente en las aguas residuales. website: <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Obtienen-energia-renovable-a-partir-de-aguas-residuales>
- Hernández, R.; Fernández, C. y Baptista, P. (2011). *Metodología de la investigación*. Bogotá: McGraw Hill. En línea, disponible en: <https://www.uv.mx/personal/cbustamante/files/2011/06/Metodologia-de-la-Investigacion-C3%83%C2%B3n-Sampieri.pdf>
- Hurtado de Barrera, J. (2008). *Cómo formular objetivos de investigación. Una comprensión holística* (Q. Editores, Ed.). Caracas.
- Insignares, K. (2013). *Potencial de producción de biomasa para la generación de energía a partir de sistemas de tratamiento de aguas residuales con base a humedales artificiales de medio suspendido (Municipios de Colombia menores a 30.000 habitantes)*. (Pontificia Universidad Javeriana). Tomado de <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/12492/InsignaresFeoKaelOmar2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Lahera R. (2010). Infraestructura sustentable: las plantas de tratamiento de aguas residuales. *Quivera*, vol. 12, pp. 58-69.
- Lett, L. (2014). Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. *Revista Argentina de Microbiología*, Vol. 46, pp. 1-2.

- Marcet, X., Marcet, M., y Vergés, F. (2018). *Qué es la economía circular y por qué es importante para el territorio*. Asociación Pacto Industrial de la Región Metropolitana de Barcelona: España.
- Mass, K., y Medrano, Y. (2013). Artículo De Revisión: Tratamiento De Aguas Residuales a Partir De Digestión Anaerobia. *Tecnología Al Día*, 49(24), 1–17.
- Mateo, S., Asensio, Y., Zamora, H., Fernández, C., Rodrigo, M., Fernández, F., ... Cañizares, P. (2015). Producción de energía en el tratamiento de aguas residuales. Celdas microbiológicas. *Departamento de Ingeniería Química*, (13071), 5.
- Medina, S., y Zapata, M. (2017). *Evaluación de la producción de energía eléctrica y disminución de DQO en agua residual sintética mediante celdas de combustible microbianas a escala laboratorio* (Fundación Universidad de América; Vol. 12). Tomado de <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6032/1/5152236-2017-1-IQ.pdf>
- Meneses, A. (2017). *Sostenibilidad del Nexus Agua - Energía en Sistemas de Tratamiento de Efluentes Agroindustriales* (Universidad Nacional de Colombia). Tomado de <http://bdigital.unal.edu.co/56383/1/88278917.2017.pdf>
- Ministerio de Vivienda. (2016). *Desarrollo de planes de acción de mitigación para aguas residuales y residuos sólidos*. PAS: Bogotá, Colombia.
- Mora, A., y Bravo, E. (2017). Diversidad bacteriana asociada a biopelículas anódicas en celdas de combustible microbianas alimentadas con aguas residuales. *Acta Biológica Colombiana*, 22(1), 77–84. <https://doi.org/10.15446/abc.v22n1.55766>
- Moreno, A. (2018). *Economía circular: crecimiento inteligente, sostenibilidad e integrador* (Monografía). Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Bogotá, Colombia.
- Muñoz, A. (2008). *Caracterización y tratamiento de aguas residuales* (Monografía). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, España.
- Ñacato, D. (2018). *Evaluación de la aplicación del campo magnético en la producción de energía eléctrica a partir de la degradación de aguas residuales domésticas utilizando celdas de combustible microbianas tipo batch* (Universidad Central de Ecuador). <https://doi.org/10.1109/robot.1994.350900>
- Pistonesi, C., Haure, J., y D'Elmar, R. (2010). *Energía a Partir De Las Residuales* (Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe, Ed.). Bogotá, Colombia: Universidad Tecnológica Nacional.

Quesada F., Calle E., Ortiz J., Orellana D, Pesantes A. (2018). Consumo sustentable de agua en viviendas de la ciudad de Cuenca. 25/03/2020, de 326137735_Consumo_sustentable_de_agua_en_viviendas_de_la_ciudad_de_Cuenca/citation/download

Revelo, D., Hurtado, N., y Ruiz, J. (2013). Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información Tecnológica*, 24(6), 17–28. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000600004>

Salgado A. (2007). Investigación cualitativa: diseños, evaluación del rigor metodológico y retos. *Liberabit*, 13, pp.71-78.

Superintendencia de Industria y Comercio, y Universidad Javeriana. (2014). Tratamiento de aguas residuales. Banco de patentes: Bogotá.

Tejera, D., Recio, D., Pacheco, A., y Martínez, L. (2015). Aprovechamiento energético del biogás a partir de los residuales de la Empresa Refinadora de Aceite de Santiago de Cuba “ERASOL.” *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 46, 324–331. Tomado de http://revista.cnic.edu.cu/revistaCB/sites/default/files/articulos/CB_24-15_M_0.pdf

Universidad Autónoma de Barcelona. (2017). Energía eléctrica a partir de aguas residuales. Tomado de Investigadores de la Universidad Autónoma de

Ingenius Sitio web:
<https://www.researchgate.net/publication/>

Barcelona han obtenido energía eléctrica e hidrógeno a partir de la depuración de aguas residuales. Tomado de: <https://www.libertaddigital.com/ciencia-tecnologia/ciencia/2017-02-26/energia-electrica-a-partir-de-aguas-residuales-276541787/%0A2017-02-26>

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS

PROYECTO DE FIN DE MASTER

HIDROGEOLOGÍA DE LA ISLA DE SANTIAGO
(CABO VERDE)

AUTOR:

D^a CRISTINA SANZ HUESO

DIRECTOR:

Dra. D^a MARIA DEL CARMEN CABRERA SANTANA

Alcalá de Henares, a 8 de julio de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	52
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .	52
2. ZONA DE ESTUDIO	53
2.1 Localización.....	53
2.2 Climatología	53
2.3 Hidrología superficial	56
2.4 Geología	56
2.4.1 Formaciones volcánicas:.....	59
2.4.2 Formaciones sedimentarias del cuaternario (CC)	61
2.5 Suelos y vegetación	61
2.6 Recursos hídricos disponibles, usos y demandas.....	65
2.6.1 Abastecimiento	66
2.6.2 Saneamiento	69
2.7 Agricultura.....	70
3. HIDROGEOLOGÍA	70
3.1 Inventario de puntos de agua	71
3.2 Piezometría	75
3.3 Modelo hidrogeológico conceptual	76
3.4 Hidroquímica y calidad del agua.....	79
3.4.1 Temperatura:	80
3.4.1 pH:	81
3.4.2 Conductividad eléctrica:	83
3.4.1 Facies hidroquímicas.....	89
3.4.2 Hidroquímica isotópica	93
4. DISCUSIÓN	95
5. CONCLUSIONES	97
6. BIBLIOGRAFÍA	97

NDICE DE TABLAS

Tabla 1. Promedios de los consumos de agua per cápita en la isla de Santiago (Malik, K. (2013))......	67
---	----

Tabla 2. Características de los puntos estudiados en el Proyecto Hydroarid (Gonçalves, 2012)......	80
Tabla 3. Valores de temperatura en las diferentes unidades hidrogeológicas (Pina 2009).	81
Tabla 4. Valores del pH en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina 2009)......	82
Tabla 5. Valores de la conductividad en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009).	84
Tabla 6. Valores de la concentración de HCO ₃ en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009)......	85
Tabla 7. Valores de la concentración de Cl en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina 2009)......	86
Tabla 8. Valores de la concentración de SO ₄ en las diferentes unidades hidrogeológicas (Pina 2009)......	87
Tabla 9. Valores de la concentración de NO ₃ en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009)......	89
Tabla 10. Valores de transmisividad y extracciones de las diferentes unidades hidrogeológicas. La información procede de Gonçalves (2012) y Lobo de Pina (2009).	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización de la isla de Santiago (Varela-Lopes et al., 2014).	53	seleccionados por Lobo de Pina (2009).....	72
Figura 2. Precipitación media anual entre 1961 y 2000, (Conçalves, 2012)	54	Figura 14. Manantiales inventariados por Lobo de Lobo de Pina (2009).	73
Figura 3. Diferentes clases de aridez en la isla de Santiago (INMG, 2005).	55	Figura 15. Pozos de gran diámetro inventariados por Lobo de Pina (2009).....	74
Figura 4. Líneas de agua de la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).	57	Figura 16. Mapas piezométricos de la isla de Santiago para los años 1999 y 2002 (Lobo de Pina, 2009).	75
Figura 5. Geología de la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).	59	Figura 17. Modelo hidrogeológico de la isla de Santiago (modificado de Lobo de Pina, 2009).....	77
Figura 6. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NW-SE) (Lobo de Pina, 2009).	62	Figura 18. Localización espacial de los 133 puntos estudiados en el Proyecto Hydroarid (modificado de Gonçalves (2012).....	81
Figura 7. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NE-SW) (Lobo de Pina, 2009).	63	Figura 19. Distribución espacial de la temperatura del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).....	82
Figura 8. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NE-SW) (Lobo de Pina, 2009).	64	Figura 20. Distribución espacial del pH del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009). ..	83
Figura 9. Ubicación de las desaladoras de agua de mar existentes en la isla de Santiago (modificada de figura suministrada por ITC, 2020).....	66	Figura 21. Distribución espacial de la conductividad eléctrica del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).	84
Figura 10. Camión cisterna en la zona de Santa Catarina (Fotografía de Cabrera, 2017).	67	Figura 22. Distribución espacial del bicarbonato en el agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).....	86
Figura 11. Evolución de la población con acceso a agua potable (Valente et al., 2019).....	68	Figura 23. Distribución espacial del cloruro del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009) ...	87
Figura 12. Diferentes tipos de suministro: a) Fuente; b) tanque automático; c) manantial; d) pozos (Valente, 2019).	68		
Figura 13. Localización de los pozos de captación de agua subterránea			

Figura 24. Distribución espacial del sulfato del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009). ..	88	hidrogeológicas. Diagrama de Piper (Lobo de Pina, 2009).....	92
Figura 25. Distribución espacial del nitrato del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009). ..	89	Figura 28. Evolución de la composición isotópica de ^{18}O y ^2H en las diferentes unidades geológicas de las isla de Santiago en comparación con la recta meteórica global y local (Lobo de Pina, 2009).	94
Figura 26. Distribución de las principales facies hidroquímicas en las diferentes unidades hidrogeológicas. Diagrama de Stiff (Lobo de Pina, 2009).	91	Figura 29. Gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD en aguas subterráneas y agua de mar en comparación con la recta meteórica global (Pina, 2011).	94
Figura 27. Distribución de las principales facies hidroquímicas en las diferentes unidades hidrogeológicas. Diagrama de Stiff (Lobo de Pina, 2009).....	91	Figura 30. Distribución espacial del contenido de ^{18}O en aguas subterráneas en la isla de Santiago (Pina, 2011)	95

RESUMEN

La situación geográfica de la isla volcánica de Santiago (Cabo Verde) marca un clima árido o semi árido. Los recursos hídricos de la isla son escasos, por lo que se ha llevado a cabo la construcción de presas y plantas desalinizadoras. Desde el punto de vista hidrogeológico, las formaciones geológicas se agrupan en tres unidades: Unidad Basal, Unidad Intermedia y Unidad Reciente. La primera constituye el zócalo impermeable en la mayor parte de la isla, mientras que la Unidad Intermedia se considera la más productiva hidrogeológicamente y la Unidad Reciente tiene un papel predominante en los procesos de recarga. La piezometría indica que el agua subterránea fluye desde los puntos más altos de la isla hasta la costa, con salidas intermedias en algunos valles. En algunas zonas costeras el ciclo está invertido, lo que favorece la intrusión salina. El modelo hidrogeológico conceptual de la isla contempla un acuífero central bajo la Fm Assomada y la Fm Pico da Antonia, pertenecientes a la unidad Intermedia. La hidroquímica del agua subterránea permite distinguir diversas facies. Algunas responden a la interacción agua roca: Cl-HCO₃-Na o HCO₃-Cl-Na, mientras que en las zonas costeras domina la facies Cl-SO₄-Na en aguas con alta salinidad. Los valores de nitratos son bajos en general, superando los 50 mg/L en la Unidad Reciente. Los isótopos ambientales ($\delta^{18}\text{O}$ y del $\delta^2\text{H}$) confirman el modelo de recarga en la zona de cumbres y descarga hacia el mar y apuntan a la existencia de

procesos de evaporación del agua de precipitación y de escurrimiento.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los recursos hídricos en la República de Cabo Verde son escasos, por lo que limitan el crecimiento económico del país y son objeto de diversos estudios y trabajos financiados fundamentalmente con fondos de cooperación internacional. El proyecto ADAPTaRES pertenece a la convocatoria Interreg de la Unión Europea dedicada a la Macaronesia (MAC 2014-2020) e incluye toda una serie de actuaciones encaminadas a demostrar la capacidad de adaptación al cambio climático en la Macaronesia a través de la reutilización de aguas residuales depuradas, el riego eficiente y la prevención y reducción de la contaminación. Dentro de este proyecto, se contempla específicamente la caracterización hidrogeológica de la isla de Santiago, como punto de partida para conocer la situación previa a las experiencias de reutilización que se plantean en la isla dentro del citado proyecto (<https://adaptares.com/es/>).

En el marco de dicho proyecto, el presente trabajo de fin de máster consiste en una recopilación de información bibliográfica sobre las características hidrogeológicas de la isla de Santiago, perteneciente al conjunto de islas que forman la República de Cabo Verde.

El objetivo principal es la síntesis y exposición del funcionamiento hidrogeológico de la isla. Este objetivo general lleva asociada una búsqueda exhaustiva de información sobre todos los

aspectos que lo condicionan: climatología, geografía, geología, hidroquímica, suelo y vegetación, recursos hídricos, agricultura, usos y demandas del agua de la isla. Los objetivos propuestos permitirán avanzar en el conocimiento hidrogeológico del acuífero insular y en el planteamiento de futuros trabajos tendentes a su mejora. Todo ello redundará en aspectos aplicados, como una mejor planificación de los recursos subterráneos y la identificación de realidades que inciden en la degradación de la calidad de los mismos.

2. ZONA DE ESTUDIO

2.1 Localización

La república de Cabo Verde se encuentra en el archipiélago volcánico macaronésico al cual también pertenecen las islas Canarias, Azores y Madeira, en el Océano Atlántico, a unos 460 km de la costa oeste del país africano de Senegal en el océano Atlántico. Está compuesta por diez grandes islas y cinco islotes. Santiago es la isla donde se encuentra la capital, Praia. Es la más grande y poblada de todas ellas, con aproximadamente un área de 990 km² (Figura 1).

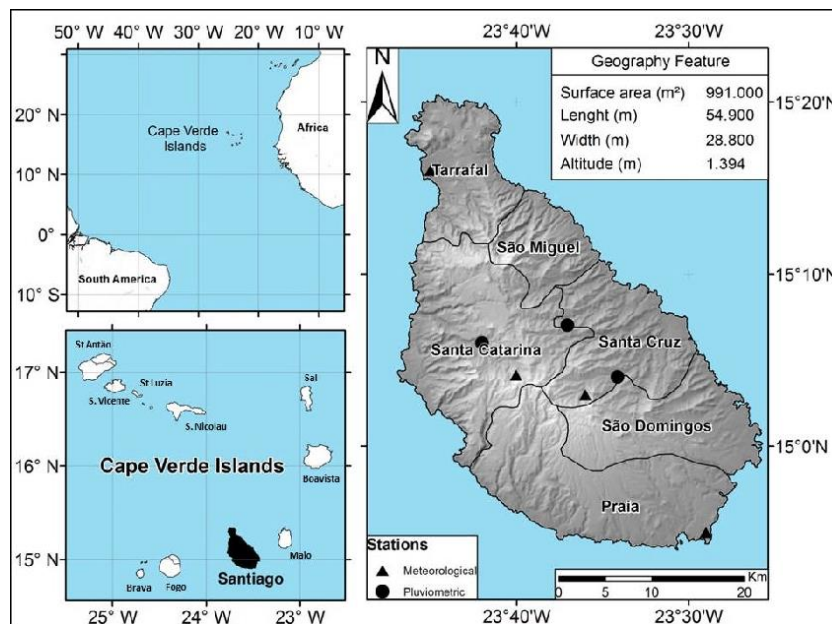


Figura 12. Localización de la isla de Santiago (Varela-Lopes et al., 2014).

2.2 Climatología

Debido a su situación geográfica, la isla de Santiago tiene un clima árido o semiárido compuesto por dos estaciones climáticas diferentes: una estación seca que se sucede entre noviembre y julio y una estación húmeda

entre agosto y octubre. Durante la estación húmeda se producen lluvias muy irregulares, siendo el valor promedio anual 363 mm/año.

Estas precipitaciones están condicionadas por la orografía del terreno, viento, orientación, etc, dando lugar, en ocasiones, a largos

periodos de sequía o grandes lluvias torrenciales (Pina, 2011).

En la Figura 2 se observan las precipitaciones medias entre 1961 y 2000 (Conçalves, 2012)

en la que se recoge más cantidad de precipitación en las cumbres más altas mientras que la cantidad es mucho menor en la zona de costa.

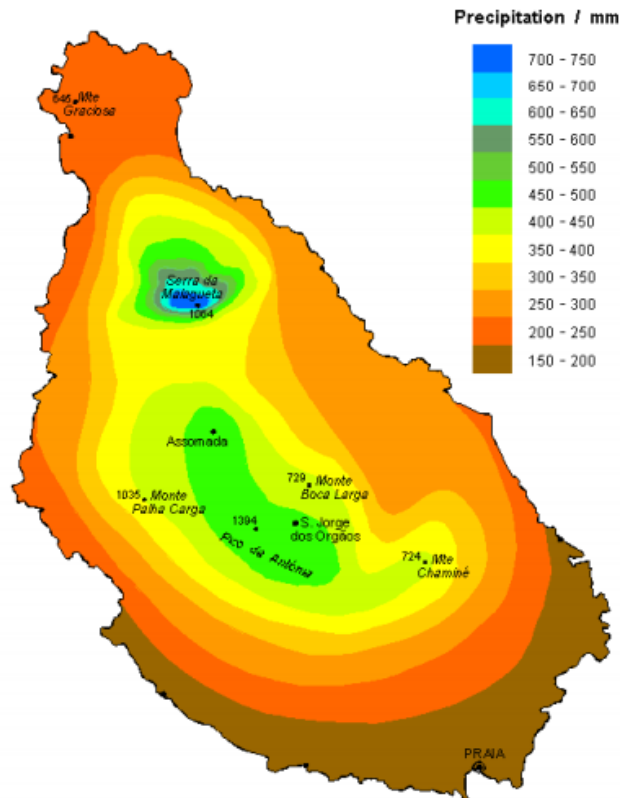


Figura 13. Precipitación media anual entre 1961 y 2000, (Conçalves, 2012)

Esta correlación entre altitud y precipitación llevó a la definición de zonas bioclimáticas (Lobo de Pina, 2009) con diferentes características (CNAG (Conselho Nacional de Águas) - INGRH, (Instituto Nacional de Gestão de Recursos Hídricos de Cabo Verde 2000):

- Entre 0 y 200 m de altitud se encuentra la llamada zona árida, la cual se caracteriza por un regimen desértico con una precipitación anual de menos de 300 mm y con vegetación de tipo herbáceo.

- Entre 200 y 400 m de altitud se encuentra la zona semiárida. En esta zona las precipitaciones anuales oscilan entre 300 y 400 mm. La vegetación natural difiere poco de la de la zona árida, aunque es más diversa.

- Entre 400 y 600 m de altitud se encuentra la zona semihúmeda, en la cual las precipitaciones interanuales varían entre 400 y 600 mm. Cabe señalar que en las estaciones hidrométricas ubicadas a altitudes superiores a 400 metros, hay pocos años cuyos registros indican valores de sequía extrema.

- Por encima de los 700 m de altitud se encuentra la zona húmeda con una precipitación anual promedio mayor a 600 mm. En términos de producción agrícola, es la más productiva, no solo en la isla de Santiago sino también en las islas de Santo Antão, São Nicolau y Fogo.

En la Figura 3 se distinguen los valores del índice de aridez promedio, calculados entre los

años 1962 y 2005 de acuerdo con la definición de la ONU para varias estaciones pluviométricas en la isla de Santiago (www.desertificación.gob.ar, 2020). Este índice especifica cual es la situación hídrica de una región en base a la relación oferta/demanda hídrica (Peña Manjarrez et al, 2020).

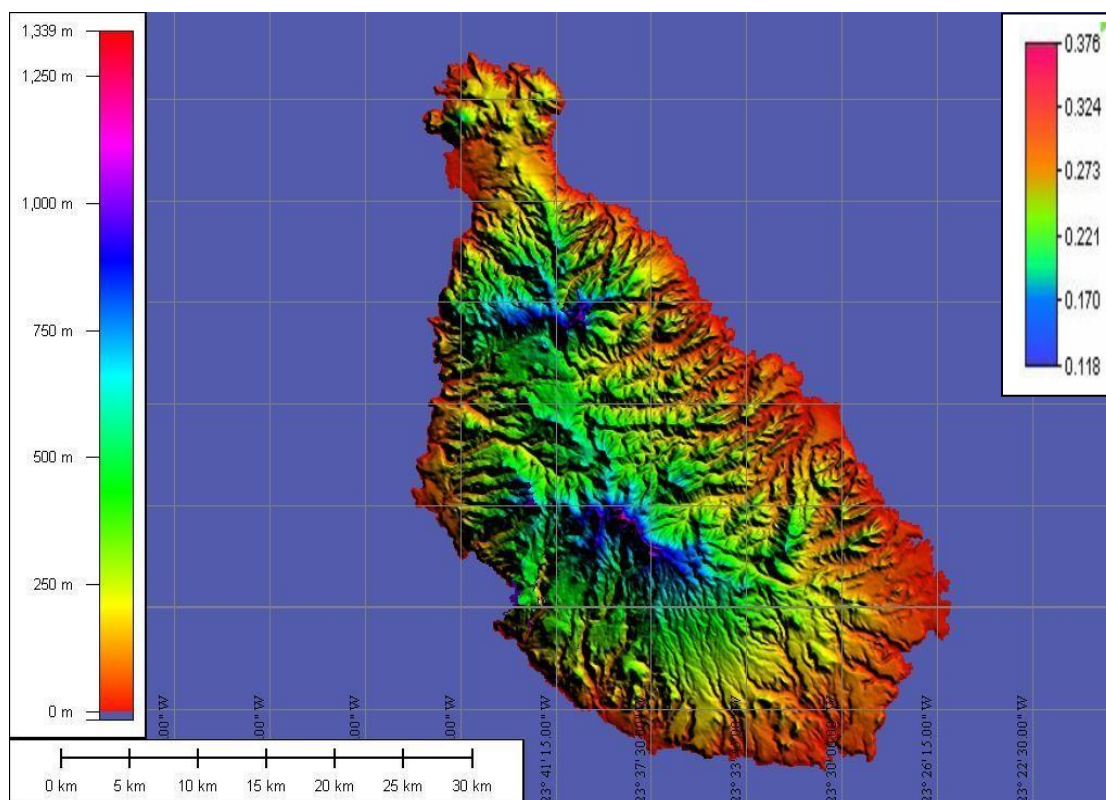


Figura 14 Diferentes clases de aridez en la isla de Santiago (INMG, 2005).

Se distinguen dos zonas con un índice de aridez visiblemente más bajo que el resto (zonas azules), correspondientes a una altitud de entre 750 m y 1000 m, mientras que este índice va en aumento en áreas más cercanas a la costa.

Otro de los factores fundamentales a tener en cuenta en la climatología de la isla es el viento, (Pina, 2011):

- En el nordeste de la isla, procedente de las Azores, el viento sopla la mayor parte del tiempo produciendo algunas lluvias, sobre todo en las zonas montañosas. Este es el llamado viento alisio marítimo, predominante en la zona.

- El

viento que proviene del continente africano, los llamados vientos alisios continentales, aportan un alto contenido de partículas de polvo provenientes del desierto del Sáhara. Este viento se produce en los meses de invierno y es seco y cálido.

- Los monzones: este tipo de viento es el que da lugar a la época de lluvias soplando desde el sur y suroeste de la isla.

También intervienen en el clima las brisas, que son vientos más suaves y se originan por la diferencia de temperatura entre la superficie de las islas y la de las aguas del océano.

La isla de Santiago tiene una temperatura anual promedio de 23.6 °C (Pina, 2011), con una amplitud térmica entre 21.3 °C y 25,6°C, encontrándose las temperaturas medias más altas en las zonas cercanas al mar, como la ciudad de Praia (datos del año 2005 calculados por INMG). Asimismo, a este ciclo de temperatura se une el ciclo de humedad, que sigue las mismas variaciones que ésta a lo largo del año, produciéndose sus valores más altos en el mes de septiembre y los más bajos en marzo. En cuanto a la insolación, los valores máximos de producen entre los meses de abril y mayo y los mínimos entre julio y agosto (Pina, 2011).

2.3 Hidrología superficial

La poca disponibilidad de agua superficial y la ausencia de mecanismos para su retención,

combinados con precipitaciones bajas e irregulares, explican la gran dependencia de los habitantes de la región del agua subterránea. La mayoría de las veces, la esorrentía superficial solo se produce en la isla después de una caída de lluvia mayor de 20-25 mm/día (Lobo de Pina, 2009), en la estación húmeda, perdiéndose muchas veces en el mar o por evapotranspiración.

El desnivel topográfico de la isla tampoco ayuda demasiado ya que hace que el tiempo de residencia del agua en las corrientes superficiales sea muy corto, del orden de 3-4 horas y velocidades de flujo generalmente superiores a 5 m/s.

En el trabajo de Pina (2009) se realizaron los cálculos del volumen total de lluvia de las diferentes zonas, llegando a la conclusión de que las cuencas de Santa Cruz y de Santa Catarina son las que mayor precipitación reciben (Figura 4).

2.4 Geología

El archipiélago de Cabo Verde tiene un origen volcánico, ligado a la existencia de un punto caliente (hot spot). Su formación se debe a la subida de una pluma magmática del manto, a la que se ha denominado "Cabo Verde Rise", de unos 400 km de diámetro y 3000 m de profundidad. Una pluma de estas dimensiones se produce por una anomalía relacionada con una descompresión generalizada, que más tarde produce la fusión parcial del manto, originando las erupciones que han formado dichas islas (Lobo de Pina, 2009).

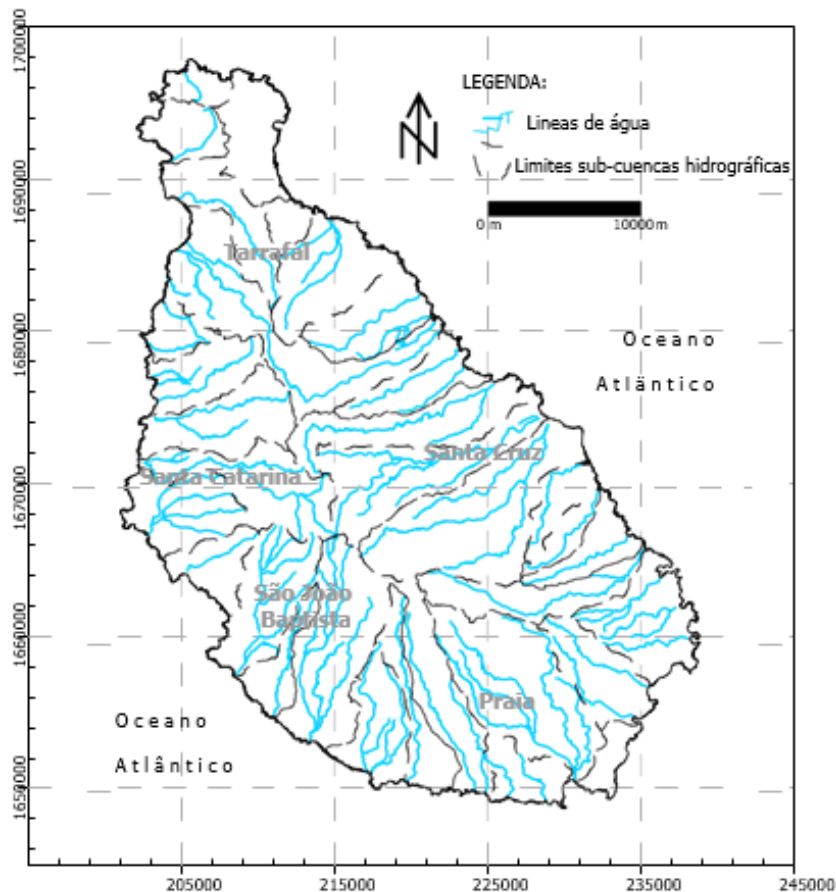


Figura 15. Líneas de agua de las isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

Como en todas las islas volcánicas de origen oceánico, las etapas de su formación son las siguientes: etapa inicial (la llamada ‘fase en escudo’), en la cual se produce un crecimiento muy rápido, creándose así el edificio volcánico de la isla en forma de escudo invertido (Pérez Torrado et al., 2010). A esta fase le siguen otras dos: el reposo volcánico y el rejuvenecimiento. Durante la fase de reposo volcánico la isla se aleja de la vertical del punto caliente mantélico (donde empezará a crearse otra isla) desconectándose así de su zona principal. Por tanto, lo único que influye en el relieve son los agentes geológicos externos, los cuales crean barrancos, anchas plataformas marinas, playas, etc. Por último, en la fase de rejuvenecimiento, la isla se aleja

de la influencia del peso de la otra isla que está creciendo. Entonces, se producen nuevas erupciones volcánicas menos importantes y muy dispersas que simplemente cubrirán parcialmente los relieves erosivos previos (Pérez Torrado et al., 2010).

Así pues, las rocas eruptivas constituyen casi toda la parte emergida de la isla, tanto en superficie como en volumen, extendiéndose sobre varios tipos y formaciones geológicas de edades muy diferentes (Serralheiro, 1976) que ordenándolas de más antiguo a más reciente son:

- Primer a etapa - Paleógeno (65 a 23 Ma) Se producen las erupciones submarinas

iniciales seguidas de la fase en escudo, consistente en erupciones subaéreas. Esta etapa creó el antiguo complejo eruptivo interno.

- Segunda Etapa: Paleógeno a Neógeno (Oligoceno a épocas del Mioceno inferior, 36 a 20 Ma). Se produce una actividad volcánica más baja, predominando los fenómenos erosivos, con destrucción de los edificios volcánicos superficiales previos. Estos materiales erosionados han originado grandes depósitos submarinos.

- Tercera etapa: consiste en la formación de un monte submarino Neógeno (época del Mioceno inferior, 20 a 16 Ma). Se produce un aumento de nivel del mar por encima de la marca real de 450 m.

- Cuarta Etapa - Neógeno (época del Mioceno Medio, 16 a 12 Ma). Actividad efusiva muy intensa junto con grandes extensiones de áreas cubiertas. En esta etapa se forma la Fm Flamengos.

- Quinta etapa - Neógeno (épocas del Mioceno medio a superior, 12 a 5 Ma) Se produce un período de regresión a un nivel no menor a 250 m de altura. Se para la actividad volcánica, produciéndose la formación de potentes depósitos sedimentarios con

facies marinas y terrestres. En esta etapa se forma la Fm Órgãos.

- Sexta etapa - Neógeno a Cuaternario (5 Ma hasta el presente). Antes del último período efusivo, el proceso generalizado de erosión y sedimentación eleva los depósitos de dunas y playas a unas decenas de metros sobre el nivel del mar (Pleistoceno), creándose así el Pico da Antonia y Assomada. La última actividad volcánica crea muchos materiales escoriáceos y conos piroclásticos. En el Holoceno, los depósitos terrestres se generalizan, como el de la playa de Arena y la Fm. Monte das Vacas.

A partir de lo anteriormente expuesto, se puede resumir que las formaciones existentes en la isla de Santiago se dividen en dos

grandes grupos: las formaciones volcánicas y las sedimentarias del cuaternario, las cuales

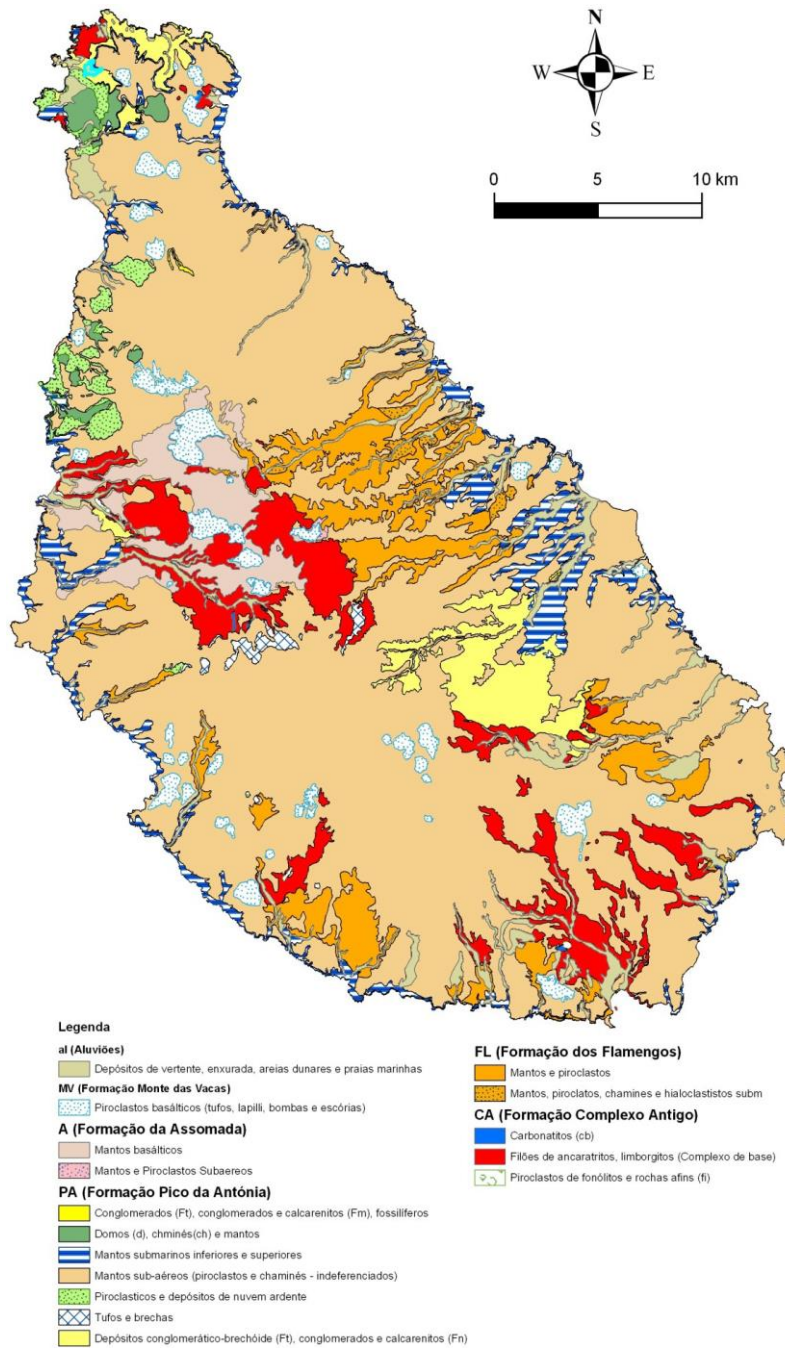


Figura 16. Geología de la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009)

ocupan zonas más pequeñas (Serralheiro, 1976; Lobo de Pina, 2009).La figura 5

muestra la localización de las principales unidades geológicas de la isla:

2.4.1 Formaciones volcánicas

En la isla de Santiago existen rocas volcánicas de edades, formaciones y tipos muy distintos,

encontrándose, como se comentó anteriormente distribuidas en distintas zonas atendiendo a sus diferentes características. De esta manera, las rocas más antiguas se encuentran en áreas más despobladas como los lechos de los ríos o el fondo de los valles, mientras que las rocas afaníticas, ocupan la mayor superficie de la isla.

- Complejo eruptivo interno antiguo (CA):

Como su propio nombre indica se trata de las rocas más antiguas de la isla que forman parte del origen de ésta, correspondiéndose con las primeras erupciones volcánicas (Serralheiro, 1976). Estas formaciones se pueden observar en la zona centro oeste de la isla, ubicadas en una gran depresión de meseta (500 m) entre el Pico da Antónia (1 392 m) y la Serra Malagueta (1 063 m) así como en el sur y sureste de la isla (Lobo de Pina, 2009). Encima de los materiales de esta formación existen formaciones de conglomerados con poca representación espacial (Lobo de Pina, 2009)

- Formación de los Flamengos (FL)

Esta formación cubre parte del CA y está formada por lavas y piroclastos de composición básica. Se pueden encontrar por encima de los 250 m a lo largo de toda la isla a excepción de la zona norte.

- Formación de los Órgãos (CB)

Está compuesta principalmente por rocas basálticas que forman bloques muy gruesos (pueden superar los 100 m), angulares, subangulares o redondeados. También existe una pequeña parte de rocas fonolíticas

resultantes de fenómenos volcánicos secundarios. Se trata de una formación muy heterógena que intercala arenas y conglomerados con algunos episodios de lava, siendo muy vulnerables a la erosión. Como se puede observar en la Figura 5, afloran en la parte norte y suroeste de la isla, así como una muy pequeña extensión en el oeste.

- Complejo eruptivo del Pico da Antónia (PA)

Esta formación constituye el complejo volcánico más desarrollado en términos de duración como de volumen de materiales emitidos y representan más de la mitad de la superficie de la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

La formación abarca materiales de actividades efusivas y explosivas, submarinas y terrestres, que tuvieron lugar en diferentes momentos (Serralheiro, 1976). Su base se localiza sobre las formaciones de Órgãos y Flamengos y más raramente en el complejo eruptivo interno. Después de esta primera fase de formación, se produjo un proceso de erosión al que siguió una inmersión parcial. Tras una repetición de este proceso tuvo lugar una fase explosiva que dio lugar a materiales con una alta porosidad.

- Formación de Assomada (AS)

Esta formación se corresponde con un periodo eruptivo exclusivamente terrestre con flujos de lava y algunos piroclastos basálticos, después de un importante tiempo de reposo volcánico en el que domina la erosión (Conçalves, 2012).

- Formación del Monte das Vacas (MV)

Representa los últimos episodios volcánicos de la isla de Santiago. Se compone de conos de piroclastos de composición basáltica.

2.4.2 Formaciones sedimentarias del cuaternario (CC)

Estas formaciones recientes cubren el 8,5% de la superficie total de la isla y están formadas principalmente por depósitos de aluviones, vertientes o escorrentías, arenas de dunas y playas marítimas en varios niveles hasta la cota de elevación de 100 m (Serralheiro, 1976a). Coinciden con los principales arroyos transitorios de la isla, ya que llenan la mayoría de los valles erosionados (Conçalves, 2012). Las figuras 6, 7 y 8 muestran tres cortes geológicos donde se aprecian todas las formaciones descritas anteriormente.

2.5 Suelos y vegetación

Los suelos de origen volcánico ocupan una gran parte de la superficie de la isla de Santiago y, en general, son poco evolucionados, poco profundos y bastante rocosos. Son suelos ligeramente alcalinos y con un bajo contenido de materia orgánica, sin embargo, son ricos en algunos minerales bastante alterados (Lobo de Pina, 2009)).

Debido a la existencia de dos estaciones climáticas bastante extremas, estación seca y estación húmeda, se dan procesos de erosión del suelo muy diferenciados en una y otra. Por un lado, en la época húmeda, se producen grandes deslizamientos de tierra por las laderas y deslizamientos laterales de tierra en

los márgenes cóncavos de los valles debido a la escorrentía que provocan las intensas lluvias. Por otro lado, en la época seca se producen procesos erosivos en las pendientes, bajo la acción de la gravedad, en el caso de la caída de material fino de la capa superior del suelo (Lobo de Pina, 2009)

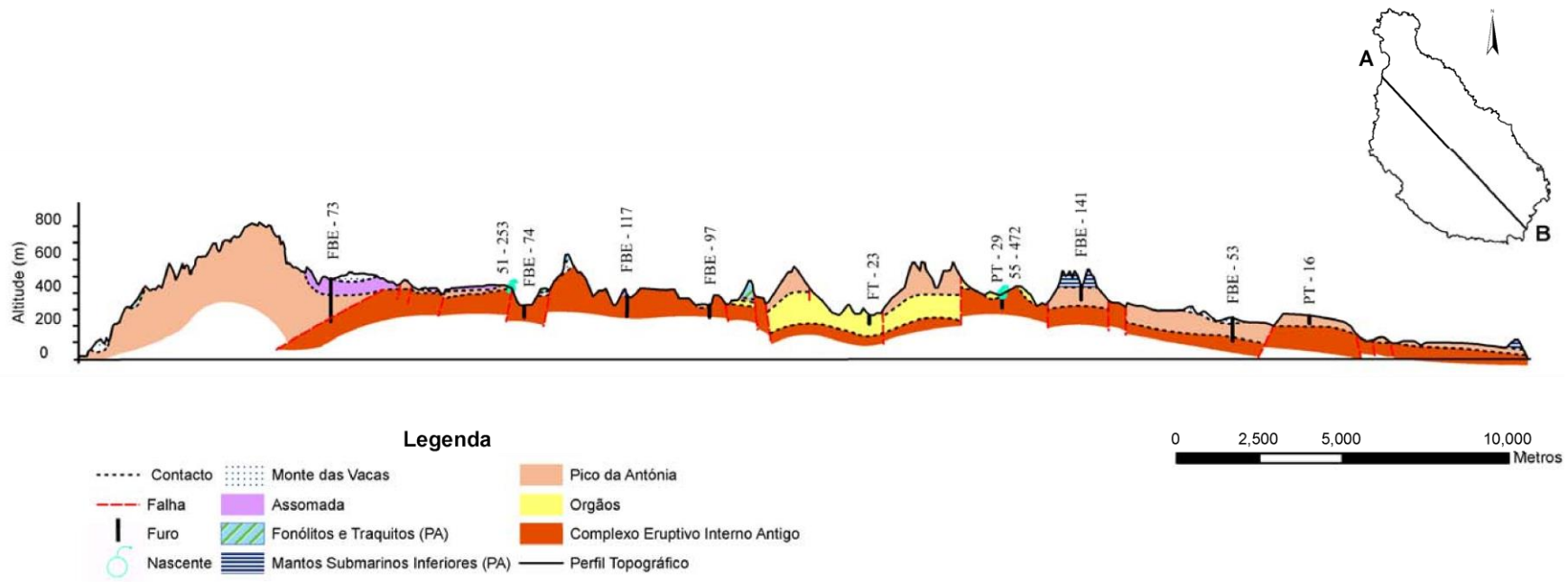


Figura 17. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NW-SE) (Lobo de Pina, 2009).

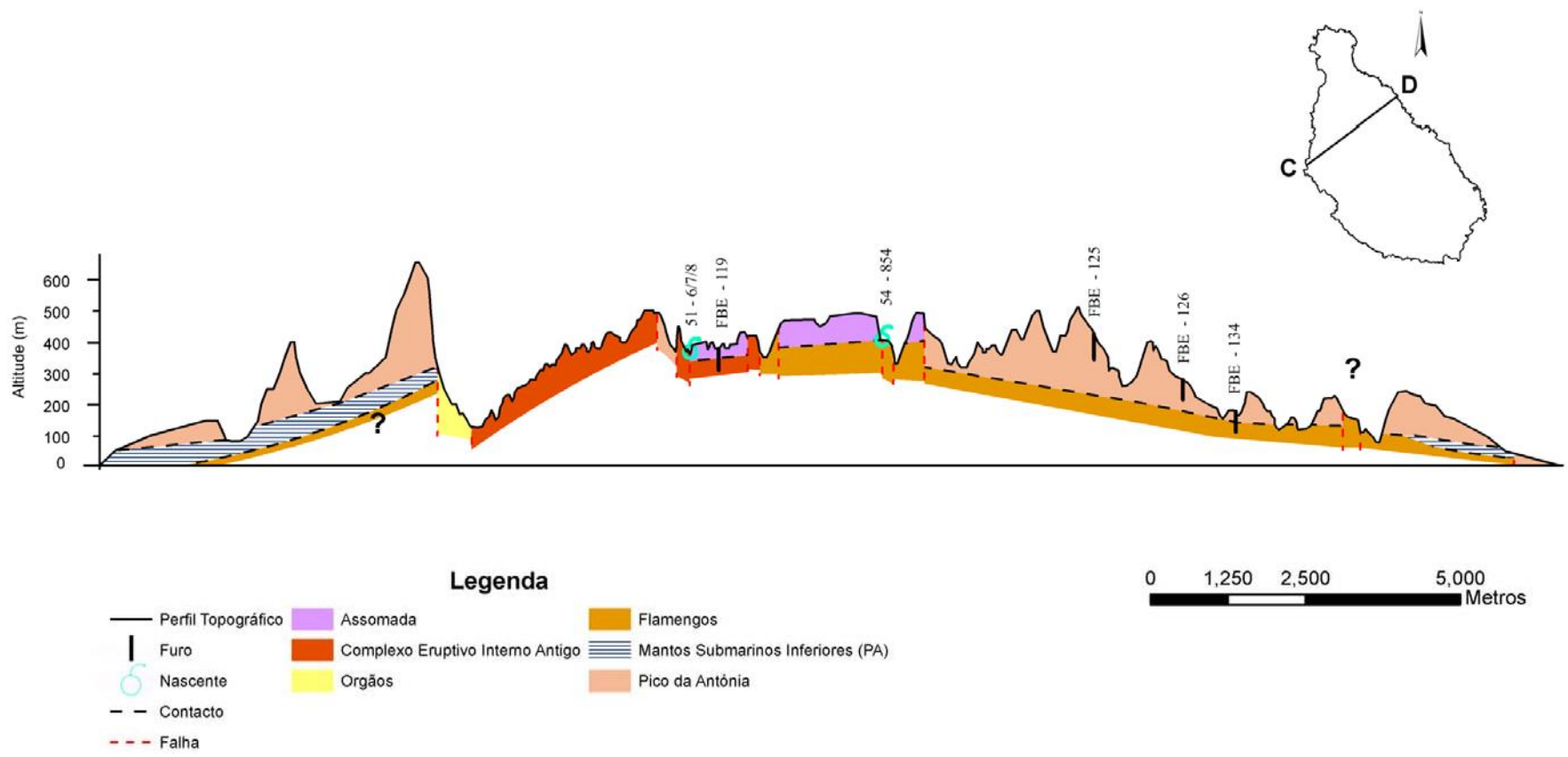


Figura 18. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NE-SW) (Lobo de Pina, 2009).

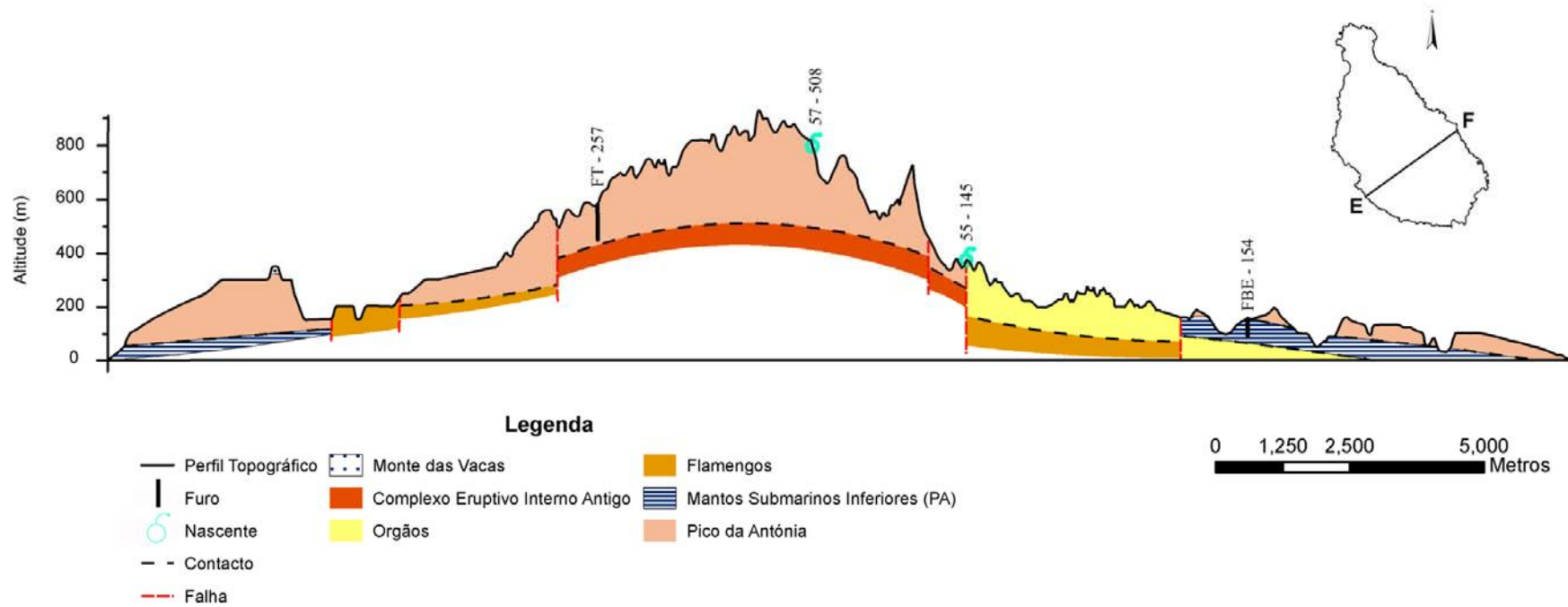


Figura 19. Corte geológico de la isla de Santiago (dirección NE-SW) (Lobo de Pina, 2009).

Desde el punto de vista hidrogeológico, los diferentes tipos de suelos volcánicos que cubren la isla de Santiago tienen capacidades de campo que pueden estimarse entre 50 y 200 mm/año y tasas de infiltración promedio que varían entre 40 mm/h para aluvión y 40 a 80 mm/h para basalto (Lobo de Pina, 2009).

Las condiciones climáticas de la isla de Santiago difícilmente permiten la existencia de una cubierta arbórea natural, excepto la vegetación adaptada al clima, compuesta de pastos, arbustos y especies leñosas (Lobo de Pina, 2009).

2.6 Recursos hídricos disponibles, usos y demandas

La entidad nacional que controla el servicio de agua en Cabo Verde es la Agencia Reguladora Económica (ARE). En la isla de Santiago se creó la "Compañía Intermunicipal de Agua y Saneamiento de Santiago y Aguas de Santiago", las cuales gestionan este recurso hídrico. La intención principal de esta entidad pública es asegurar una distribución rentable con calidad y cantidad adecuadas (Santamarta Cerezal, 2017).

Los recursos hídricos naturales provienen de las precipitaciones (lluvia o nieve fundamentalmente), las cuales, mediante escorrentía (superficial o subterránea) pasan a formar parte de los recursos, como su nombre indica, superficiales o subterráneos. Aplicando dicha información a la zona de estudio y habiendo estudiado previamente el clima y la geología de la isla, se llega rápidamente a la conclusión de que los

recursos hídricos naturales en la isla de Santiago son escasos debido a su situación geográfica.

Aparte de las aguas subterráneas, como recurso hídrico, también existen pequeñas presas, enfocadas sobre todo al abastecimiento de la agricultura y ganadería. Dado que las precipitaciones son muy escasas o torrenciales, mucha de esta agua acaba en el mar. Por ello, se están realizando importantes esfuerzos en la mejora y aprovechamiento del agua de lluvia mediante presas que eviten que ese recurso no se aproveche (Santamarta Cerezal, 2017). No obstante, aunque la construcción de presas sea una solución para cubrir el abastecimiento, no se debe olvidar que estas construcciones introducen cambios en el nivel de ocupación de la tierra e implican nuevos riesgos de contaminación de los recursos hídricos, por lo que es importante evaluar previamente las posibles implicaciones tanto cuantitativa como cualitativamente (Pina, 2011).

Estas medidas no son suficientes para cubrir las necesidades hídricas de la isla, que cuenta con alrededor de 500.000 habitantes y a unos 400.000 turistas (aunque se prevé que en 2021 se supere el millón de turistas) (Santamarta Cerezal, 2017). Además hay que atender a las demandas de la agricultura y ganadería. Por ello, el gobierno de Cabo Verde está llevando a cabo un estudio para poder provocar lluvias artificialmente y así aumentar sus recursos hídricos, como ya se ha hecho en países con problemáticas similares como Marruecos y Sudáfrica (Santamarta Cerezal, 2017).

En los últimos años, se están instalando plantas desaladoras de agua de mar, como la de Palmarejo. La capacidad reportada por la empresa que la explota (www.acciona.com) es de 10.000 m³/día de capacidad y está enfocada al abastecimiento urbano de Praia. Los datos del Instituto Tecnológico de Canarias, incluidos en el proyecto ISLHÁGUA apuntan a que actualmente, la

desaladora de Palmarejo tiene una capacidad de 15000 m³/día (<http://www.islhagua.itccanarias.org/web/guest;jsessionid=3C6FC63B10600CA4638877A0D2C901E1>). Existen también desaladoras con capacidad menores instaladas en Calheta São Miguel, Cavibel y Sambala, esta última fuera de uso (Figura 9).

UBICACIÓN DE EDAMs EN EXPLOTACIÓN EN CABO VERDE



Islas de Sotavento



Figura 20 Ubicación de las desaladoras de agua de mar existentes en la isla de Santiago (modificada de figura suministrada por ITC, 2020).

Existe otro problema añadido a los recursos hídricos que es la vinculación del agua con la energía. Así, hay que considerar la cantidad de energía necesaria para hacer funcionar una desaladora, la cual se hace imprescindible para cubrir toda la demanda de agua de la isla. En general, la fuente de energía eléctrica de la isla proviene del petróleo aunque también se están intentando aprovechar los recursos naturales utilizando energía solar y eólica (Santamarta Cerezal, 2017). Debido al rápido crecimiento demográfico de la isla se está impulsando también desde el gobierno el

Proyecto de Desarrollo del Sistema de Abastecimiento de Agua (Santamarta Cerezal, 2017), en el que se consideran algunas medidas como el trasvase temporal de agua entre los municipios en la estación seca.

2.6.1 Abastecimiento

La distribución de aguas en la isla no llega aún a toda la población. Aunque en las ciudades llega a más del 65%, este porcentaje es inferior en el ámbito rural (Santamarta Cerezal, 2017).

El origen del agua potable suministrada a la población de la isla de Santiago depende de la zona donde se encuentren. De esta manera, para los habitantes del municipio de Praia, el agua procede en un 70% de plantas desalinizadoras, en un 20% de pozos que extraen el agua subterránea y el 10% de

manantiales. En el caso de los habitantes de los municipios del interior de la isla, el abastecimiento proviene mayoritariamente de los pozos. Tanto en un caso como en el otro, el agua es distribuida posteriormente en camiones cisterna (Figura 9) (Lobo de Pina, 2009).



Figura 21. Camión cisterna en la zona de Santa Catarina (Fotografía de Cabrera, 2017).

En las zonas más rurales e inaccesibles por el terreno, se recurre de manera muy frecuente a las fuentes. Esto es algo muy extendido en toda la isla pero más en este tipo de zonas.

La estimación del consumo per cápita depende del suministro del sistema. En la tabla 1, se puede comprobar la gran diferencia existente

entre, por un lado las zonas urbanas y rurales y por otro entre la conexión pública y otras formas de suministro como, por ejemplo, las fuentes. En ambos casos, el consumo promedio es inferior al recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011).

Tabla 3. Promedios de los consumos de agua per cápita en la isla de Santiago (Malik, K. (2013).

	CONEXIÓN PÚBLICA	OTRAS FORMAS DE SUMINISTRO
CENTROS URBANOS	50 L/habitante/ día	15 L/habitante/ día
ZONAS RURALES	25 L/habitante/ día	5-15 L/habitante/ día

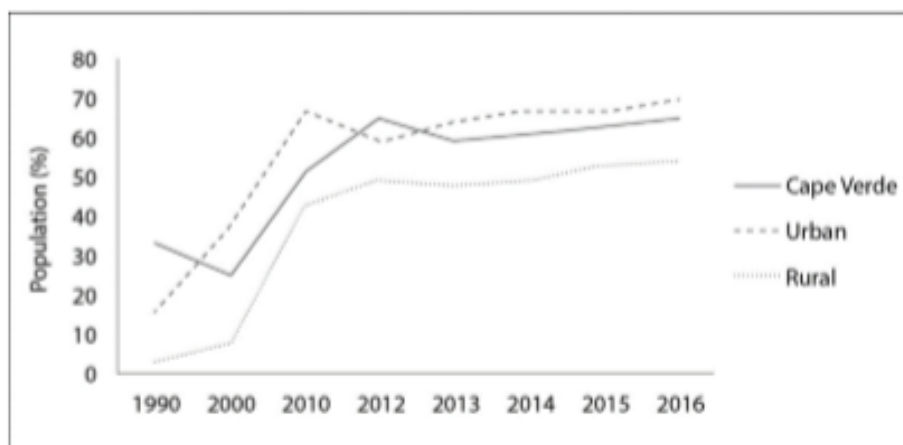


Figura 22. Evolución de la población con acceso a agua potable (Valente et al., 2019).

En esta gráfica se observa la evolución de la población con acceso a la red pública desde el año 1990 hasta 2006 y varios informes oficiales del Gobierno situando, en más de un 65 % a la población urbana y en más de un 50% la población rural. (Valente et al., 2019),

En los casos en que la población se abastezca a través de fuentes, camiones cisterna u otras fuentes (pozos y manantiales), el servicio es prestado por empresas privadas aunque bajo la responsabilidad pública de la entidad ADS (Aguas de Santiago). La Figura 12 muestra

ejemplos precarios de suministro de agua, utilizados por la población sin cobertura de la red pública.

También es necesario suministrar en la isla para una actividad agrícola de aproximadamente 45.000 ha de extensión, el 90% con cultivos de secano, maíz y frijoles principalmente y un 10% que depende del regadío. Estos últimos cultivos se riegan por gravedad mediante pozos o galerías (Santamarta Cerezal, 2017).



Figura 23. Diferentes tipos de suministro: a) Fuente; b) tanque automático; c) manantial; d) pozos (Valente, 2019).

También se debe tener en cuenta que la escorrentía superficial que ocurre en la isla de Santiago durante la temporada de lluvias, a menudo se retiene y se usa en los diques de retención que se construyeron en toda la isla, con el objetivo de aumentar la recarga subterránea y evitar que toda el agua de escorrentía se pierda en el mar. Por lo tanto, en la temporada de lluvias, es habitual tener retención de agua en estos diques, que a menudo se utiliza a posteriori para el riego y ganadería.

El desarrollo industrial de la isla es más bien escaso y se centra en la hostelería, la construcción civil, la producción de electricidad y las pequeñas y medianas industrias de la industria alimentaria, situadas en el municipio de Praia. Su abastecimiento se realiza mayoritariamente a través de la red pública y un leve porcentaje procede de pozos privados.

En cuanto a las pequeñas industrias y hoteles situados en otros municipios de la isla se abastecen principalmente de agua subterránea mediante pozos de explotación (Lobo de Pina, 2009).

2.6.2 Saneamiento

En el año 2010, con la colaboración de la cooperación española gubernamental (AECID) y descentralizada (Gobierno Canario y Xunta de Galicia); la cooperación de Francia, Austria, Luxemburgo, Portugal y Holanda y la Unión Europea, se realizó un anteproyecto con todas las necesidades más urgentes que tiene la isla, siendo una de ellas

las redes de saneamiento ya que un porcentaje muy pequeño de la población tiene acceso a ella, teniendo que recurrir, en muchos casos, a los ríos como lugares de descarga de las aguas residuales y otros deshechos (Lobo de Pina, 2009).

Algunos municipios, como el de Santa Cruz, se han dotado de una Planta de Depuración de las Aguas Residuales con una capacidad adecuada a su población. Sin embargo, sólo una parte de las viviendas del municipio están conectadas al sistema de alcantarillado, desaprovechando una infraestructura de depuración ya existente y de gran envergadura. Otros municipios, no cuentan con ninguna infraestructura de recogida o tratamiento de las aguas servidas (como el Municipio de Sao Domingos). En todos los casos, ampliar o iniciar la cobertura del sistema de alcantarillado es prioritario, por las importantes consecuencias medioambientales e higiénicas derivadas del vertido descontrolado de las aguas servidas (García Matíes et al,2010).

En 2015 también se lanzó un proyecto financiado por el Fondo de Agua y Saneamiento de la Cooperación Estadounidense para la remodelación de la EDAR de Praia. Por tanto, poco a poco se va avanzando en este tema tan importante para el desarrollo del país (García Matíes et al,2010)

Cabe destacar también el proyecto ADAPTaRES, el cual está enfocado a la reutilización de aguas depuradas, el riego eficiente y la prevención y reducción de la contaminación de las aguas para así poder

paliar el déficit hídrico de todas las islas de Cabo Verde y Canarias (www.adaptares.com, 2020).

2.7 Agricultura

Otro de los aspectos a mejorar es la eficiencia del agua de riego. En la isla, las actividades de agricultura se centran en la caña de azúcar, el plátano y las hortalizas. También se dan productos más especializados de la zona como es el café, el vino y el ‘grogue’, una especie de aguardiente que procede de la caña de azúcar. Como técnica para mejorar la eficiencia del agua de riego se está empezando a optar por técnicas como el riego por goteo y el aprovechamiento del agua depurada, llevando un control de los contaminantes para asegurar la calidad de los productos (www.adaptares.com, 2020). En cuanto a la actividad ganadera también es bastante alta en la isla y sin embargo, sólo se cubre el 15% de la demanda de alimentos del país (Santamarta Cerezal, 2017).

3. HIDROGEOLOGÍA

La caracterización hidrogeológica de la isla de Santiago es bastante compleja debido a la heterogeneidad de su geología y a la complejidad de sus formaciones. Sus características principales dependen del tipo de volcanismo, el tamaño y la distancia a la fuente de emisión principal, la actividad tectónica, la edad y los materiales intrusivos no volcánicos (Lobo de Pina, 2009). Las rocas basálticas suelen tener mayor permeabilidad que las de tipo ácido, y los flujos de lava más recientes son más permeables que los antiguos

(Custodio y Llamas, 2001). La porosidad puede variar entre el 10 y el 50% en los materiales piroclásticos y hasta menos del 5% en lavas masivas (Lobo de Pina, 2009). La variación en la porosidad depende principalmente de su proceso de solidificación. Cuando el enfriamiento del magma es lento hay tiempo para que los gases escapen y cuando es rápido, no habrá tiempo para liberar los gases y, en consecuencia, cuando se enfría, la roca tendrá una textura vesicular. Sin embargo, con el tiempo, la porosidad en las rocas volcánicas disminuye debido a procesos de alteración en los que se llenan los espacios intersticiales de las rocas. De todas formas, cabe destacar que no todas las rocas volcánicas con un alto valor de porosidad total tienen un alto grado de permeabilidad (Lobo de Pina, 2009).

Atendiendo a estas características, las unidades hidrogeológicas en la isla de Santiago se han agrupado por el comportamiento de su formación común. Los datos provienen de estudios geológicos, de registros de pozos y de ensayos de bombeo, que permiten agruparlos como se indica a continuación (Lobo de Pina, 2009):

- Unidad Basal (semiconfinada):

La unidad inferior está compuesta por el antiguo complejo eruptivo interno (CA), la Fm. Flamengos (FL) y la Fm. Órgãos (CB). Es una unidad compacta, con afloramientos fuertemente alterados y, en consecuencia, tiene una permeabilidad relativamente baja frente a las unidades más recientes. Las formaciones de CA con cotas de entre 20 y 30

están en general fracturadas y alteradas. La formación es compacta debajo de esta capa sin agua subterránea (Gonçalves, 2012)

- **Unidad Intermedia:**

Esta es la unidad más productiva hidrogeológicamente hablando de la isla de Santiago. Incluye el complejo eruptivo del Pico da Antonia (PA) y la formación de Assomada (AS) (Gonçalves, 2012). La formación de PA está principalmente formada por rocas basálticas con algunos piroclastos, con decenas de metros de espesor. Este sistema forma el acuífero principal de la isla aunque muestra una gran permeabilidad que disminuye en profundidad y evita un rápido drenaje del escaso suministro de agua con alta velocidad de alimentación (Carreira et al., 2010). La formación de Assomada presenta características en común con los depósitos recientes de la Formación Pico da Antónia, también formada por lavas y piroclastos, que a veces se caracterizan por ser buenos acuíferos (Lobo de Pina, 2009). Estas características hacen que estas formaciones cobren gran importancia en la isla desde el punto de vista hidrogeológico.

- **Unidad reciente**

Esta unidad está compuesta por la formación "Monte das Vacas" (MV) y por depósitos de Cuaternario. El primero está compuesto esencialmente por conos piroclásticos basálticos y es extremadamente permeable. Son áreas de recarga de agua de la formación de AP muy importantes, pero sin embargo no puede realizarse explotación directa ya que no es muy profunda (Gonçalves, 2012).

En la formación del Cuaternario detrítico, los parámetros hidráulicos están en función del tamaño de grano, el grosor y el contenido de arcilla. Cuando estas formaciones cuaternarias son gruesas y libres de arcilla (capas de 40 m de espesor) pueden presentar altos valores de porosidad y permeabilidad, lo que hace posible que existan pozos de explotación de agua subterránea que proporcionan tanto el agua potable como de regadío (Vailleux et al., 1974). Aguas abajo de los mismos valles, donde el grosor de la formación es más pequeño y los materiales son más finos, los valores de la transmisividad son mucho más pequeños.

3.1 Inventario de puntos de agua

El número de puntos de agua registrados en Santiago en 2014 era de más de 3000 (INGRH, 2014). Este número comprende manantiales, sondeos, cisternas y piezómetros, además de las obras clandestinas (Pina, 2014). El primer censo se realizó en los años 70 llevado a cabo por la Junta de Recursos Hídricos y a finales del año 1979, los puntos de la agua ya eran 2287 (Pina, 2014).

En términos de control de calidad, la institución - INGRH / ANAS ha diseñado una red de control mediante la cual asegura el monitoreo del 15.4% de los puntos de agua (353), siendo 211 sondeos, 39 manantiales, 14 piezómetros y 89 cisternas (Pina, 2014). Los pozos son monitoreados mensualmente por la institución ANAS, con mediciones de flujo e indicadores fisicoquímicos expeditos, como conductividad eléctrica, temperatura y sólidos

disueltos totales, con el objetivo de una caracterización in situ (Valente, 2019).

La tesis doctoral de Pina (2009) seleccionó un total de 243 sondeos/piezómetros distribuidos de manera representativa por las tres unidades hidrogeológicas que conforman la isla de Santiago, desde el nivel del mar hasta los 700 metros de altitud (Figura 13). La selección de

estos puntos de agua se llevó a cabo según dos criterios: las condiciones hidrogeológicas, que hacen posible o no la aparición de acuíferos; la distancia al mar, que puede influir en la salinidad del agua y la altitud. Esta última por razones económicas, ya que influye en el consumo de energía, construcción, acceso, etc.

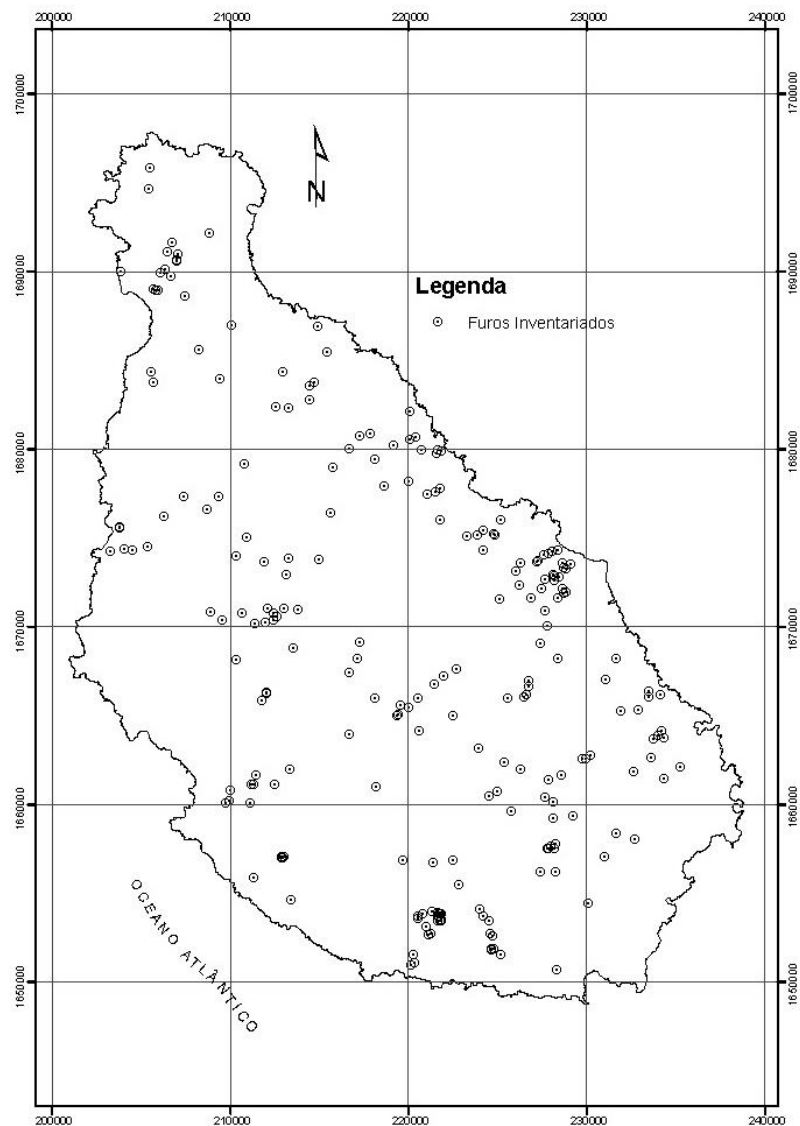


Figura 24. Localización de los pozos de captación de agua subterránea seleccionados por Lobo de Pina (2009).

El mecanismo de construcción utilizado en la mayoría de ellos fue la percusión y/o

rotopercusión con diámetros entre 200 y 600 mm y profundidades de 30 a 270 metros. La

mayoría de los pozos están cubiertos con tubos de hierro (el más antiguo) y PVC (el más reciente).

De igual forma, el trabajo de Lobo de Pina (2009) también seleccionó 323 manantiales de un total de 1199 que tiene inventariados el INGRH. La mayoría de ellos se pueden encontrar en la meseta central de la isla entre el Pico da Antónia y Serra Malagueta,

dependiendo la distribución de ellos y de la geología, la cual es muy heterogénea (Figura 14). Alrededor del 70% de los manantiales se encuentran en el Complejo Eruptivo del Pico da Antónia; 16% en el antiguo complejo eruptivo interno; 6% en la formación Fm Flamengos; 3% en la Fm. Monte das Vacas; 3% en la Fm. de Orgaos; y, 2% en Fm. Assomada.

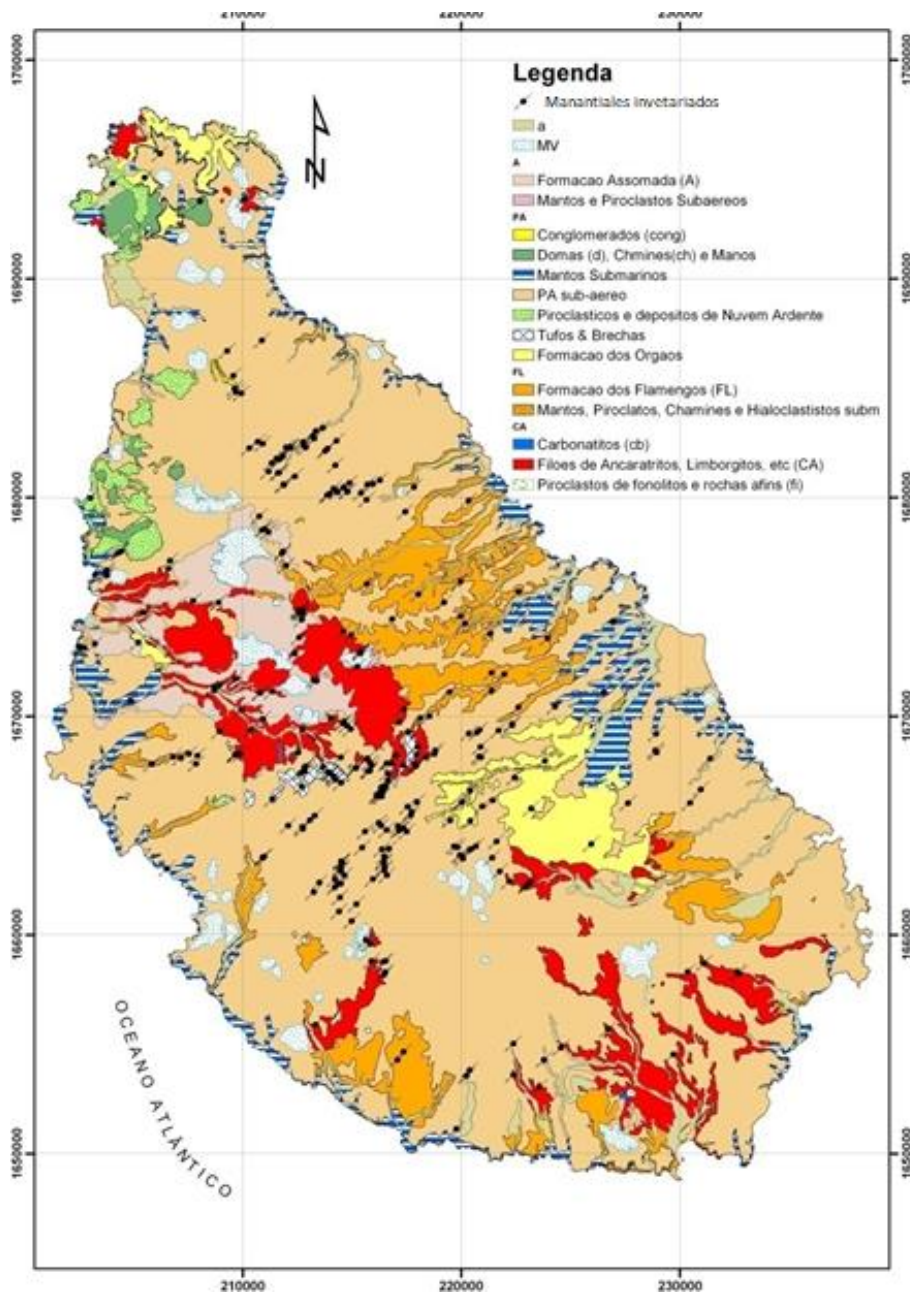


Figura 25. Manantiales inventariados por Lobo de Lobo de Pina (2009).

También se encuentran manantiales a diferentes altitudes como el manantial de Angrona (a unos tres metros de altitud) o el manantial de Mato Dentro (a unos 804 m), los cuales tienen un flujo muy variable dependiendo de las condiciones climatológicas. En cambio también se han localizado manantiales con flujos más

estables, los cuales cobran gran importancia para el abastecimiento, por lo que se encuentra monitorizados por el INGRH.

El trabajo de Pina también ha realizado una selección de los pozos de gran diámetro existentes en la isla. En concreto, se ha seleccionado un total de 742 de un total de 1074 inventariados por el INGRH (Figura 15).

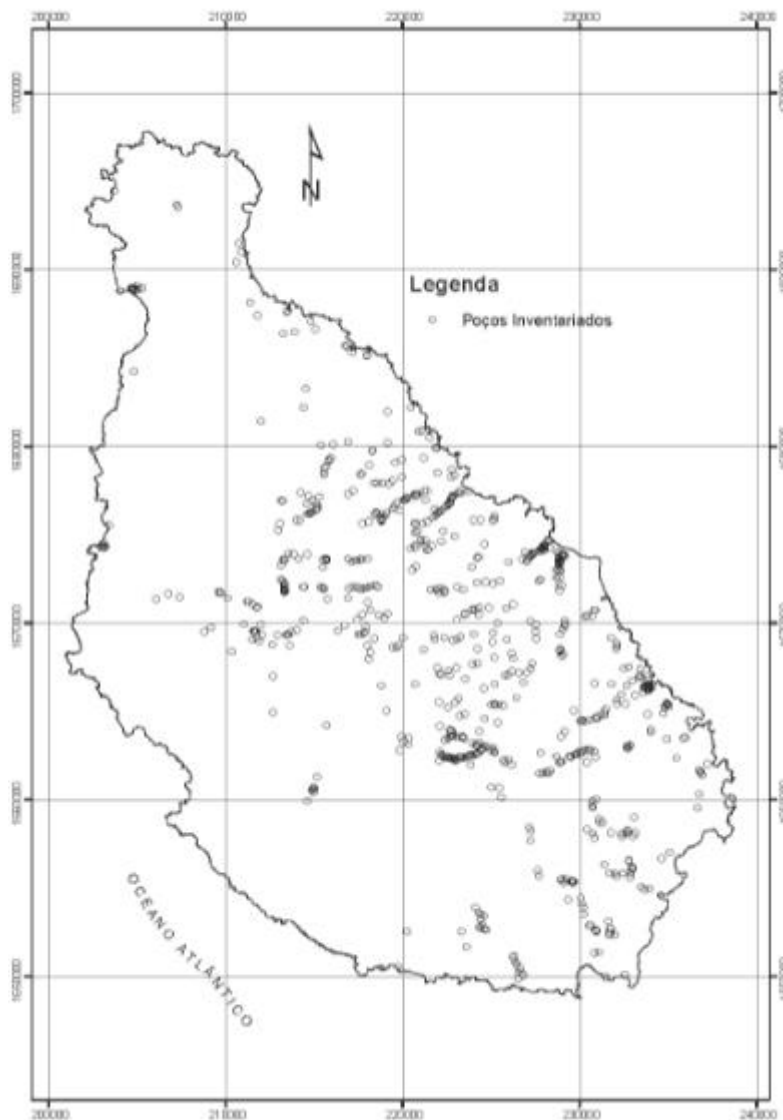


Figura 26. Pozos de gran diámetro inventariados por Lobo de Pina (2009).

Estos pozos tienen unas dimensiones muy variadas: de entre 1.5 y 3 m de diámetro y de entre 2.5 y 15 m de profundidad, llegando a los 2 o 3 metros por debajo del nivel freático,

abriéndose después con mampostería y basalto para evitar su colapso. La mayoría de estas construcciones se sitúan en la zona oriental de la isla, recolectando agua de

acuíferos aluviales y/o en áreas de alteración de la formación de la base (basaltos fracturados). También se pueden encontrar algunos en la parte central de la isla, algunos de ellos situados a altitudes de más de 500 m. La productividad que se obtiene de ellos no es muy alta, con tasas de flujo promedio de entre 10 y 15 m³/día, sobre todo los construídos en formaciones CA y CB. Se puede llegar a caudales mayores (alrededor de 100 m³/ día) cuando los pozos están excavados en materiales aluviales. El método de extracción de agua suele ser la motobomba aunque en algunos de ellos se utilizan molinos de viento.

La excavación de pozos y extracción de agua de ellos comenzó en los años setenta del siglo XX, representando en aquella época un 50% del abastecimiento urbano y para la agricultura.

3.2 Piezometría

El análisis de la piezometría utiliza como base los datos de monitoreo del INGRH, que incluye la medición, tres veces al año, de niveles en piezómetros, pozos y medición de caudales. Los mapas piezométricos elaborados por Pina (2009) se muestran en la figura 16.

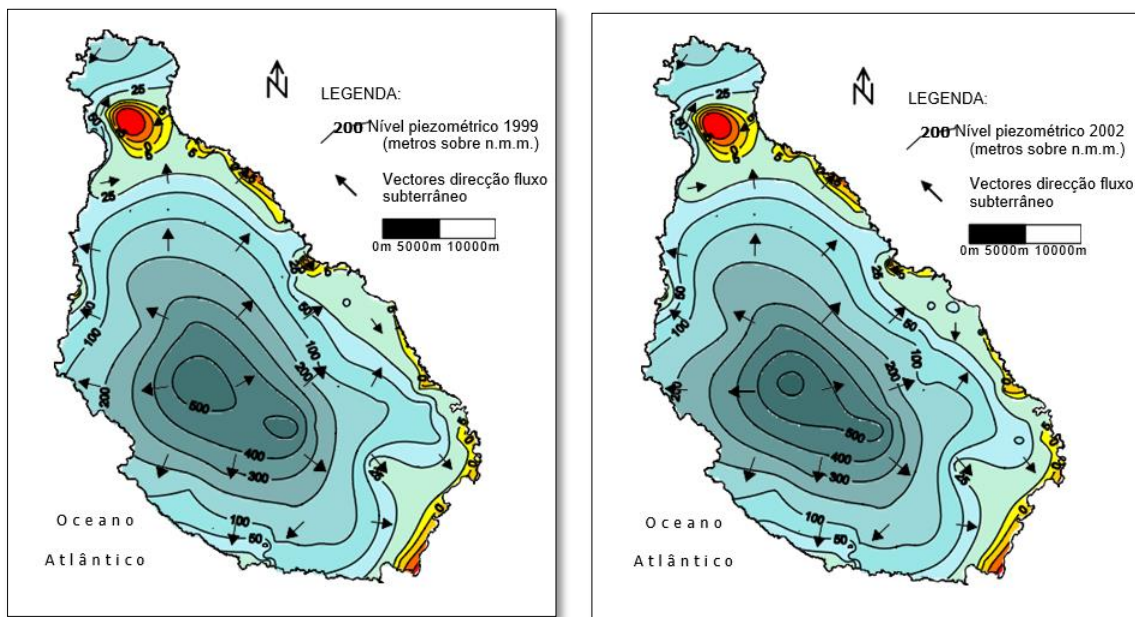


Figura 27. Mapas piezométricos de la isla de Santiago para los años 1999 y 2002 (Lobo de Pina, 2009).

A partir de dicha figura se deduce que a lo largo de los años ha cambiado el patrón de flujo debido al aumento de la explotación de los recursos hídricos subterráneos de la isla. Los valores corresponden a los promedios de los cuatro valores de los niveles piezométricos medidos trimestralmente, indicando las

direcciones de flujo y utilizando rojo, naranja y amarillo para indicar las áreas donde el nivel piezométrico está por debajo del nivel promedio del mar.

En condiciones naturales, el agua subterránea fluye naturalmente de cumbre a costa y drena a valles y mar, siguiendo la

topografía. El gradiente hidráulico es más alto (alrededor de 0.05 m.m^{-1}) en lugares de gran altitud, y mucho más pequeño en los más bajos (alrededor de 0.008 m.m^{-1}) (Lobo de Pina, 2009).

Existen áreas en el norte, en la costa este y sur de la isla donde el flujo natural está invertido, favoreciendo la intrusión salina y poniendo en riesgo la calidad del agua subterránea (Lobo de Pina, 2009). De este análisis a lo largo del tiempo derivan las siguientes conclusiones (Lobo de Pina, 2009):

- Existe, probablemente, una continuidad lateral del nivel piezométrico en toda la isla, ya que los pozos y piezómetros cercanos a la costa tienen niveles piezométricos menos profundos que en las áreas más altas del interior.
- Existe recarga de las aguas subterráneas debido a la precipitación, siendo ésta de dos tipos: recarga inmediata y recarga retardada. En los piezómetros se observa el ascenso de los niveles a los tres o incluso seis meses después de la precipitación.
- Los manantiales también sufren cambios en sus caudales debido a las lluvias (del orden de $200 \text{ m}^3/\text{día}$)
- Se identifican niveles piezométricos por debajo del nivel del mar en el norte de la isla y la parte de la costa
- Las disminuciones más significativas en los niveles piezométricos se observan en pozos ubicados a altitudes más altas.
- La mayoría de los pozos ubicados cerca de la costa, tienen niveles piezométricos que oscilan unos pocos metros sobre el nivel

promedio del mar (en general, entre 0-10 metros). En años más secos, la extracción de agua y la exploración insostenible producen una disminución pronunciada de los niveles, lo que aumenta el riesgo de salinización gradual del acuífero.

- Las variaciones en los niveles piezométricos son más significativas en los pozos profundos ($> 3-5 \text{ m}$) que en los poco profundos ($<0.5 \text{ m}$), lo que indica que las unidades hidrogeológicas más profundas reciben una recarga natural diferida y en menor cantidad.

3.3 Modelo hidrogeológico conceptual

El único modelo hidrogeológico propuesto para la isla de Santiago Pina (2009) se basa en la existencia de un acuífero central bajo las formaciones Assomada y Pico da Antonia (Figura 17). Dicho acuífero tiene un mayor espesor en la parte central y se va estrechando hacia la costa. Recibe infiltración directa o diferida de la precipitación del agua de lluvia o la condensación de niebla y es drenada por numerosos manantiales que descargan hacia los arroyos que surcan la isla hacia el mar. También puede descargar directamente al mar a lo largo de la costa en las áreas con gradiente hidráulico positivo (Lobo de Pina, 2009).

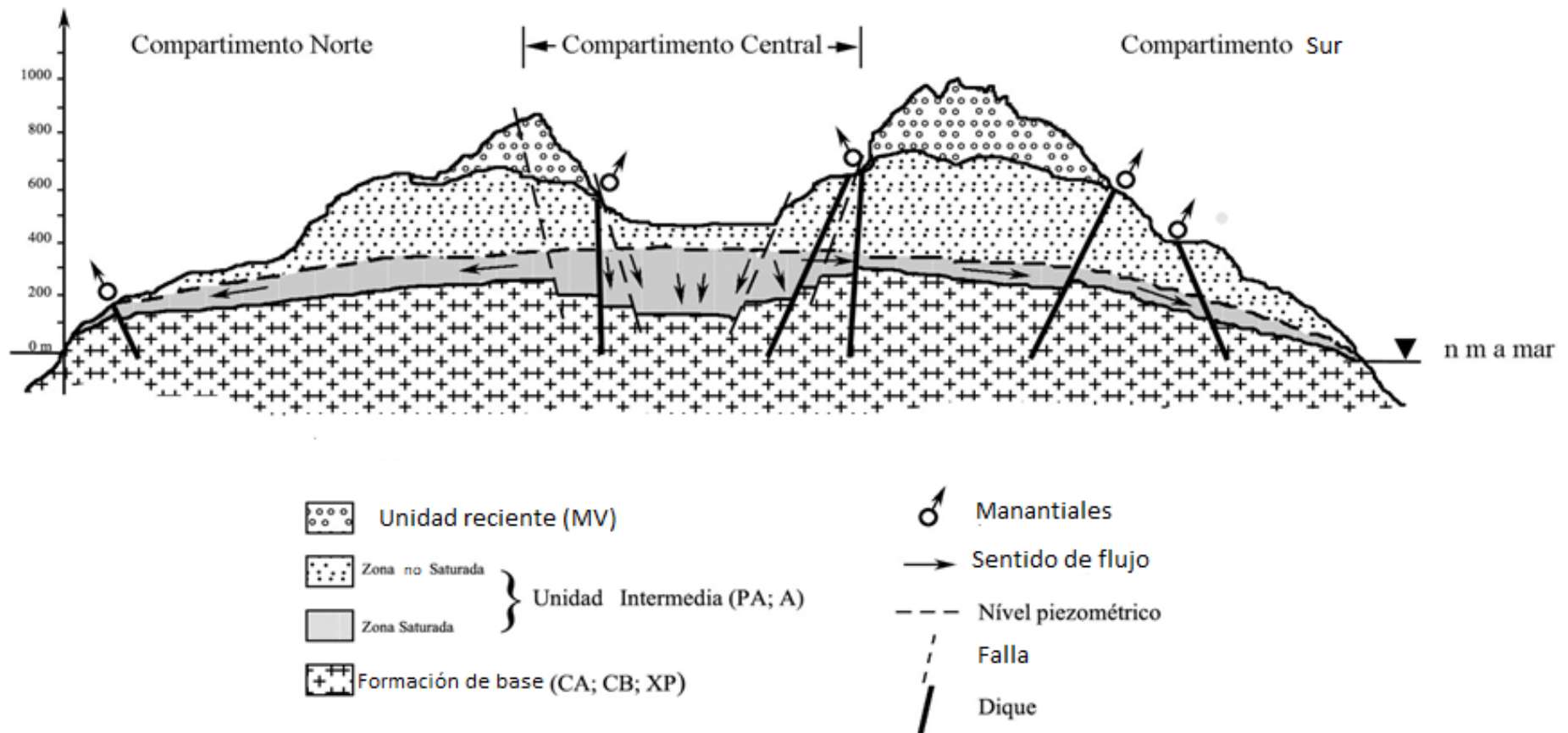


Figura 28. Modelo hidrogeológico de la isla de Santiago (modificado de Lobo de Pina, 2009).

Las formaciones de la Unidad Basal normalmente forman el sustrato impermeable del sistema acuífero. Sin embargo, en las áreas de la isla donde estas formaciones básicas son atravesadas por numerosos diques, pueden actuar como zonas preferenciales de descarga subterránea, formando manantiales. Las formaciones recientes actúan como áreas de infiltración preferenciales para el acuífero central.

La precipitación se infiltra fundamentalmente en zonas altas, circula verticalmente por gravedad a través de la zona no saturada y puede almacenarse temporalmente en acuíferos colgados de donde puede drenar el agua a niveles inferiores o a los manantiales. La zona no saturada se puede dividir en dos subzonas; una central y una lateral. Según este modelo (Lobo de Pina, 2009), en la subzona central, el agua circula verticalmente debido, a la existencia de fallas. En la subzona lateral el agua circula en forma de escalera. El comportamiento hidráulico a lo largo de estos compartimentos laterales a menudo se ve interrumpido por diques que constituyen estructuras verticales y sub-verticales y a menudo sirven como barreras.

En la zona saturada, la circulación del agua es horizontal o sub-horizontal sobre las capas impermeables y/o en interfaz con el agua de mar. A su vez, puede dividirse en varias zonas, según sus características hidráulicas. Una zona central, zonas de recarga y zonas de transición hacia la costa. Esta última zona se diferencia de las demás en que la circulación del agua es casi horizontal debido a la

abundante red de diques casi verticales que la interceptan.

El gradiente hidráulico de las zonas costeras depende de la topografía de la zona y está condicionado por la explotación de las aguas subterráneas cercanas, lo que provoca una cada vez mayor intrusión marina en el acuífero (Lobo de Pina, 2009).

Al ser estas zonas las que mayor cantidad de precipitación reciben y siendo a su vez zonas permeables, son también las principales áreas de recarga de la isla, como por ejemplo la formación de Monte das Vacas, la cual tiene un extensión de 30 km², ocupando un 3.7% del área total de recarga de la isla (Lobo de Pina, 2009). No obstante, estas no son las únicas zonas de recarga de la isla, sino que también cobran gran importancia las áreas situadas bajo los valles de los ríos.

Hay que tener en cuenta que los acuíferos costeros deben encontrarse en equilibrio con el agua de mar, tanto desde un punto de vista espacial como temporal, por tanto es necesario tener un amplio conocimiento de este equilibrio para realizar su explotación (Lobo de Pina, 2009) ya que puede existir salinización por intrusión marina (Santamarta Cerezal, 2017). Aparte de esta fuente de contaminación, también se derivan otras procedentes de la naturaleza del suelo y de sus usos. Así pues, la naturaleza volcánica del suelo y el clima árido aumentan la salinidad de las aguas subterráneas así como el contenido de algunos elementos perjudiciales como el flúor. Y de los usos del suelo se deriva la

contaminación por nitratos procedentes de lixiviados de la agricultura.

3.4 Hidroquímica y calidad del agua

El agua de lluvia que posteriormente se infiltrará en el suelo y pasará a formar parte del agua subterránea está compuesta, como es sabido, por átomos de hidrógeno y oxígeno, pero también contiene sales disueltas disociadas en cationes como sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y potasio (K^+) y aniones como cloruro (Cl^-), bicarbonato (HCO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). También contiene gases disueltos como: Helio (He), Neón (Ne), Argón (Ar), Cripton (Kr) y Xenón (Xe). La hidroquímica utiliza también los isótopos estables y los radiactivos aportados por los rayos cósmicos que interactúan con la atmósfera superior, como son el tritio (^3H o T) es el isótopo de hidrógeno más pesado, el carbono 14 (^{14}C), el isótopo más pesado del carbono y el cloro 36 (^{36}Cl). Todos estos isótopos también han sido producidos por pruebas de bombas nucleares, proporcionando aportes adicionales a los sistemas naturales (Mazor, 2004).

Cuando la lluvia cae sobre el suelo y entra en contacto con las rocas, sufre cambios en su composición dependiendo de la textura, estructura y composición mineral del terreno donde precipite y se infiltre. Tanto la estructura como la textura influyen en la forma en que circula el agua en una roca, determinando el alcance de la relación agua-roca. En terrenos volcánicos, la composición mineralógica de la roca determina en gran

medida la composición catiónica del agua subterránea. Los iones como Na, Ca, Mg y K se retienen débilmente en la estructura de silicato del mineral, dejando la estructura cristalina que se supone que ofrece una cierta resistencia a los procesos de disolución y pasando, con cierta facilidad, al agua (Custodio y Llamas, 2001). Estos procesos de disolución son, en general, una función del pH y la temperatura del agua.

Como ya se ha expuesto, la isla de Santiago está compuesta principalmente por rocas basálticas. Los silicatos que las componen tienen, por naturaleza, una cinética lenta siendo extremadamente favorable a los procesos de alteración química como: disolución, hidrólisis y oxidación (Gonçalves, 2012).

Gonçalves et al. (2012) llevaron a cabo el estudio de 22 puntos de agua utilizados por la población en la región de São Domingos. Estos autores mostraron cómo la interacción agua-roca explica la química del agua. Sin embargo, la influencia de la agricultura y la contaminación difusa por las aguas residuales también controlan las propiedades hidroquímicas, especialmente con respecto a las posibles contribuciones de cloruros. Uno de estos estudios, realizado en 2014, mostró una variación considerable en la conductividad eléctrica (369-1361 $\mu\text{S}/\text{cm}$), lo que refleja la variación en la salinidad. En estos terrenos volcánicos, la salinización de los acuíferos puede ser el resultado de los procesos de interacción de la roca de agua y de la evaporación concentrada relacionada

con la deposición del aerosol marino, típico del clima árido (Valente et al., 2019).

Los datos sobre la hidrogeoquímica de la isla se basan en los trabajos del Proyecto Hydroarid, Pina (2009) y Gonçalves et al., (2012).

En la tabla 2 se muestra la distribución de puntos estudiados por Gonçalves et al. (2018), especificando el tipo de análisis, el tipo de punto de agua y la situación geológica. La figura 18 recoge la situación espacial de dichos puntos:

Tabla 4. Características de los puntos estudiados en el Proyecto Hydroarid (Gonçalves, 2012).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Manantial</i>		<i>Pozo</i>		<i>Pozo de bombeo</i>	
	Químico	Isotópo	Químico	Isotópo	Químico	Isotópo
<i>Basal</i>	10	1			18	3
<i>Intermedia</i>	30	15			49	32
<i>Reciente</i>			25		1	9
<i>Total</i>	40	16	25		68	44

De entre los parámetros analizados, se han seleccionado los siguientes, considerados más significativos desde el punto de vista hidrogeológico:

3.4.1 Temperatura

La temperatura es un factor fundamental a estudiar en cualquier proceso químico, ya que es absolutamente determinante. En el caso de las islas volcánicas, es un factor fundamental

porque interviene en la solubilidad de los minerales y gases y en el equilibrio de las reacciones químicas. Tras el análisis de las muestras, el trabajo de Pina (2009) asegura que no existe prácticamente variación de temperatura con la profundidad, siendo ésta muy similar a la del aire en los niveles más superficiales. Sin embargo, distingue las temperaturas de las tres unidades hidrogeológicas según se recoge en la Tabla 3.

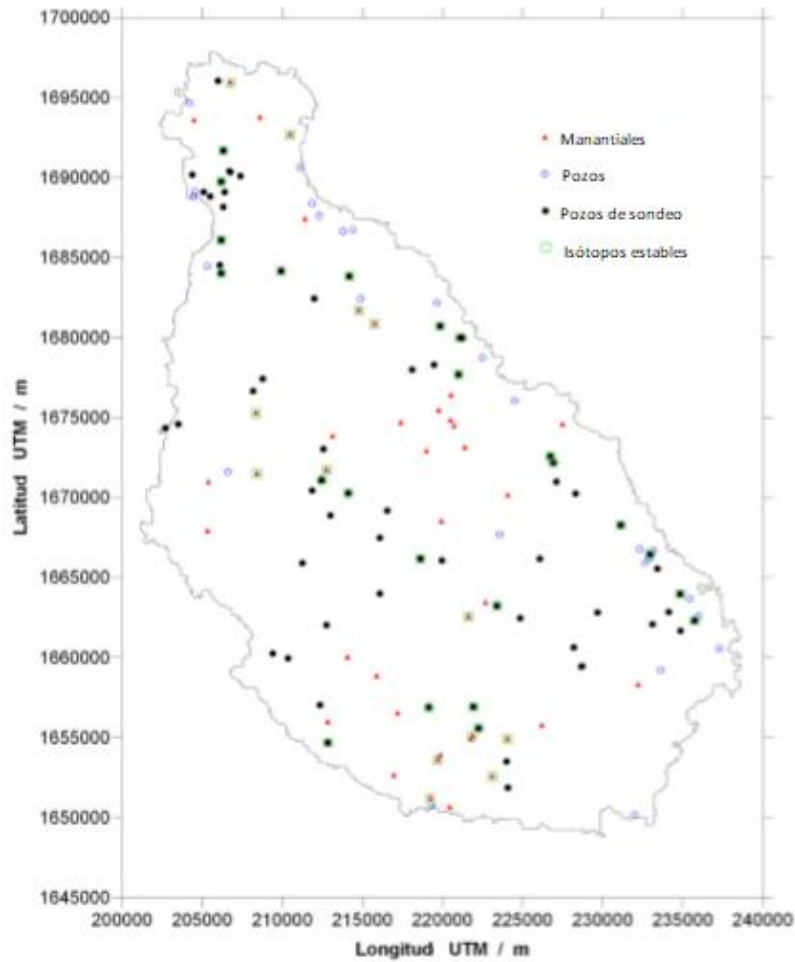


Figura 29. Localización espacial de los 133 puntos estudiados en el Proyecto Hydroarid (modificado de Gonçalves (2012)).

Tabla 5. Valores de temperatura en las diferentes unidades hidrogeológicas (Pina 2009).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Temperatura mínima</i>	<i>Temperatura máxima</i>
<i>Basal</i>	21.4°C	29.8°C
<i>Intermedia</i>	20.3°C	34.9°C
<i>Reciente</i>	23.6°C	28.5°C

La figura 19 muestra la distribución espacial de la temperatura del agua subterránea (Lobo de Pina, 2009).

3.4.2 pH

Medir el parámetro de pH es fundamental ya que interviene en diversos procesos que

ocurren en el agua como el equilibrio, las reacciones ácido-base, la hidrólisis, la polimerización, la adsorción, el equilibrio redox y en la definición de estados de saturación en relación con varios minerales (Langmuir, 1997).

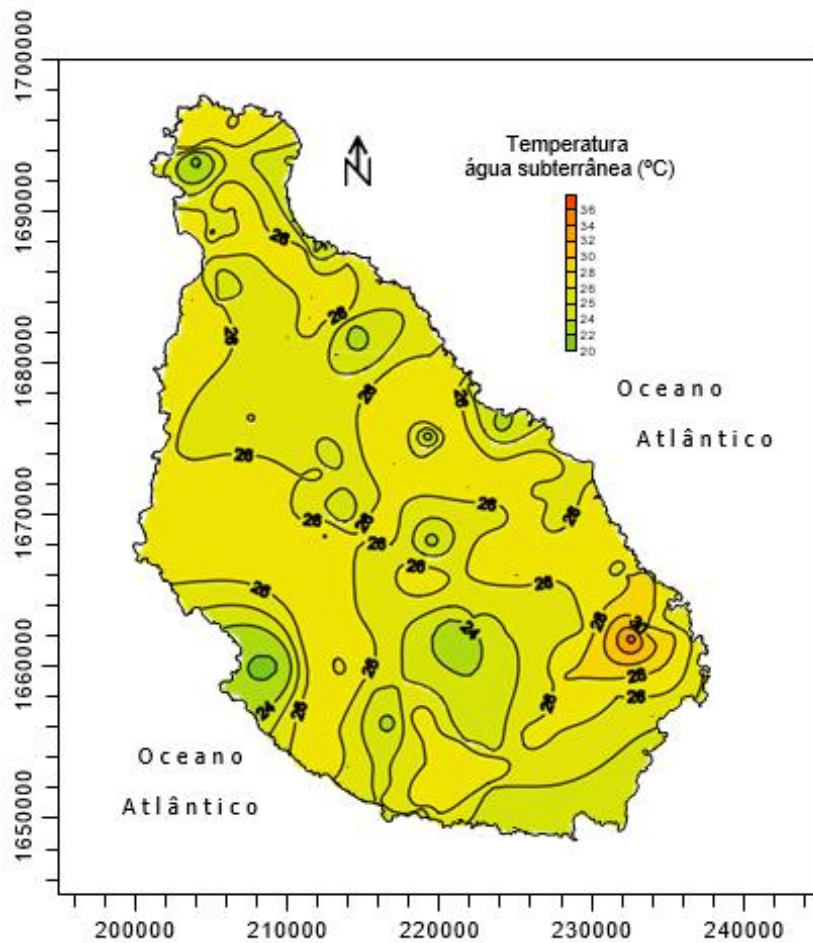


Figura 30. Distribución espacial de la temperatura del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

Tras el análisis de las muestras de Pina (2009), se obtienen estos valores diferenciando, al

igual que el parámetro de la temperatura, según las unidades hidrogeológicas:

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>pH mínimo</i>	<i>pH máximo</i>
<i>Basal</i>	6.0	7.6
<i>Intermedia</i>	5.7	8.2
<i>Reciente</i>	6.5	7.5

Tabla 6. Valores del pH en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina 2009).

Si se observa la distribución espacial del pH en la Figura 20:

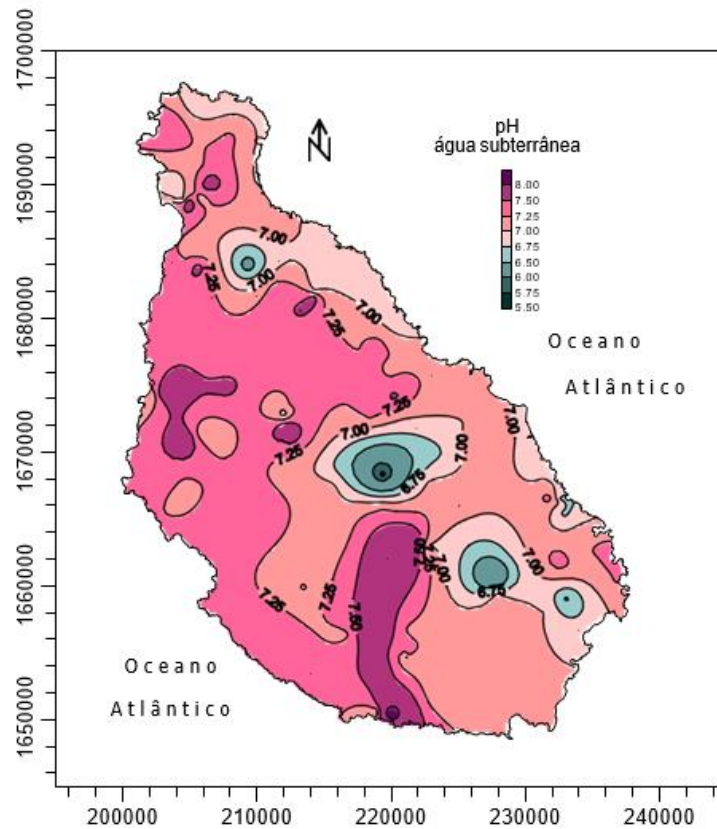


Figura 31. Distribución espacial del pH del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

Se puede ver que las aguas subterráneas de la región oriental son ligeramente ácidas a neutras (6.75 a 7.25) y las regiones occidentales más alcalinas (> 7.25). Esta situación puede deberse a la existencia de los vientos alisios en la parte este de la isla, lo que genera más humedad y donde se produce el mayor número de extracciones de agua, siendo, por tanto, más corto el tiempo de residencia del agua y por consecuencia, el tiempo de interacción roca-agua menor que en la zona más al oeste de la isla (Gonçalves, 2012).

3.4.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) es, junto a los parámetros anteriormente mencionados, otro de los parámetros fundamentales que determinan la calidad del agua, indicando el grado de mineralización y/o el grado de contaminación. Este parámetro depende directamente de la temperatura y del contenido iónico. La tabla 5 muestra los valores de CE dependiendo de la unidad hidrogeológica.

Tabla 7. Valores de la conductividad en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Conductividad mínima</i>	<i>Conductividad máxima</i>
<i>Basal</i>	440 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2750 $\mu\text{S}/\text{cm}$
<i>Intermedia</i>	362 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5350 $\mu\text{S}/\text{cm}$
<i>Reciente</i>	503 $\mu\text{S}/\text{cm}$	8550 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Las cuencas hidrográficas muestreadas en la Unidad Reciente son principalmente pozos en sedimentos detríticos y los valores de conductividad crecen de manera significativa hacia la costa, mientras que en la Unidad Basal los valores medidos son más estables. Estas diferencias son debidas al entorno geológico donde se está capturando el agua y contradice de alguna manera la idea de que estas formaciones hidrogeológicas más antiguas, ubicadas a mayores profundidades y en áreas más altas de la isla, presentarían una

conductividad eléctrica normalmente alta (Lobo de Pina, 2009).

Al igual que los parámetros anteriores se pueden visualizar los datos obtenidos de manera espacial a lo largo de la isla. De esta forma, se observa (Figura 21) que los valores más altos se dan en las áreas más cercanas a la costa y disminuye según se avanza hacia el interior, llegando a los valores más bajos en las zonas de mayor altitud y más alejados de la costa.

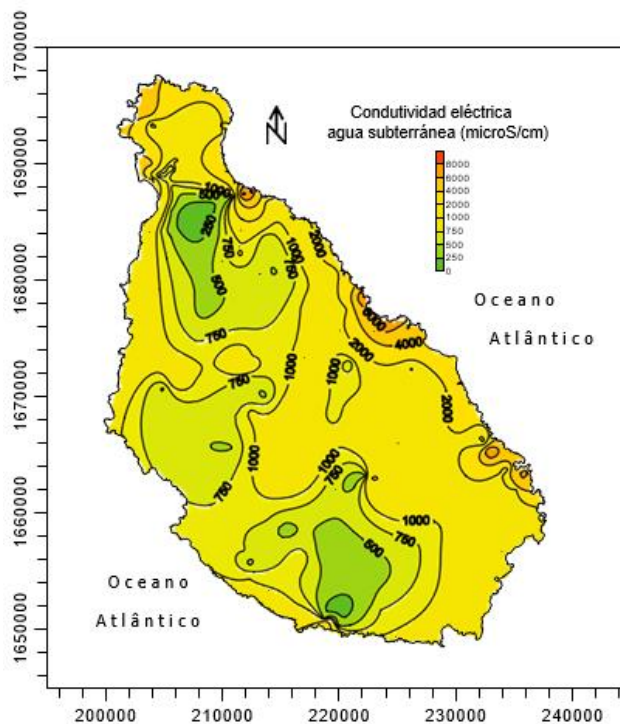


Figura 32. Distribución espacial de la conductividad eléctrica del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

Se miden valores más altos en la parte oriental de la isla, zona más llana y con más número de habitantes por metro cuadrado y por tanto mayor demanda de agua subterránea. Por otro lado, se observan también algunas zonas del norte y sur con valores más bajos, los cuales corresponden a manantiales y sondeos en la Unidad Media. Así mismo, hay que tener en cuenta que casi todas las muestras en la Unidad Reciente son pozos, generalmente excavados en materiales geológicos de alta permeabilidad (aluviones) y ubicados en las partes terminales de los arroyos al lado del río. Estos pozos suelen explotar volúmenes mayores de los recomendados, lo que implica un nivel de agua subterránea menor que la del mar, por tanto, un mayor riesgo de intrusión salina. Por último cabe destacar que no se han encontrado diferencias entre los valores

calculados entre la época húmeda y la seca (Lobo de Pina, 2009).

En cuanto a los aniones más significativos, cabe destacar los siguientes:

- Bicarbonato (HCO_3):

El bicarbonato es el ión más abundante en la isla de Santiago debido principalmente al agua de lluvia y a la disolución de minerales carbonatados (Lobo de Pina, 2009).

La tabla 6 muestra su distribución según las unidades hidrogeológicas. Los valores más altos se encuentran en la unidad basal, disminuyendo hasta llegar a la unidad Reciente. Se puede relacionar de manera inversamente proporcional la cantidad de bicarbonato con el pH medido en las aguas subterráneas (Lobo de Pina, 2009).

Tabla 8. Valores de la concentración de HCO_3 en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Concentración de HCO_3 mínima</i>	<i>Concentración de HCO_3 máxima</i>
<i>Basal</i>	146 mg/L	708 mg/L
<i>Intermedia</i>	78 mg/L	566 mg/L
<i>Reciente</i>	78 mg/L	372 mg/L

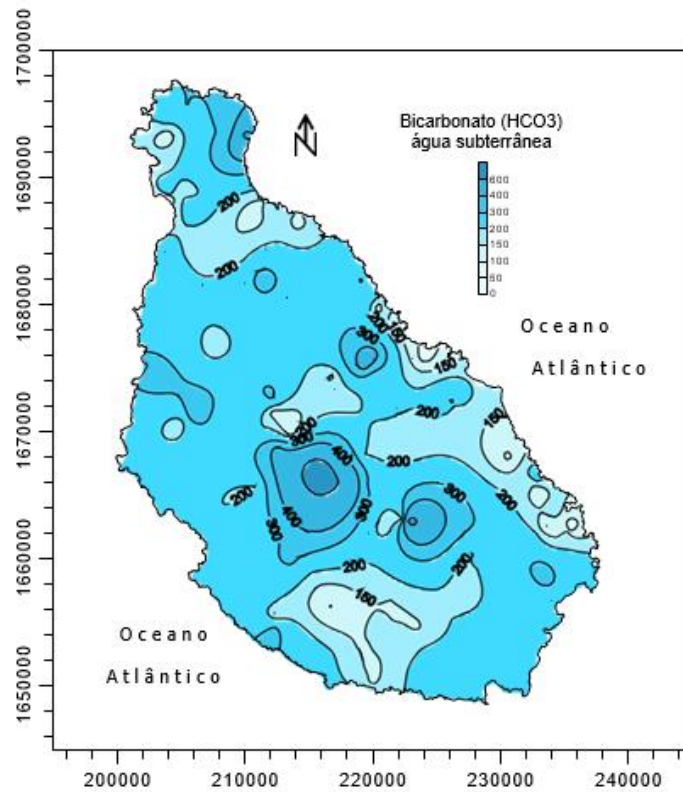


Figura 33. Distribución espacial del bicarbonato en el agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

- Cloruro (Cl):

La concentración de ión cloruro en la isla es debida, principalmente, al aerosol marino, que transporta y deposita sales de cloruro sódico, las cuales se infiltrarán más tarde disueltas en el agua de lluvia y/o niebla. Por otro lado, también influye la intrusión marina a lo largo de toda la costa (Lobo de Pina, 2009).

Realizando la comparativa según unidades hidrogeológicas (tabla 7) se aprecia que exceptuando los valores máximos de las unidades Intermedia y Basal los cuales no llegan a ser significativos debido a la sobreexplotación de las unidades hidrogeológicas cercanas a la costa (Lobo de Pina, 2009). La figura 26 muestra la distribución espacial de estos contenidos.

Tabla 9. Valores de la concentración de Cl en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina 2009)

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Concentración de Cl mínima</i>	<i>Concentración de Cl máxima</i>
<i>Basal</i>	49 mg/L	535 mg/L
<i>Intermedia</i>	26.2 mg/L	5708 mg/L
<i>Reciente</i>	42.5 mg/L	14003 mg/L

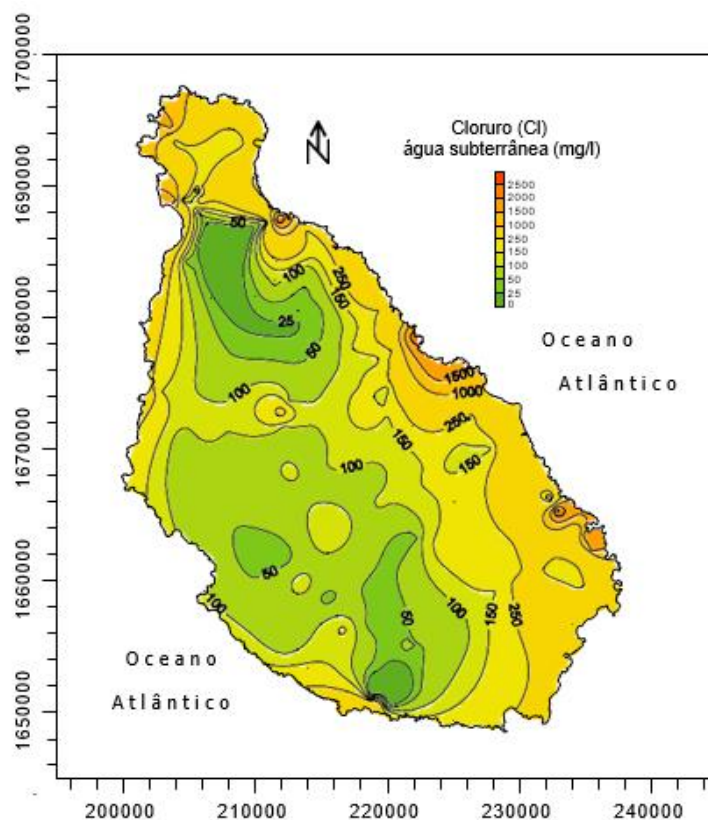


Figura 34. Distribución espacial del cloruro del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009)

La mayor concentración de cloruro en el agua subterránea se encuentra en la costa este y noroeste (Gonçalves, 2012). Se han comparado las concentraciones de Cl con el Na, llegando a la conclusión de que relación solo es cercana a la del agua de mar para las muestras más diluidas. En las muestras más mineralizadas, el Na se queda retenido en los minerales arcillosos, lo que indica efectivamente que existe un proceso de

salinización por intrusión salina (Lobo de Pina, 2009).

- Sulfato (SO₄):

Su distribución es bastante uniforme, exceptuando la costa este y la formación de Órgãos, perteneciente a la Unidad Basal (Figura 27). Se pueden observar sus concentraciones mínimas y máximas en la tabla 8:

Tabla 10. Valores de la concentración de SO₄ en las diferentes unidades hidrogeológicas (Pina 2009).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Concentración de SO₄ mínima</i>	<i>Concentración de SO₄ máxima</i>
<i>Basal</i>	4.6 mg/L	296 mg/L
<i>Intermedia</i>	< 0.03 mg/L	364. mg/L

Unidad hidrogeológica	Concentración de SO_4 mínima	Concentración de SO_4 máxima
Reciente	18.2 mg/L	546 mg/L

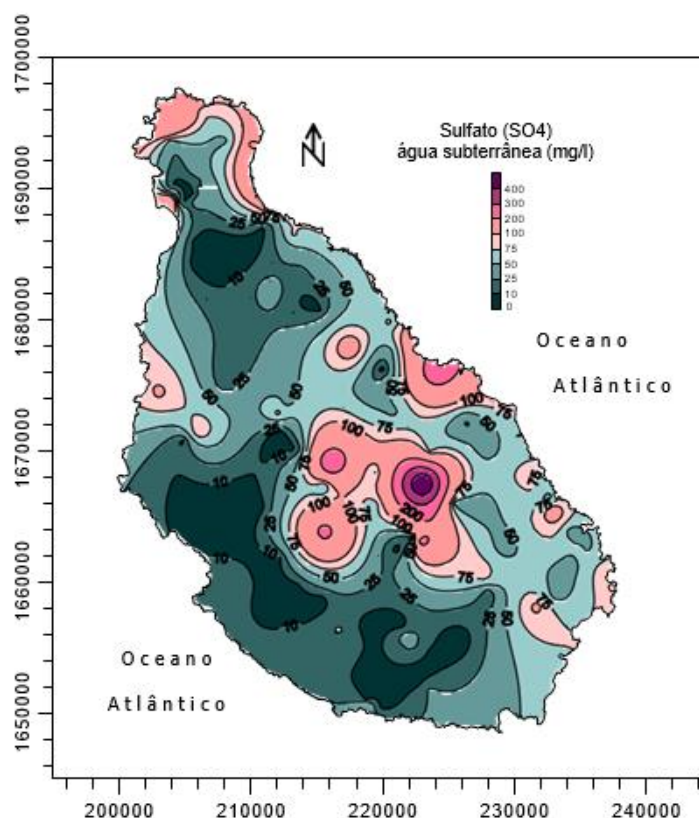


Figura 35. Distribución espacial del sulfato del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

Los valores más altos se encuentran en el interior de la isla y están directamente relacionados con las rocas bicarbonatadas marinas, coincidiendo con las zonas donde se han encontrado concentraciones más altas de bicarbonato (Gonçalves, 2012). También se encuentran valores altos en las zonas costeras debido a la intrusión del agua del mar.

- Nitrato (NO_3):

El nitrato disuelto en las aguas subterráneas de la isla de Santiago procede de los fertilizantes, el estiércol y las fosas sépticas, fruto de la inexistencia de un saneamiento adecuado. En las dos campañas de mediciones realizadas

por Lobo de Pina (2009) se encontró un 15% que excedían el valor máximo permitido para el consumo humano (VMA = 50 mg/L). Los valores promedio (entre 6 y 8.5 mg/L), son bajos pero es importante tenerlo en cuenta de cara al futuro ya que según se siga desarrollando la agricultura, estas concentraciones van a aumentar. La tabla 9 permite identificar que la unidad Reciente es la que mayor valores registra, concretamente en las cercanías de áreas agrícolas en la parte central y suroeste de la isla, (Figura 27) (Lobo de Pina, 2009).

Tabla 11. Valores de la concentración de NO₃ en las diferentes unidades hidrogeológicas (Lobo de Pina, 2009).

<i>Unidad hidrogeológica</i>	<i>Concentración de NO₃ mínima</i>	<i>Concentración de NO₃ máxima</i>
<i>Basal</i>	<0.1 mg/L	23.0 mg/L
<i>Intermedia</i>	<0.1 mg/L	20.6 mg/L
<i>Reciente</i>	<0.1 mg/L	66.6 mg/L

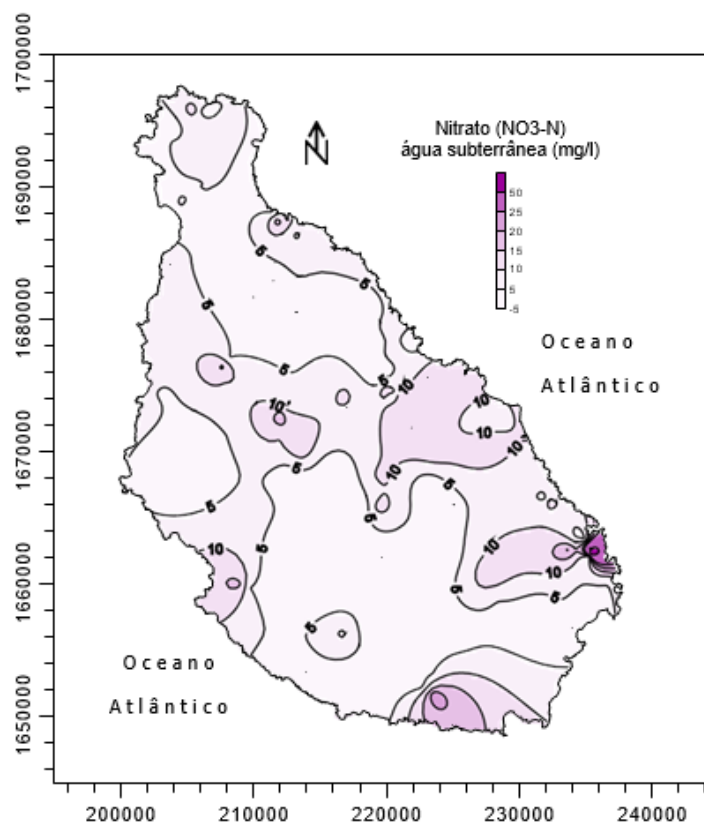


Figura 36. Distribución espacial del nitrato del agua subterránea en la isla de Santiago (Lobo de Pina, 2009).

3.4.4 Facies hidroquímicas

En el trabajo de Lobo de Pina (2009) se elaboraron los diagramas de Stiff (figura 22) a partir de los análisis químicos realizados. Estos diagramas permiten diferenciar las diferentes facies hidroquímicas del agua subterránea.

Sin considerar episodios de contaminación, el agua subterránea tiene una composición de HCO₃-Cl-Na en las partes superiores de la isla, donde afloran las formaciones Unidad Basal y la Unidad de Acuíferos Intermedios y donde se produce gran parte de la precipitación. La presencia de iones de

bicarbonato puede estar relacionada con la reacción de CO_2 del suelo durante el proceso de infiltración en las zonas de recarga y con las primeras etapas de disolución de minerales carbonatados e hidrólisis de minerales de silicato. En cuanto al pH se sitúan en valores ácidos (aumentando sus valores en las zonas costeras) y conductividades eléctricas relativamente bajas ($<1000 \mu\text{S} / \text{cm}$), en parte justificadas por el hecho de que las aguas tienen tiempos de residencia relativamente cortos (Lobo de Pina, 2009).

El agua subterránea que circula en la Unidad Basal presenta facies del tipo clorurada sódica-bicarbonatada ($\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$), con valores de conductividad eléctrica que varían entre 440 y $2750 \mu\text{S} / \text{cm}$, que aún pueden considerarse relativamente bajos. El Na es el catión dominante que alcanza valores medios de $\pm 160 \text{ mg/L}$, mientras que los aniones dominantes de Cl y HCO_3 alcanzan valores medios de 193 y 334 mg/L , respectivamente. El pH varía entre valores ácidos (6.0) y

ligeramente alcalino (7.6) (Lobo de Pina, 2009).

La figura 23 muestra el diagrama de Piper elaborado por Lobo de Pina (2009), consignando las formaciones geológicas de origen de las muestras.

El agua subterránea que circula en la Unidad Intermedia, la unidad hidrogeológica con la productividad más alta de la isla, en general está poco mineralizada y tiene una facies hidroquímica del tipo clorurada bicarbonatada sódica ($\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$). En áreas donde se encuentran depósitos piroclásticos, hay un aumento significativo en el contenido de Na localmente. En esta zona, los valores de conductividad eléctrica son bastante moderados, alcanzando valores medios de $739 \mu\text{S/cm}$, que pueden variar localmente a valores muy altos ($> 5000 \mu\text{S/cm}$), especialmente en áreas costeras donde el acuífero está sobreexplotado y se explota la formación del Pico da Antónia.

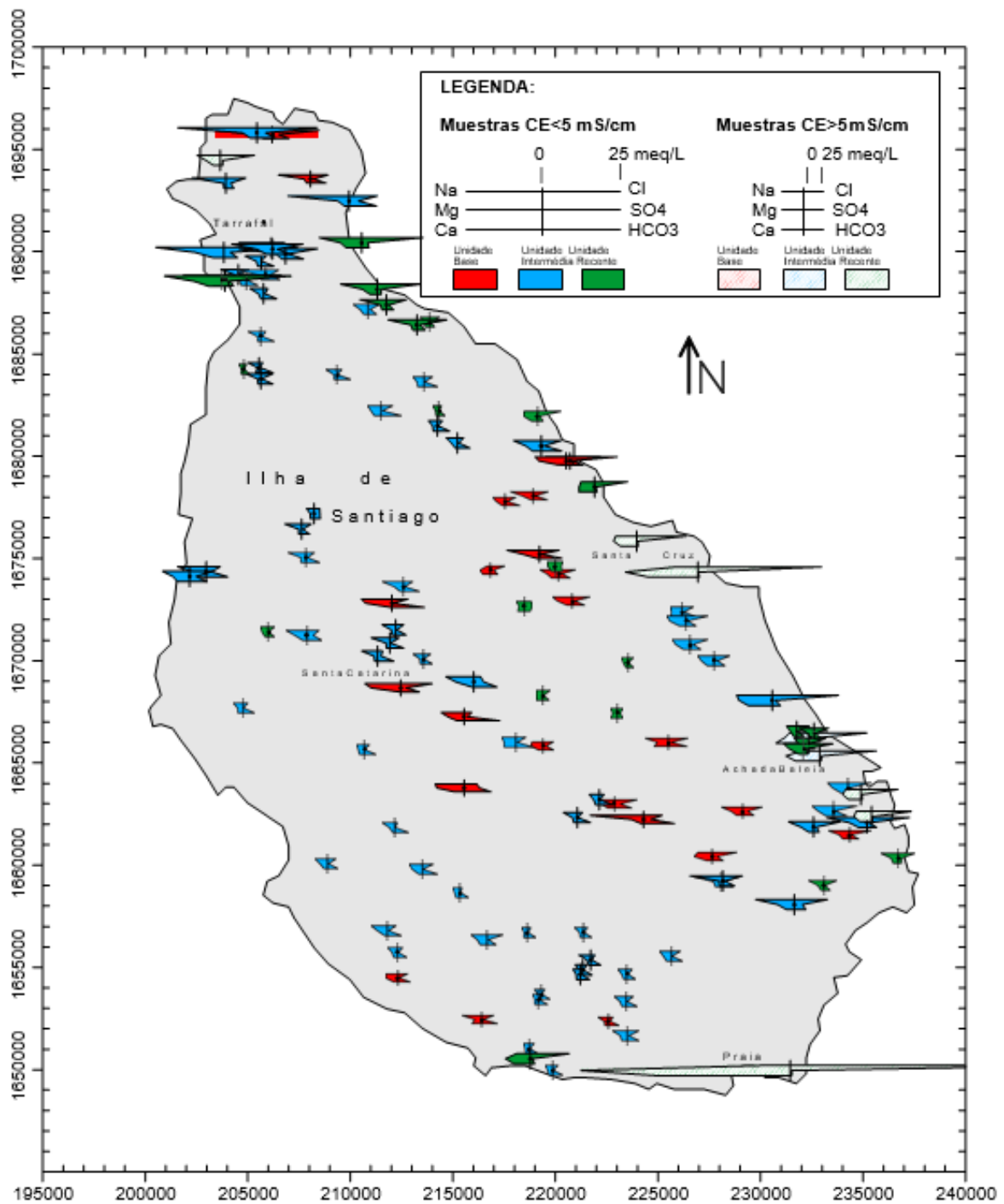


Figura 37. Distribuição de las principales facies hidroquímicas en las diferentes unidades hidrogeológicas. Diagrama de Stiff (Lobo de Pina, 2009).

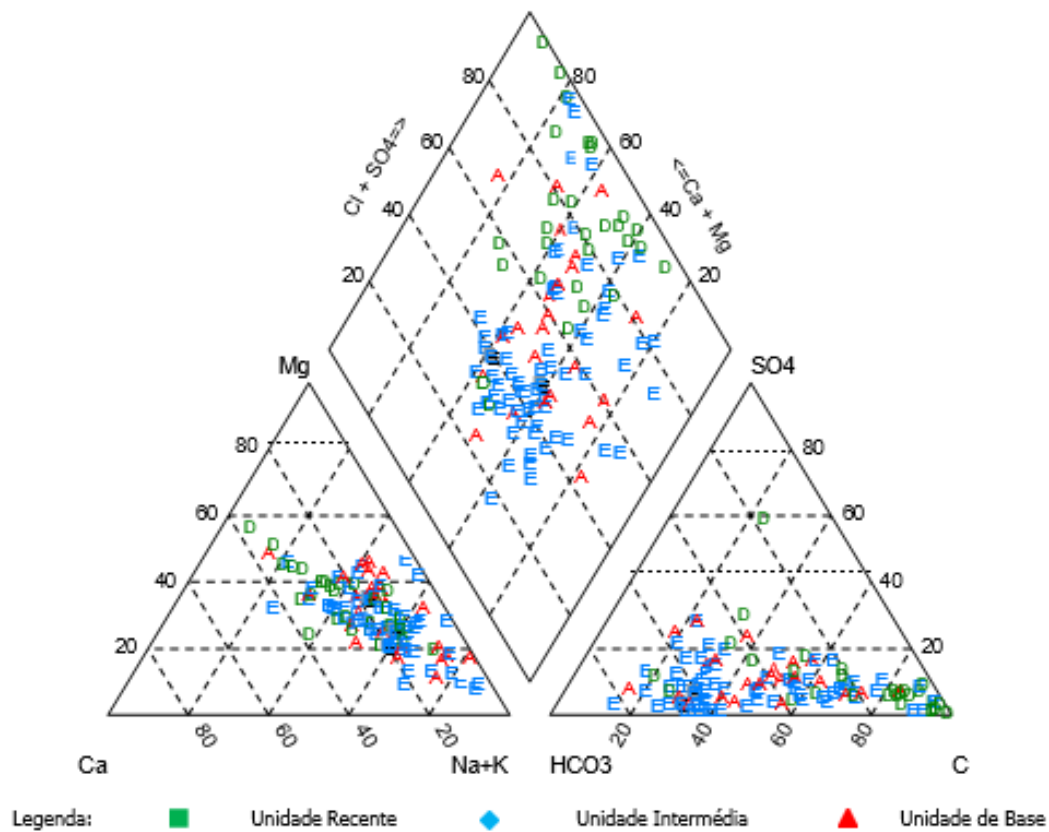


Figura 38. Distribución de las principales facies hidroquímicas en las diferentes unidades hidrogeológicas. Diagrama de Piper (Lobo de Pina, 2009)

En la Unidad Reciente la facies hidroquímica predominante es clorurada sódica (Cl-Na) asociada con valores medios de conductividad eléctrica ya mucho más altos (2500 a 3000 $\mu\text{S} / \text{cm}$), aunque también pueden encontrarse facies cloruradas magnésicas (Cl-Mg). Esta formación es muy permeable pero con capacidad de almacenamiento limitada, ya que facilita la infiltración de agua hacia los niveles subyacentes del acuífero y hacia el mar. Localmente, por lo tanto, constituyen importantes zonas de recarga durante los períodos de abundante precipitación.

Por tanto, se concluye que los factores que intervienen en estas facies hidroquímicas son:

la composición química del agua de lluvia; las interacciones agua/gas/suelo durante el proceso de infiltración; interacciones agua/material acuífero durante el proceso de circulación profunda, la altitud, la distancia desde la costa y el tiempo de residencia en el acuífero. El grado de disolución e hidrólisis de los minerales que constituyen las rocas, la precipitación de nuevos minerales, el impacto de la actividad agrícola y la intrusión salina son los principales responsables del grado y tipo de mineralización presente en el agua subterránea, que puede producir cambios significativos en la calidad. Los cationes más abundantes encontrados en el agua

subterránea de la isla de Santiago son, por orden de abundancia: el sodio, magnesio, calcio, silicio y potasio (Lobo de Pina, 2009). Estos cationes surgen, principalmente, a partir de diferentes reacciones químicas entre el agua y los diferentes componentes del suelo, y en menor porcentaje por la actividad humana que provoca intrusión marina y contaminación agrícola.

3.4.5 Hidroquímica isotópica

El estudio de los isótopos ambientales, sirve como complemento a los estudios de hidrogeoquímica e hidrodinámica. Los isótopos estables de la molécula de agua se utilizan debido a que su composición isotópica es modificada por procesos meteóricos, dándole una firma isotópica característica, lo que ayuda a identificar el origen del agua subterránea.

Los isótopos utilizados normalmente en estudios hidrológicos en Cabo Verde son ^{18}O y ^2H . (Pina, 2011).

Se han realizado numerosos estudios sobre la química isotópica para caracterizar al agua

subterránea de diferentes zonas de la isla. Barmen et al. (1984) determinaron la cantidad de tritio en ubicaciones norte, central y oriental de la isla; INGRH (1994) realizó un estudio similar, que incluía los primeros análisis químicos e isotópicos del agua de lluvia, el Proyecto Hydroarid (Gomes, 2007; Carreira et al. 2007; Carreira et al., 2008; Lobo de Pina, 2009, Carreira et al, 2013, Gonçalves et al., 2018) realizaron diferentes muestreos en 133 puntos, Condesso de Melo et al. (2008) realizaron un estudio con isótopos estables para identificar posibles áreas de recarga y el mecanismo de salinización de las aguas subterráneas en la costa este.

Lobo de Pina (2009) realizó la representación del $\delta^{18}\text{O}$ y del $\delta^2\text{H}$ en función de la altitud (figura 28) de la cual se deduce que la recarga del agua subterránea en altitudes altas está formada principalmente por agua de lluvia, mientras que la recarga en altitudes más bajas (< 200 m), representa una mezcla de agua de precipitación con agua de escorrentía ligeramente evaporada. La figura 29 presenta la relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y del $\delta^2\text{H}$ (Lobo de Pina, 2009).

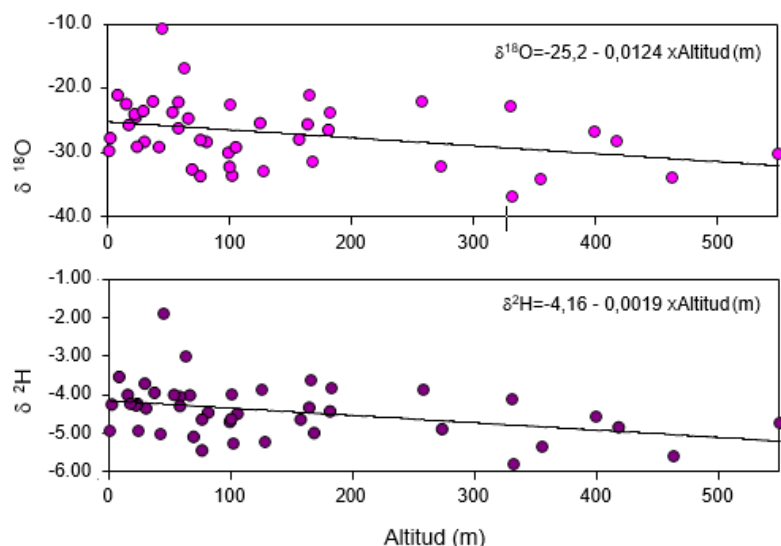


Figura 39. Evolución de la composición isotópica de ^{18}O y ^2H en las diferentes unidades geológicas de las isla de Santiago en comparación con la recta meteórica global y local (Lobo de Pina, 2009).

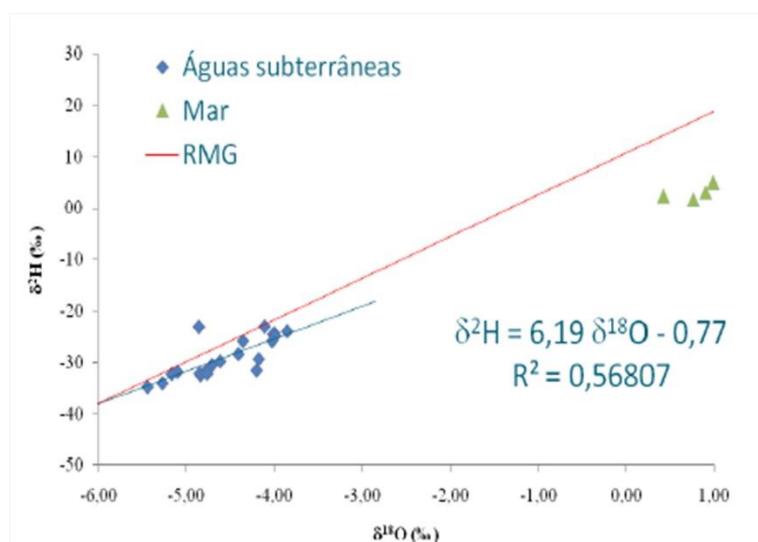


Figura 40. Gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ en aguas subterráneas y agua de mar en comparación con la recta meteórica global (Pina, 2011).

La distribución espacial de los contenidos isotópicos en el agua subterránea muestra un empobrecimiento en los isótopos pesados en

la dirección NE-SW, de acuerdo con un gradiente perpendicular al alargamiento de la isla (Figura 30).

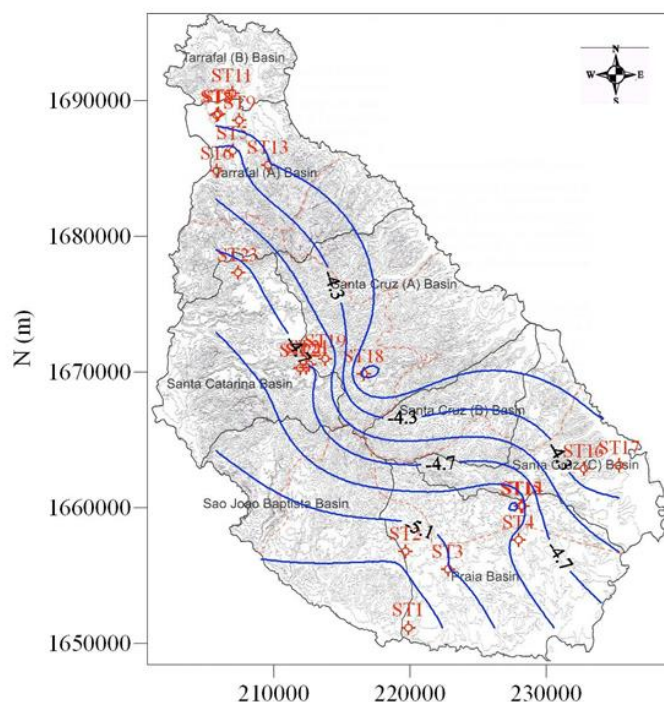


Figura 41. Distribución espacial del contenido de 18O en aguas subterráneas en la isla de Santiago (Pina, 2011)

Este hecho sugiere que la progresión de las masas de aire húmedo que originan la precipitación responsable de la recarga de los

acuíferos también es predominante en esa dirección.

4. DISCUSIÓN

La hidrogeología de la Isla de Santiago permite alinear su funcionamiento con el de otras islas oceánicas de origen volcánico, como Canarias (Cabrera y Custodio, 2008; Custodio y Cabrera, 2019). En general, puede aceptarse la existencia de un acuífero único insular, con un núcleo impermeable, que en el caso de Santiago estaría constituido por la Unidad Basal, cubierto por materiales más recientes y permeables. Estos últimos son los receptores de la mayor parte de la recarga, que se produce además en las cumbres de la isla y por los que discurre preferentemente el agua

subterránea hacia el mar. Cuando afloran materiales menos permeables o bien porque las heterogeneidades del terreno así lo propician, se encuentran manantiales que en Santiago son aprovechados para abastecimiento.

En la tabla 10 se incluyen los parámetros hidráulicos de transmisividad y las tasas de extracción de las diferentes unidades hidrogeológicas.

Tabla 12. Valores de transmisividad y extracciones de las diferentes unidades hidrogeológicas. La información procede de Conçalves (2012) y Lobo de Pina (2009).

UNIDADES HIDROGEOLÓGICA	FORMACIONES GEOLÓGICAS	TRANSMISIVIDAD (m²/s)	EXTRACCIÓN (m³/h)
UNIDAD BASE	Complejo eruptivo interno antiguo	0.2 - 5 × 10 ⁻⁵	de 5 a 15
	Formación de los Órgãos	0-10	5
	Lavas almohadilladas	0-25	20
UNIDAD INTERMEDIA	Complejo eruptivo del Pico da Antonia	10 ⁻¹ y 2x10 ⁻²	40
	Formación de Asommada	10 ⁻⁴ y 5x10 ⁻⁴	20 y 25 m ³ /h
UNIDAD RECIENTE	Zonas cuaternarias libres de arcillas (valles)	10 ⁻¹ - 2×10 ⁻²	40 m ³ /h
	Aguas arriba de los valles	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵	8 m ³ /h

Con toda la información expuesta, se puede analizar la vulnerabilidad de las diferentes formaciones que conforman la isla y los posibles riesgos de contaminación de sus aguas subterráneas. Debido a la alta permeabilidad de las formaciones geológicas, la mayoría de las zonas de agua subterránea tienen una alta vulnerabilidad. Exceptuando las zonas con mayor altitud, donde la zona no saturada tiene mayor espesor (Lobo de Pina, 2009), estando por tanto el agua menos expuesta a la contaminación. La contaminación de las aguas subterráneas puede venir de dos fuentes: fuente humana (la más frecuente) y/o fuente natural (debido a las características geológicas del terreno). En

concreto, la acción del hombre aporta contaminación de diferentes tipos: productos contaminantes resultantes de la agricultura: fertilizantes y pesticidas que aportan grandes cantidades de nitratos y fosfatos, residuos humanos (debido a la falta en muchos lugares de una red de saneamiento). Además, al este de la isla se localizan tres áreas donde se identifican procesos de salinización que se atribuyen a intrusión marina provocada por una sobreexplotación del agua subterránea, como se evidencia en la figura 20. En la ciudad de Praia también se localiza un punto con una salinidad muy alta, posiblemente debido al mismo proceso.

5. CONCLUSIONES

La isla de Santiago se caracteriza por la existencia de tres unidades hidrogeológicas principales: Unidad Basal, Unidad Intermedia y Unidad Reciente, con diferentes características hidrogeológicas. La primera de ellas se caracteriza por una baja permeabilidad en relación con las formaciones geológicas más recientes, la Unidad Intermedia constituye el nivel principal del acuífero, a pesar de tener valores de permeabilidad muy variables debido a su gran heterogeneidad litológica y la Unidad Reciente, la cual es muy permeable y no permite la retención de agua, que se infiltra hacia el acuífero principal.

El mayor o menor grado de meteorización de los minerales que constituyen las rocas, la precipitación de nuevos minerales, el impacto de la actividad agrícola y la intrusión salina son los principales responsables del grado y tipo de mineralización presente en el agua subterránea, que puede producir cambios significativos en la calidad (Lobo de Pina, 2009).

En general, se consideran como áreas potenciales de recarga todas las áreas donde hay formaciones geológicas permeables de la Unidad Reciente y la Unidad Intermedia y Assomada. El área total de recarga es de aproximadamente unos 803 km². Quedan descartadas como áreas de recarga las formaciones geológicas de la Unidad Basal (Complejo Eruptivo Interno Antiguo, Formación Flamengos y Formación de Órgaos) debido a su reducida permeabilidad

no se consideraron áreas de recarga (Lobo de Pina, 2009).

6. BIBLIOGRAFÍA

- Barmen, G., Josefsson, G., Magnusson, M., Wernersson, H. (1984). A hydrogeological investigation on Santiago, Cape Verde Islands. A project within the bilateral programme of SAREC between Cape Verde and Sweden. Report. Lund Institute of Technology in Cooperation with the National Technical Institute of Cape Verde. Lund. 43 pp
- Carreira, P.M., Marques, J.M., Pina, A., Mota Gomes, A., Almeida, E., Gonçalves, R., Nunes, D., Monteiro Santo, F. (2007). Assessment of groundwater salinization mechanisms in Santiago Island – Cabo Verde: an environmental isotopic approach. In IAEA (ed.): *Advances in isotope hydrology and its role in sustainable water resources management (HIS-2007), Proceedings of an International Symposium on Advances in Isotope Hydrology*, 435-443.
- Carreira, P.M., Marques, J.M., Pina, A., Mota Gomes, A., Nunes, D., Monteiro Santo, F., (2008). Characterization of groundwater resources degradation at Santiago Island (Cabo Verde) ascribed to isotopic and geochemical signatures. *Water Pollution*, IX, 139-148.
- Carreira, P.M., Marques, J.M., Pina, A., Mota Gomes, A., Nunes, D., F., Monteiro Santo (2010). Groundwater assessment at Santiago Island (Cabo Verde): a

- multidisciplinary approach to a recurring source of water supply. *Water Resources Management*, 24: 1139-1159
- Carreira, P.M., Marques, Nunes, D., Monteiro Santo J.M., Gonçalves, R.D, Pina, A., Mota Gomes, A. (2013). Isotopic and geochemical tracers in the evaluation of groundwater residence time and salinization problems at Santiago Island, Cape Verde. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7:113 – 117
- Condesso de Melo, M.T.; Silva, J.; Lobo de Pina, A.; Mota Gomes, A., Almeida, F.; Moura, R.; Marques da Silva, M.A. (2008). Use of geochemical tools to study groundwater salinization in volcanic islands: a case study in the Porto Santo (Portugal) and Santiago (Cape Verde) islands. *Proceedings of 20th Salt Water Intrusion Meeting*, Florida, June 23- 27.
- Custodio, E. y Llamas, M.R. (2001) - Hidrologia subterrânea. Tomos I e II, Ediciones Omega, S.A, Barcelona.
- García Matías, R y Filippi, F. (2010). Lineamientos, propuestas y herramientas prácticas de cooperación municipales en Cabo Verde, Municipalistas por la Solidaridad y el movimiento institucional (MUSOL) y AECID.
- https://www.musol.org/images/stories/arc_hivos/estudiocverde.pdf
- Gonçalves, R.D. (2012). Hydrochemical water prediction (water quality) with Transient Electromagnetic Soundings (TEM). *Tesis Doctoral*. Universidade de Lisboa. Lisboa.
- Gonçalves, R.D., Monteiro Santos, F.A., Farzamian, M., Represas, P., Mota Gomes, A.F. Pina, L., Almeida, E.P. (2018). Water resources detection at Santiago Island, Cape Verde using electromagnetic methods. *EM&Potential methods*, 36, 53-59
- Gonçalves R.D., Valente, T., Pamplona, J. (2019). Water supply and access to safe water in developing arid countries. ICT, Institute of Earth Sciences, Pole of University of Minho, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal
- Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey.
- Lobo de Pina, A.F. (2005). Hydrogeochemical characterization of the main aquifer units of Santiago Island, Cabo Verde. *Proc. XIV Semana de Geoquímica/VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 379–382
- Lobo de Pina, A.F. (2009). Hidroquímica e qualidade das águas subterrâneas da ilha de Santiago-Cabo Verde. *Tesis Doctoral*. Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências.
- Malik, K. (2013). Informe sobre desarrollo humano 2013. P.N.U.D. (Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo), https://www.undp.org/content/dam/venezuela/docs/undp_ve_IDH_2013.pdf
- Accedido en 26 de mayo de 2020.

- Mazor, E. (2004). Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology, 3rd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
- https://www.undp.org/content/dam/venezuela/docs/undp_ve_IDH_2013.pdf
- Peña Manjarrez, V., Vilchis Martínez, A.J. (2020). Automatización para el cálculo del índice de aridez, en un ambiente SIG.
- Pérez-Torrado, F.J., Cabrera, M.C. (2010). Geología Gran Canaria. Barranco de Tamaraceite y Volcanes de Bandama. Geología 10-Gran Canaria. http://www.sociedadgeologica.es/archivos_pdf/gdia10_canarias_triptico.pdf
- Pina, A.P.S.A. (2011). Fundamentos hidrogeoquímicos aplicados na bacia hidrográfica de santa cruz, ilha de Santiago - Cabo Verde como instrument a gestão de recursos hídricos. Universidade Federal do Ceará, *Trabalho Fin de Máster*, Curso de Pós-graduação em Geologia.
- Santamarta Cerezal, J.C. Rodríguez-Martín, J., Duarte Melo Silva Victória, S.M, Lopes Monteiro, S.M., Hernández-Gutiérrez, L.E. (2017). Infraestructuras hidráulicas y recursos hídricos de Cabo Verde. *inGEOpress*, 263, 36-39.
- Serralheiro, (1974). Santiago Island Geology (Cabo Verde). *Tesis doctoral*. Universidade de Lisboa, Portugal.
- Vailleux, Y., Bourguet, L. (1974). La mise en valeur des eaux souterraines dans l'archipel du Cap Vert. Rapport de fin de mission. Ministério de Coordenação Interterritorial. Brigada de Águas Subterrâneas de Cabo Verde. Praia. 291 pp.
- Varela-Lopes, G.E. y Baldicero Molion, L.C. (2014). Precipitation Patterns in Cape Verde Islands: Santiago Island Case Study. www.adaptares.com ADAPTaRES, Uso eficiente del agua y su reutilización para su adaptación al cambio climático en la Macaronesia. www.adaptares.com/es/adaptares. Accedido en 1 de junio de 2020.
- www.islhagua.itccanarias.org. ISLHÁGUA. www.islhagua.itccanarias.org/web/guest/cabo-verde, Accedido en 3 de junio de 2020.
- www.desertificacion.gob.ar. Observatorio Nacional de la Degradación de Tierras y Desertificación. www.desertificacion.gob.ar/tema/biofisicos-nacional/. Accedido en 1 de junio de 2020.
- www.who.int/net, O.M.S (Organización Mundial para la Salud), <https://www.who.int/topics/water/es/>, Accedido en 26 de mayo de 2020.

**UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS**



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**ANÁLISIS DE AVENIDAS E INUNDACIONES
MEDIANTE ARCGIS 10.5 Y HEC-RAS 5.0.7 EN EL
RÍO PISUERGA A SU PASO POR CABEZÓN DE
PISUERGA (VALLADOLID, ESPAÑA)**

**AUTOR:
Daniel Santos Nicolás**

**DIRECTOR:
Dr. FRANCISCO CARREÑO CONDE**

Alcalá de Henares, 09 de septiembre de 2020

INDICE

RESUMEN.....	103
PALABRAS CLAVE.....	103
ABSTRACT.....	103
KEYWORDS	104
1 INTRODUCCION	104
2 OBJETIVOS	105
3 ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	105
4 AREA DE ESTUDIO	107
5 MATERIAL Y METODOS.....	110
5.1 MATERIALES Y DATOS UTILIZADOS	110
5.2 METODOLOGÍA.....	112
5.2.1 ANÁLISIS HIDROLÓGICO	112
5.2.2 ANÁLISIS HIDRAULICO.....	113
6 RESULTADOS.....	117
6.1 ANÁLISIS HIDROLÓGICO.....	117
6.2 ANÁLISIS HIDRÁULICO.....	118
7 DISCUSION	125
8 CONCLUSIONES	126
9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	127
ANEXO I	130
ANEXO II	139

INDICE TABLAS

Tabla 1: Datos utilizados en el proyecto.	111
Tabla 2: Softwares utilizados en el proyecto.	111
Tabla 3: Resultados obtenidos de los caudales totales para diferentes periodos de retorno (Gumbel) (Log-Pearson III).	117

INDICE FIGURAS

Figura 1: Río Pisuerga a su paso por el término de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Tajés, 2019).	107
Figura 2: Ubicación del tramo de estudio del río Pisuerga y de la estación de aforo. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.....	107
Figura 3: Zonificación de la cuenca del Duero (Tomado de CHD, 2017).....	108
Figura 4: Mapa geomorfológico de la zona de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Yenes et al., 2018).....	109
Figura 5: Mapa geológico de la zona de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Yenes et al., 2018).....	110
Figura 6: Recorte de la ortofoto PNOA máxima actualidad: Hoja MTN50 343 Cigales. Coordenadas: 30T 4621547 363129.....	114
Figura 7: Mapa TIN del recorte de la ortofoto PNOA máxima actualidad: Hoja MTN50 343 Cigales. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129. .	115
Figura 8: Geometría del río importada en HEC-RAS. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.	116
Figura 9: Gráfica comparativa de los caudales asociados a diferentes periodos de retorno (Gumbel) (Log-Pearson III).	118
Figura 10: Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 10 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.....	118
Figura 11: Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 25 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.....	119
Figura 12: Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 50 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.....	119

- Figura 13:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 100 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 120
- Figura 14:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 500 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 120
- Figura 15:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 10 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 121
- Figura 16:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 25 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 121
- Figura 17:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 50 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 122
- Figura 18:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 100 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 122
- Figura 19:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 500 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 123
- Figura 20:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129. . 124

- Figura 21:** Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129..... 124

RESUMEN

A lo largo de la historia las inundaciones siempre han causado graves daños económicos y vitales en las diferentes sociedades de todo el mundo, cobrando mayor importancia durante las últimas 50 décadas debido a la continua expansión de las zonas urbanas. En Europa, y de forma más concreta en España, las inundaciones dan lugar al fenómeno catastrófico que más daños económicos y vitales genera. Por ello se han ido creando a lo largo de estos años diferentes normativas y metodologías para poder prevenir, estudiar y controlar dichos fenómenos naturales.

En el presente Trabajo de Fin de Master se llevó a cabo un análisis de avenidas e inundaciones del río Pisuerga a su paso por el pueblo de Cabezón de Pisuerga (Valladolid, España), para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años.

Dicho análisis se realizó mediante los datos de caudales máximos medios diarios mensuales (m^3/s) de una serie histórica de 77 años, utilizando las funciones de distribución de valores extremos Gumbel y Log-Pearson III para calcular el análisis hidrológico, y los softwares ArcGIS 10.5 y HEC-RAS 5.0.7 para realizar el análisis hidráulico.

Entre los resultados obtenidos, cabe destacar una pequeña diferencia entre los valores de caudales máximos calculados mediante las funciones de distribución Gumbel y Log-Pearson III, siendo estos entre 1.1% y 8.3 %

mayores en el segundo método para todos los periodos de retorno, a excepción del periodo de 10 años, siendo mayores los obtenidos en el primer método nombrado, con un 0,1% de diferencia.

Como principal conclusión, mediante los mapas de inundaciones creados, se observó que el municipio de Cabezón de Pisuerga (Valladolid) entre los próximos 10 y 500 años sufrirá una serie de inundaciones que pueden causar graves daños en la zona.

PALABRAS CLAVE: ArcGIS, HEC-RAS, Hec-geoRAS, Área de inundación, Lámina de agua, Caudal.

ABSTRACT

Throughout history, floods have always caused serious economic and vital damage in different societies around the world, becoming more important during the last 50 decades due to the continuous expansion of urban areas. In Europe, and more specifically in Spain, floods give rise to the catastrophic phenomenon that generates the most economic and vital damage. For this reason, different regulations and methodologies have been created throughout these years to prevent, study and control these natural phenomena.

In this Master's Final Project, an analysis of avenues and floods of the Pisuerga River as it passed through the town of Cabezón de Pisuerga (Valladolid, Spain) was carried out, for the return periods of 10, 25, 50, 100 and 500 years.

Said analysis was carried out using the maximum daily mean monthly flow data (m³ / s) from a historical series of 77 years, using the Gumbel and Log-Pearson III extreme value distribution functions to calculate the hydrological analysis, and the ArcGIS software 10.5 and HEC-RAS 5.0.7 to perform the hydraulic analysis.

Among the results obtained, it is worth highlighting a small difference between the maximum flow values calculated using the Gumbel and Log-Pearson III distribution functions, these being between 1.1% and 8.3% higher in the second method for all return periods, except of the 10-year period, being higher those obtained in the first named method, with a 0.1% difference.

As the main conclusion, through the flood maps created, it was observed that the municipality of Cabezón de Pisuerga (Valladolid) will suffer a series of floods between the next 10 and 500 years that can cause serious damage in the area.

KEYWORDS: ArcGIS, HEC-RAS, Hec-geoRas, Flood area, Sheet of water, Flow.

1. INTRODUCCION

Las inundaciones se producen en nuestro planeta como consecuencia de diversos factores como son fenómenos meteorológicos naturales, construcciones humanas, actividades humanas o, incluso, debido al cambio climático (Sánchez, 2018).

Constituyen uno de los eventos naturales que más afectan al bienestar y a la economía social, siendo una de las catástrofes que más daño generan anualmente en todo el mundo.

Normalmente tienen lugar en zonas fluviales y aluviales, originadas por una serie de precipitaciones extremas las cuales provocan un aumento repentino del caudal de agua que circula por el cauce del río. Esta elevación de la lámina de agua, habitualmente desborda los márgenes del cauce y llega a cubrir los diferentes ecosistemas fluviales que engloban a las terrazas, abanicos y llanuras aluviales, pero en ocasiones adquiere tanta altura que cubre zonas de cultivos adyacentes, así como zonas urbanizadas, pudiendo causar graves daños económicos y vitales.

Históricamente gran parte de las civilizaciones han establecido sus asentamientos cercanos a áreas potencialmente inundables a causa de las ventajas que estas implican, como son el abastecimiento de agua, la gran fertilidad de sus tierras, o el transporte. Por ello, esta serie de eventos han sido estudiados y prevenidos mediante diferentes metodologías, las cuales se han ido mejorando con la experiencia y la tecnología.

Hoy en día se han desarrollado diferentes normativas de gestión y prevención con el fin de minimizar el riesgo que este fenómeno natural supone, entre las que destacan la Directiva 2007/60/CE del Parlamento

Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2007, relativa a la evaluación y gestión de los riesgos de inundación, transpuesta mediante el Real Decreto 903/2010, de 9 de julio, de evaluación y gestión de riesgos de inundación; la Ley 10/2001 de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional, modificada por la Ley 11/2005, de 22 de junio; o la Ley 17/2015, de 9 de julio, del Sistema Nacional de Protección Civil.

El desarrollo de Sistemas de Información Geográfica (SIG) y de softwares de modelización hidrológica e hidráulica han desempeñado un papel importante en la correcta ejecución de las diferentes estrategias de evaluación y gestión, ya que es necesario un previo estudio de la cartografía referente a las zonas potencialmente inundables.

Al igual que las diferentes normativas de gestión, los mapas relativos a las áreas de inundación deben ser actualizados constantemente, ya que en los últimos años se ha experimentado una creciente urbanización y modificación de las zonas adyacentes a los márgenes de los cauces de los ríos, produciendo notables cambios en el terreno y en la vegetación, los cuales tienen un rol importante en el control de estos eventos naturales.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo fin de master es el análisis de las diferentes avenidas e inundaciones que pueden tener lugar en los

próximos años en el río Pisuerga a su paso por el municipio de Cabezón de Pisuerga (Valladolid, España), mediante el Sistema de Identificación Geográfica ArcGIS 10.5 y el programa de modelización hidráulica unidimensional HEC-RAS 5.0.7, y a su vez actualizar la cartografía disponible referente a las áreas de inundación de esta zona de estudio.

Por otro lado, también se busca comparar los métodos de distribución de valores extremos Gumbel y Log-Pearson III utilizados en el cálculo de los máximos caudales de avenida para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años. Y conocer de una manera más concreta cual es el método más idóneo para emplear en dicho análisis.

3. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Tanto en Europa como en el resto del mundo existen un gran número de referencias históricas de inundaciones, las cuales han tenido lugar en las últimas décadas. Entre 1998 y 2004 Europa sufrió más de 100 inundaciones graves, lo que provocó una búsqueda de soluciones por parte de las autoridades (Gutiérrez, 2016).

En España se tienen más de 2,400 referencias históricas de este fenómeno natural, que han tenido lugar en los últimos 500 años, lo que significa una media de cinco inundaciones de gran importancia por año. Solo en los últimos 60 años, más concretamente entre la década de los 80 y los 90, ha habido once eventos

catastróficos de gran importancia, los cuales han causado enormes daños materiales y vitales (Berga, 2011).

En cuanto a los registros históricos sobre las inundaciones en Castilla y León, según expone la Comisión Nacional de Protección Civil (CNPC, 1988) en los 500 años que median entre 1483 y 1985 se han detectado 278 inundaciones históricas solo en la Cuenca del Duero con un periodo de recurrencia de dos años. Por otro lado, en los 42 años que median desde 1959 hasta 2001 se han contabilizado 86 episodios de inundación en esta región (Morales y Ortega, 2002).

El río Pisuerga, afluente del río Duero, a lo largo del tiempo ha experimentado diferentes crecidas del nivel de sus aguas a su paso por la provincia de Valladolid. Estas elevaciones de la lámina de agua han afectado a un gran número de municipios colindantes con el río, entre los que se encuentra Cabezón de Pisuerga. Las inundaciones de esta subcuenca representan el 57,7% del total de las producidas en Castilla y León entre los años 1959 y 2001 (Morales y Ortega, 2002)

Entre los eventos de inundación que han anegado al municipio de Cabezón de Pisuerga

y a la provincia de Valladolid, hay que destacar algunos años donde el caudal y la altura del nivel del agua del río Pisuerga han alcanzado valores históricos, causando graves daños económicos en la zona.

Según los datos de la serie histórica de 1940-2016 de caudales máximos medios diarios mensuales recogidos por la estación de aforo de Cabezón de Pisuerga, perteneciente a la Cuenca Hidrográfica del Duero (CHD), y proporcionados por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), en los años 1947-1948, 1961-1962 y 2000-2001 tuvieron lugar los máximos caudales registrados en esta serie histórica hasta el momento, con valores de 1,640 m³/s, 1,566 m³/s y 2,170 m³/s respectivamente (CEDEX, 2016).

Cabe destacar que cada cierto tiempo el caudal supera los 1,000 m³/s. El dato registrado más reciente que supera este valor corresponde al 22 de diciembre del año 2019 (Figura 1), donde se alcanzaron los 1,250 m³/s (Encinas, 2019).



Figura 42. Río Pisuerga a su paso por el término de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Tajés, 2019).

4. AREA DE ESTUDIO

Cabezón de Pisuerga es un pequeño municipio perteneciente a la provincia de Valladolid que cuenta con una población de aproximadamente 3,700 habitantes, y cuya superficie terrestre es de 45.28 km². El tramo de estudio del río Pisuerga se encuentra

ubicado junto a este municipio. A su vez, la estación aforo (CHD) donde han sido recogidos los diferentes datos de caudales utilizados en el proyecto se encuentra situada aproximadamente a 500 m aguas arriba de la zona de estudio, como se puede apreciar en la Figura 2.



Figura 43. Ubicación del tramo de estudio del río Pisuerga y de la estación de aforo. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

Geográficamente, dicho municipio está ubicado en el centro de la Meseta Norte de la Península Ibérica, 12 km al noreste de la capital de la provincia y con una elevación de 705 m s. n. m. (metros sobre el nivel del mar). Georreferenciado en el datum geodésico espacial ETRS89 (Sistema de Referencia Terrestre Europeo 1989), sus coordenadas UTM (Universal Transverse Mercator) son: 30T 4621547 363129, y sus coordenadas geográficas son: Latitud: 41.733952°, Longitud: -4.645814°.

Con inviernos fríos y veranos secos, de acuerdo con el sistema Köppen-Geiger, el clima predominante se clasifica como Csb (mediterráneo oceánico), aunque con cierto carácter continental, debido al aislamiento orográfico en el que se encuentra la Meseta Norte. La temperatura media anual es de 12,4°C y la precipitación de 422 mm. El inicio del año hidrológico tiene lugar en octubre, siendo los meses de invierno los que registran datos más elevados de precipitación, correspondiendo con la época en la cual existe un mayor riesgo de inundación en la zona.

En cuanto a sus características hidrológicas, el municipio de Cabezón de Pisuerga se encuentra a orillas del río Pisuerga, el cual forma parte de la cuenca hidrográfica del Duero. Con nacimiento en Fuente del Cobre (Santa María de Redondo, Palencia), una vez abandona las sierras cantábricas, circula con un marcado sentido meridiano por los límites provinciales de Palencia y Burgos, para finalmente entrar en la provincia de Valladolid, donde tras pasar por su capital entrega sus aguas al río Duero en Pesqueruela (Simancas, Valladolid) (Morales y Ortega, 2002).

Según la zonificación territorial del Plan Hidrológico de Cuenca (CHD, 1998), como se puede apreciar en la Figura 3, la parte española de la cuenca del Duero está dividida en cinco zonas, siendo la zona B, con una superficie de 17,297 km², la correspondiente a la cuenca del río Pisuerga, abarcando también las cuencas del río Carrión y Arlanza, sus dos afluentes más importantes (CHD, 2007).

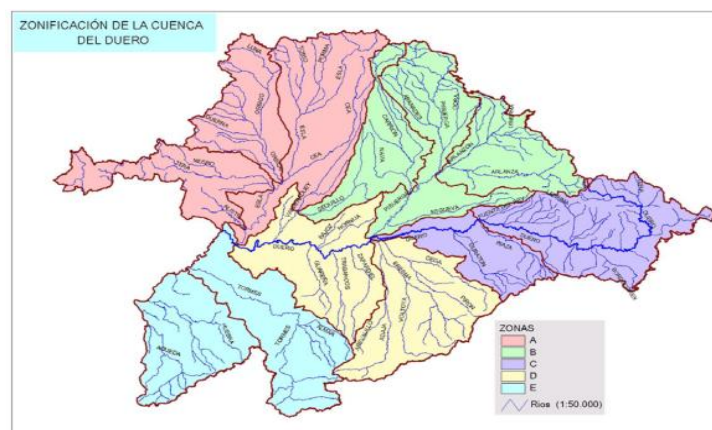


Figura 44. Zonificación de la cuenca del Duero (Tomado de CHD, 2017).

Geomorfológicamente, la zona de la Meseta Norte donde se encuentra el área de estudio, presenta una orografía principalmente llana entre la que destacan cerros, cuestras, páramos y valles originados por el curso de los ríos (Figura 4). La localidad de Cabezón de

Pisuerga está situada junto una ladera que coincide con la traza general del río. La erosión del Pisuerga contra la ladera, producida por la incidencia de diferentes meandros, ha originado fuertes pendientes llamadas Cuestas (Yenes et al., 2018).

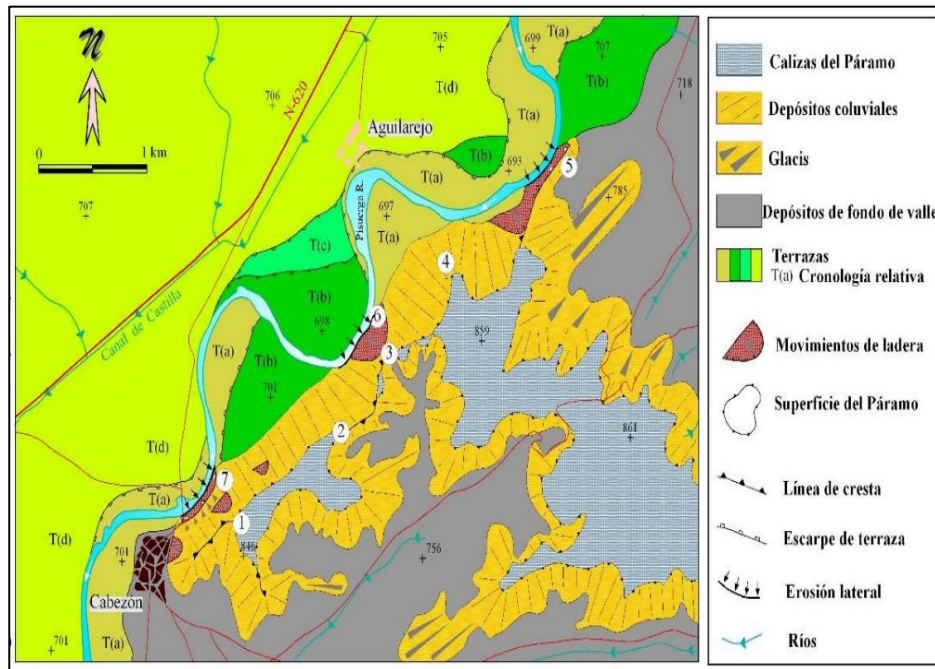


Figura 45. Mapa geomorfológico de la zona de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Yenes et al., 2018).

Atendiendo al contexto geológico de la zona de estudio, observando la Figura 5, cabe destacar que la historia geológica de la provincia de Valladolid es inherente a la historia geológica de la Cuenca del Duero ya se localiza aproximadamente en el centro de la misma. Los materiales que afloran en la superficie pertenecen a la era Cenozoica y, dentro de ésta, la mayor parte corresponden al periodo Neógeno (23,5-2,5 millones de años) y al Cuaternario (2,5 millones de años-actualidad) (Yenes et al., 2018).

Desde las cotas más altas, hasta las zonas de menor elevación, acordes al cauce del río, existe una serie estratigráfica que representa las diferentes épocas geológicas de la cuenca, que tras ser rellenada con depósitos molásicos, sufre distintas secuencias neógenas las cuales terminan de rellenar la gran depresión del Duero y entre las que cabe diferenciar tres tipos de litofacies: Cuestas, Tierra de Campos y Páramo.

La Facies Cuestas está constituida por fangos arcillosos, lutitas de ambientes lacustres y algunos materiales yesíferos. Por otro lado, la

Facies Tierra de Campos es una unidad rojiza formada por conglomerados, arenas y arcillas en ambientes de abanico fluvial. Finalmente, la Facies del Páramo representan el final del Neógeno, donde se originan dos niveles calcáreos separados por un episodio detrítico. También existen depósitos cuaternarios recientes, entre los que cabe diferenciar:

cordones aluviales organizados en niveles de terraza, depósitos de arenas eólicas y acumulaciones de sedimentos de fondo de valle y llanuras aluviales (CHD, 2007).

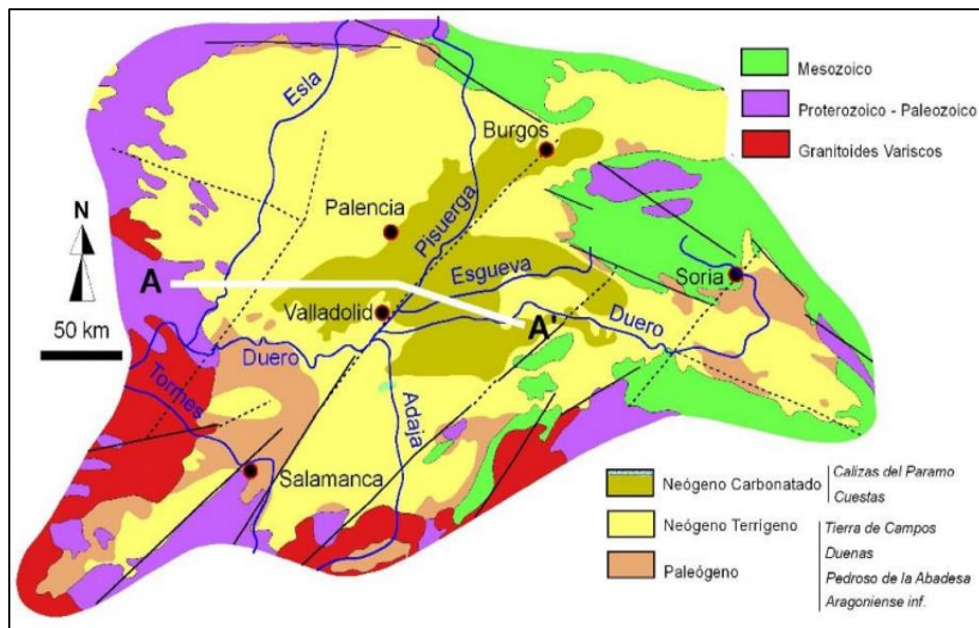


Figura 46. Mapa geológico de la zona de Cabezón de Pisuerga (Tomado de Yenes et al., 2018).

5. MATERIAL Y METODOS

En este apartado, se muestran los datos que han sido recopilados y utilizados durante la realización del proyecto, así como los diferentes mecanismos y metodologías empleadas en su desarrollo.

5.1 Materiales y Datos Utilizados

Para el correcto desarrollo de este proyecto y el logro de los objetivos marcados, han sido recopilados un conjunto de datos cartográficos, estadísticos y bibliográficos descritos en la Tabla 1, los cuales han sido empleados en los diferentes softwares y herramientas de cálculo recogidos en la Tabla 2.

Tabla 13. Datos utilizados en el proyecto

Datos	CARACTERÍSTICAS	INSTITUCIÓN
Serie histórica de caudales	Serie histórica de caudales máximos medios diarios mensuales en m ³ /s (1940-2016).	Estación de aforo de Cabezón de Pisuega (CEDEX) (MITECO).
Ortofoto	Ortofoto PNOA máxima actualidad (2020) - Hoja MTN50 343 Cigales (PNOA-MA-OF-ETRS89-HU30-H50-0343.ECW)	Centro Nacional de Información Geográfica (CNIG).
Mapa usos del suelo	Mapa nacional de usos del suelo escala 1:25000, última actualización 2014.	Sistema de Información de Ocupación del Suelo en España (SIOSE).
Situaciones extremas (Avenidas).	Tema 4: Situaciones extremas-Avenidas. Metodologías para el cálculo de distribución de valores extremos (Gumbel y Log-Pearson III)	Master Universitario en Hidrología y Gestión Hídrica (UHA y URJC).
Mapa topográfico	Capa topográfica de la Hoja MTN50 343 Cigales (mapacy15_altimetr_1_va.shp)	Infraestructura de datos espaciales de Castilla y León (IDECyL)

Tabla 14 Softwares utilizados en el proyecto

SOFTWARE	CARACTERÍSTICAS	INSTITUCIÓN
ArcGIS 10.5	Software de pago que se utiliza principalmente para ver, crear, editar y analizar datos geoespaciales	<i>Esri</i> (Environmental Systems Research Institute)
HEC-RAS 5.0.7	Software libre de modelización hidráulica unidimensional.	<i>Hydrologic Engineering Center - US Army Corps of Engineers</i>
HEC-geoRAS	Extensión para ArcMap que contiene un conjunto de herramientas diseñadas para procesar datos georreferenciados que permite la preparación de los datos geométricos para importarlos a HEC-RAS.	<i>(Hydrologic Engineering Center - US Army Corps of Engineers)</i> y (Environmental Systems Research Institute)
Excel 365	Hoja de cálculo	Microsoft Office

5.2 Metodología

5.2.1 Análisis Hidrológico

Para hallar el máximo caudal de avenida asociado a diferentes periodos de retorno han sido empleadas las funciones de distribución de valores extremos Gumbel y Log-Pearson III aportados por el profesor Francisco Blázquez Prieto en el tema de Situaciones Extremas-Avenidas perteneciente al Master universitario en hidrología y gestión hídrica (UAH y URJC). Los datos introducidos en dichos métodos corresponden a una serie histórica, de 77 años (1940-2016), de los caudales máximos medios diarios mensuales en m³/s, recogidos por la estación de aforo de Cabezón de Pisuegra. Los datos utilizados y los cálculos realizados han sido adjuntados en el Anexo I y el Anexo II.

MÉTODO GUMBEL

Conociendo el valor de la variable Q se calcula μ_m y α_s :

Q: Caudal (m³/s).

μ_m : valor medio de la muestra (Q).

α_s : desviación típica de la muestra (Q).

Cálculo de la serie de la variable reducida (X), mediante las siguientes fórmulas

$$P = \frac{n}{(N + 1)} \quad (1)$$

$$X = -Ln(-Ln(P)) \quad (2)$$

N: número de datos.

n: número del dato en la tabla.

X: variable reducida.

\bar{X} : valor medio de la muestra (X).

S_X: desviación típica de la muestra (X).

Conociendo \bar{X} , S_X se calcula:

$$\bar{X}/S_X \quad (3)$$

$$1/S_X \quad (4)$$

Finalmente, el caudal para un determinado periodo de retorno (T) será:

$$Q_T = u + a \cdot X_T \quad (5)$$

siendo:

$$u = \mu_m - (\bar{X}/S_X) \cdot \alpha_s \quad (6)$$

$$a = (1/S_X) \cdot \alpha_s \quad (7)$$

$$X_T = -Ln(Ln(T/(T - 1))) \quad (8)$$

MÉTODO LOG-PEARSON III

Conociendo la variable Q se calcula X mediante la siguiente fórmula:

$$X = \log(Q) \quad (9)$$

Q: caudal (m³/s)

N: número de datos.

Una vez obtenido el valor de la variable X se calcula \bar{X} y S_{logX}:

\bar{X} : valor medio de la muestra (X).

S_{logX}: desviación típica de la muestra (X).

Ahora se debe calcular el Momento de orden 3 (m_3) mediante la siguiente fórmula:

$$m_3 = N / ((N - 1)(N - 2)) \cdot \Sigma(X - \bar{X})^3 \quad (10)$$

Conociendo m_3 y $S_{\log X}$ podemos calcular el coeficiente de asimetría (G) utilizando la siguiente fórmula:

$$G = m_3 / (S_{\log X})^3 \quad (11)$$

A continuación, se calcula el valor de K en función de G y del periodo de retorno (T) mediante la Tabla 1.B adjunta en el Anexo II. Finalmente, el caudal (Q_T) para un determinado periodo de retorno (T) será:

$$\log Q_T = \bar{X} + K \cdot S_{\log X} \quad (12)$$

5.2.2 Análisis Hidráulico

Para llevar a cabo el análisis hidráulico del proyecto ha sido necesario el uso de dos softwares diferentes (ArcGIS 10.5 y HEC-RAS 5.0.7) y una extensión de ArcGIS (HEC-geoRAS), mediante los cuales se ha obtenido el perfil del cauce del río de la zona de estudio y los mapas de avenidas e inundaciones del mismo.

En primer lugar, hay que abrir ArcGIS 10.5 y crear un nuevo proyecto configurando el entorno de geoprocesamiento para establecer el sistema de proyección ETRS_1989_UTM_Zone_30 y la rutas de guardado de las capas de salida. Este mismo sistema de coordenadas también se debe proyectar al propio proyecto de ArcGIS.

Por otro lado, como Hec-geoRAS integra su propia gestión de información no mantiene las rutas de guardado establecidas anteriormente, por lo que hay que configurarlas para poder exportar las capas a HEC-RAS. Para ello hay que crear una carpeta donde se van a guardar todas las capas raster y los datos en formato vectorial en una geodatabase. Una vez configuradas las rutas de guardado se agrega la ortofoto aérea de la Hoja MTN50 343 Cigales y la capa “mapacyl5_altimetr_1_va.shp” a ArcGIS. A continuación, es recomendable recortar la ortofoto descargada ya que pesa mucho y solo es necesaria la zona correspondiente al tramo del río que se quiere modelizar (Figura 6).



Figura 47. Recorte de la ortofoto PNOA máxima actualidad: Hoja MTN50 343 Cigales.
Coordenadas: 30T 4621547 363129.

Para poder empezar a trabajar con Hec-geoRAS y generar el eje del cauce del río, las orillas y las líneas de flujo, situadas en las zonas de inundación, es necesario crear una capa TIN (Triangular Irregular Network)

(Figura 7) mediante la capa “mapacyl5_althimetr_1_va.shp”. Una vez creada se empieza a editar desde aguas arriba hacia aguas abajo siguiendo las cotas de menor nivel de la capa topográfica.

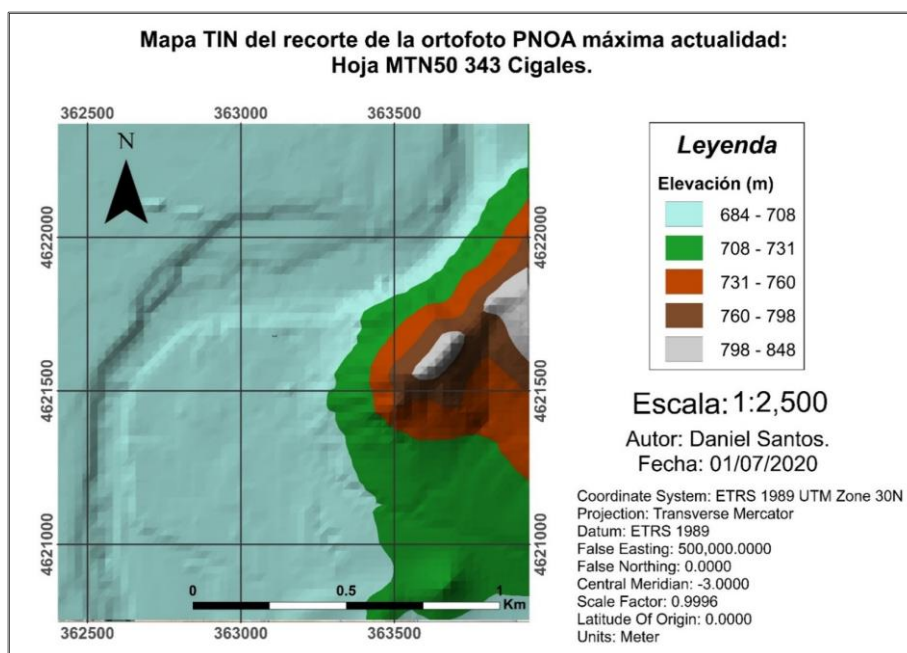


Figura 48. Mapa TIN del recorte de la ortofoto PNOA máxima actualidad: Hoja MTN50 343 Cigales. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

Lo siguiente que se tiene que hacer es determinar las secciones transversales que servirán para obtener la geometría del cauce, las cuales deben ser perpendiculares al cauce sin tocarse entre sí y digitalizadas de izquierda a derecha cruzando las líneas de flujo y las orillas.

Ya obtenidos los datos topológicos del cauce y de las secciones transversales se debe hallar el coeficiente de rugosidad, es decir, el Número de Manning, asignando los diferentes parámetros según la clasificación establecida por la Guía Metodológica para el Desarrollo del Sistema Nacional de Cartografía de Zonas Inundables (MARM, 2011), en función de la clasificación SIOSE de los usos del suelo de la zona de estudio.

El uso de la margen izquierda del río se ha clasificado como urbano asignándole un valor de rugosidad de 0.1, por su parte la margen derecha se ha clasificado como uso agrícola y ganadero asignándole un valor de 0.05. Finalmente, al cauce del río se le ha asignado un valor de rugosidad de 0.04.

Por último, es necesario crear una tabla que identifique los usos del suelo y el Numero de Manning en la geodatabase del proyecto y asignar dichos valores a las secciones transversales. Como ya se dispone de todos los datos necesarios para simular con HEC-RAS, ahora se debe crear el fichero con los datos generados para poder exportarlos.

Con los datos de exportación ya guardados se debe abrir el programa HEC-RAS, comprobar que se está utilizando el sistema de unidades

correcto, el cuál es el Sistema Métrico, y crear un nuevo proyecto. Tras este paso se procede a introducir y guardar la geometría generada anteriormente importando el archivo creado en HEC-geoRAS. Observando la geometría de

cada sección se debe comprobar que los valores de rugosidad de las diferentes estaciones que delimitan el cauce principal corresponden con los límites reales del mismo (Figura 8).

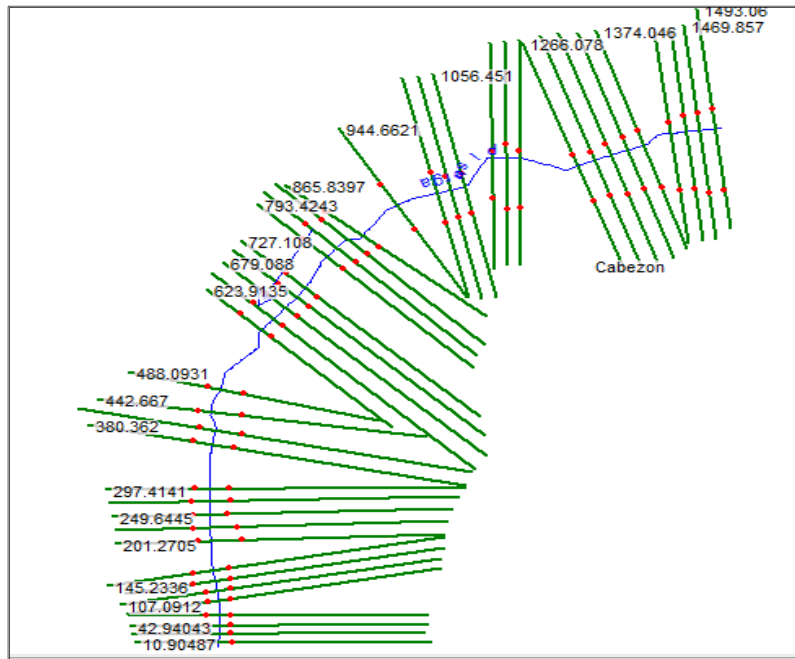


Figura 49. Geometría del río importada en HEC-RAS. Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

Una vez corregidas las estaciones y los valores de rugosidad se debe crear un archivo de flujo definiendo los parámetros hidráulicos necesarios para la simulación, los cuales son los cauces circulantes y las condiciones de contorno. Debido a que se ha considerado que la velocidad del agua es constante en cada localización se decide simular un régimen permanente e introducir los caudales obtenidos en el análisis hidrológico para cada periodo de retorno y método, es decir 10 caudales. Estos deben ser introducidos en la primera sección aguas arriba.

Ahora se procede a introducir las condiciones de contorno mediante las cuales se indica al programa la altura inicial del agua, es decir, el calado en las secciones aguas arriba y aguas abajo, ya que al ser un cauce natural se asume un régimen mixto. Además, como se va a utilizar el método del calado normal, también se deben introducir las pendientes del cauce aguas arriba y aguas abajo.

Con los archivos de geometría y flujo generados anteriormente es necesario crear un plan acorde al modelo que se quiere simular, asignándole un régimen de flujo mixto. Finalmente, se crea un archivo de exportación

.sdf con los diferentes archivos generados en HEC-RAS.

Tras crear los datos de exportación es necesario crear un nuevo proyecto en ArcGIS, donde se deben cargar las diferentes capas exportadas a través de HEC-geoRas y definir el entorno de geoprocésamiento determinando de nuevo las rutas de guardado y las coordenadas de proyección. Para también poder cargar y visualizar los datos importados es necesario realizar la conversión de los archivos .sdf a .xml y determinar las configuraciones de las rutas de guardado de HEC-geoRAS.

Por último, con los archivos generados con HEC-RAS ya importados, mediante las diferentes herramientas que ofrece HEC-

geoRAS, se obtienen las capas que representan la superficie de inundación para distintos periodos de retorno. Para una mejor visualización de los resultados es recomendable cargar la ortofoto del área de estudio.

6. RESULTADOS

6.1 Análisis Hidrológico

La Tabla 3 y la Figura 9 representan los valores de los caudales totales (Q_T) para diferentes periodos de retorno, obtenidos a través de las funciones de distribución de valores extremos Gumbel y Log-Pearson III empleados en el análisis hidrológico.

Tabla 15. Resultados obtenidos de los caudales totales para diferentes periodos de retorno (Gumbel) (Log-Pearson III).

Tiempo de retorno (años)	Q_T Gumbel (m ³ /s)	Q_T Log Pearson III (m ³ /s)	Δ $Q_{LP}-Q_G$ (m ³ /s)	Δ $Q_{LP}-Q_G$ (%)
10	1184.3	1171.7	12.7	0.1
25	1537.5	1648.9	111.4	1.1
50	1799.5	2035.0	235.6	2.4
100	2059.5	2442.2	382.7	3.8
500	2660.5	3465.5	805.0	8.1

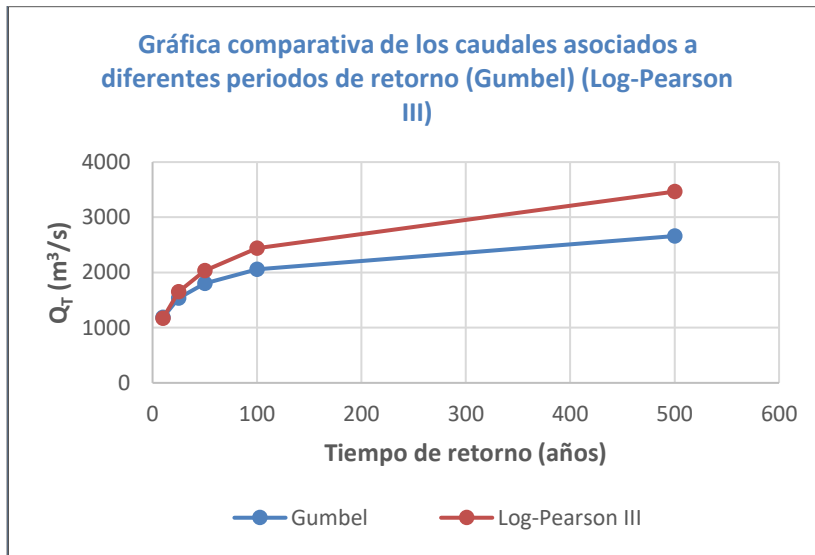


Figura 50. Gráfica comparativa de los caudales asociados a diferentes periodos de retorno (Gumbel) (Log-Pearson III).

6.2 Análisis Hidráulico

Las siguientes figuras (Figura 10 – Figura 21) representan los mapas de inundación para distintos periodos de retorno del río Pisuerga

a su paso por la localidad de Cabezón de Pisuerga, obtenidos mediante el uso de los softwares ArcGIS 10.5 y HEC-RAS 5.0.7, y la extensión HEC-geoRAS.



Figura 51. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 10 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

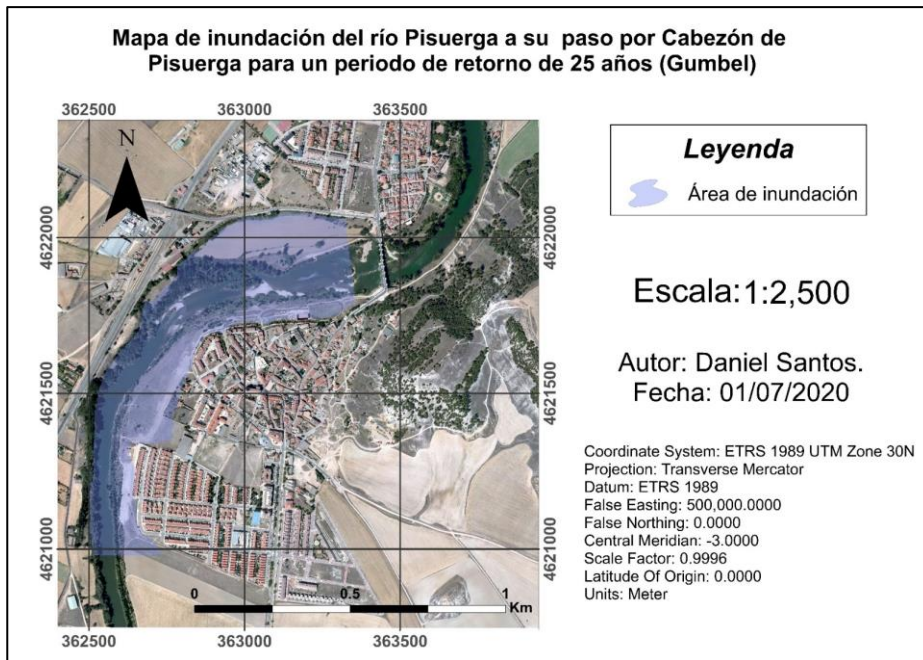


Figura 52. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 25 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

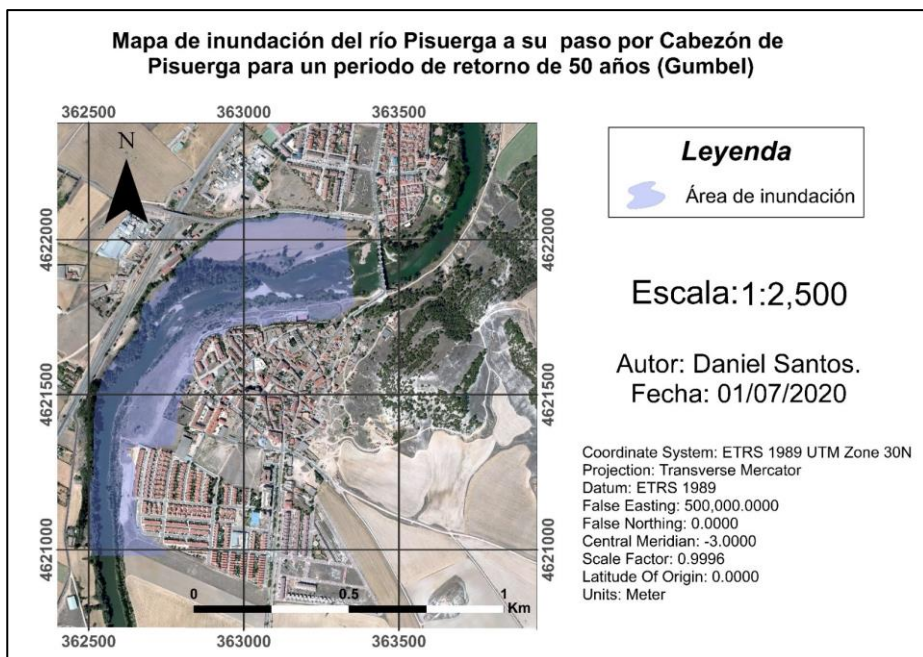


Figura 53. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 50 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

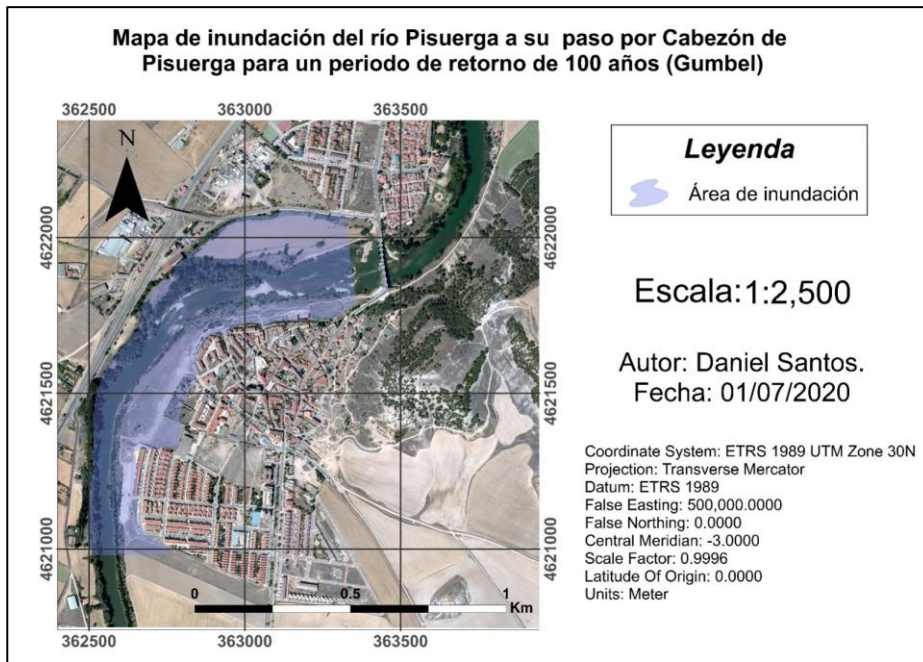


Figura 54. Mapa de inundación del río Pisuega a su paso por Cabezón de Pisuega para un periodo de retorno de 100 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

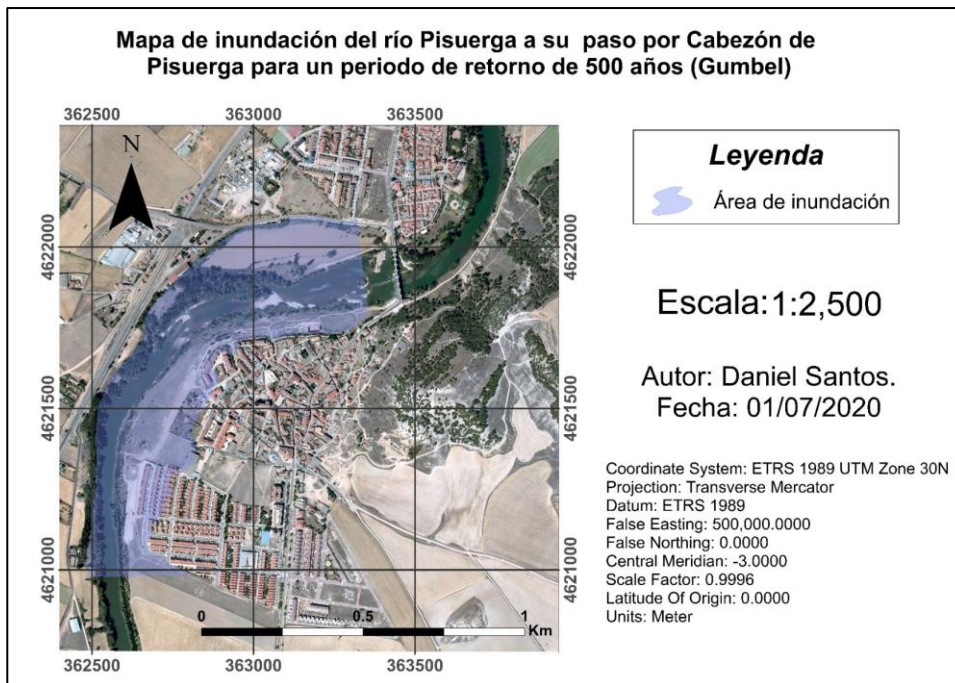


Figura 55. Mapa de inundación del río Pisuega a su paso por Cabezón de Pisuega para un periodo de retorno de 500 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.



Figura 56. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 10 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

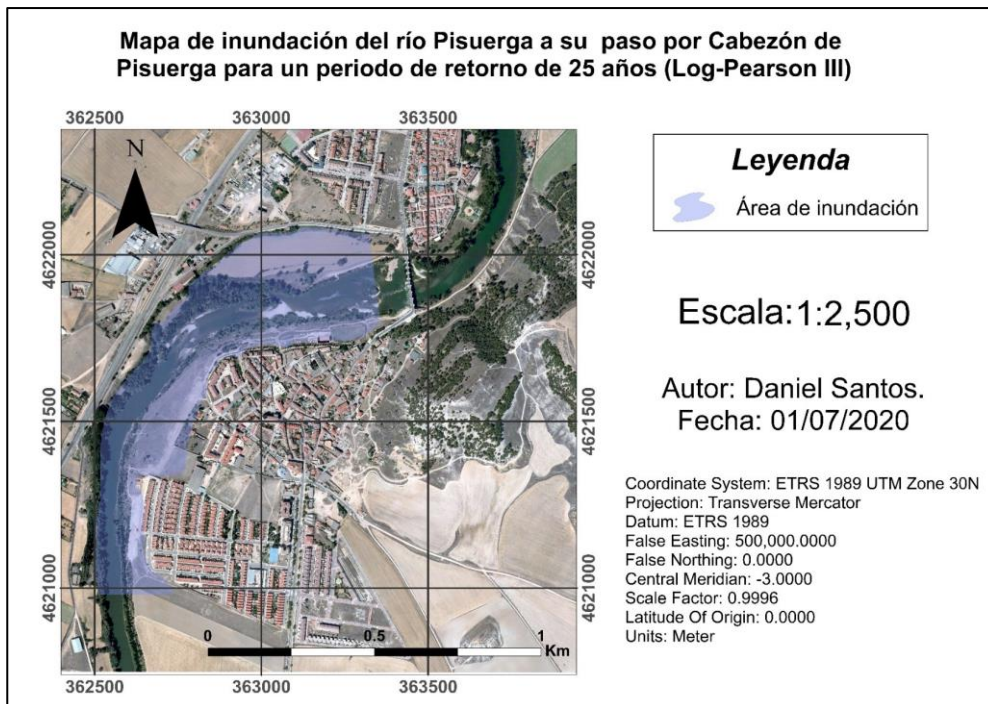


Figura 57. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 25 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

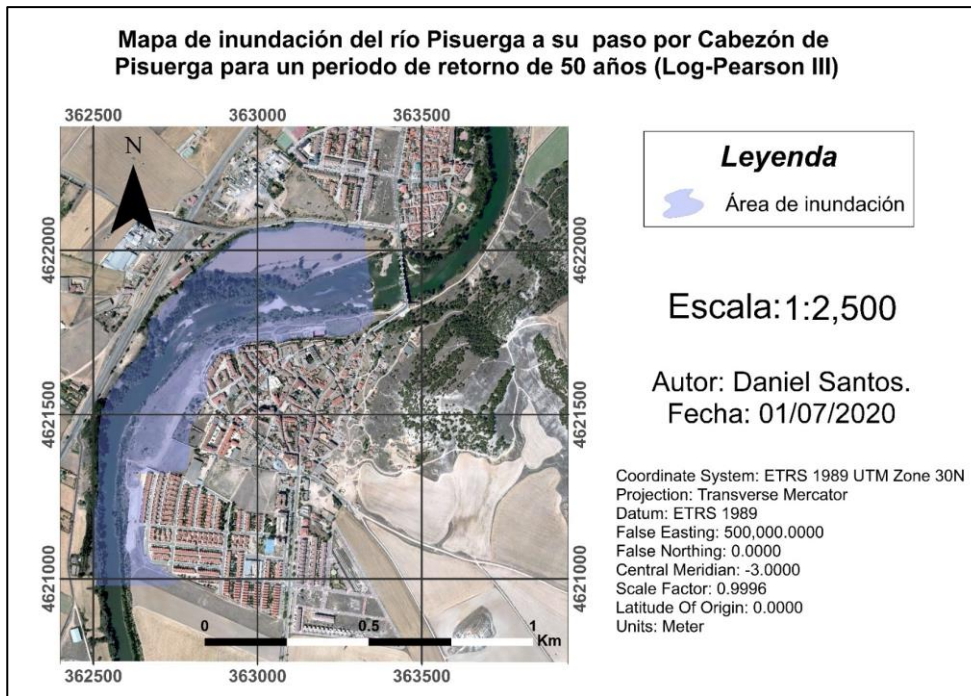


Figura 58. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 50 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.



Figura 59. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 100 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

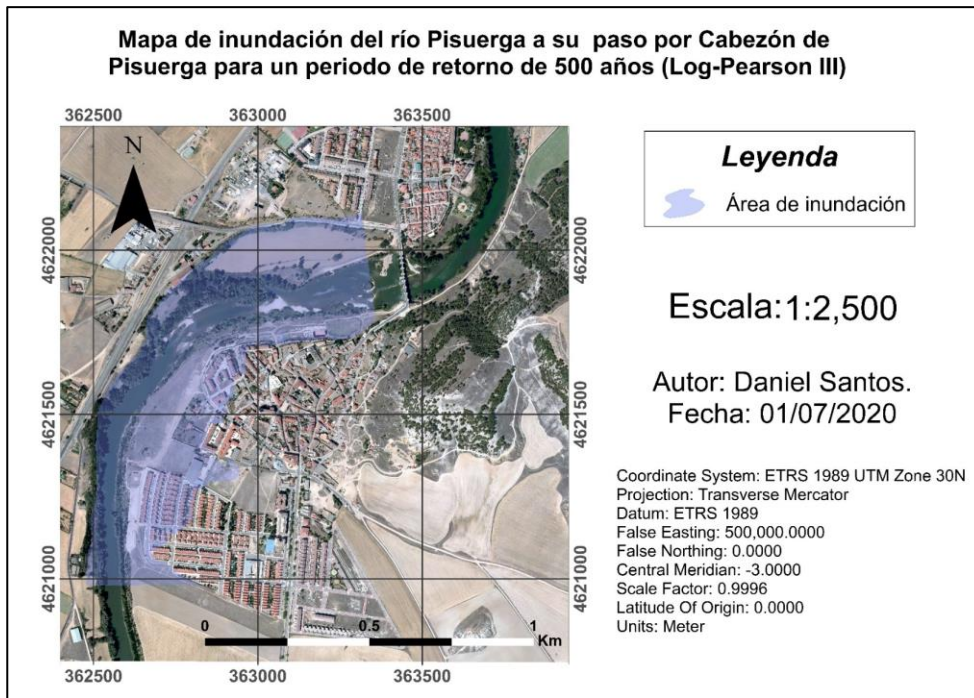


Figura 60. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para un periodo de retorno de 500 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

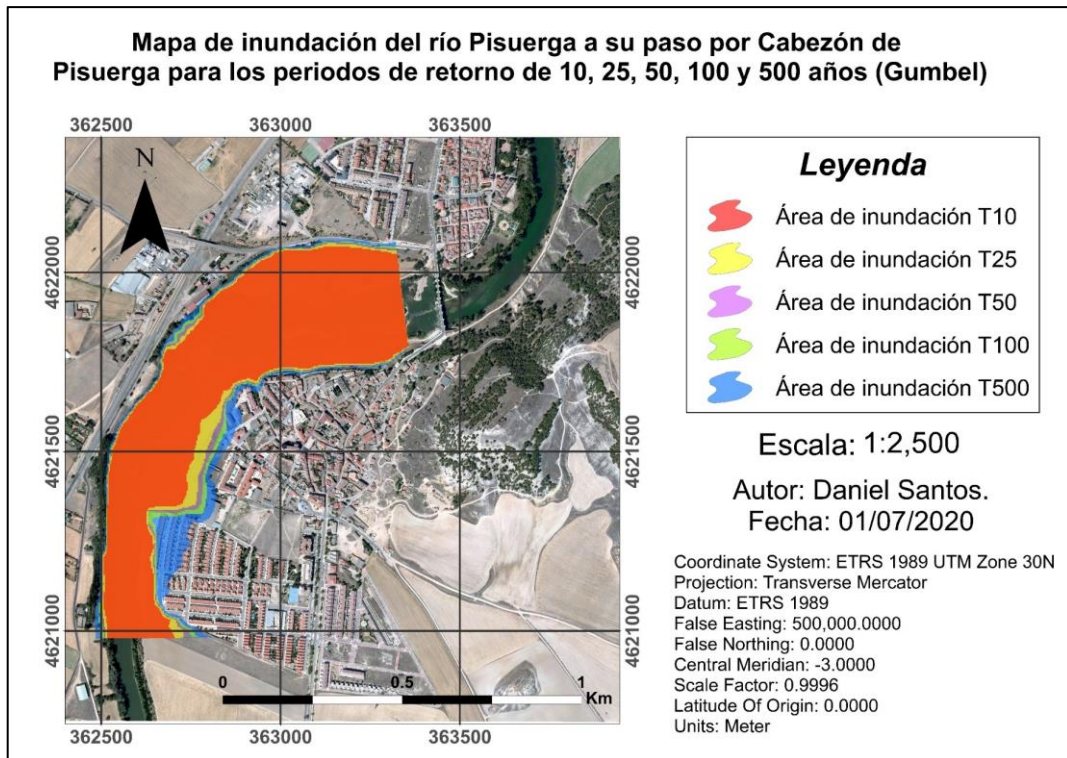


Figura 61. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años (Gumbel). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

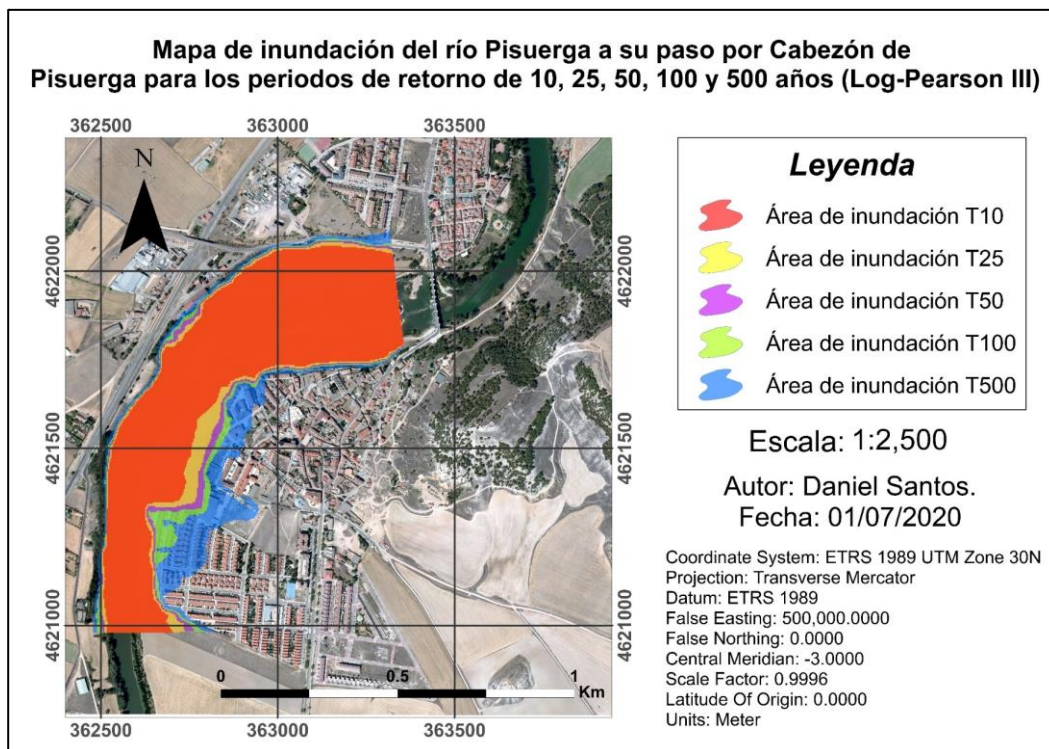


Figura 62. Mapa de inundación del río Pisuerga a su paso por Cabezón de Pisuerga para los periodos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años (Log-Pearson III). Coordenadas UTM: 30T 4621547 363129.

7. DISCUSION

Tras la exposición de los resultados obtenidos en el análisis hidrológico y en el análisis hidráulico, se procede a desarrollar la discusión de los mismos valorando la positividad o negatividad de los datos finales del proyecto.

En cuanto a la discusión de los resultados obtenidos en el análisis hidrológico, los datos obtenidos mediante los dos métodos utilizados son muy similares, siendo un poco más altos los valores calculados con el método Log-Pearson III para todos los periodos de retorno, excepto para el periodo de 10 años, donde los volúmenes caudalímetros adquiridos mediante Gumbel son mínimamente mayores.

Los volúmenes hallados para un periodo de retorno de 10 años, mediante Gumbel y Log-Pearson, son de 1,184.3 m³/s y 1,171.7 m³/s respectivamente, siendo estos los datos más bajos registrados. Para los periodos de 25 años (1,537.5 m³/s y 1,648.9 m³/s), 50 años (1,799.5 m³/s y 2,035.0 m³/s) y 100 años (2,059.2 m³/s y 2,442.2 m³/s) los volúmenes calculados aumentan gradualmente a medida que el periodo de retorno es mayor, terminando con los resultados más elevados para el periodo de retorno de 500 años (2,660.5 m³/s y 3,465.5 m³/s). Los caudales obtenidos para los tiempos de retorno de 100 y 500 años son notablemente superiores a los valores de antecedentes históricos registrados, superando los 2,000 m³/s e incluso los 3,000 m³/s.

La diferencia de caudal obtenida entre las dos metodologías para un tiempo de retorno de 10 años es del 0,1%, mientras que, para los periodos de 25, 50 y 100 años es del 1.1%, 2.4% y 3.8% respectivamente. Para el tiempo de retorno de 500 años la diferencia es bastante mayor respecto a las anteriores, siendo esta del 8.1%, lo que se traduce en un incremento de 805 m³/s.

El desarrollo del método Gumbel tiene una mayor formulación, pero se lleva a cabo de una manera un poco más sencilla y rápida. Por otra parte, el proceso de desarrollo del método Log-Pearson III es algo complicado y largo en comparación con el método Gumbel, ya que se debe realizar una búsqueda de valores en tablas y cuentas de interpolación, siendo mucho más probable la aparición de errores.

En cuanto a la discusión de los resultados obtenidos en el análisis hidráulico, los mapas de inundación del tramo de estudio del río Pisuegra a su paso por Cabezón de Pisuegra han sido creados a partir de los datos obtenidos en el análisis hidrológico y mediante el uso de dos softwares diferentes (ArcGIS 10.5 y HEC-RAS 5.0.7) y la extensión de ArcGIS (HEC-geoRAS).

El software ArcGIS posee un gran número de herramientas de diferente índole que permiten desarrollar distintos proyectos cartográficos, y a su vez permite cargar imágenes aéreas actualizadas de gran calidad, lo que hace mucho más sencillo determinar la estructura geométrica (el cauce, las orillas y las zonas de

inundación) del tramo de estudio del río mediante el uso de HEC-geoRAS. Dicha extensión permite crear y exportar la geometría del río al software HEC-RAS para determinar las áreas de inundación.

El programa HEC-RAS es fácil de manejar, y permite visualizar la geometría importada de una manera mucho más concreta, pudiendo calibrar los diferentes errores presentes en la geometría del tramo del río. También permite introducir los caudales calculados en el análisis hidrológico para desarrollar las áreas de inundación asociadas a distintos periodos de retorno.

Los mapas de inundación desarrollados están asociados a los tiempos de retorno de 10, 25, 50, 100 y 500 años. Las láminas de agua creadas tanto por el método Gumbel como por el método Log-Pearson III para los periodos de 10 y 25 años no afectan de una manera directa a la zona urbana del municipio de Cabezón de Pisuerga, siendo estas muy similares entre sí.

Por otro lado, las láminas de agua creadas para los periodos de retorno de 50, 100 y 500 años presentan una mayor diferencia entre sí, debido en gran parte a la diferencia presente entre los valores numéricos de sus caudales y el intervalo de años que les separan. En dichos escenarios, el área de inundación afecta a la zona de ribera del río y a la zona urbana del pueblo de Cabezón de Pisuerga, siendo el periodo de retorno correspondiente a 50 años el que menos territorio inunda, y el periodo de

500 años el que más área de la zona de estudio anega.

8. CONCLUSIONES

Tras el estudio llevado a cabo, se puede establecer que el municipio de Cabezón de Pisuerga (Valladolid) sufrirá una serie de diferentes avenidas e inundaciones en los periodos de 10, 25, 50, 100 y 500 años, siendo de vital importancia los tres últimos periodos señalados, donde los caudales obtenidos mediante los métodos funcionales de distribución de valores extremos Gumbel y Log-Pearson III superan los 2,000 m³/s y 3000 m³/s.

Por otro lado, tras la observación de los diferentes mapas elaborados (Figura 10 – Figura 21), que representan las áreas de inundación correspondientes a los distintos caudales asociados a los tiempos de retorno mencionados anteriormente, cabe resaltar que la zona de ribera del río Pisuerga, parte de la zona urbana del municipio y algunas tierras agrícolas quedarán anegadas cuando tengan lugar estos fenómenos naturales, siendo mucho más significativas las inundaciones relativas a los periodos de 100 y 500 años para ambos métodos.

También se debe destacar que las láminas de agua creadas tanto por el método Gumbel como por el método Log-Pearson III para los periodos de 10 y 25 años no afectan de una manera directa a la zona urbana del municipio de Cabezón de Pisuerga, siendo estas muy

similares entre sí y pudiendo descartar una de ellas. Por otra parte, de igual forma se debe resaltar que se obtuvieron valores de entre un 1.1% y un 8.3 % mayores en el segundo método para todos los periodos de retorno estudiados, a excepción del periodo de 10 años, donde fueron mayores los obtenidos en el primer método nombrado, con un 0,1% de diferencia.

En cuanto a los métodos funcionales de distribución de valores extremos, Gumbel es un poco más sencillo de ejecutar en comparación con Log-Pearson III. Así mismo, los valores de los caudales máximos calculados mediante Gumbel son más realistas debido a que se ajustan más a los datos caudalímetros recopilados de antecedentes históricos de inundación en la zona de estudio, dando lugar a una representación cartográfica más exacta.

Por otra parte, en cuanto a los softwares utilizados en el desarrollo del análisis hidráulico, ArcGIS 10.5 brinda una gran variedad de herramientas para desempeñar diferentes proyectos de análisis de inundación. La extensión HEC-geoRAS es otra herramienta muy útil que permite crear una geometría del río más exacta a través de ArcGIS, pudiendo esta ser exportada a HEC-RAS. Finalmente, por su parte, el software unidimensional HEC-RAS es un programa sencillo de utilizar e imprescindible para poder introducir los datos caudalímetros y corregir errores en la geometría.

A modo de conclusión final, se puede decir que el municipio de Cabezón de Pisuerga (Valladolid) entre los próximos 10 y 500 años sufrirá una serie de inundaciones que pueden causar graves daños vitales y económicos en la zona. Y que una de las mejores formas de prevenir y controlar estos eventos naturales es la utilización del método de distribución de valores extremos Gumbel y los softwares ArcGIS 10.5, HEC-RAS y HEC-geoRAS.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Berga, L. (2011). Las inundaciones en España. La nueva Directiva de Europea inundaciones. *Revista de Obras Públicas*, 3520, 7-18.
- Blázquez, F. (2020). Avenidas. *Situaciones Extremas*. Master universitario en Hidrología y Gestión Hídrica. Universidad de Alcalá y Universidad Rey Juan Carlos.
- BOE (2001). Ley 10/2001 de 5 de julio del Plan Hidrológico Nacional. Boletín Oficial del Estado núm. 161 de 6 de julio de 2001.
- BOE (2005). Ley 11/2005 de 22 de junio por la que se modifica la Ley 10/2001 de 5 de julio del Plan Hidrológico Nacional. Boletín Oficial del Estado núm. 149 de 23 de junio de 2005.
- BOE (2015). Ley 17/2015 de 9 de julio del Sistema Nacional de Protección Civil. Boletín Oficial del Estado núm. 164 de 10 de julio de 2015.
- BOE (2010). Real Decreto 903/2010 de 9 de julio de evaluación y gestión de

- riesgos de inundación. Boletín Oficial del Estado núm. 171 de 15 de julio de 2010.
- CEDEX (2016). Caudales máximos medios diarios mensuales (1940-2016). *Anuario de aforos*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Ministerio para la Transición Ecológica y el Cambio Demográfico, Madrid.
- CHD (1998). Plan Hidrológico de la parte española de la demarcación hidrográfica del Duero. *Plan hidrológico de cuenca*. Conferencia Hidrográfica del Duero, Ministerio de Medio Ambiente, Madrid.
- CHD (2007). Capítulo 2. Rasgos característicos de la cuenca del Duero y elementos para el diagnóstico ambiental. *Plan especial de sequias de la cuenca del Duero*. Conferencia Hidrográfica del Duero, Ministerio de Medio Ambiente, Madrid.
- CNIG (2020). Ortofoto PNOA máxima actualidad: Hoja MTN50 343 Cigales. *Plan Nacional de Ortofotografía Aérea*. Centro Nacional de Información Geográfica, Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda Urbana, Madrid.
- CNPC (1988). Las inundaciones en la España peninsular. *Síntesis*. MOPU, Madrid.
- DOCE (2007). Directiva 2007/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.
- Encinas, A. (2019). El Pisuerga alcanza los 1.190 metros cúbicos por segundo y comienza a estabilizarse en Valladolid. *El Norte de Castilla*.
- ESRI (2016) Software ArcGIS 10.5. Environmental Systems Research Institute.
- Gutiérrez Abril, V. (2016). Episodios de inundaciones en España 1995-2014. *Trabajo de Fin de Máster*. Máster en Análisis y Gestión de Emergencia y Desastres. Universidad de Oviedo.
- IDECyL (2019). Capa topográfica de la Hoja MTN50 343 Cigales. Serie Mapa Topográfico de Castilla y León 1:10000. Infraestructura de Datos Espaciales de Castilla y León, Junta de Castilla y León, Valladolid.
- MARM (2011). Guía metodológica para el desarrollo del sistema nacional de cartografía de zonas inundables. Dirección General del Agua, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Madrid.
- Morales, C., Ortega, M.T. (2002). Frecuencia y distribución de los episodios de inundación en la cuenca del Pisuerga en las últimas cuatro décadas. *Investigaciones Geográficas*. Departamento de Geografía. Universidad de Valladolid, 483-494.
- Sánchez, J. (2018). Causas y consecuencias de las inundaciones [Blog post]. Ecología Verde. Accesible en URL: <https://www.ecologiaverde.com/causas-y-consecuencias-de-las->

inundaciones-1282.html. Accedido en 5 de junio de 2020.

SIOSE (2014). Mapa nacional de usos del suelo escala 1:25000. Sistema de Información de Ocupación del Suelo en España, Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda Urbana, Madrid.

Tajes, J. (2019). Río Pisuerga a su paso por el término de Cabezón de Pisuerga. *El día de Valladolid*.

USACE (2000). Software HEC-RAS 5.0.7. *Hydrologic Engineering Center - US Army Corps of Engineers*.

Yenes, M., Monterrubio, S., Nespereira, J., Delgado, J. (2018). Los cortados de Cabezón de Pisuerga: 20 millones de años en 10 km de paseo. *Geología*. Sociedad Geológica de España, Salamanca.

ANEXO I

SERIE HISTÓRICA DE CAUDALES:

Tabla A.1: Caudales máximos medios diarios mensuales en m³/s.(CHD, 2007).

Estación Tipo	Año	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Máximo Q (m/s)
2043 AMX	1940-41	61.1	278	98.6	1138.6	1133.8	427.5	255.3	797.8	529.5	188.8	52.4	28.3	1138.6
2043 AMX	1941-42	29.4	61.1	46.8	175.4	97.2	182.8	110	187.8	43.8	30.8	31.9	22	187.8
2043 AMX	1942-43	45	80.6	153	521	197.7	93.8	79	52.2	12.5	10	7.4	8.3	521
2043 AMX	1943-44	68.2	108	114	62.6	28.6	87	110	42.6	22	18.2	13.5	45	114
2043 AMX	1944-45	35.4	49.8	217.6	124	153	74.2	64	22	13.5	8.3	14.4	7.4	217.6
2043 AMX	1945-46	5.7	33	162.9	68.2	40.2	66.8	162.9	337	165.4	22	10.8	16.3	337
2043 AMX	1946-47	7.4	37.8	100.6	148	732.4	1227.2	441.5	160.4	148	33	24.2	53.4	1227.2
2043 AMX	1947-48	53.4	71	366.9	1640	545.9	104	97.2	143.2	102.3	18.2	14.4	11.7	1640
2043 AMX	1948-49	16.3	16.3	114	47.4	40.2	45	41.4	30.8	39	17.3	7.4	46.2	114
2043 AMX	1949-50	46	92	45	28	112	54	28	171	82	27	10	10	171
2043 AMX	1950-51	12.5	22	36.6	52.2	715	1048.2	85.4	53.4	82.2	47.4	21.1	26.4	1048.2
2043 AMX	1951-52	26.4	548.4	72.6	75.8	145.6	170.4	642.8	177.8	54.6	69.6	22	28.6	642.8
2043 AMX	1952-53	25.3	77.4	162.9	116	177.8	126.4	108	114	10.8	15.4	12.5	12.5	177.8
2043 AMX	1953-54	19.2	26.4	46.2	79	366.9	197.7	102.3	145.6	65.4	22	24.2	20.1	366.9
2043 AMX	1954-55	23.1	55.8	79	192.8	431.5	272.4	133.6	74.2	31.9	21.1	26.4	22	431.5
2043 AMX	1955-56	11.7	299.7	540.9	401.7	190.3	1175	530.9	192.8	93.8	52.2	26.4	45	1175
2043 AMX	1956-57	36.6	31.9	22	29.7	87	64	46.2	37.8	59.8	41.4	18.2	19.2	87
2043 AMX	1957-58	10.8	19.2	25.3	396.7	277.3	431.5	329.6	240	90.4	68.2	24.2	26.4	431.5
2043 AMX	1958-59	45	16.3	466.3	195.3	57	148	145.6	157.9	65.4	57	54.6	87	466.3
2043 AMX	1959-60	85.4	175.4	1068.1	1212.3	1331.6	936.3	187.8	192.8	162.9	124	57	45	1331.6
2043 AMX	1960-61	506.1	948.7	446.3	1018.3	324.6	110	43.8	36.6	95.5	71	57	95.5	1018.3
2043 AMX	1961-62	75.8	916.3	819.3	1566	217.6	948.5	978.4	160.4	157.8	41.4	25.3	20.1	1566
2043 AMX	1962-63	37.8	31.9	90.4	341.3	240	314.6	401.7	100.6	126.4	48.6	42.6	65.4	401.7

2043 AMX	1963-64	43	744	591	89	663	535	410	205	227	27.5	25	26.5	744
2043 AMX	1964-65	49	35.9	24.5	65.1	90	216.2	93.6	30.2	23.4	13.9	13.3	32.4	216.2
2043 AMX	1965-66	60	213	245	596	1143	770	326	110	76	30	24	29	1143
2043 AMX	1966-67	84.3	606.1	138.4	217	131.1	326.1	134.6	144	50.3	55	26.2	28.8	606.1
2043 AMX	1967-68	23.8	255.5	84.3	217	472.8	106.8	225.6	238.4	59.9	24.6	31.4	33.2	472.8
2043 AMX	1968-69	29.7	45.6	117.2	217	164.5	780.2	180.1	200.5	149.6	45.6	34.9	50.3	780.2
2043 AMX	1969-70	43.4	37	55	1186	202.6	117.2	67.6	90.5	45.6	33.2	27.9	37	1186
2043 AMX	1970-71	30.6	29.7	33.2	145.8	73	52.6	184.2	437.4	287.7	90.5	37	34.9	437.4
2043 AMX	1971-72	52.6	29.7	45.6	122.4	616.6	404.4	153.3	151.4	101.6	62.5	40.2	65	616.6
2043 AMX	1972-73	58.6	168.2	376.3	326.1	124.2	93.6	49.1	360.9	124.2	43.4	43.4	34.9	376.3
2043 AMX	1973-74	50.3	96.7	62.5	376.3	244.8	208.7	142.1	67.6	232	171.9	26.2	26.2	376.3
2043 AMX	1974-75	32.1	55.1	36.6	124.6	88.4	82	159.9	55.1	48.6	26.2	29.6	26.2	159.9
2043 AMX	1975-76	24.5	30.4	36.6	27	55.1	42.9	56.4	38.7	25.4	33.8	26.2	33	56.4
2043 AMX	1976-77	39.7	101.4	78.8	230.1	431.7	215.9	130.5	105.2	362.4	57.7	38.7	35.5	431.7
2043 AMX	1977-78	86.8	31.3	450.6	505.6	1007.6	1152.5	207.8	389.7	95.7	56.4	42.9	46	1152.5
2043 AMX	1978-79	28.7	22.9	249	978.2	1341.5	692.6	265.8	97.6	74	52.5	30.4	32.1	1341.5
2043 AMX	1979-80	48.6	161.8	185.5	171.7	159.9	236.4	236.4	343.5	153.9	47.3	30.4	33.8	343.5
2043 AMX	1980-81	31.4	35.7	53.6	95.8	41.3	99.1	66.8	62.6	40.2	42.4	29.3	23.1	99.1
2043 AMX	1981-82	39.1	12.9	210	389.6	57	61.2	36.8	46.9	45.8	12.9	14.8	28.2	389.6
2043 AMX	1982-83	27.2	145.8	192	82.6	317	157.2	373.4	337	68.2	49.2	58.4	38	373.4
2043 AMX	1983-84	25.1	33.5	170.5	97.4	82.6	161	204	145.8	147.7	48	32.5	22.2	204
2043 AMX	1984-85	40.2	456	265.9	430	651.3	130.6	285.4	102.4	149.6	45.8	26.1	30.4	651.3
2043 AMX	1985-86	27.2	34.6	121.1	74.3	405.8	327	94.1	68.2	34.6	16.6	11.1	44.7	405.8
2043 AMX	1986-87	22.3	17.9	23.2	111	106.3	81.2	341.2	35.1	37.3	29	13.1	21.4	341.2
2043 AMX	1987-88	49.9	34.1	155.9	636.3	352.8	72.9	366.7	258.1	101.7	115.6	47.5	45.1	636.3
2043 AMX	1988-89	36.2	22.3	27	27	38.4	41.7	59.7	44	39.5	13.9	17.1	24.2	59.7
2043 AMX	1989-90	18.8	32	591.8	199.9	148.8	49.9	68.9	36.2	30	27	20.5	21.4	591.8
2043 AMX	1990-91	41.7	42.9	52.3	131.9	66.2	292	159.4	67.6	61	23.2	21.4	25.1	292

2043 AMX	1991-92	23.2	91.3	39.5	33.1	15.4	15.4	338.9	34.1	95.7	40.6	24.2	26	338.9
2043 AMX	1992-93	46.3	106.3	207.7	40.6	32	70.2	52.3	118.9	91.3	26	39.5	39.5	207.7
2043 AMX	1993-94	175.6	67.6	81.2	500.6	159.4	106.3	40.6	231.5	75.6	32	28	23.2	500.6
2043 AMX	1994-95	22.3	78.4	29	219.6	249.7	123.8	34.1	41.7	20.5	22.3	19.6	14.7	249.7
2043 AMX	1995-96	17.2	60.7	999.2	925.5	205.9	131.4	252.1	143.6	56.7	37.4	51.5	39.9	999.2
2043 AMX	1996-97	30.2	118	257.4	334.8	118	63.3	51.5	66	215.9	152.8	72.8	64.7	334.8
2043 AMX	1997-98	64.4	470.5	1397.7	346.8	292.9	68	135.2	123.3	307	56	43.3	38.9	1397.7
2043 AMX	1998-99	33.7	30.2	27.9	92.5	44.3	34.8	44.3	54.2	23.4	16.7	20	23.4	92.5
2043 AMX	1999-00	132.5	87.2	183.9	99.3	56.1	40.3	268.4	151	49.2	43.6	41.4	32.9	268.4
2043 AMX	2000-01	31.7	226	1090	1240	1170	2170	152	80.3	40.6	47.9	43.8	41.2	2170
2043 AMX	2001-02	31.8	31.3	29.8	42.2	39.7	64.8	44.9	33.9	40.9	24.3	20.6	18.9	64.8
2043 AMX	2002-03	30.4	161	596	426	905	405	237	175	50.7	32.9	32.1	32.2	905
2043 AMX	2003-04	60.4	135	379	193	107	295	112	64.4	42.7	28.3	31	43.2	379
2043 AMX	2004-05	31	49.1	39.4	64.9	54.4	76.7	55.4	41.2	30.3	21.2	21.3	19.2	76.7
2043 AMX	2005-06	24.2	67.9	53.6	61	38.5	242	85.6	42.6	30	21.6	24.1	17.4	242
2043 AMX	2006-07	123	493	365	56.4	306	317	172	214	106	37	44.5	44.2	493
2043 AMX	2007-08	45.4	41.6	27.7	50.9	41.5	51.2	229	263	331	46.9	26.1	36.6	331
2043 AMX	2008-09	19.7	24.2	174	212	158	125	57.1	59.4	43	29.6	26.3	21.3	212
2043 AMX	2009-10	34.8	35.7	430	1190	497	673	180	122	131	79.2	36.8	41.5	1190
2043 AMX	2010-11	28.9	39.7	324	376	246	165	115	71.7	51.8	39.9	34	28.4	376
2043 AMX	2011-12	20.5	31.9	29	20.4	52.9	27.7	90.2	107.2	27.5	27.2	20.9	14.4	107.2
2043 AMX	2012-13	24.2	22.6	119.3	407.5	150.6	534.5	675	96.8	82.6	59.4	36.3	40.6	675
2043 AMX	2013-14	66	77.3	266.6	429.9	588.6	226.8	151.8	81.2	57.2	49.3	39.6	40.7	588.6
2043 AMX	2014-15	52.1	96.3	104.3	81.3	291.5	168.4	88.1	108.6	89.4	25.3	33.4	38.8	291.5
2043 AMX	2015-16	31	70.2	34.8	678.3	479	194.9	713	171.7	77.2	36	27.2	35.8	713
2043 AMX	2016-17	21.3	26.8	19.6	15.7	106.3	39.3	20.3	32	17	15.9	8.6	6.3	106.3

MÉTODO GUMBEL (CÁLCULOS):

Tabla A.2: Resumen de la Tabla A.1.

Año	Máximo Q (m3/s)	Año	Máximo Q (m3/s)	Año	Máximo Q (m3/s)
1940-41	1138.6	1966-67	606.1	1992-93	207.7
1941-42	187.8	1967-68	472.8	1993-94	500.6
1942-43	521	1968-69	780.2	1994-95	249.7
1943-44	114	1969-70	1186	1995-96	999.2
1944-45	217.6	1970-71	437.4	1996-97	334.8
1945-46	337	1971-72	616.6	1997-98	1397.7
1946-47	1227.2	1972-73	376.3	1998-99	92.5
1947-48	1640	1973-74	376.3	1999-00	268.4
1948-49	114	1974-75	159.9	2000-01	2170
1949-50	171	1975-76	56.4	2001-02	64.8
1950-51	1048.2	1976-77	431.7	2002-03	905
1951-52	642.8	1977-78	1152.5	2003-04	379
1952-53	177.8	1978-79	1341.5	2004-05	76.7
1953-54	366.9	1979-80	343.5	2005-06	242
1954-55	431.5	1980-81	99.1	2006-07	493
1955-56	1175	1981-82	389.6	2007-08	331
1956-57	87	1982-83	373.4	2008-09	212
1957-58	431.5	1983-84	204	2009-10	1190
1958-59	466.3	1984-85	651.3	2010-11	376
1959-60	1331.6	1985-86	405.8	2011-12	107.2
1960-61	1018.3	1986-87	341.2	2012-13	675
1961-62	1566	1987-88	636.3	2013-14	588.6
1962-63	401.7	1988-89	59.7	2014-15	291.5
1963-64	744	1989-90	591.8	2015-16	713
1964-65	216.2	1990-91	292	2016-17	106.3
1965-66	1143	1991-92	338.9		

Conociendo el valor de las variables Q y N de la Tabla A.2 se calcula μ_m y α_s :

Q: Caudal (m³/s).

$N = 77$

$\mu_m = 553.4$

$\alpha_s = 443.8$

A continuación, se realiza el cálculo de la serie de la variable reducida (X), mediante la siguiente tabla (Tabla A.3):

Tabla A.3: Cálculo de la serie de la variable reducida (X).

n	$P = n / (N + 1)$	$X = -\ln(-\ln(P))$	n	$P = n / (N + 1)$	$X = -\ln(-\ln(P))$	n	$P = n / (N + 1)$	$X = -\ln(-\ln(P))$
1	0.0128	-1.4717	27	0.3462	-0.0591	53	0.6795	0.9508
2	0.0256	-1.2984	28	0.3590	-0.0242	54	0.6923	1.0004
3	0.0385	-1.1811	29	0.3718	0.0106	55	0.7051	1.0516

n	P = n / (N + 1)	X = -ln (-ln (P))	n	P = n / (N + 1)	X = -ln (-ln (P))	n	P = n / (N + 1)	X = -ln (-ln (P))
4	0.0513	-1.0887	30	0.3846	0.0455	56	0.7179	1.1046
5	0.0641	-1.0106	31	0.3974	0.0804	57	0.7308	1.1595
6	0.0769	-0.9419	32	0.4103	0.1154	58	0.7436	1.2165
7	0.0897	-0.8800	33	0.4231	0.1506	59	0.7564	1.2759
8	0.1026	-0.8230	34	0.4359	0.1859	60	0.7692	1.3380
9	0.1154	-0.7699	35	0.4487	0.2214	61	0.7821	1.4031
10	0.1282	-0.7198	36	0.4615	0.2572	62	0.7949	1.4715
11	0.1410	-0.6723	37	0.4744	0.2933	63	0.8077	1.5438
12	0.1538	-0.6269	38	0.4872	0.3297	64	0.8205	1.6204
13	0.1667	-0.5832	39	0.5000	0.3665	65	0.8333	1.7020
14	0.1795	-0.5410	40	0.5128	0.4037	66	0.8462	1.7894
15	0.1923	-0.5000	41	0.5256	0.4414	67	0.8590	1.8838
16	0.2051	-0.4600	42	0.5385	0.4796	68	0.8718	1.9863
17	0.2179	-0.4210	43	0.5513	0.5183	69	0.8846	2.0988
18	0.2308	-0.3828	44	0.5641	0.5577	70	0.8974	2.2236
19	0.2436	-0.3452	45	0.5769	0.5978	71	0.9103	2.3642
20	0.2564	-0.3082	46	0.5897	0.6385	72	0.9231	2.5252
21	0.2692	-0.2717	47	0.6026	0.6801	73	0.9359	2.7143
22	0.2821	-0.2356	48	0.6154	0.7226	74	0.9487	2.9442
23	0.2949	-0.1998	49	0.6282	0.7660	75	0.9615	3.2386
24	0.3077	-0.1644	50	0.6410	0.8104	76	0.9744	3.6506
25	0.3205	-0.1291	51	0.6538	0.8559	77	0.9872	4.3503
26	0.3333	-0.0940	52	0.6667	0.9027			

Una vez realizado el cálculo de la variable reducida (X), ya se puede hallar \bar{X} y S_X :

$$\bar{X} = 0.5563$$

$$S_X = 1.1915$$

Conociendo μ_m , α_s , \bar{y} , S_y se calcula:

$$\bar{X}/S_X = 0.4669$$

$$1/S_X = 0.8393$$

$$u = 346.1509$$

$$a = 372.4609$$

Finalmente, el cálculo del caudal (Q_T) para un determinado periodo de retorno (T), se halla mediante la siguiente tabla (Tabla A.4)

Tabla A.4: Cálculo del caudal (Q_T) para un determinado periodo de retorno.

Tiempos de retorno (años)	$X_T = -\ln(\ln(T/(T-1)))$	$a \cdot X_T$	$Q_T = u + a \cdot X_T$ (m ³ /s)
10	2.2504	838.1738	1184.3
25	3.1985	1191.3289	1537.5
50	3.9019	1453.3195	1799.5

Tiempos de retorno (años)	$X_T = -\ln(\ln(T/(T-1)))$	$a \cdot X_T$	$Q_T = u + a \cdot X_T$ (m ³ /s)
100	4.6001	1713.3756	2059.5
500	6.2136	2314.3256	2660.5

La siguiente figura (Figura A.1) representa los resultados obtenidos en la Tabla A.4, de acuerdo con los valores de los caudales máximos asociados a diferentes periodos de retorno.

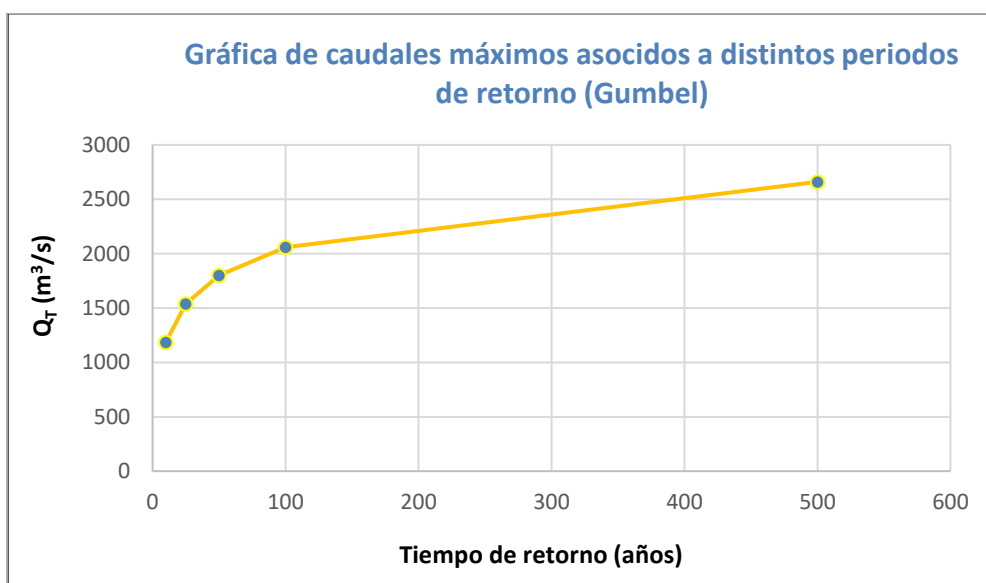


Figura A.1: Gráfica de los caudales máximos asociados a distintos periodos de retorno (Gumbel).

MÉTODO LOG-PEARSON III (CÁLCULOS):

Conociendo la variable Q de la Tabla A.2, se calcula X mediante la siguiente tabla (Tabla A.5):

Q: caudal (m³/s)
N: 77.

Tabla A.5: Cálculo de la variable X.

Año	X = log(Q)	Año	X = log(Q)	Año	X = log(Q)
1940-41	3.0564	1966-67	2.7825	1992-93	2.3174
1941-42	2.2737	1967-68	2.6747	1993-94	2.6995
1942-43	2.7168	1968-69	2.8922	1994-95	2.3974
1943-44	2.0569	1969-70	3.0741	1995-96	2.9997
1944-45	2.3377	1970-71	2.6409	1996-97	2.5248
1945-46	2.5276	1971-72	2.7900	1997-98	3.1454
1946-47	3.0889	1972-73	2.5755	1998-99	1.9661
1947-48	3.2148	1973-74	2.5755	1999-00	2.4288
1948-49	2.0569	1974-75	2.2038	2000-01	3.3365
1949-50	2.2330	1975-76	1.7513	2001-02	1.8116
1950-51	3.0204	1976-77	2.6352	2002-03	2.9566
1951-52	2.8081	1977-78	3.0616	2003-04	2.5786

Año	X = log(Q)	Año	X = log(Q)	Año	X = log(Q)
1952-53	2.2499	1978-79	3.1276	2004-05	1.8848
1953-54	2.5645	1979-80	2.5359	2005-06	2.3838
1954-55	2.6350	1980-81	1.9961	2006-07	2.6928
1955-56	3.0700	1981-82	2.5906	2007-08	2.5198
1956-57	1.9395	1982-83	2.5722	2008-09	2.3263
1957-58	2.6350	1983-84	2.3096	2009-10	3.0755
1958-59	2.6687	1984-85	2.8138	2010-11	2.5752
1959-60	3.1244	1985-86	2.6083	2011-12	2.0302
1960-61	3.0079	1986-87	2.5330	2012-13	2.8293
1961-62	3.1948	1987-88	2.8037	2013-14	2.7698
1962-63	2.6039	1988-89	1.7760	2014-15	2.4646
1963-64	2.8716	1989-90	2.7722	2015-16	2.8531
1964-65	2.3349	1990-91	2.4654	2016-17	2.0265
1965-66	3.0580	1991-92	2.5301		

Una vez obtenido el valor de la variable X para cada determinado año, se calcula \bar{X} , $S_{\log X}$ y la diferencia $(X-\bar{X})^3$, como se puede observar en la Tabla A.6:

$$\bar{X}: 2.5979$$

$$S_{\log X}: 0.3795$$

Tabla A.6: Cálculo de la variable $(X-\bar{X})^3$.

Año	$(X-\bar{X})^3$	Año	$(X-\bar{X})^3$	Año	$(X-\bar{X})^3$
1940-41	0.0964	1966-67	0.0063	1992-93	-0.0221
1941-42	-0.0341	1967-68	0.0005	1993-94	0.0010
1942-43	0.0017	1968-69	0.0255	1994-95	-0.0081
1943-44	-0.1583	1969-70	0.1080	1995-96	0.0649
1944-45	-0.0176	1970-71	0.0001	1996-97	-0.0004
1945-46	-0.0003	1971-72	0.0071	1997-98	0.1642
1946-47	0.1184	1972-73	0.0000	1998-99	-0.2521
1947-48	0.2349	1973-74	0.0000	1999-00	-0.0048
1948-49	-0.1583	1974-75	-0.0612	2000-01	0.4029
1949-50	-0.0486	1975-76	-0.6068	2001-02	-0.4861
1950-51	0.0755	1976-77	0.0001	2002-03	0.0462
1951-52	0.0093	1977-78	0.0998	2003-04	0.0000
1952-53	-0.0421	1978-79	0.1486	2004-05	-0.3626
1953-54	0.0000	1979-80	-0.0002	2005-06	-0.0098
1954-55	0.0001	1980-81	-0.2179	2006-07	0.0009
1955-56	0.1053	1981-82	0.0000	2007-08	-0.0005
1956-57	-0.2853	1982-83	0.0000	2008-09	-0.0200
1957-58	0.0001	1983-84	-0.0239	2009-10	0.1090
1958-59	0.0004	1984-85	0.0101	2010-11	0.0000

Año	$(X-\bar{X})^3$	Año	$(X-\bar{X})^3$	Año	$(X-\bar{X})^3$
1959-60	0.1460	1985-86	0.0000	2011-12	-0.1829
1960-61	0.0689	1986-87	-0.0003	2012-13	0.0124
1961-62	0.2127	1987-88	0.0087	2013-14	0.0051
1962-63	0.0000	1988-89	-0.5552	2014-15	-0.0024
1963-64	0.0205	1989-90	0.0053	2015-16	0.0166
1964-65	-0.0182	1990-91	-0.0023	2016-17	-0.1865
1965-66	0.0975	1991-92	-0.0003		

Posteriormente se calcula el Momento de orden 3 (m_3) y el sumatorio (Σ) de $(X-\bar{X})^3$:

$$m_3 = -1.3389$$

$$\Sigma (X-\bar{X})^3 = -0.0181$$

Conociendo m_3 y $S_{\log X}$ se puede calcular el coeficiente de asimetría (G):

$$G = -0.33$$

A continuación, se calcula el valor de K en función de G y del periodo de retorno (T) mediante la Tabla B.1 adjunta en el Anexo II, obteniendo la siguiente tabla (Tabla A.7). En ciertos casos, como en este, es necesario interpolar los datos de G y T para poder hallar K.

Tabla A.7: Interpolación de la variable K.

	G	K 10	K 25	K 50	K 100	K 500
Límite inferior	-0.4	1.2311	1.6057	1.8336	2.0293	2.3994
Límite superior	-0.3	1.2452	1.6433	1.8896	2.1039	2.5174
Valor	-0.33	1.2410	1.6320	1.8728	2.0815	2.4820

Finalmente, conociendo K y calculando Log Q, se obtiene el caudal (Q_T) para un determinado periodo de retorno (T), como podemos observar en la Tabla A.8 y en la Figura A.2:

Tabla A.8: Cálculo del caudal total (Q_T) para diferentes periodos de retorno.

Periodo de retorno (años)	K	Log Q	Q_T (m ³ /s)
10	1.2410	3.0688	1171.7
25	1.6320	3.2172	1648.9
50	1.8728	3.3086	2035.0
100	2.0815	3.3878	2442.2
500	2.4820	3.5398	3465.5

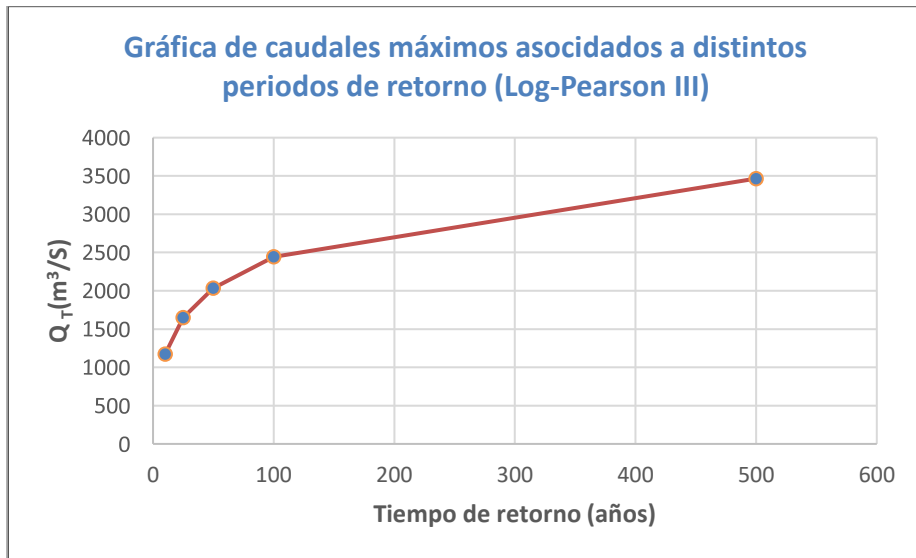


Figura A.2: Gráfica de caudales máximos asociados a distintos periodos de retorno (Log-Pearson III).

ANEXO II

Tabla B.1: Cálculo de la variable K a partir de G y T. (Blázquez, 2020).

(G)	Periodo de retorno (años)						
	5	10	25	50	100	500	1000
4.0	0,2262	1,0008	2,2379	3,2740	4,3678	7,0530	8,2529
3.9	0,2448	1,0200	2,2456	3,2665	4,3415	6,9744	8,1491
3.8	0,2638	1,0397	2,2525	3,2580	4,3140	6,8944	8,0440
3.7	0,2829	1,0586	2,2587	3,2485	4,2855	6,8130	7,9374
3.6	0,3022	1,0773	2,2641	3,2380	4,2557	6,7303	7,8295
3.5	0,3217	1,0955	2,2686	3,2264	4,2247	6,6463	7,7202
3.4	0,3413	1,1134	2,2723	3,2138	4,1926	6,5608	7,6095
3.3	0,3610	1,1308	2,2751	3,2000	4,1592	6,4740	7,4974
3.2	0,3808	1,1477	2,2769	3,1851	4,1245	6,3858	7,3838
3.1	0,4006	1,1642	2,2779	3,1691	4,0886	6,2961	7,2688
3.0	0,4204	1,1801	2,2778	3,1519	4,0514	6,2051	7,1524
2.9	0,4402	1,1954	2,2768	3,1336	4,0129	6,1125	7,0344
2.8	0,4598	1,2101	2,2747	3,1140	3,9730	6,0186	6,9151
2.7	0,4793	1,2242	2,2716	3,0932	3,9318	5,9232	6,7942
2.6	0,4987	1,2377	2,2674	3,0712	3,8893	5,8263	6,6719
2.5	0,5179	1,2504	2,2622	3,0479	3,8454	5,7280	6,5481
2.4	0,5368	1,2624	2,2558	3,0233	3,8001	5,6282	6,4229
2.3	0,5555	1,2737	2,2483	2,9974	3,7535	5,5269	6,2963
2.2	0,5738	1,2841	2,2397	2,9703	3,7054	5,4243	6,1682
2.1	0,5918	1,2938	2,2299	2,9418	3,6560	5,3201	6,0387
2.0	0,6094	1,3026	2,2189	2,9120	3,6052	5,2146	5,9078
1.9	0,6266	1,3105	2,2067	2,8809	3,5530	5,1077	5,7755
1.8	0,6434	1,3170	2,1933	2,8485	3,4994	4,9994	5,6419
1.7	0,6596	1,3238	2,1787	2,8147	3,4444	4,8897	5,5070
1.6	0,6753	1,3290	2,1629	2,7796	3,3880	4,7788	5,3709
1.5	0,6905	1,3333	2,1459	2,7433	3,3304	4,6665	5,2335
1.4	0,7051	1,3367	2,1277	2,7056	3,2713	4,5530	5,0951
1.3	0,7192	1,3390	2,1082	2,6666	3,2110	4,4384	4,9555
1.2	0,7326	1,3405	2,0876	2,6263	3,1494	4,3226	4,8149
1.1	0,7454	1,3409	2,0657	2,5848	3,0866	4,2058	4,6734
1.0	0,7575	1,3404	2,0427	2,5421	3,0226	4,0880	4,5311
0.9	0,7690	1,3389	2,0185	2,4981	2,9574	3,9693	4,3881
0.8	0,7799	1,3364	1,9931	2,4530	2,8910	3,8498	4,2444
0.7	0,7900	1,3329	1,9666	2,4067	2,8236	3,7296	4,1002
0.6	0,7995	1,3285	1,9390	2,3593	2,7551	3,6087	3,9557
0.5	0,8083	1,3231	1,9102	2,3108	2,6857	3,4874	3,8109
0.4	0,8164	1,3167	1,8804	2,2613	2,6154	3,3657	3,6661
0.3	0,8238	1,3094	1,8495	2,2108	2,5442	3,2437	3,5214
0.2	0,8304	1,3011	1,8176	2,1594	2,4723	3,1217	3,3770
0.1	0,8364	1,2918	1,7846	2,1070	2,3996	2,9998	3,2332

0,0	0,8416	1,2816	1,7507	2,0538	2,3264	2,8782	3,0902
-0,1	0,8461	1,2704	1,7158	1,9997	2,2526	2,7571	2,9483
-0,2	0,8499	1,2582	1,6800	1,9450	2,1784	2,6367	2,8079
-0,3	0,8529	1,2452	1,6433	1,8896	2,1039	2,5174	2,6692
-0,4	0,8551	1,2311	1,6057	1,8336	2,0293	2,3994	2,5326
-0,5	0,8565	1,2162	1,5674	1,7772	1,9547	2,2831	2,3987
-0,6	0,8572	1,2003	1,5283	1,7203	1,8803	2,1688	2,2678
-0,7	0,8570	1,1835	1,4885	1,6633	1,8062	2,0570	2,1405
-0,8	0,8561	1,1657	1,4481	1,6060	1,7327	1,9481	2,0174
-0,9	0,8543	1,1471	1,4072	1,5489	1,6600	1,8424	1,8989
-1,0	0,8516	1,1276	1,3658	1,4919	1,5884	1,7406	1,7857
-1,1	0,8481	1,1073	1,3241	1,4353	1,5181	1,6431	1,6783
-1,2	0,8437	1,0861	1,2823	1,3793	1,4494	1,5502	1,5770
-1,3	0,8384	1,0641	1,2403	1,3241	1,3827	1,4623	1,4822
-1,4	0,8322	1,0414	1,1984	1,2700	1,3182	1,3798	1,3941
-1,5	0,8252	1,0181	1,1568	1,2172	1,2561	1,3028	1,3128
-1,6	0,8172	0,9942	1,1157	1,1658	1,1968	1,2313	1,2381
-1,7	0,8084	0,9698	1,0751	1,1163	1,1404	1,1653	1,1697
-1,8	0,7987	0,9450	1,0354	1,0686	1,0871	1,1047	1,1074
-1,9	0,7882	0,9199	0,9967	1,0231	1,0370	1,0490	1,0507
-2,0	0,7769	0,8946	0,9592	0,9798	0,9900	0,9980	0,9990
-2,1	0,7648	0,8694	0,9230	0,9388	0,9461	0,9513	0,9519
-2,2	0,7521	0,8442	0,8881	0,9001	0,9052	0,9085	0,9089
-2,3	0,7388	0,8193	0,8549	0,8637	0,8672	0,8693	0,8695
-2,4	0,7250	0,7947	0,8232	0,8296	0,8320	0,8332	0,8333
-2,5	0,7107	0,7706	0,7931	0,7977	0,7992	0,7999	0,8000
-2,6	0,6960	0,7471	0,7646	0,7678	0,7688	0,7692	0,7692
-2,7	0,6811	0,7242	0,7377	0,7399	0,7405	0,7407	0,7407
-2,8	0,6660	0,7021	0,7123	0,7138	0,7142	0,7143	0,7143
-2,9	0,6509	0,6808	0,6884	0,6894	0,6896	0,6897	0,6897
-3,0	0,6357	0,6602	0,6659	0,6665	0,6666	0,6667	0,6667
-3,1	0,6206	0,6406	0,6447	0,6451	0,6451	0,6452	0,6452
-3,2	0,6057	0,6218	0,6247	0,6250	0,6250	0,6250	0,6250
-3,3	0,5910	0,6038	0,6059	0,6060	0,6061	0,6061	0,6061
-3,4	0,5765	0,5867	0,5881	0,5882	0,5882	0,5882	0,5882
-3,5	0,5624	0,5704	0,5714	0,5714	0,5714	0,5714	0,5714
-3,6	0,5488	0,5548	0,5556	0,5556	0,5556	0,5556	0,5556
-3,7	0,5353	0,5401	0,5405	0,5405	0,5405	0,5405	0,5405
-3,8	0,5224	0,5260	0,5263	0,5263	0,5263	0,5263	0,5263
-3,9	0,5099	0,5126	0,5128	0,5128	0,5128	0,5128	0,5128
-4,0	0,4978	0,4999	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA DE LA
CUENCA DEL RIO LEÓN BAJO ESCENARIOS DE
CAMBIO CLIMÁTICO**

**AUTOR:
DINA VANESSA GÓMEZ RAVE**

**DIRECTOR:
JUAN ANTONIO PASCUAL AGUILERA**

Alcalá de Henares, 30 de mayo de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	144
1. INTRODUCCIÓN	144
2. OBJETIVOS	147
2.1. General.....	147
2.2. Específicos	147
3. METODOLOGÍA	147
3.1. Zona de estudio y caracterización de la cuenca	147
3.2. Recopilación y análisis de información	150
3.3. Parametrización, calibración e implementación del modelo	150
4. RESULTADOS.....	156
5. DISCUSIÓN	165
6. CONCLUSIONES	167
7. BIBLIOGRAFÍA	168

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Estaciones Hidroclimatológicas seleccionadas para la cuenca del río León.....	151
Tabla 2. Escenarios de cambio climático analizados en la cuenca del río León.....	155
Tabla 3. Parámetros establecidos en la calibración del Modelo. Adaptado de Mamaní (2018).....	156
Tabla 4. Parámetros establecidos en la calibración del Modelo. Adaptado de Leveri & Pascual (2020)....	157
Tabla 5. Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.	159
Tabla 6. Balance Hídrico de la Cuenca del río León.....	161
Tabla 7. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el <i>Escenario 1</i> de cambio climático	162
Tabla 8. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el <i>Escenario 2</i> de cambio climático	163

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización y delimitación de la cuenca del río León (CORPOURABA, 2019).....	149
Figura 2. Localización de las estaciones Hidroclimatológicas en la cuenca del río León	151
Figura 3. Subcuencas hasta la estación Barranquillita consideradas en la calibración del modelo.	155
Figura 4. Diferencia de Temperatura (°C) y Precipitación (%) entre el escenario 2071-2100 y el escenario de referencia 1976- 2005, para el departamento de Antioquia. Adaptado de IDEAM (2015).....	155
Figura 5. Series de tiempo para los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).	157
Figura 6. Curva de duración para los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).	157
Figura 7. Correlación lineal entre los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).	158
Figura 8. Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.	159
Figura 9. Series temporales del Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.....	160
Figura 10. Balance Hídrico de la Cuenca del río León.	161
Figura 11. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el <i>Escenario 1</i> de cambio climático	163
Figura 12. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el <i>Escenario 2</i> de cambio climático.....	164
Figura 13. Volumen de flujo total en la cuenca del río León bajo diferentes escenarios de análisis	164

TABLA DE ABREVIATURAS

BID: Banco Interamericano de Desarrollo.

CORPOURABA: Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá.

CSV: Valores Separados por Comas.

ENSO: El Niño-Southern Oscillation.

IDEAM: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - Colombia

IPCC: Panel Intergubernamental del Cambio Climático.

LAC-ADH: Base de Datos Hidrográfica Analítica de América Latina y el Caribe.

POMCA: Plan de Manejo y Ordenamiento de una Cuenca

RESUMEN

El cambio climático se ha configurado como una amenaza que afecta la estabilidad ambiental, económica, social y política a nivel mundial. Este fenómeno supone perturbaciones en la temperatura, la precipitación y el caudal de los ríos, que a su vez limitan las posibilidades de un desarrollo sostenible, al requerir de medidas de mitigación y adaptación en la planeación y ordenamiento del territorio. Puntualmente en las presiones sobre el recurso hídrico, se destaca el caso de América Latina y el Caribe, que posee las mayores cuencas hidrográficas del mundo, y que es una región altamente vulnerable a estos cambios, debido a sus particularidades geográficas, climáticas, ecosistémicas y socioeconómicas (Margulis, 2016). En ese contexto, los modelos hidrológicos constituyen una alternativa para la gestión integral del recurso, especialmente ante escenarios de cambio climático.

Ante un panorama de limitada disponibilidad y confiabilidad de datos hidroclimáticos históricos en algunas zonas, los desafíos son mayores. El Banco Interamericano de Desarrollo (BID), en sus esfuerzos por promover ciudades resilientes y sostenibles, ha implementado un sistema de modelación integrado para la simulación de gestión de los recursos hídricos, denominado Hydro-BID, el cual utiliza una base de datos de hidrología analítica de la región para el análisis y gestión geoespacial de las diferentes cuencas. Este trabajo se enfoca en la implementación del

modelo de Hydro-BID en la caracterización de la cuenca del río León, en el Golfo de Urabá, Colombia. Esta cuenca hace parte del Chocó biogeográfico, siendo un punto estratégico por su alto endemismo y biodiversidad, así como por su conexión con Centroamérica y el Caribe. El estudio del comportamiento físico de esta cuenca puede incidir en la adecuada gestión y planificación del recurso hídrico en la región, y de manera general, en la ordenación sostenible del territorio.

1. INTRODUCCIÓN

Los impactos del cambio climático sobre los recursos hídricos representan uno de los grandes desafíos globales planteados en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. De manera particular, esta problemática toma gran relevancia en América Latina, en donde se encuentran las mayores cuencas hidrográficas del mundo, y que se ha visto afectada por el incremento en el número y en la intensidad de eventos climáticos, tales como precipitaciones, sequías y cantidad de huracanes (Miralles- Wilhelm et al., 2018; Álvarez, 2016); estos cambios en los patrones climáticos de la región, ejercen presión sobre los sistemas de drenaje en algunas zonas (lluvias más violentas y frecuentes) y en otras, un incremento en el estrés sobre los recursos hídricos. Si a esta situación se le suma el incremento en la vulnerabilidad de las personas y de las infraestructuras, producto de los cambios acelerados y descontrolados en la distribución de la población (Barbier &

Hochard, 2018; Jordan et al., 2017), se configura una problemática mucho mayor, en la que los múltiples factores condicionantes de las relaciones entre riesgos y amenazas hidrológicas, aumentan la complejidad en la gestión integral del recurso.

Bajo ese panorama, los modelos hidrológicos toman protagonismo como una alternativa para caracterizar, predecir, planificar y ayudar a la toma de decisiones en la gestión de los recursos hídricos y en la ordenación del territorio. Tradicionalmente estos análisis se han fundamentado en la recopilación de datos hidroclimáticos, geográficos, geológicos y ambientales; no obstante, en muchas regiones de América Latina hay una limitada disponibilidad y confiabilidad de esta información (espacial y temporalmente), lo que aumenta el nivel de incertidumbre en las estimaciones, y de manera consecuente, en el manejo ineficiente del recurso hídrico (Hernández & Santos, 2019). Estas necesidades y limitaciones, específicamente en América Latina y el Caribe, llevaron a que el Banco Interamericano de Desarrollo (BID), en sus esfuerzos por promover ciudades y asentamientos humanos inclusivos, seguros, resilientes y sostenibles, implementara un sistema de modelación integrado para la simulación de gestión de los recursos hídricos, utilizando una base de datos de hidrología analítica de la región (Moreda et al., 2016; Nalesso, 2014). HydroBID, que es como se denominó al sistema, se ha configurado como una herramienta muy útil para la toma de decisiones oportunas y eficientes,

relacionadas con la planificación y administración del recurso hídrico, considerando además distintos escenarios de cambio, tales como climáticos, de usos del suelo o de distribución de la población. Este sistema integra un modelo de lluvia escorrentía y una Base de Datos Hidrográfica Analítica de América Latina y el Caribe (LAC-ADH), que acoplados al software de acceso libre QGIS, facilitan el proceso de análisis y gestión geoespacial de las diferentes cuencas de la región (Leverí & Pascual, 2020; Rincón & Pascual, 2020; Mena et al., 2019). Su principal ventaja frente a muchos de los programas de simulación del recurso, es que responde a los desafíos relacionados con la falta de información y confiabilidad en los datos históricos de las variables hidroclimáticas, a la vez que se convierte en una estrategia de empoderamiento para que los gobiernos locales manejen sustentablemente el agua, en la medida en que se cuentan con mejores predicciones para el óptimo uso y gestión de la oferta hídrica superficial.

Colombia, que cuenta con el 5% del recurso hídrico del planeta, es uno de los países de América Latina que se consideran más vulnerables a los efectos del cambio climático sobre este recurso (Restrepo-López et al., 2015). Si bien el país posee una alta biodiversidad y una gran variedad de gradientes eco-climáticos, esta situación privilegiada tiende a cambiar por el efecto de factores condicionantes de la vulnerabilidad del recurso hídrico, tales como el crecimiento

acelerado de las actividades agrícolas y ganaderas, el crecimiento vertiginoso de la urbanización y la industrialización de las ciudades, y los consecuentes cambios demográficos (Vargas & Restrepo, 2018). Además, por las alteraciones en los regímenes hidrológicos generados por los fenómenos de mesoescala de variabilidad climática, como La Niña (exceso de lluvias) y El Niño (períodos de sequía). Esta situación ha sido abordada por múltiples estudios que analizan las interacciones entre la variabilidad climática y sus efectos sobre el recurso (Canchala et al., 2020; Leverí & Pascual, 2020; Rincón & Pascual, 2020; Ortiz et al., 2017; Poveda et al., 2011); no obstante, hay un consenso generalizado en la necesidad de producir información para menores escalas de análisis, con un alcance y un nivel de detalle más local, especialmente en regiones alejadas poco estudiadas o con menor disponibilidad de registros históricos, dadas las condiciones del desarrollo urbano incipiente y frágil en muchos casos (García et al., 2012). En ese contexto Hydro-BID se posiciona como una herramienta muy útil para dar respuesta a la falta de información, y con esto, a la orientación en la planificación del uso y manejo del agua, así como de la ocupación del territorio, bajo escenarios de adaptación ante posibles afectaciones generadas por el cambio climático.

Un caso de interés particular es la cuenca del río León, localizada en la jurisdicción de los municipios de Mutatá, Chigorodó, Carepa, Apartadó y Turbo, con su desembocadura en

el Golfo de Urabá, en el departamento de Antioquia. Esta zona hace parte de la región conocida como Chocó biogeográfico, caracterizada por un clima predominantemente húmedo y lluvioso, que favorece un alto endemismo y una gran diversidad biológica (CORPOURABA, 2019). Las principales actividades económicas de la región son el cultivo del banano y el plátano, así como la ganadería; en ese contexto, la parte baja del río León es utilizada por embarcaciones mayores y menores como vía navegable, de conexión con el puerto bananero existente. La interrelación de estas características genera condiciones de torrencialidad, estiaje e inundaciones de difícil y complejo funcionamiento, con variaciones muy significativas entre los períodos secos y húmedos, y con grandes aportes de volumen de agua y sedimentos durante la mayor parte de año, lo que también afecta a los ecosistemas estuarinos y deltaicos del Golfo (Arroyave et al., 2012; IDEAM, 2001). Así mismo, se puede sumar el efecto de los cambios climáticos y de las perturbaciones antrópicas, asociadas a las actividades sociales y económicas de la región, que se está consolidando como un punto estratégico de conexión portuaria con las principales ciudades del país, para la exportación de mercancías con nuevos proyectos de este tipo, lo que a su vez incide en una nueva distribución de la población y de los centros urbanos, y en cambios en los usos y coberturas del suelo (García & Mahecha, 2018). Esta cuenca tiene un comportamiento generalizado en el que en las partes altas hay pendientes

pronunciadas que favorecen las acumulaciones de flujos, mientras que en las partes medias y bajas se presentan desbordamientos e inundaciones (CORPOURABA, 2019). En este trabajo se compila el análisis del comportamiento hidrológico de la cuenca, implementando la herramienta Hydro-BID, a partir del procesamiento de los datos de variables hidrometeorológicas. Finalmente se modelan escenarios sobre el comportamiento evolutivo de sus dinámicas hidrológicas, asociados a cambios climáticos. Entender el comportamiento físico de esta cuenca resulta vital para la adecuada gestión y planificación del recurso hídrico en la región, buscando incidir directamente en la correcta toma de decisiones y en la reducción de los riesgos asociados a sus dinámicas.

2. OBJETIVOS

2.1. General

Caracterizar hidrológicamente la cuenca del río León (Antioquia, Colombia) por medio de la plataforma Hydro-BID.

2.2. Específicos

- Implementar un modelo hidrológico para la cuenca del río León, a través de la herramienta Hydro-BID.
- Analizar los cambios y transformaciones en la cuenca en las diferentes épocas y escalas temporales, bajo escenarios de cambio climático.

- Discutir sobre las implicaciones de las dinámicas hidrológicas del río León en el entorno.

3. METODOLOGÍA

Con el propósito de caracterizar hidrológicamente la cuenca, de acuerdo con los objetivos planteados, la investigación se resumió en tres grandes actividades organizadas sistemáticamente:

- Recopilación y análisis de las series de tiempo de las variables hidroclimáticas de interés.
- Parametrización, calibración e implementación del modelo Hydro-BID.
- Modelamiento de escenarios de cambio climático.

En ese sentido, en esta sección inicialmente se realiza una contextualización de la zona, con una descripción general de su localización y de las características más relevantes de la cuenca hidrográfica; y posteriormente se sintetizan los aspectos básicos considerados en cada una de las tres actividades desarrolladas con la investigación.

3.1. Zona de estudio y caracterización de la cuenca

La cuenca hidrográfica del río León se localiza en el departamento de Antioquia (Colombia), naciendo en la Serranía de Abibe, a 1200 m.s.n.m, y con una descarga directa en el mar Caribe, sobre el Golfo de Urabá (Figura 1). Si bien su área es cercana a los 2200 km² y su

longitud del cauce principal de 180 km, su delimitación es difusa, especialmente en la margen occidental, al estar conectada con la cuenca del río Atrato por una serie de complejos canales, ciénagas y humedales (Arana, 2015).

Geológicamente, cerca del 60% del área de la cuenca está asentada sobre depósitos recientes, aproximadamente el 23% sobre rocas sedimentarias y el 17% restante sobre cuerpos ígneos intrusivos, volcánicos, volcanosedimentarios y metamórficos. Su relieve es predominantemente plano, con una leve inclinación hacia el nor-occidente en una zona de ladera; a su vez, la mayor parte del territorio es rural, y sólo un porcentaje inferior al 1% se clasifica como territorio urbano. Las condiciones climáticas están gobernadas por la ubicación en la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), la cercanía con el mar Caribe y la advección de humedad del Chorro del Chocó; se registran precipitaciones medias anuales que oscilan entre 2300 mm/año y 5000 mm/año, con una estación húmeda entre abril y noviembre, y una seca entre diciembre y marzo. La temperatura media registrada en gran parte de la cuenca es de 28°C, con un gradiente de 0.57°C cada 100 m y una humedad relativa cercana al 90%. Estas características le confieren una clasificación climática predominantemente templada y cálida superhúmeda (CORPOURABA, 2019; Universidad de Antioquia, 2014). Según la jerarquía de Strahler (1964) - Horton (1945), esta cuenca es de orden 7, por lo que se considera que es bien drenada, con una densidad de drenaje cercana a 2,6 km/km² y

una alta disponibilidad de agua (garantizado por el régimen natural de lluvias). Su patrón de drenaje es dendrítico, con pendientes predominantemente bajas (entre 0% y 7%), por lo que son más importantes las amenazas por inundaciones que por deslizamientos. Hacia la zona de su nacimiento, se tienen pendientes que van incrementando progresivamente su inclinación desde moderadamente inclinadas y hasta fuertemente escarpadas, con valores superiores al 75%; correspondiendo a un área con cobertura de bosque denso alto, en donde hay una alta amenaza por procesos de deslizamientos, en contraste con la baja probabilidad de eventos de inundación (CORPOURABA, 2019).

Asociado a las condiciones climáticas, la cuenca tiene un gran número de ecosistemas, con suelos muy diversos especialmente en las áreas planas, lo que consolida el gran potencial productivo de la región, siendo muy significativas las actividades agrícolas intensivas y semiintensivas, seguidas por las agroforestales y las pastoriles (Arana, 2015). Estas actividades económicas y de producción han modulado los cambios en la distribución y en la densidad de la población, que es cercana a los 445.000 habitantes, y en la que convergen comunidades étnicas, campesinas y urbanas. Otro factor incidente ha sido el conflicto armado vivido en la región, que generó altos índices de desplazamiento forzado, situación que además cobra importancia en la dimensión socio espacial; como consecuencia de lo anterior, se tiene una

gran presión del uso del recurso hídrico en actividades domésticas y agrícolas, como el uso de agroquímicos y los vertimientos de aguas residuales. No obstante, aún se preservan grandes extensiones de bosques nativos, importantes en los servicios ecosistémicos, como la productividad de los suelos, aprovisionamiento de recursos, conservación de la biodiversidad, captación de agua y fuentes de oxígeno (CORPOURABA, 2019).

e otro lado, se tiene el impacto de los proyectos de grandes infraestructuras en el Golfo de Urabá, específicamente de la infraestructura portuaria y de la red vial terrestre proyectada en la cuenca del río León, en la que a mediano plazo se espera la puesta en funcionamiento de un puerto de aguas profundas. Estos proyectos permitirán potencializar los mercados agroindustriales y turísticos, al tiempo en que incidirán en las dinámicas socio ambientales de la cuenca y en la planificación y gestión del recurso hídrico.

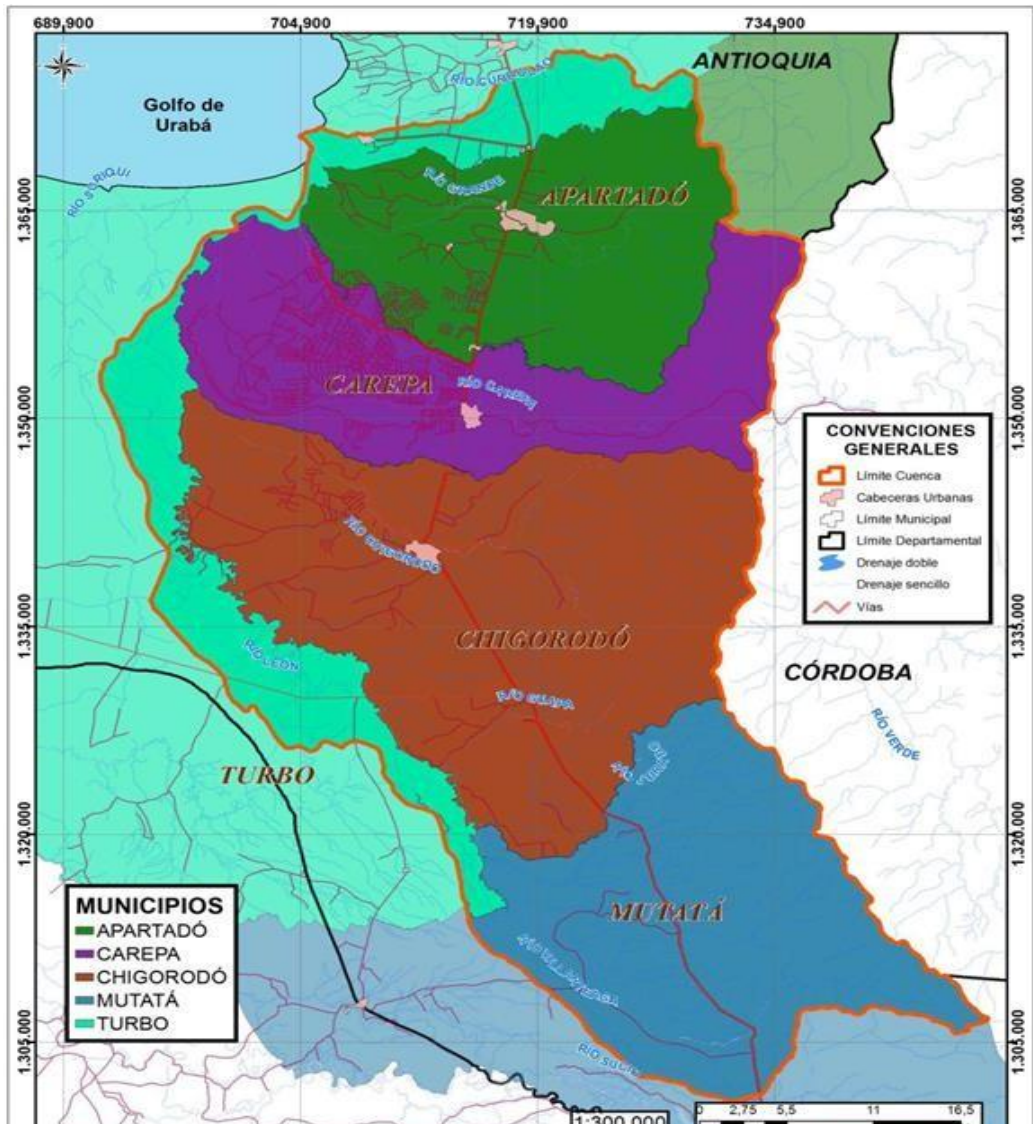


Figura 63. Localización y delimitación de la cuenca del río León (CORPOURABA, 2019)

3.2. Recopilación y análisis de información

Un aspecto clave para la implementación del modelo con la herramienta Hydro-BID es la necesidad de disponer de registros históricos continuos en la cuenca, de variables como la precipitación total diaria, temperatura media diaria y caudales medios diarios, para un periodo de tiempo no inferior a cinco años; estos datos deben ser recopilados, evaluados y corregidos o completados antes de utilizar el modelo. En la primera fase se solicitó y recopiló la información hidrométrica y climática de la zona de estudio, analizando la documentación disponible en el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales – IDEAM-, y en la Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá – CORPOURABA. De esa manera se seleccionaron 9 estaciones activas y con registros continuos en la base de datos del IDEAM, localizadas como se muestra en la Figura 2, y cuya información básica se describen en la Tabla 1.

De acuerdo con la información de las estaciones escogidas, se adoptó una serie entre el 01 de enero de 2002 y el 31 de diciembre de 2015, que equivale a 14 años de datos diarios. Este periodo corresponde con el de mayor continuidad en los registros en el conjunto de estaciones, y con un interesante periodo de crecimiento poblacional, y sus consecuentes cambios significativos en la ordenación del territorio de la cuenca (CORPOURABA, 2019). No obstante, en algunas estaciones se tenían datos faltantes, en una proporción

inferior al 10% del intervalo de tiempo analizado; en esos casos se completaron los registros con el promedio aritmético simple y con correlaciones entre las estaciones, de tal manera que se favoreciera la homogeneidad y confiabilidad de la serie.

3.3. Parametrización, calibración e implementación del modelo

Inicialmente los datos hidroclimáticos de cada estación se almacenaron en formato CSV, de acuerdo con el formato adecuado para la herramienta Hydro-BID. Posteriormente se agruparon en tres carpetas diferentes, discriminadas como datos de precipitación diaria (cm), de temperatura diaria (°C) y de caudales diarios (m³/s). Además, se creó otro archivo CSV con las coordenadas de cada una de las estaciones hidroclimatológicas. Teniendo en cuenta que la configuración de la base de datos LAC-ADH se establece por subcuencas, las cuales se identifican mediante un código único para cada una denominado COMID, se pudo establecer que la cuenca del río León está conformada por 25 subcuencas, siendo el COMID 300545100 el que identifica la de la salida sobre el Golfo de Urabá. Esto es importante porque además se creó un archivo CSV con las coordenadas de los centroides de las 25 subcuencas, obtenidos con el sistema de información geográfica de libre acceso QGIS. Esta información sistemáticamente organizada es utilizada por Hydro-BID para interpolar los datos a nivel de subcuencas, a través del componente Climate Data Interpolating Tool.

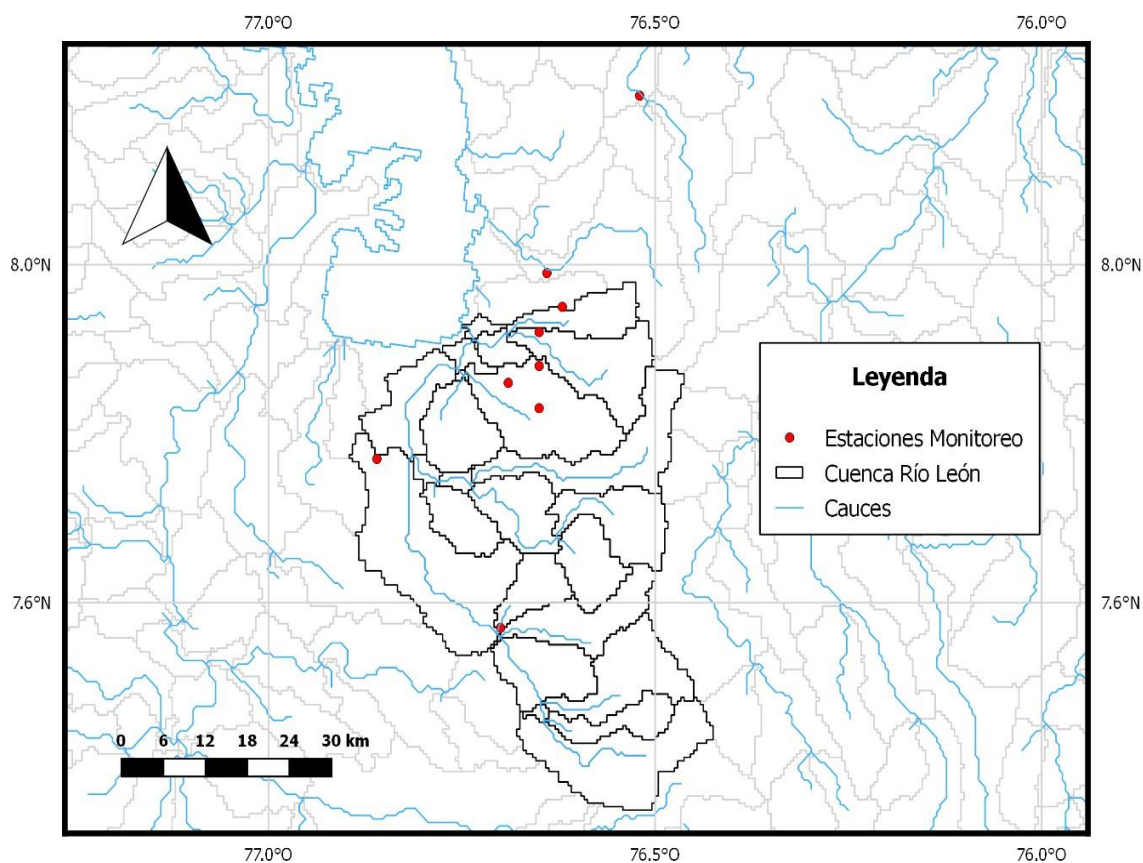


Figura 64. Localización de las estaciones Hidroclimatológicas en la cuenca del río León

Tabla 16 Estaciones Hidroclimatológicas seleccionadas para la cuenca del río León

Código	Nombre	Categoría	Fecha instalación	Altitud (m.s.n.m.)	Latitud	Longitud
12015020	UNIBAN	Agrometeorológica	1977-08-15	43	7,83	-76,65
12010010	Tormento El	Pluviométrica	1972-01-15	20	7,77	-76,86
12010060	Lorena La	Pluviométrica	1976-07-15	10	7,86	-76,69
12010070	Casco El	Pluviométrica	1977-07-15	18	7,88	-76,65
12010120	Santa Martha	Pluviométrica	1977-07-15	130	7,92	-76,65
12010100	EUPOL	Pluviométrica	1977-07-15	10	7,95	-76,62
12017020	Barranquillita	Limnimétrica Pluviométrica	1977-03-14	22	7,57	-76,71
12020010	Pueblo Bello	Pluviométrica	1972-04-14	10	8,20	-76,52
12010110	Prado Mar	Pluviométrica	1977-07-15	5	7,99	-76,64

Una vez que a cada subcuenca se le asocian datos de temperatura y precipitación, se hace la simulación del cálculo del flujo en la cuenca. No obstante, aunque la mayoría de los

parámetros requeridos por el modelo están acoplados en la base de datos LAC-ADH, la cual está pre calibrada con valores de otras bases de datos regionales, es necesario

calibrar la simulación; esto para que el modelo represente adecuadamente la realidad.

Los parámetros fundamentales que se deben considerar en la calibración son:

- Número de curva (NC): su función es caracterizar el tipo de suelo y representar su hidrología; su valor depende del uso-cubierta y el tipo de clasificación hidrológica del del suelo.
- Contenido disponible de agua (CDA): representa la cantidad de agua que se puede almacenar en el suelo para ser aprovechado por las plantas. Este parámetro puede ser estimado por las características del suelo.
- Coeficiente de recesión de aguas subterráneas (r): controla las tasas de flujo de agua subterránea desde la zona saturada; puede ser estimado a través de técnicas de separación hidrográfica en estaciones de aforo en las cuencas.
- Parámetro de percolación (s): controla la tasa de percolación hacia el acuífero de aguas subterráneas profundas. Como depende de la formación geológica predominante en el sitio, su valor puede ser muy variable.

Hydro-BID permite entonces simular los flujos de corrientes para condiciones históricas, actuales o futuras, a partir de información relacionada con el uso de tierras, precipitación y temperatura. Como salidas típicas del modelo, se tienen las series de tiempo de escorrentía superficial diaria, de flujo de base diario, de flujo total diario, de

humedad diaria almacenada en el suelo (valor promedio) y de evaporación diaria. A partir de esas salidas, esta herramienta produce comparaciones gráficas con diferentes escalas temporales, que facilitan el proceso de evaluación de desempeño de la simulación, así como estadísticas que también evalúan el desempeño estacional y general de la misma (Nalesso & Coli, 2017).

Las variables utilizadas para determinar estadísticamente los errores en las modelaciones de Hydro-BID, son el porcentaje de error entre los valores simulados y los observados (su valor óptimo es el cercano al % de error máximo permitido), las desviaciones estándar de las series de tiempo de flujos observados y simulados (su valor óptimo es 1), las desviaciones estándar de las series de tiempo de flujos observados y simulados, aplicando un factor de relación entre los valores mínimos y máximos (su valor óptimo es 1) y el índice de eficiencia Nash-Sutcliffe, que analiza la magnitud de la relación entre las varianzas de los flujos simulados y las varianzas de los flujos observados (su valor óptimo es 1). Es importante precisar que el proceso de calibración se realiza por subcuencas, desde aguas arriba hacia aguas abajo, donde se encuentren estaciones con datos hidrométricos; con esto se busca parametrizar correctamente cada factor, de tal modo que se establezca un equilibrio entre las variables estadísticas y las hidráulicas a partir de un proceso de ensayo y error. Es por esto que, si no se cuenta con registros hidrográficos en

cada una de las subcuencas, no se obtendrá un ajuste perfecto entre los registros de los caudales simulados en la salida de la cuenca, lo cual no implica que la simulación sea incorrecta. Además, como Hydro-BID no se enfoca en realizar análisis hidrodinámicos, si las curvas de duración de flujo y las estadísticas tienen una buena coincidencia se está haciendo una buena caracterización del volumen de agua que transita por la cuenca, que es el resultado esperado más significativo (Nalesso & Coli, 2017).

Para el caso de la cuenca estudiada y en el periodo de interés, sólo se dispone de información de caudales medios diarios en la estación Barranquillita, localizada en la subcuenca identificada con el COMID 300633100 (Ver Figura 3). Estos caudales fueron comparados con los caudales simulados por Hydro-BID, tras ejecutar la herramienta con diferentes variaciones en los valores de los parámetros fundamentales, de manera iterativa. En este caso, en la primera simulación se utilizaron los valores de estos parámetros que por defecto se recomiendan con la herramienta, teniendo en cuenta además el conocimiento particular que se tiene de la zona de estudio. De ese modo se establecieron los valores de cada parámetro que produjeran los mínimos volúmenes de error y los valores de los coeficientes de correlación cercanos a 1, así como unas curvas de duración de caudales bien correlacionadas (comparando la curva de los datos modelados y la curva de los datos medidos), lo que equivale a simular los caudales medidos con precisión. Estos fueron

los valores utilizados para modelar los volúmenes de flujo y el balance hídrico de la cuenca, y las estimaciones para diferentes escenarios de cambio climático.

3.4 Escenarios de cambio climático

Las regiones de América central y Sur América poseen ecosistemas únicos, altamente vulnerables a los cambios en las condiciones climáticas; diferentes investigaciones reportan evidencias de incremento en los eventos climáticos extremos como huracanes, sequías y lluvias intensas, que a su vez han generado grandes afectaciones a los sistemas socioeconómicos y a los ecosistemas (IPCC, 2018). En ese contexto, el módulo “Climate Scenario” de Hydro-BID permite evaluar los efectos de cambios naturales o antrópicos sobre la disponibilidad y variabilidad del recurso hídrico, teniendo en cuenta escenarios que pueden implicar cambios climáticos, y cambios de aumentos de demanda y de usos del suelo. Este módulo se puede alimentar con el uso directo de la precipitación y de la temperatura diaria, con el uso de datos de referencia climática con la habilidad de perturbar los datos, o con el uso del incremento o disminución global de la precipitación o de la temperatura por un factor. Esta última opción es la más conveniente para esta investigación, aplicada a la base de datos para todas las cuencas en el dominio del modelo, debido a que no se cuenta con datos climáticos proyectados a futuro.

Cuando se consideran escenarios de cambio climático, no se busca predecir el futuro climático, sino evaluar un amplio espectro de posibilidades en el comportamiento del clima futuro, entender las incertidumbres asociadas y orientar las decisiones a la anticipación de posibles hechos, para prevenir alcanzar esa situación desfavorable que se proyecta (IDEAM, 2015). De ese modo, los análisis y resultados que se obtienen pueden convertirse en poderosas herramientas de apoyo a la gestión y a la toma de decisiones, bajo los desafíos impuestos por la complejidad de los procesos y la gran cantidad de incertidumbres.

En el caso colombiano, los escenarios de cambio climático propuestos por el IPCC indican que el país estaría afectado por el aumento generalizado en la temperatura, aunque el régimen de precipitaciones no sería el mismo para todas las regiones (IPCC, 2018). En el caso específico de la región del Golfo de Urabá, que es en donde se sitúa la cuenca del río León, al comparar el escenario comprendido entre los años 2071-2100 y los registros promedio entre los años 1976 y 2005 (ver Figura 4), se proyecta un aumento de la temperatura media cercano a 2,6°C y 2,7°C; en cuanto a la precipitación, este

cambio proyectado muestra un porcentaje en exceso entre el 10% y el 20% (IDEAM, 2015).

En este trabajo resulta importante realizar proyecciones bajo los anteriores escenarios, para analizar el efecto de las modificaciones en las condiciones ambientales en el espacio y en el tiempo, así como la frecuencia e intensidad de los procesos meteorológicos y climáticos. Este análisis de vulnerabilidad ayuda a aumentar el nivel de comprensión y planificación del territorio, disminuyendo los riesgos y aumentando además la capacidad adaptativa de la región. Partiendo de las proyecciones para la zona de interés, en el modelo implementado se considera un incremento o disminución de la precipitación mediante un valor en porcentaje, adoptándose una variación de $\pm 20\%$, que corresponde a las situaciones más críticas que podrían presentarse. En cuanto a la temperatura, se considera un incremento de 2,7°C, consistente con los cambios de temperatura media estimados en la zona, si se continúa con la tenencia de la tasa actual. En la Tabla 2 se resumen las alteraciones en la temperatura y la precipitación para cada escenario, a la luz de las proyecciones regionales de la evolución del clima en el siglo XXI.

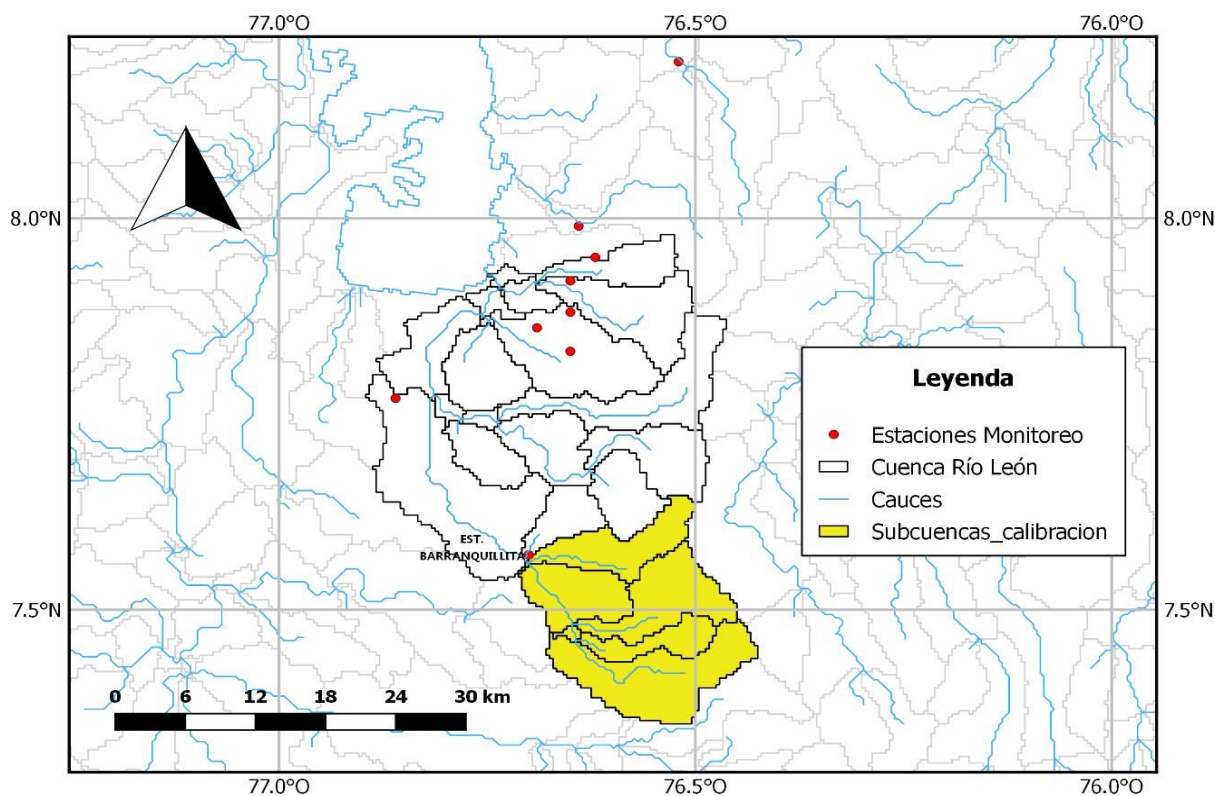


Figura 65. Subcuencas hasta la estación Barranquillita consideradas en la calibración del modelo.

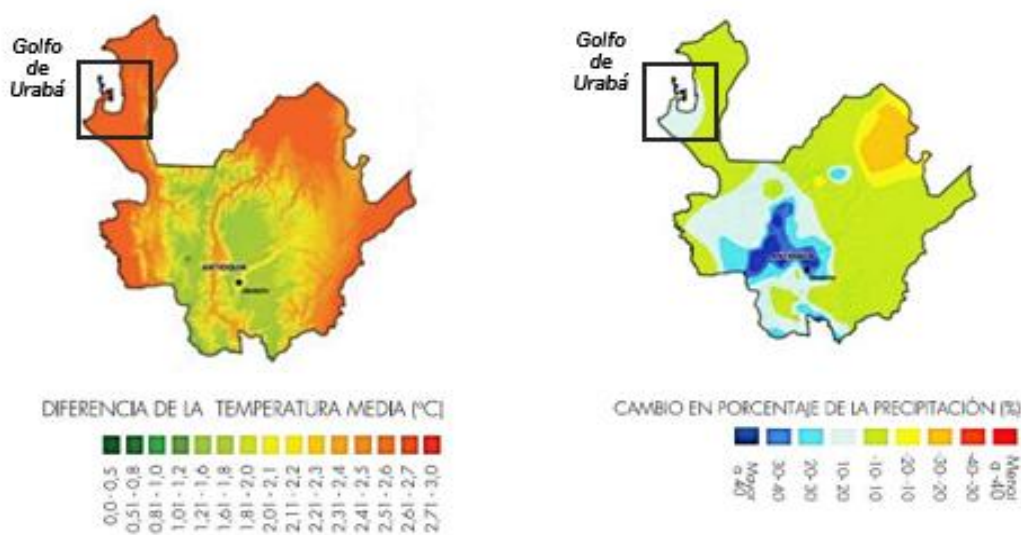


Figura 66. Diferencia de Temperatura (°C) y Precipitación (%) entre el escenario 2071-2100 y el escenario de referencia 1976-2005, para el departamento de Antioquia. Adaptado de IDEAM (2015).

Tabla 17. Escenarios de cambio climático analizados en la cuenca del río León.

Parámetro	Escenario 1	Escenario 2
Temperatura	Aumento de 2,7°C	Aumento de 2,7°C
Precipitación	Aumento del 20 %	Disminución del 20%

4. RESULTADOS

Respecto a la calibración de la modelo, inicialmente se estimaron los valores de los parámetros que dieron un mejor ajuste, al comparar los caudales medidos con los simulados. Estos resultados se presentan en la Tabla 3, en la que se puede observar que el número de curva obtenido está por debajo del rango normalmente establecido, así como el del contenido disponible de agua, siendo este último un valor muy pequeño. En cuanto al coeficiente de recesión y el parámetro de percolación, ambos se encuentran en rangos de variaciones típicos reportados en la literatura.

Además, se verificó el desempeño del modelo en términos de los volúmenes de error y de los valores de los coeficientes de correlación, presentados en la Tabla 4. Se observa que en este caso el volumen de error es más bajo que los límites admisibles, las correlaciones se llevaron a los valores más cercanos a 1 posibles, y el coeficiente de eficiencia Nash-Sutcliffe está en un rango válido acorde con un buen ajuste entre los valores modelados y los observados (Molnar, 2011). La validación del grado de ajuste de los caudales simulados

al compararse con los caudales medidos, se estableció a partir de las gráficas de la curva de duración y de la serie de tiempo de dichos caudales. En la Figura 5 se presenta el hidrograma visualizado en una escala mensual. Al cotejar la precipitación con los caudales medidos y simulados; se observa que estas variables están directamente relacionadas, aunque se tienen algunos picos en los que el caudal simulado es notablemente inferior al caudal medido, es decir, que el modelo no representa adecuadamente los flujos muy altos.

En la Figura 6 se muestra la curva de duración de flujo, relacionando el porcentaje de tiempo que un caudal determinado sea igualado o excedido a lo largo del periodo analizado; esta información también permite evaluar el desempeño del modelo durante el proceso de calibración. Se pudo establecer que el modelo está subestimando las probabilidades de ocurrencia de los mayores caudales. Estos resultados coinciden con las observaciones analizadas a partir del hidrograma, en el que hay algunos picos que no están bien representados por la simulación.

Tabla 18. Parámetros establecidos en la calibración del Modelo. Adaptado de Mamaní (2018).

	Parámetro	Rango	Valor
NC	Número de curva	0,7 – 1,2	0,5
CDA	Contenido disponible de agua	0,5 - 1,2	0,001
r	Coficiente de recesión	0,0 - 0,5	0,07
s	Parámetro de percolación	0,0 – 0,1	0,0005

Tabla 19. Parámetros establecidos en la calibración del Modelo. Adaptado de Leveri & Pascual (2020)

Parámetro Estadístico	Valor adecuado	Valor obtenido
Volumen de Error	-+/(20-30 ó 30-40)	-12,67
Numero de Correlación (r)	Lo más cercano a 1 posible	0,71
Correlación del Modelo (<i>Rmod</i>)	Lo más cercano a 1 posible	0,60
Eficiencia Nash-Sutcliffe R^2	Cercano a 0,40 ó 0,6	0,43



Figura 67. Series de tiempo para los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).

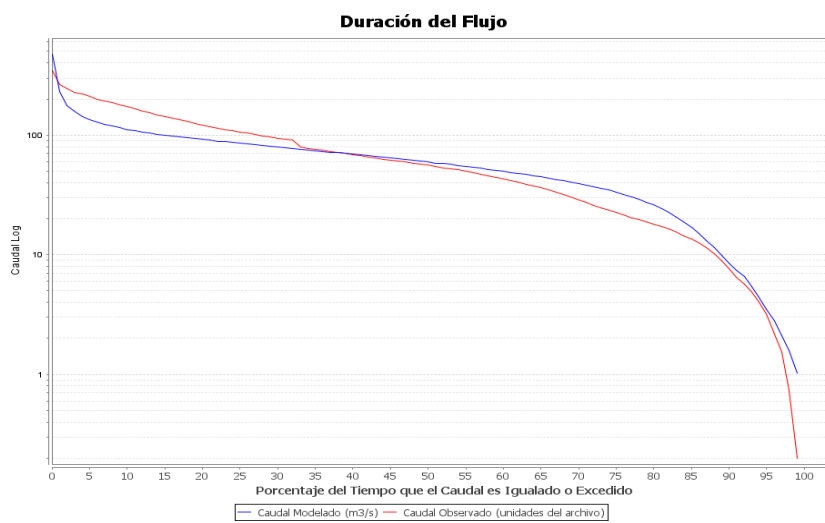


Figura 68. Curva de duración para los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).

También se obtuvo el diagrama de dispersión resultante de la modelación. Esta gráfica, que corresponde a la Figura 7, permite visualizar la correlación al comparar los caudales simulados con los caudales observados, y estimar la exactitud de los resultados. Si bien hay una concentración importante de puntos alrededor de la línea de regresión creciente, lo que indica que hay una buena correlación y que ésta es positiva, se aprecian muchos puntos por fuera de la nube de puntos de la tendencia, especialmente para los valores en los que la simulación sobreestima los caudales.

Finalmente se obtuvieron los resultados del balance hídrico, entendido como los valores anuales para todas las variables estimadas por el

modelo. En la Tabla 5 y en la Figura 8 se proporciona el resumen del balance hasta la estación Barranquillita. La precipitación promedio para el período simulado es de 649 m³/año, mientras que la evapotranspiración promedio es de 93 m³/año y la escorrentía de 41 m³/año. En promedio, el flujo total es de 5,5 millones de metros cúbicos por año; se observa además que el año con menor precipitación acumulada es el 2004, en contraste con los registros del año 2012, que los superan en más del 80%, siendo el año más lluvioso de los analizados.

La Figura 9 muestra las series temporales para algunas de las anteriores variables, percibiéndose la correspondencia entre las variaciones de la precipitación, escorrentía, percolación profunda y evapotranspiración, aunque sin un total ajuste

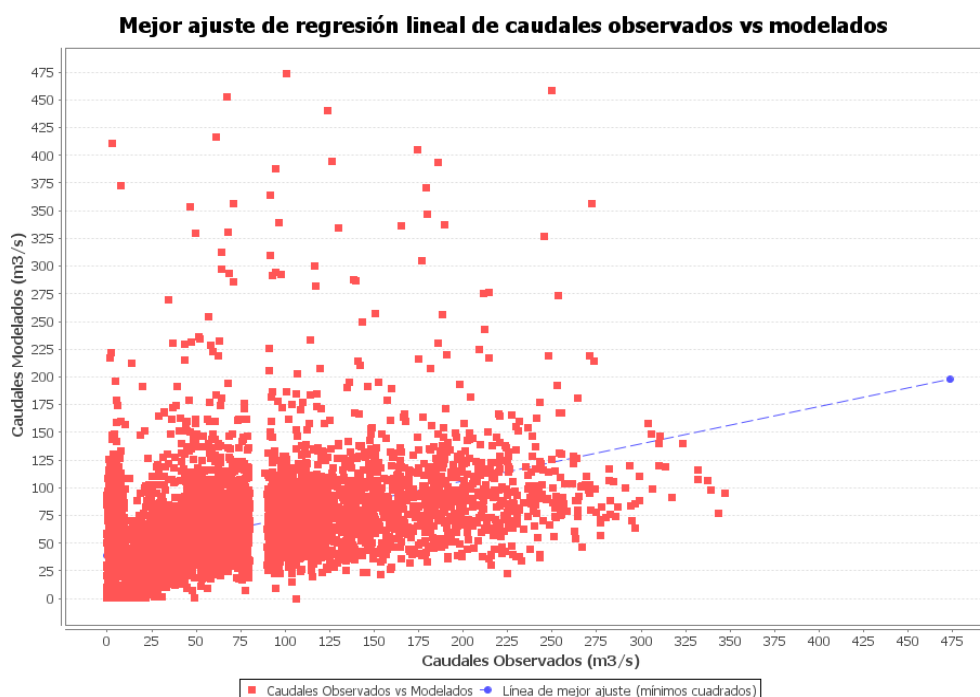


Figura 69. Correlación lineal entre los Caudales Observados y los Caudales Modelados en la calibración (subcuencas hasta la estación Barranquillita).

Tabla 20. Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.

Rango de datos	Precipitación	Evapotranspiración	Escorrentía	Volumen de agua subterránea al cauce	Flujo total (Mm ³)	Contribución Agua Subterránea	Recarga	Volumen de Error en Balance
2002	603,79	83,78	27,32	486,18	5,14	0,00	3,23	5,43E-09
2003	602,63	95,48	36,34	459,65	4,96	0,00	3,05	1,34E-08
2004	452,00	81,01	11,48	364,42	3,76	0,00	2,42	-1,21E-08
2005	648,83	104,67	23,01	503,92	5,27	0,00	3,35	2,30E-08
2006	594,31	91,80	32,85	475,87	5,09	0,00	3,16	-1,55E-08
2007	759,87	103,92	63,37	572,74	6,36	0,00	3,80	2,65E-08
2008	651,02	93,68	25,82	540,03	5,66	0,00	3,59	-2,00E-08
2009	559,97	96,15	18,34	434,26	4,53	0,00	2,88	1,38E-08
2010	764,86	110,40	60,04	581,62	6,42	0,00	3,86	1,48E-08
2011	804,55	96,64	84,68	607,42	6,92	0,00	4,04	1,95E-08
2012	828,75	92,24	80,70	677,23	7,58	0,00	4,50	-4,29E-08
2013	661,08	94,66	36,57	527,58	5,64	0,00	3,50	-2,04E-09
2014	601,34	88,07	42,22	476,34	5,19	0,00	3,16	-1,40E-08
2015	516,94	70,86	35,41	408,34	4,44	0,00	2,71	-6,33E-10

Nota: Unidades generales en m³

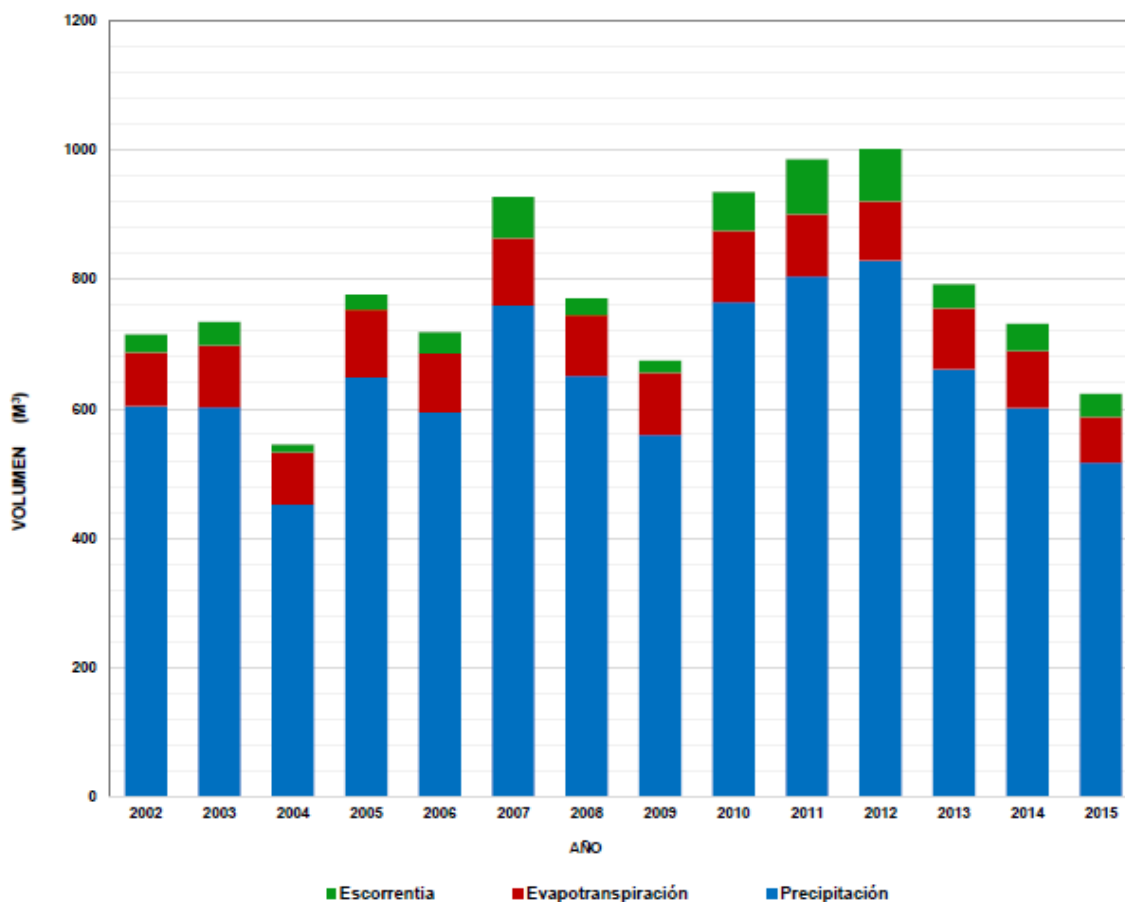


Figura 70. Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.

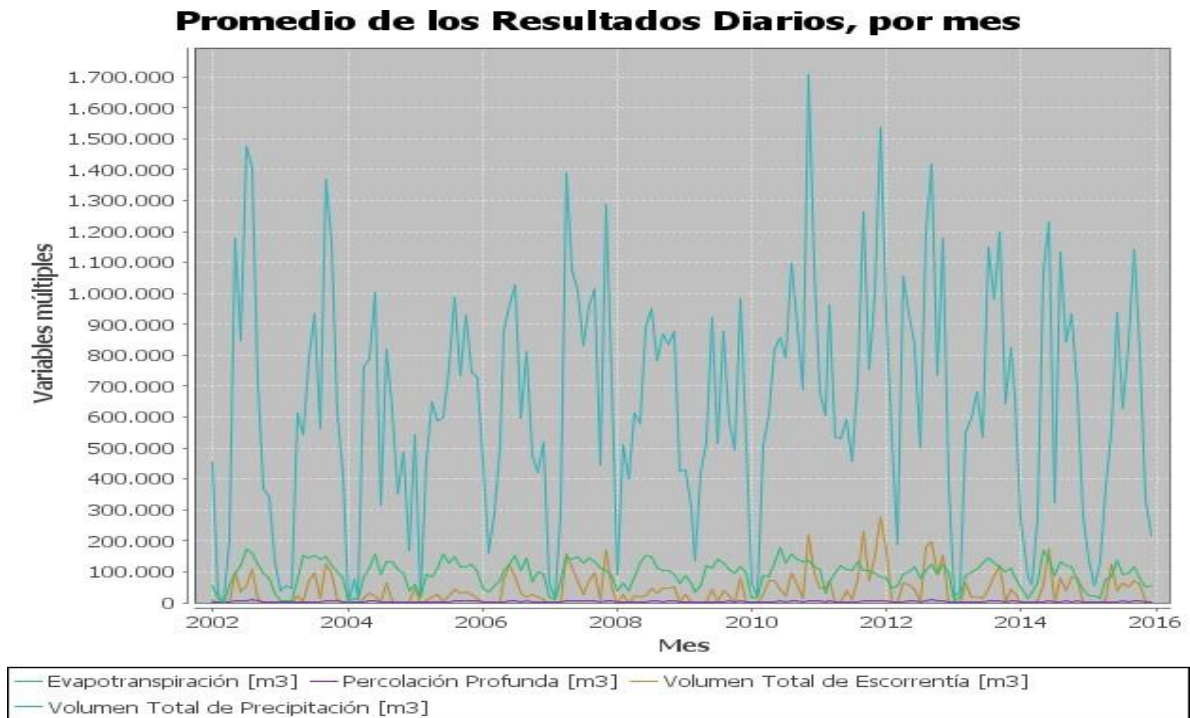


Figura 71. Series temporales del Balance Hídrico para las subcuencas hasta la estación Barranquillita. Modelo calibrado.

Una vez concluido el proceso de calibración, con el que se trata de garantizar que el modelo represente lo más correctamente posible los datos medidos, se implementó una simulación del balance hídrico de toda la cuenca en el escenario actual (escenario base) y en escenarios de cambio climático. Es importante mencionar que no se realizó una validación del modelo calibrado, debido a que en la información recopilada no se dispone de datos históricos de otras estaciones hidrométricas; no obstante, la validez de estos análisis se sustenta en el hecho de que las curvas de duración de caudales y los parámetros estadísticos obtenidos tienen un buen ajuste, lo que coincide con el propósito fundamental de la herramienta Hydro-BID.

De ese modo, en la Tabla 6 y en la Figura 10 se presentan los resultados en el escenario base para la cuenca del río León, a su descarga en el mar

Caribe sobre el Golfo de Urabá. Se observa que en este caso también hay una correlación entre la precipitación y las demás variables del balance. El volumen promedio de precipitación en la cuenca del río León es cercano a los 2065 m³/año, mientras que para la evapotranspiración y para la escorrentía es de 392 m³/año y 97 m³/año, respectivamente. Además, el volumen promedio del flujo total es cercano a 16 millones de metros cúbicos por año.

En cuanto a las proyecciones de cambio climático descritas en la metodología, Hydro-BID simula el efecto en los caudales diarios debido a la variabilidad climática considerada. Los análisis de sensibilidad de los impactos a nivel de cuenca se presentan para cada uno de los dos escenarios configurados.

Tabla 21. Balance Hídrico de la Cuenca del río León.

Rango de datos	Precipitación	Evapotranspiración	Escorrentía	Volumen de agua subterránea al cauce	Flujo total (Mm ³)	Contribución Agua Subterránea	Recarga	Volumen de Error en Balance
2002	1875,49	368,35	61,18	1357,85	14,19	0,00	52,14	1,62E-08
2003	2013,73	377,45	90,28	1446,96	15,37	0,00	60,47	1,77E-08
2004	1621,04	343,05	61,41	1200,61	12,62	0,00	52,44	-1,68E-08
2005	2159,79	412,24	96,67	1544,27	16,41	0,00	64,32	1,94E-08
2006	1981,73	398,37	86,15	1462,32	15,48	0,00	59,67	-1,14E-08
2007	2376,54	406,71	145,35	1703,04	18,48	0,00	66,23	2,54E-08
2008	2072,75	401,52	64,02	1592,15	16,56	0,00	62,49	-2,18E-08
2009	1948,80	411,95	53,86	1398,93	14,53	0,00	60,55	1,08E-08
2010	2367,56	429,95	146,40	1667,31	18,14	0,00	63,47	2,78E-08
2011	2392,59	419,94	139,60	1766,46	19,06	0,00	66,42	8,13E-11
2012	2371,47	403,62	137,56	1838,83	19,76	0,00	63,72	-3,32E-08
2013	2104,26	398,89	94,35	1543,56	16,38	0,00	60,19	3,34E-09
2014	1890,81	373,72	97,81	1404,39	15,02	0,00	54,67	-1,83E-08
2015	1729,83	353,05	81,17	1243,51	13,25	0,00	51,57	2,45E-10

Nota: Unidades generales en m³

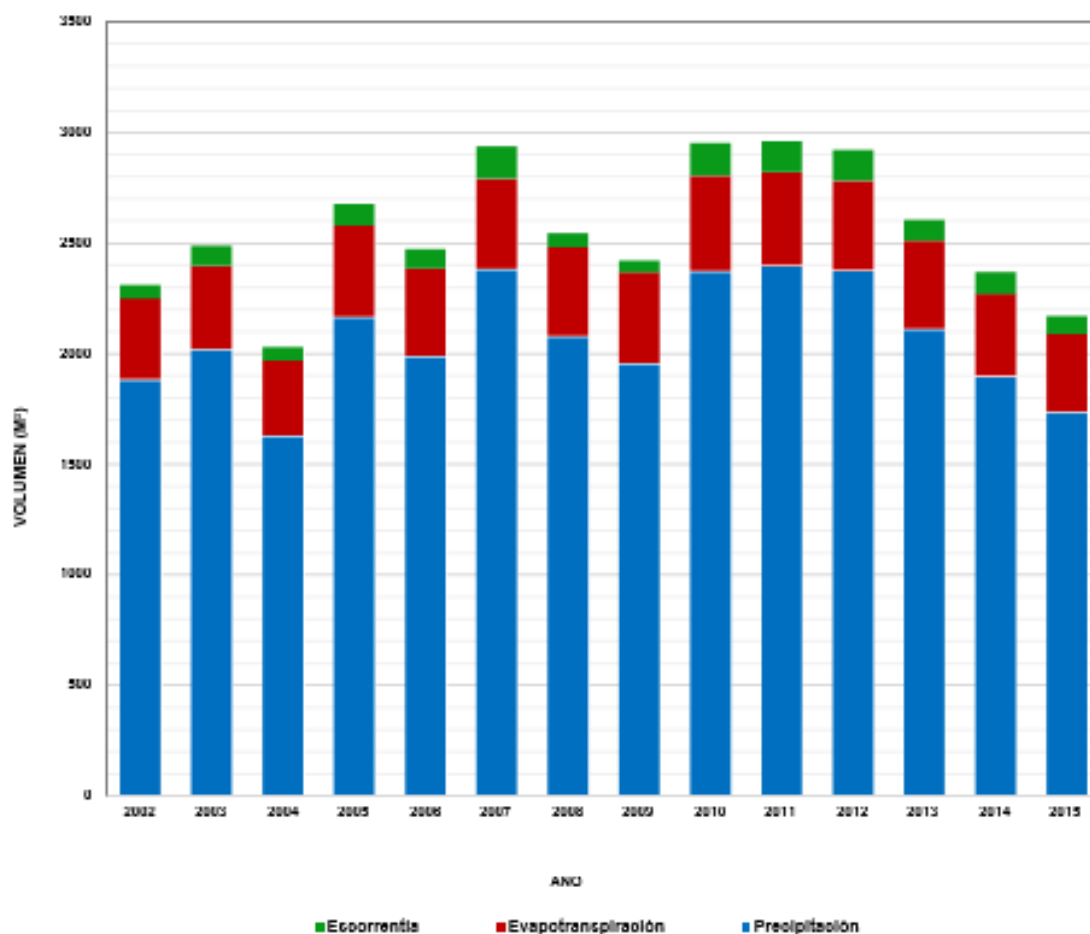


Figura 72. Balance Hídrico de la Cuenca del río León.

En la Tabla 7 y en la Figura 11 se resumen los resultados para el balance hídrico con los supuestos diseñados en el Escenario 1. En este caso, el volumen promedio de precipitación en la cuenca cercano a los 2478 m³/año, mientras que para la evapotranspiración y para la escorrentía es de 455 m³/año y 167 m³/año, respectivamente. El volumen promedio del flujo total para el período analizado es de aproximadamente 19 millones de metros cúbicos por año.

En contraste, los resultados para el balance hídrico con los supuestos diseñados en el Escenario 2 se presentan en la Tabla 8 y en la Figura 12. Se observa un volumen promedio de precipitación en la cuenca cercano a los 1652 m³/año, mientras que para la evapotranspiración y para la escorrentía es de 432 m³/año y 46 m³/año, respectivamente. Así mismo, el volumen promedio del flujo total para el período analizado es de aproximadamente 12 millones de metros cúbicos por año.

Al comparar el volumen de flujo total en el escenario base y en los dos escenarios de cambio climático planteados, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 13. La simulación estima trayectorias similares en estas curvas, aunque con unos marcados desfases entre sí. Comparando con el volumen de flujo total del escenario base, en el Escenario 1 se tiene un aumento aproximado de 19%, mientras que en el Escenario 2 hay una reducción cercana al 25%.

Con las perturbaciones en los valores de temperatura y precipitación simulados en cada escenario, en ambos casos se evidencia un aumento de la evapotranspiración, siendo mayor en el Escenario 1 (con un 16% y 10%, respectivamente), lo que es consistente con el aumento de temperatura proyectado. De manera similar, en la escorrentía superficial se tiene un aumento cercano al 72% para el Escenario 1, mientras que en el Escenario 2 hay una disminución aproximada de 53%.

Tabla 22. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el *Escenario 1* de cambio climático

Rango de datos	Precipitación	Evapotranspiración	Escorrentía	Volumen de agua subterránea al cauce	Flujo total (Mm ³)	Contribución Agua Subterránea	Recarga	Volumen de Error en Balance
2002	2250,59	425,10	112,05	1611,72	17,24	0,00	61,66	1,80E-08
2003	2416,47	436,33	157,88	1705,05	18,63	0,00	70,89	2,13E-08
2004	1945,25	396,94	110,88	1419,41	15,30	0,00	61,52	-2,00E-08
2005	2591,74	477,50	163,82	1824,46	19,88	0,00	75,40	2,32E-08
2006	2378,08	462,86	149,60	1725,21	18,75	0,00	70,09	-1,36E-08
2007	2851,85	470,64	248,12	1991,66	22,40	0,00	77,12	2,95E-08
2008	2487,30	466,61	119,46	1882,39	20,02	0,00	73,62	-2,52E-08
2009	2338,56	478,62	104,77	1655,49	17,60	0,00	71,45	1,30E-08
2010	2841,08	498,10	245,33	1955,15	22,00	0,00	74,30	3,13E-08
2011	2871,11	488,05	232,26	2073,57	23,06	0,00	78,04	-3,73E-10
2012	2845,76	467,46	230,10	2154,87	23,85	0,00	74,98	-3,75E-08
2013	2525,11	461,14	163,44	1821,65	19,85	0,00	70,76	3,73E-09
2014	2268,97	431,81	168,07	1652,45	18,21	0,00	64,00	-2,18E-08
2015	2075,80	408,00	137,60	1468,44	16,06	0,00	60,77	4,57E-10

Nota: Unidades generales en m³

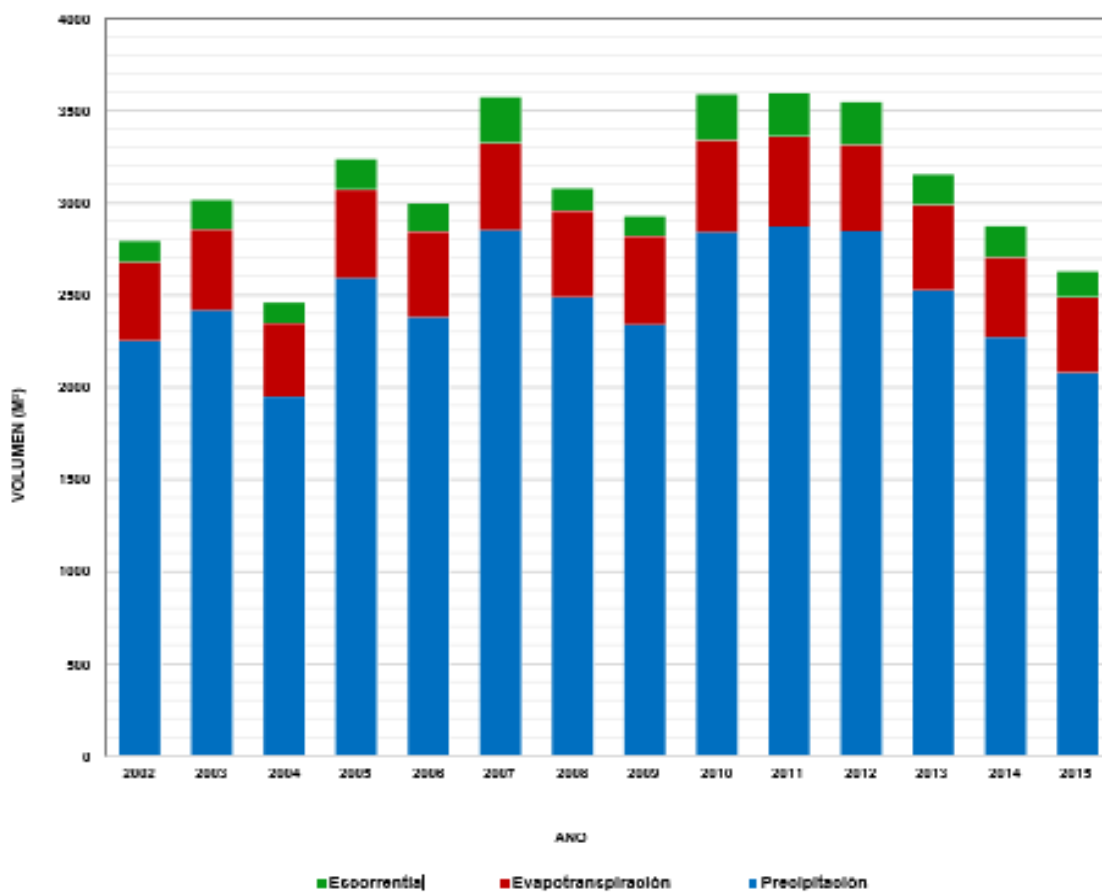


Figura 73. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el *Escenario 1* de cambio climático

Tabla 23. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el *Escenario 2* de cambio climático

Rango de datos	Precipitación	Evapotranspiración	Escorrentía	Volumen de agua subterránea al cauce	Flujo total (Mm³)	Contribución Agua Subterránea	Recarga	Volumen de Error en Balance
2002	1500,39	406,32	26,48	1002,33	10,29	0,00	38,97	1,19E-08
2003	1610,98	412,11	42,01	1080,68	11,23	0,00	46,07	1,38E-08
2004	1296,84	376,54	28,30	881,33	9,10	0,00	39,92	-1,34E-08
2005	1727,83	451,80	47,71	1145,49	11,93	0,00	49,14	1,55E-08
2006	1585,39	441,14	37,95	1081,15	11,19	0,00	45,18	-9,20E-09
2007	1901,23	445,07	69,80	1290,87	13,61	0,00	50,92	2,05E-08
2008	1658,20	446,16	26,60	1176,13	12,03	0,00	47,17	-1,74E-08
2009	1559,04	454,41	22,69	1017,98	10,41	0,00	45,43	8,51E-09
2010	1894,05	468,57	72,24	1254,19	13,26	0,00	48,32	2,33E-08
2011	1914,07	466,03	71,21	1324,93	13,96	0,00	50,22	7,77E-10
2012	1897,17	448,62	68,29	1393,43	14,62	0,00	48,43	-2,83E-08
2013	1683,41	438,94	43,93	1148,88	11,93	0,00	45,59	2,79E-09
2014	1512,65	410,51	49,09	1042,69	10,92	0,00	41,39	-1,43E-08
2015	1383,87	383,18	41,30	922,52	9,64	0,00	38,88	-9,25E-10

Nota: Unidades generales en m³

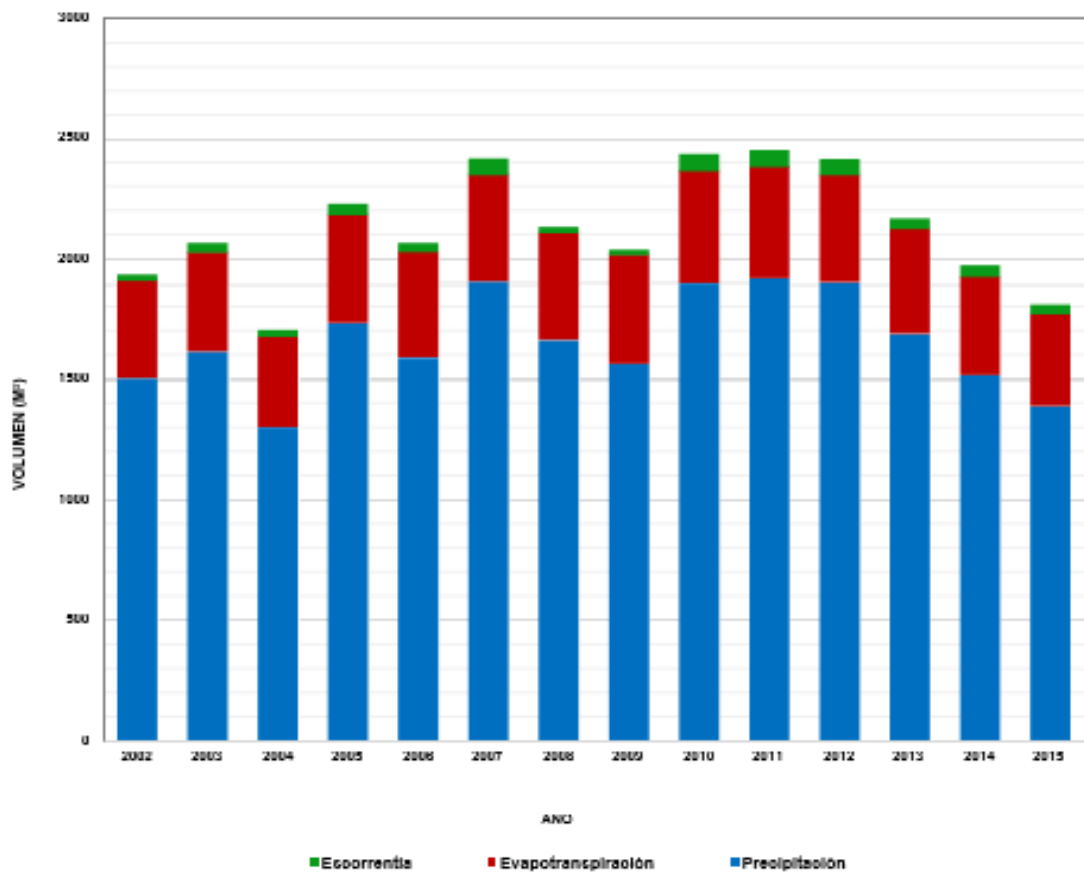


Figura 74. Balance Hídrico de la Cuenca del río León bajo el *Escenario 2* de cambio climático

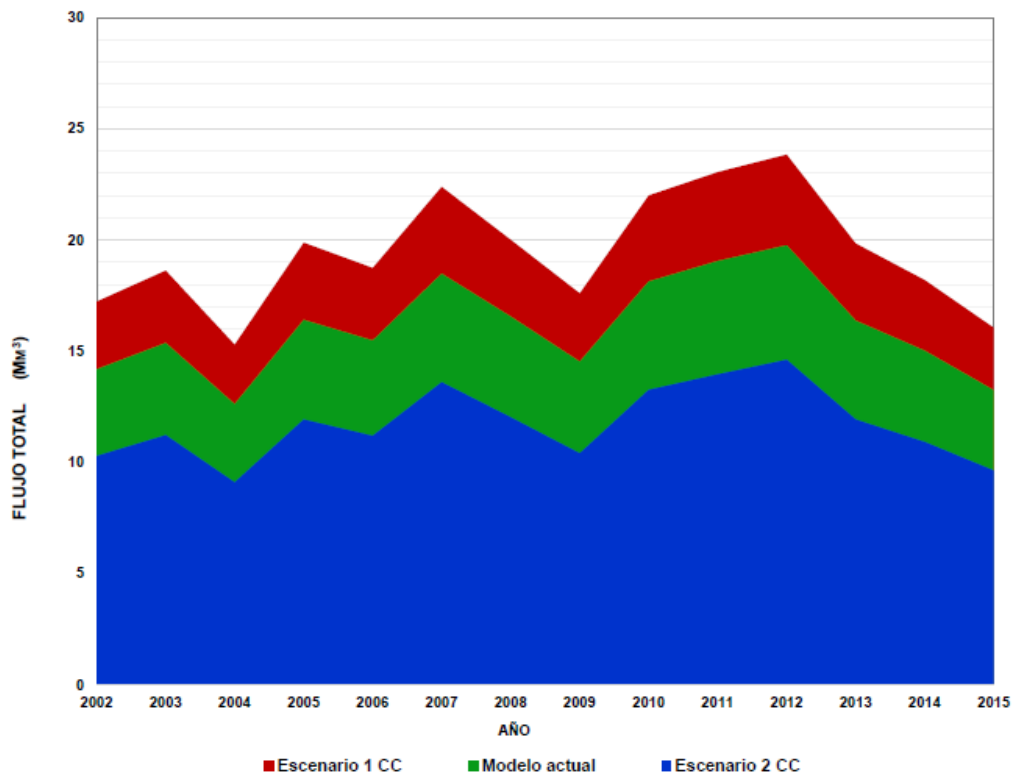


Figura 75. Volumen de flujo total en la cuenca del río León bajo diferentes escenarios de análisis

5. DISCUSIÓN

Como parte de la caracterización hidrológica de la cuenca del río León a través de la herramienta Hydro-BID, en esta sección se analizan las implicaciones de los resultados. a la luz de lo reportado en la literatura y de las condiciones y conocimientos que se tienen de la cuenca.

Confrontando los parámetros obtenidos con la calibración y que se resumen en la Tabla 3, se observan peculiaridades con los valores para el Número de Curva ($NC=0,5$) y el Contenido Disponible de Agua ($CDA=0,001$), ya que los valores calibrados están por fuera del rango recomendado por Mamaní (2018). Si bien el valor de NC no se ajusta a la escala descrita, sí es consistente con el rango recomendado en la Tabla de Consulta del Número de Curva en la que se basa Hydro-BID (Moreda et al, 2016). En esta tabla se involucran las características de uso y tipo de suelo que predominan en las subcuencas utilizadas para la calibración, estableciéndose un rango entre 0,36 y 0,60 para zonas con bosque denso alto y con suelos de grano fino a muy grueso, que son las condiciones que prevalecen en las subcuencas hasta la estación Barranquillita, las cuales conforman la parte alta de la cuenca del río León (CORPOURABÁ, 2019).

Respecto al valor del CDA, que es el parámetro que activa el inicio de la percolación, un valor menor que 0,1 corresponde a texturas de suelo predominantemente arenosas, en las que la

capacidad de almacenamiento es baja (USDA, 1998), las cuales también se pueden encontrar en la zona estudiada.

Al analizar las curvas resultantes del proceso de calibración (Figura 5 y Figura 6), se puede validar la similitud entre la serie de los datos medidos en la estación Barranquillita y los simulados con Hydro-BID. Esto aumenta la confiabilidad del proceso, y de manera consecuente, la de las estimaciones realizadas para toda la cuenca. Del balance hídrico obtenido se destaca además la correlación directa entre las variaciones en la precipitación y las del flujo total, así como la incidencia de la precipitación en otras de las variables, como la escorrentía, percolación profunda y evapotranspiración.

Por otro lado, con los datos consignados en la Tabla 4, se puede establecer que el desempeño del modelo es aceptable para los propósitos de este trabajo, ya que los volúmenes de error y de coeficientes de correlación se encuentran dentro de los límites admisibles, mostrando un buen ajuste entre los valores modelados y los observados. No obstante, algunos de los picos históricos en los caudales observados no son bien representados por la simulación, pudiéndose a tribuir al hecho de que las subcuencas analizadas tienen un potencial de torrencialidad muy alto, relacionado con las intensas precipitaciones que logran presentarse en la zona, como resultado de los vientos provenientes del Pacífico, así como con la cobertura vegetal, tipo de suelo y morfología característica del terreno (CORPOURABA, 2019).

En el escenario base de la cuenca del río León, entendido como la situación actual, se sigue manteniendo la correlación entre la precipitación y los demás parámetros del balance hídrico. De ese modo, el rendimiento medio de la cuenca es de 85 l/s/km², que es un valor muy cercano a los 83 l/s/km² reportados por el IDEAM (2001) y Duque & Posada (2011). Esta validación también sugiere que la simulación implementada con Hydro-BID es una buena representación del contexto hídrico de la cuenca. Si además se tiene en cuenta que el rendimiento medio para Colombia es de 56,2 l/s/km², para Latinoamérica es de 21 l/s/km² y a nivel mundial es de 10 l/s/km² (IDEAM, 2019), se puede establecer que la cuenca del río León tiene altos excedentes de agua, sustentados en el régimen natural de lluvias, coincidiendo con lo establecido por CORPOURABA (2019).

Al evaluar los resultados bajo supuestos escenarios de cambio climático, se hace evidente la relación entre la precipitación y los demás parámetros del balance hídrico. El rendimiento hídrico medio en el Escenario 1, que se configuró a partir de un incremento en la precipitación y en la temperatura, es cercano a 103 l/s/km². En contraste, en el Escenario 2, configurado con el mismo incremento en la temperatura y una reducción proporcional en la precipitación, éste disminuye a 62 l/s/km². Este comportamiento permite interpretar que la precipitación es el factor modulador de los cambios en el recurso, a pesar de los eventuales incrementos en la temperatura. Si bien en el peor de los

escenarios hay una reducción cercana al 27%, la producción de agua en la cuenca sigue siendo alta, comparada con el promedio nacional.

Un aspecto importante a resaltar, evidenciado en las tendencias de la Figura 10, la Figura 11 y la Figura 12, que muestran la variación en los volúmenes de escorrentía, evaporación y precipitación en el escenario base y en los dos escenarios de cambio climático, es la notoria tendencia decreciente de los volúmenes de precipitación desde el año 2012. Pese a que la serie de tiempo considerada no permite corroborar esta tendencia (sólo hay datos disponibles hasta el 2015), los descensos son prolongados. Esto constituye un aspecto que podría aumentar el grado de vulnerabilidad de la disponibilidad del recurso, más aún si la precipitación es el factor modulador de los cambios en la oferta hídrica. Por la vocación agrícola y ganadera de la región, este aspecto cobra relevancia en la planeación y gestión hídrica de la cuenca del río León.

Si además se observa la Figura 13, en la que se compara el volumen de flujo total a la salida de la cuenca, en el escenario base y los dos escenarios de cambio climático, no sólo se percibe la tendencia decreciente de los flujos; también se aprecia con claridad el efecto del fenómeno de El Niño del fenómeno ENSO en la región. Entre los años 2004 y 2005, 2006 y 2007, 2009 y 2010, y 2014 a 2016, se tienen registros de ocurrencia del fenómeno (IDEAM, 2018); a su vez, estos son periodos que concuerdan con los picos mínimos de

flujo que se presentan en el histograma. De manera particular, los dos últimos periodos de ocurrencia de El Niño han coincidido con eventos de sequía nacional, situación que no siempre sucede (IDEAM, 2018); en el histograma estos son los descensos más pronunciados en el volumen total del flujo en la cuenca. Estos resultados corroboran la fuerte dependencia y grado de afectación del fenómeno climático ENSO en Colombia, puntualmente en las regiones Caribe y Andina del país, haciendo que el nivel de los ríos disminuya considerablemente, tal como en la cuenca estudiada. Otro aspecto a considerar es la consecuente vulnerabilidad a eventos de inundación que podrían presentarse en la parte baja de la cuenca, como resultado de los cambios en el régimen de precipitación y en la hidrodinámica del cauce. Si bien este estudio no se enfocó en el análisis de este tipo de amenazas, en la zona se reportan comportamientos persistentes y cíclicos de este tipo de eventos, representados en un 52% del área bajo condiciones de amenaza alta (CORPOURABA, 2019).

Bajo este panorama, se resalta la gestión del agua que se está haciendo en la cuenca, a través del Consejo de Cuenca del río León en el Plan de Ordenación y Manejo de la Cuenca Hidrográfica (POMCA), integrado por los actores que viven y desarrollan actividades en ella. Este plan que ya se está adoptando, busca fortalecer el uso coordinado del suelo, aguas, flora, fauna, y el manejo de las intervenciones antrópicas de tal modo que se establezca el equilibrio entre el aprovechamiento social y

económico de los recursos, y la conservación de la estructura físico-biótica de la cuenca, especialmente del recurso hídrico (CORPOURABA, 2019; COLOMBIA, 2012).

6. CONCLUSIONES

En la actualidad el cambio climático se ha configurado como uno de los mayores desafíos a nivel mundial. Las perturbaciones en la temperatura, la precipitación y el caudal de los ríos, desencadenan múltiples efectos negativos en el planeta, por su estrecha relación con el ciclo hidrológico. En ese sentido, los modelos hidrológicos ayudan a entender espacio-temporalmente los procesos relacionados con el recurso hídrico, lo que a su vez facilita la toma de decisiones estratégicas, eficientes y sostenibles en la gestión del territorio.

Como caso particular, al implementar el modelo de Hydro-BID en la cuenca del río León (Colombia), inicialmente se estableció una relación de calibración entre la simulación y datos históricos hidroclimáticos registrados en la zona de estudio, en términos de parámetros incidentes en las dinámicas del flujo de agua en la cuenca, buscando mejorar la capacidad predictiva del mismo. De ese modo se obtuvo un buen desempeño del modelo, evaluado a partir de los volúmenes de error y las correlaciones estadísticas derivadas. Vale la pena mencionar que mientras mayor sea el conocimiento, disponibilidad, calidad y confiabilidad de los

datos asociados a los parámetros de entrada del modelo, mejor será el desempeño del mismo, dadas las particularidades de la metodología empleada por Hydro-BID.

Los resultados del modelo respecto al rendimiento medio de la cuenca son muy cercanos a los reportados en estudios previos, lo que a su vez permite validar el nivel de predictibilidad alcanzado, y la eficiencia del proceso de calibración. Estos resultados muestran que la cuenca tiene altos excedentes de agua, comparada con el resto del país y el mundo. No obstante, se encontró una deficiencia al simular los picos máximos del caudal del río León, ya que sus valores son más bajos que los registrados. Esto podría entenderse si se considera el potencial de torrencialidad de la cuenca, que es muy alto.

En lo que tiene que ver con los escenarios de cambio climático, Hydro-BID facilita la estimación de proyecciones en el balance hídrico de la cuenca, ante eventuales perturbaciones de precipitación y temperatura en la región de interés. En el caso de la cuenca del río León, se prevén incrementos en la temperatura media, así como incrementos en la precipitación. De los resultados, se observa la incidencia de la precipitación como el factor modulador de la respuesta hídrica de la cuenca. Ante los escenarios considerados, se encontró que la cuenca continuaría con altos excedentes de agua, a pesar de que puede haber una reducción en el rendimiento medio, si se tiene una reducción en los valores de precipitación. En este punto se menciona la

importancia del análisis de vulnerabilidad ante eventos de inundación, especialmente en la parte baja de la cuenca, ante las posibles variaciones en el régimen de precipitación, condicionado además por los comportamientos persistentes y cíclicos de este tipo de eventos en gran parte de la misma.

En ese sentido, y considerando las condiciones de complejidad de la cuenca del río León (topográficas, de usos del suelo y actividades de producción, de alta biodiversidad, particularidades de la población y su localización en el trópico), los estudios interdisciplinarios del recurso hídrico son cruciales en la gestión sostenible del territorio. Si bien se pudieron hacer apreciaciones respecto a las dinámicas al interior de la cuenca, relacionadas con los factores incidentes y los cambios en la oferta hídrica, se hace necesario ahondar en este tipo de estudios, de tal modo que se haga una aproximación y una lectura adecuada de lo que sucede en la naturaleza.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, A. M. (2016). Retos de América Latina: Agenda para el Desarrollo Sostenible y Negociaciones del siglo xxi. *Problemas del desarrollo*, 47(186), 9-30.
- Arana Medina, V. (2015). Análisis y valoración de los servicios de los ecosistemas de humedales asociados al río León (Urabá Antioqueño, Colombia), su relación con el sistema

- hídrico subterráneo y con el bienestar humano (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- Arroyave-Rincón, A., Blanco, J. F., & Taborda, A. (2012). Exportación de sedimentos desde cuencas hidrográficas de la vertiente oriental del golfo de Urabá: influencias climáticas y antrópicas. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 11(20), 13-30.
- Barbier, E., & Hochard, J. (2018). Poverty, rural population distribution and climate change. *Environment and Development Economics*, 23(3), 234-256.
- Canchala, T., Loaiza Cerón, W., Francés, F., Carvajal-Escobar, Y., Andreoli, R. V., Kayano, M. T. & Ferreira de Souza, R. A. (2020). Streamflow Variability in Colombian Pacific Basins and Their Teleconnections with Climate Indices. *Water*, 12(2), 526.
- COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. (2012).
- Decreto 1640. 2 de agosto de 2012. Por medio del cual se reglamentan los instrumentos para la planificación, ordenación y manejo de las cuencas hidrográficas y acuíferos, y se dictan otras disposiciones. *Diario Oficial*. Bogotá D.C.No 48510. p 1-28.
- CORPOURABA, Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá. (2019). Ajuste del plan de ordenación y manejo de la cuenca del río León SZH (1201) localizada en el departamento de Antioquia en jurisdicción de CORPOURABA. Fase de diagnóstico. Caracterización básica de la cuenca. POMCA río León.
- Duque, O. & Posada, L. (2011). Simulación hidráulica de confluencias y difluencias, aplicación al río León en el Urabá Antioqueño, Colombia. *Memorias del Quinto Simposio Regional sobre hidráulica de ríos*. Santiago del Estero, Argentina. ISBN 978-987-1780-05-1.
- García, D. M., & Mahecha, D. C. G. (2018). Puerto de Urabá: Oportunidad logística para las exportaciones en Colombia. Estudio de caso (Port of Urabá: Opportunity logistics for exports in Colombia. Case study). *Revista En- contexto/ISSN: 2346-3279*, 6(8), 109-126.
- García, M. C., Botero, A. P., Quiroga, F. A. B., & Robles, E. A. (2012). Variabilidad climática, cambio climático y el recurso hídrico en Colombia. *Revista de Ingeniería*, (36), 60-64.
- Hernández, G., & Santos, G. R. (2019). Predicción hidrológica en cuencas no instrumentadas - Estado del arte. *Memorias Encuentro Internacional de Educación en Ingeniería*, ACOFI - 2019.
- Horton, R. E. (1945). Erosional development of streams and their drainage basins; hydrophysical approach to

- quantitative morphology. *Geological Society of America Bulletin*, 56, 275-230.
- IDEAM, PNUD, MADS, DNP, CANCELLEERÍA. (2015). *Nuevos Escenarios de Cambio Climático para Colombia 2011- 2100 Herramientas Científicas para la Toma de Decisiones – Enfoque Nacional – Departamental: Tercera Comunicación Nacional de Cambio Climático.*
- IDEAM. (2019). *Estudio Nacional del Agua 2018.* Bogotá, D. C. 452 páginas. ISBN:978-958-5489-12-7.
- IDEAM. (2001). *La difluencia del río León hacia el caño Tumaradó, región de Urabá.*
- Informe técnico presentado a CORPOURABA.
- IPCC. (2018). *Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.*
- Jordán Fuchs, R., Riffo Pérez, L., & Prado, A. (2017). *Desarrollo sostenible, urbanización y desigualdad en América Latina y el Caribe: dinámicas y desafíos para el cambio estructural.*
- Leverí-Amaya, F., & Pascual A, J. A. (2020). *Caracterización hidrológica de la cuenca del río Coello (departamento del Tolima, Colombia) con el programa Hydro-BID. Escenarios de Cambio Climático en Colombia y Uruguay. Explorando el modelo hidrológico HYDROBID. Serie: Cuadernos de Geomática. Centro para el conocimiento del PAISAJE e Instituto Madrileño de Estudios Avanzados – Agua (IMDEA).1:55. ISBN: 978-84-09-17885-8.*
- Mamani Cosi, S. (2018). *Modelamiento hidrológico semidistribuido con aplicación de Hydro-BID: caso río Verde Puno-Perú.* Ministerio de Agricultura y Riego. Autoridad Nacional de Agua. Perú.
- Margulis, S. (2016). *Vulnerabilidad y adaptación de las ciudades de América Latina al cambio climático. CEPAL-UNIÓN EUROPEA Programa EUROCLIMA (CEC/14/001).*
- Miralles-Wilhelm, F., Brantly, E., Borsellino, M., Castellano, E., Dykes, R., Moreda, F. & Wyatt, A. (2018). *12 La gestión de los recursos hídricos y la*

- adaptación al clima en la cuenca del río Grande, Argentina. *Agua y Ciudades en América Latina*, 189.
- Mena, D., Solera, A., Restrepo, L., Pimiento, M., Cañón, M., & Duarte, F. (2019). An analysis of unmet water demand under climate change scenarios in the Gualí River Basin, Colombia, through the implementation of Hydro-BID and WEAP hydrological modeling tools. *Journal of Water and Climate Change*.
- Molnar, P. (2011). "Calibration". *Watershed Modelling, SS 2011*. Institute of Environmental Engineering, Chair of Hydrology and Water Resources Management, ETH Zürich. Switzerland.
- Moreda, F., Miralles-Wilhelm, F., & Castillo, R. M. (2016). Technical Note 2. Hydro- BID: An Integrated System for Modeling Impacts of Climate Change on Water Resources. RTI International.
- Nalesso, M. Coli, P. (2017). *Guía paso a paso. Manual de Hydro-BID*. Banco Interamericano de desarrollo. División de agua y saneamiento.
- Nalesso, M. (2014). *Hydro-BID*. Banco Interamericano de desarrollo.
- Ortiz, A., Ruiz-Ochoa, A. M. & Rodríguez, J. P. (2017). Climatic Variability Patterns Associate to Water Resource Management Systems. *International journal of applied engineering research*, 12(20), 10043-10056.
- Poveda, G., Alvarez, D. M., & Rueda, O. A. (2011). Hydro-climatic variability over the Andes of Colombia associated with ENSO: a review of climatic processes and their impact on one of the Earth's most important biodiversity hotspots. *Climate Dynamics*, 36(11-12), 2233-2249.
- Vargas-Franco, V., & Restrepo-Tarquino, I. (2018). Construcción de índice con inteligencia artificial para evaluar vulnerabilidad al cambio climático en microcuencas andinas tropicales. Caso de estudio en Colombia. *Dyna*, 85(204), 194-203.
- Restrepo-López, J. C., Ortiz-Royero, J. C., Otero-Díaz, L., & Ospino-Ortiz, S. R. (2015). Transporte de sedimentos en suspensión en los principales ríos del Caribe colombiano: magnitud, tendencias y variabilidad. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(153), 527- 546.
- Rincón L, P. V., & Pascual A, J. A. (2020). Caracterización hidrológica de la cuenca del río Chicamocha en Colombia, con el programa Hydro-BID. Escenarios de Cambio Climático en Colombia y Uruguay. Explorando el modelo hidrológico HYDROBID. Serie: Cuadernos de Geomática. Centro para el conocimiento del PAISAJE e Instituto Madrileño de Estudios Avanzados – Agua (IMDEA).113:141. ISBN: 978-84-09-17885-8.
- Strahler, A.N. (1964). *Quantitative geomorphology of drainage basins*

and channel networks. In: V.T. Chow (ed), Handbook of Applied Hydrology. McGraw Hill Book Company, New York, Section4–11.

Universidad de Antioquia. (2014). Convenio Interadministrativo de Cooperación 136 de 2013 Universidad de Antioquia-Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá. Medellín: CORPOURABA-Universidad de Antioquia.

USDA, U.S. Department of Agriculture.(1998). Soil Quality Resource Concerns: Available Water Capacity. Soil Quality Information Sheet. January.
https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051279.pdf

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**Tecnologías electroquímicas microbianas: reducción de
nitratos en aguas residuales con cátodo de lecho fluidizado**

*Microbial electrochemical technologies: reducing nitrates
in wastewater by using a fluidized bed as cathode*

AUTORA:

Karina Mishel Luna Lema

DIRECTORES:

Pedro Letón García (UAH)

María Llorente Remartínez (UAH)

Alcalá de Henares, 8 de junio de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	177
1. INTRODUCCIÓN	178
1.1. La situación del agua	178
1.2. Contaminación por nitratos.....	179
1.3. Marco legal de los nitratos.....	180
1.4. Tratamientos para la eliminación de nitratos.....	181
1.4.1. Tratamientos fisicoquímicos	182
1.4.2. Tratamientos químicos ..	184
1.4.3. Tratamientos biológicos. Desnitrificación	185
1.5. Reactores de lecho fluidizado (FBR) para la eliminación de nitratos	189
1.5.1. Aplicación de MET en el tratamiento de aguas residuales y en la reducción de nitratos	195
2. OBJETIVOS	197
3. MATERIALES Y MÉTODOS	197
3.1 Cepas bacterianas y condiciones de crecimiento.....	198
3.2 Sistema electroquímico microbiano	199
Reactor de lecho fluidizado electroquímico microbiano	199
Sistema de tres electrodos.....	200
3.3 Métodos analíticos	202
3.4 Medidas electroquímicas	202
3.5 Procedimiento experimental ...	203
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .	204
4.1 Optimización del medio mínimo basal Fuente de carbono.....	204

4.2 Interacción de los microorganismos con el cátodo	208
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	210
6. BIBLIOGRAFÍA	210

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores máximos permitidos para el agua de consumo humano (RD 1744/2003).....	181
Tabla 2. Comparación de las distintas tecnologías para la eliminación de nitratos de aguas residuales.. ...	187
Tabla 3. Composición de medio mínimo basal de 1 L.....	198
Tabla 4. Características y materiales utilizados en los tres reactores de estudio.....	201
Tabla 5. Resultados de la concentración de nitrato y nitrito medidos en el cromatógrafo iónico para las tres fuentes de carbono	204

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo del nitrógeno (Tomado de Lehnert et al., 2018).....	179
Figura 2. Ciclo del nitrógeno en el tratamiento de agua (Tomado de www.aguasresiduales.info , 2017).....	182
Figura 3. Esquema del proyecto Life-ANSWER (Tomado de www.life-answer.eu.es)	184

Figura 4. Esquema del Proceso Modificado Ludzack Ettinger (Tomado de Rodríguez, 2016).	187
Figura 5. Eficiencia energética en una EDAR (Tomado de www.rmu.es).	188
Figura 6. Esquema de FBR en la aplicación de aguas residuales (Tomado de Bello et al., 2017).....	190
Figura 7. Pila de combustible microbiana MFC (Tomado de Bhatia et al., 2018).....	193
Figura 8. (a) Generación de hidrógeno con fuente de alimentación externa en células de electrólisis microbiana (MEC); (b) Producción química por electrosíntesis microbiana (MES) (Modificado de H. Wang & Ren, 2013).	194
Figura 9. Esquema de un ME-FBR de ánodo fluidizado para la degradación bioelectroquímica de la materia orgánica de aguas residuales (Tomado de Tejedor-Sanz, 2017).....	197
Figura 10. Bote pequeño donde se realizan los cultivos, sellado con septum de butilo.	199
Figura 11. Esquema del Reactor utilizando como electrodo de trabajo el rod de grafito.....	201
Figura 12. a) Concentración de iones (nitrato y nitrito) en el cultivo con medio. b) Concentración de iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo con acetato	205
Figura 13. Concentración de los iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo con acetato durante 25 horas.	206
Figura 14. a) Concentración de nitrato y acetato en el cultivo fosfatado. b) Concentración de iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo carbonatado.....	207
Figura 15. Concentración de iones (nitrato y nitrito) en el cultivo con acetato durante 96 horas (aproximadamente 4 días). ..	208
Figura 16. Representación de las voltametrías cíclicas en los tres sistemas de estudio: reactor rod (verde), reactor papel (azul), reactor control con cátodo rod (rojo) y reactor control con cátodo de papel grafito (negro).	209

TABLA DE ABREVIATURAS

AnAOB: bacterias autótrofas
anammox
DQO: demanda química de oxígeno
EDAR: Estación depuradora de aguas residuales
EPA: Agencia de Protección Ambiental (United States Environmental Protection)
FAO: Organización de Comida y Agricultura
FBR: Reactor de lecho fluidizado
Heq: habitante equivalente
HPLC: cromatografía líquida de alta resolución

MDC: célula de desalinización
microbiana

MEC: célula de electrolisis
microbiana

ME-FBR: reactor fluidizado
electroquímico microbiano

MES: célula de electrosíntesis
microbiana

MET: Tecnologías electroquímicas
microbianas

MFC: pila microbiana de combustible

MRC: célula de remediación
microbiana

MSC: célula solar microbiana

PN: nitrificación parcial

UAH: Universidad de Alcalá de
Henares

UNESCO: Organización de las
Naciones Unidas para la Educación, la
Ciencia y la Cultura

RESUMEN

La escasez de agua es uno de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad actual, el progresivo aumento en la demanda de agua por parte de la industria, agricultura y población y la disminución de recursos hídricos de calidad destinados al consumo humano fomentan el desarrollo e investigación de las tecnologías de tratamiento de aguas.

Uno de los contaminantes presentes tanto en aguas subterráneas como superficiales es el ión nitrato NO_3^- , cuyo origen está ligado principalmente al uso indebido de grandes cantidades de fertilizantes en la agricultura y desechos municipales. Su presencia en elevadas concentraciones puede provocar eutrofización en las aguas superficiales como ríos o lagos, además tiene graves consecuencias en la salud humana, ya que un consumo elevado repercute en el desarrollo de enfermedades cancerígenas e inclusive provoca la muerte en lactantes y niños, por la formación de metahemoglobina o también conocida como “sangre azul”.

Los procesos actuales de eliminación de nitratos en aguas residuales pueden dividirse en tres grupos: fisicoquímicos, químicos y biológicos, siendo estos últimos los más efectivos, debido a que consiguen un elevado rendimiento de eliminación de nitratos cumpliendo con los límites máximos establecidos por la legislación. Sin embargo, la aplicación de un proceso biológico conlleva la generación de grandes cantidades de lodo

que deben ser tratadas posteriormente, y un gasto energético elevado debido al uso de grandes equipos de aireación y control, repercutiendo en mayores costes de tratamiento.

Como alternativa se estudia en este proyecto la aplicación de la tecnología electroquímica microbiana (MET) para el proceso de desnitrificación. Este proceso lleva a cabo la reducción de NO_3^- a nitrito NO_2^- pasando finalmente a N_2 (g), a partir de los electrones cedidos por un cátodo y mediados por microorganismos. Se combina el uso de MET con un reactor de lecho fluidizado (FBR) facilitando la transferencia de masa entre la solución del electrolito y los microorganismos electroactivos.

El estudio se llevó a cabo mediante la optimización del medio mínimo basal para potenciar el crecimiento de los microorganismos reductores de nitratos presentes en el agua residual de un reactor biológico de una EDAR. Para ello se realizó un estudio con distintos compuestos como fuente de carbono, resultando el acetato de sodio el más idóneo para utilizar en el medio mínimo basal. Se realizó el seguimiento de las concentraciones de nitrato y nitrito por cromatografía iónica y del acetato como fuente de carbono en el HPLC en diferentes intervalos de tiempo.

Además, se llevó a cabo el diseño de un

reactor de lecho fluidizado bioelectroquímico (ME-FBR) cuyo lecho fluidizado actuaba como cátodo conformado por una única cámara en la que se mantuvieron las condiciones anóxicas para potenciar la reducción de nitratos. Se estudió la configuración de tres reactores usando diferentes materiales como electrodos de trabajo y contraelectrodos, realizando voltamperometría cíclica y cronoamperometría como medidas electroquímicas.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La situación del agua

En los últimos años se calcula que la cantidad de agua en el mundo ronda los 1400 millones de km³, de los cuales apenas el 0,003 % (45000 km³) constituyen los llamados “recursos de agua dulce” aprovechables para la higiene, bebida, la agricultura e industria. Sin embargo, no toda el agua es accesible, puesto que gran parte de ella se pierde en crecidas estacionales que dificultan su retención antes de llegar a ríos remotos (FAOWater, 2008).

El uso del agua se reparte en tres sectores: la agricultura (incluyendo actividades de riego, ganadería y apicultura) que tiene un peso muy importante, siendo el mayor consumidor de agua, supone el 69 % de las extracciones anuales a nivel mundial, y el porcentaje es mucho mayor en países en

vía de desarrollo alcanzando el 90 %; la industria (se incluye la producción de energía) ocupa el segundo lugar con el 19% y por último el uso doméstico con el 12%. Su demanda se ha visto incrementada en un 1% al año en todo el mundo durante las últimas décadas, debido al aumento de población, desarrollo socioeconómico y cambios en el modelo de consumo (WWAP (UNESCO World Water Assessment), 2019). Actualmente la escasez de agua es uno de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad puesto que se prevé un incremento del 20-30 % hasta el 2050 frente al uso del nivel actual. No solo es importante la cantidad de agua si no también la calidad, se estima que más del 80% de todas las aguas residuales generadas se devuelven al medio ambiente sin ser tratadas (WWAP (UNESCO World Water Assessment), 2017), esta cifra repercute en el desarrollo de numerosas enfermedades relacionadas con el agua, como son la diarrea, esquistosomiasis, paludismo, dengue y legionelosis entre otras muchas, debido a la deficiencia en los servicios de saneamiento e higiene del agua (Clasen et al., 2014)

En Europa, la Directiva Marco del agua 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del consejo (DOCE, 2000) define el agua como un bien no comercial como los

demás, sino como un patrimonio que hay que conservar, defender y tratar como tal.

1.2. Contaminación por nitratos

Uno de los contaminantes más presentes en las aguas residuales son los nitratos. La contaminación de nitratos en agua superficiales se debe principalmente al nitrógeno de origen antropogénico procedente

de las actividades agrícolas, industriales y de residuos urbanos. Se estima que la agricultura, debido al uso de fertilizantes agrícolas y la presencia de grandes explotaciones ganaderas, genera casi el 50% de las descargas totales de nitrógeno en aguas superficiales, el cual acaba interfiriendo de forma negativa en el ciclo del nitrógeno (Garzon-Vidueira et al., 2020) representado en la Figura 1.

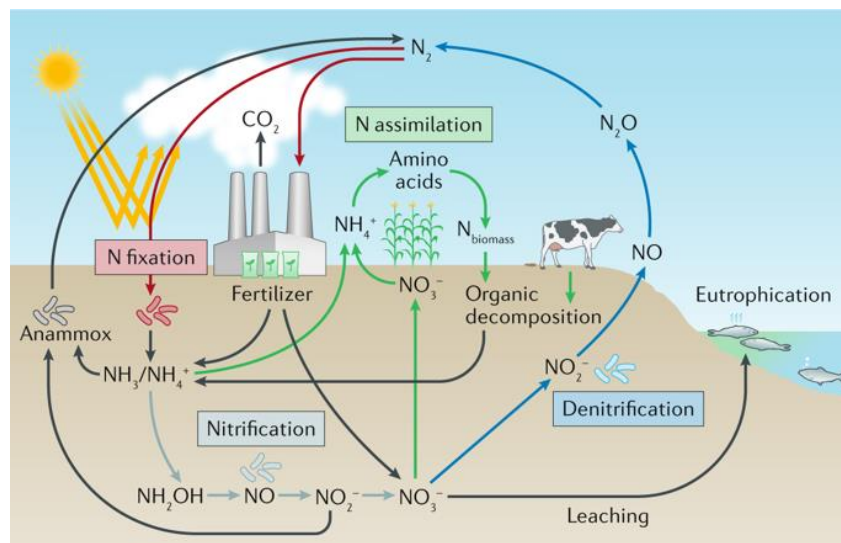


Figura 76. Ciclo del nitrógeno (Tomado de Lehnert et al., 2018).

Dentro de la actividad agrícola la contaminación de nitrógeno en aguas puede ser de dos tipos: de forma puntual ocasionada por las ganaderías, en su mayoría, viviendas intensivas y enfocada en áreas pequeñas; o por el contrario ser de carácter difuso como ocurre con la agricultura que abarca grandes áreas de tierra (Velthof et al., 2014)

En los últimos años se ha incrementado el uso de fertilizantes sintéticos debido a que contienen grandes cantidades de productos químicos altamente procesados entre ellos los nitratos, los cuales favorecen un rápido crecimiento a las plantas, sin embargo, la

cantidad sobrante de nitratos que no absorbe la planta pueden sufrir un proceso de lixiviación, fenómeno por el cual hay excedencia de nutrientes, en este caso el nitrato, acaba siendo arrastrado a las aguas del suelo, o subterráneas, debido a la lluvia o riego. (Arevalo et al., 2007)

No obstante, el uso de los fertilizantes en la agricultura ya sean de carácter orgánico o sintético no suponen el factor principal de la pérdida de calidad del agua, sino que más bien se produce por las malas prácticas de explotación de las tierras de cultivos agrícolas. Respecto a sus efectos ecológicos una elevada

cantidad de nitratos provoca la eutrofización antropogénica de las aguas superficiales, este fenómeno se da cuando el exceso de nutrientes es aprovechado por las plantas y algunos organismos como son algas y lirios para crecer en grandes cantidades, consumiendo todo el oxígeno e impidiendo que llegue a capas más profundas, provocando así un desequilibrio biológico en la fauna y flora, como por ejemplo la mortandad de peces. La eutrofización se da en aguas continentales, como son los ríos, lagos, acequias y también en zonas costeras (FAO & Ongley, 1997).

Otra actividad que produce descargas de nitrógeno de forma puntual en aguas superficiales son los desechos municipales, se estima que cada persona genera aproximadamente 5 kg de residuos de nitrógeno/año (Garzon-Vidueira et al., 2020).

La presencia de nitratos en agua es un proceso irreversible que genera múltiples problemas económicos y ecológicos, a pesar de que el nitrato en sí no resulta tóxico su posterior transformación a nitrito en el metabolismo humano puede generar nitrosaminas que resultan cancerígenas en el sistema digestivo de los adultos, mientras que en los niños provoca efectos mortales por la formación de metahemoglobina, también conocido como “síndrome del bebé azul”, que produce una reducción del transporte de oxígeno a la sangre. Se estima que la cantidad máxima recomendable que una persona puede ingerir está entre 0- 3,7 mg de nitratos / kg de peso corporal. (Donoso & Cortés, 2018)

1.3. Marco legal de los nitratos

Ya que los nitratos son parte de los desechos humanos, agrícolas y ganaderos comunes que se encuentran en todas las aguas residuales tanto la Unión Europea como España tienen legislaciones específicas. Con el fin de proteger y reducir la contaminación de nitratos agrícolas en el agua, la Unión Europea establece dos directivas:

- Directiva 91/676/CEE, la cual, entre muchas otras medidas limita la aplicación de fertilizantes (minerales y orgánicos), teniendo en cuenta las necesidades de los cultivos, se establece que la cantidad máxima de estiércol aplicada es de 170 kg N/ ha/ año. Además, establece códigos de buenas prácticas agrícolas, limitando la aplicación de fertilizantes en terrenos que muestren una elevada pendiente, zonas congeladas o cercanía de cursos de agua, para evitar pérdidas de nitratos por escorrentía o lixiviación (DOCE, 1991).
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (DOCE, 2000).

En España se recogen los criterios sanitarios para el consumo de la calidad de agua para el consumo humano en el RD 140/2003, aplicables a todas las aguas independientemente de su origen y el tratamiento de potabilización que reciban, para uso de industria alimentaria o suministradas a través de redes de distribución públicas o privadas, depósitos o cisternas. El

RD 1744/2003 fija los valores de los parámetros que debe presentar el agua en el punto donde se pone el agua a disposición del consumidor recogidos en la Tabla 1 (BOE, 2003).

Tabla 24. Valores máximos permitidos para el agua de consumo humano (RD 1744/2003) (Tomados de (BOE, 2003))

Parámetro	Cantidad máx permitida (mg/L)
Amonio	0,50
Nitrato	50
Nitrito	0,1

Estos límites se sitúan dentro de los máximos establecidos por la Unión Europea de 50 mg/L para nitratos y también es una cantidad aceptable por recomendación de la OMS, pero son superiores a los límites recomendados por la Agencia de protección ambiental (EPA) que sitúa un valor de 10 mg/L.

Con el objetivo de garantizar un tratamiento adecuado de las aguas residuales antes de su vertido, la Directiva 91/271/CEE (DOCE, 1991) establece que los vertidos procedentes de una instalación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR) no pueden tener una concentración superior a los 15 mg/L Nitrógeno total para una capacidad de 10.000-100.000 habitantes equivalentes (heq), reduciéndose a 10 mg/L si es >100.000 heq.

1.4. Tratamientos para la eliminación de nitratos

El Nitrógeno puede presentarse en diferentes especies químicas durante el tratamiento de un agua residual tal y como se muestra en la figura 2. Al iniciarse la descarga del agua residual bruta o los desechos orgánicos, el nitrógeno presente se encuentra incorporado en su mayoría como nitrógeno orgánico presente en moléculas orgánicas como son las proteínas o los ac. nucleicos. Posteriormente los microorganismos presentes consumen esa materia orgánica dando lugar a otra forma, el nitrógeno amoniacal NH_4^+ , el cual resulta letal e irritante cuando se ve sometido a grandes cambios de pH, generando gas amoniaco NH_3 a pH alcalino. A continuación, mediante la acción de bacterias nitrosomas el nitrógeno amoniacal se oxida a nitrito NO_2^- , es un proceso lento que puede verse afectado por cualquier cambio en sus condiciones de operación, generando grandes concentraciones de nitrógeno amoniacal que pueden ser altamente perjudiciales. Por último, el nitrito (NO_2^-) se oxida por acción microbológica a nitrato NO_3^- , el cual puede ser asimilado por las plantas o algas y regresar así a la cadena trófica, o mediante reducción ser convertido a nitrógeno gas N_2 y volatilizarse a la atmósfera (www.aguasresiduales.info, 2017)

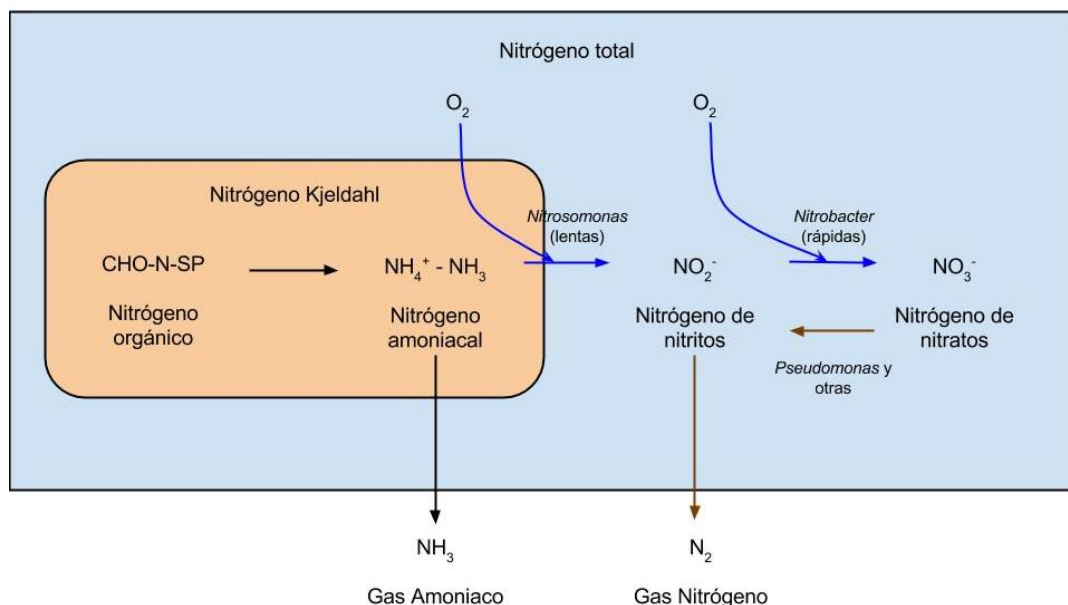


Figura 77. Ciclo del nitrógeno en el tratamiento de agua (Tomado de www.aguasresiduales.info, 2017)

El nitrato NO_3^- es un anión procedente del ácido nítrico HNO_3 , en el cual el nitrógeno tiene un estado de oxidación +5 y forma una estructura triangular, se combina con cationes para formar sales, entre los que destaca: nitrato de amonio NH_4NO_3 de gran uso como fertilizante agrícola por su elevada solubilidad en agua y presente en la fabricación de explosivos; nitrato de sodio NaNO_3 cuyo uso principal se da como preservante de alimentos; nitrato potásico KNO_3 caracterizado por ser un agente oxidante fuerte que se usa en alimentación, fertilizantes e industria.

Debido a su elevada solubilidad en agua, el NO_3^- es un compuesto muy estable que no se puede eliminar fácilmente con tratamientos convencionales como filtración o ablandamiento. (Ware, 1989)

Los métodos actuales existentes para la eliminación de nitratos pueden dividirse en

tres grandes grupos: tratamientos físico-químicos que consiguen una gran eliminación de nitratos, pero generan una segunda corriente concentrada del mismo, tratamientos biológicos entre los que destaca la desnitrificación biológica que resulta sin duda el método más efectivo y más utilizado en la actualidad en el tratamiento tanto de aguas industriales como urbanas, y por último los tratamientos químicos basados en la reducción catalítica de nitratos a nitrógeno.

1.4.1. Tratamientos fisicoquímicos

Este tipo de tratamientos permite la eliminación efectiva de iones nitrato de aguas contaminadas al concentrarlos en una segunda corriente de desechos, por tanto, estos métodos no eliminan en sí la cantidad de contaminante, sino que lo transfieren a una segunda corriente que a su vez debe ser tratada de nuevo, a continuación, se recogen algunos

métodos.

Intercambio iónico: ha resultado ser de los más adecuados para tratar corrientes de agua de pequeños proveedores, este tratamiento consiste en pasar la corriente contaminada por un lecho que contiene fuertes resinas de intercambio aniónico base en las cuales los iones nitrato se intercambian por aniones cloruro hasta agotar la capacidad de intercambio de la resina, posteriormente se lleva a cabo la regeneración de la resina usando una solución concentrada de cloruro de sodio. Una de las desventajas de este método es el sobre coste de la regeneración de resinas para su nuevo uso, y la falta de selectividad por el ion nitrato, así pues, la presencia de otro contaminante como son sulfatos, cloratos o carbonatos disminuye la eliminación de nitratos. Los últimos estudios realizados se centran en modificar la estructura de las resinas para aumentar su selectividad por los nitratos sobre los sulfatos (Samatya et al., 2006).

Ósmosis inversa: consiste en forzar la circulación de la corriente contaminada a través de una membrana semipermeable que retiene los nitratos y otros contaminantes, su principal problema es el aumento de la presión osmótica que se puede generar en el sistema y una saturación de la membrana por que alguno de los componentes presentes alcance elevadas concentraciones (Bohdziewicz et al., 1999). Se ha aplicado esta técnica en la eliminación de nitratos en aguas mineras, consiguiendo retenciones del 89% para el

nitrato y un 82% para el amonio, sin enriquecer de metales la corriente de rechazo disminuyendo así el riesgo por toxicidad (Häyrynen et al., 2009).

Electrodialisis: el agua contaminada fluye a través de unas membranas semipermeables aniónicas alternadas que forman una especie de batería, se induce una corriente continua que aporta la energía necesaria para la migración de iones disueltos a través de las membranas, de forma que se eliminan los iones al paso de agua a través de las membranas, hasta conseguir un corriente limpia. El principal inconveniente de este método consiste en la precipitación de sales distintas del nitrato en el compartimento del concentrado que limita el rendimiento de la operación al disminuir la velocidad de recuperación del agua y el rechazo general de los iones al causar incrustaciones y ensuciamiento de las membranas (El Midaoui et al., 2002). Se ha aplicado esta técnica como tratamiento terciario en las aguas residuales de una universidad alcanzando una eliminación de hasta el 90% de nitratos en los que se estudia además la optimización de parámetros como la corriente aplicada, el área necesaria de trabajo o la variación de pH (Albornoz et al., 2019).

Electrocoagulación: consiste en la aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos de una solución electrolítica para generar un agente desestabilizante que neutralice las cargas de los contaminantes para su eliminación del agua. Destaca el proyecto

Life-ANSWER (soluciones avanzadas de nutrientes con recuperación electroquímica, en sus siglas en inglés) desarrollado conjuntamente por la empresa Mahou-San Miguel, Aqualia y la Universidad de Alcalá de Henares (UAH), figura 3, en el cual el ánodo está polarizado positivamente. Consiste en unas cestas de acero inoxidable que contienen aluminio proveniente de las latas de cerveza, reutilizadas, quedando como ion Al^{3+} que

neutraliza los nitratos y fosfatos del agua residual. El fango obtenido de este tratamiento se utiliza como fertilizante en el jardín botánico de la UAH con un alto contenido en fósforo y nitrógeno (www.iagua.es)

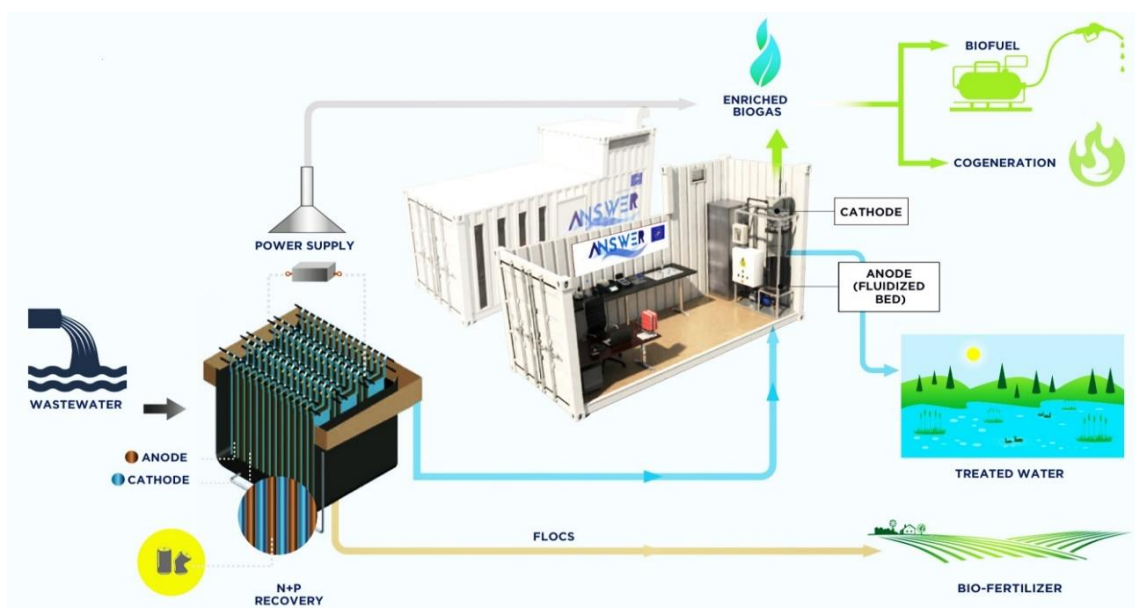


Figura 78. Esquema del proyecto Life-ANSWER (Tomado de www.life-answer.eu.es)

1.4.2. Tratamientos químicos

Reducción Catalítica: en este proceso los nitratos se reducen selectivamente a nitrógeno N_2 mediante el uso de catalizadores metálicos y utilizando H_2 como agente reductor. Esta tecnología no genera residuos y puede ser escalable de pequeñas aplicaciones a grandes, además sus requisitos de energía son relativamente bajos.

Los catalizadores más utilizados son Pd-Me, donde Me hace referencia a metales como el

cobre (Cu) o estaño (Sn), entre otros, que están soportados en partículas de carbón activo CA de tipo comercial o activados químicamente. Se usa en forma de polvo suspendido, por lo que su recuperación y regeneración tras el tratamiento resulta complejo.

Es una tecnología que no se encuentra a nivel comercial debido a ciertos inconvenientes que presenta: la formación de iones amonio como posibles subproductos de la reducción de grandes cantidades de nitratos, la posible contaminación del agua por partículas

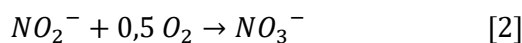
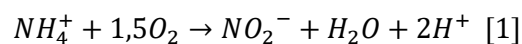
suspendidas del catalizador que contienen metales nobles y la seguridad de sus operaciones (Centi & Perathoner, 2003).

1.4.3. Tratamientos biológicos. Desnitrificación

Sin duda es uno de los métodos más usados en las plantas de tratamiento de aguas residuales e industriales, ya que asegura una buena eliminación de la materia orgánica y de los nitratos para cumplir con los límites establecidos

La desnitrificación biológica se lleva a cabo en las EDAR como parte del tratamiento secundario para eliminar la materia orgánica y nutrientes principalmente nitrógeno y fósforo. No es un proceso aislado, sino que se combina con la nitrificación para conseguir la eficacia requerida.

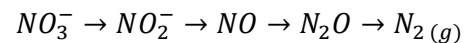
Nitrificación: es un proceso que se ejecuta en dos pasos, primero se oxida el amonio NH_4^+ a nitrito NO_2^- por medio de bacterias amonio-oxidantes, y posteriormente el nitrito NO_2^- se oxida a nitrato NO_3^- por bacterias nitritoxidantes. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



El consumo de oxígeno se estima como 3,5-4 kg O_2 / kg de N transformado.

Desnitrificación: consiste en la conversión de nitratos NO_3^- a nitrógeno gas N_2 de manera biológica en condiciones anóxicas, las reacciones que se llevan a cabo en la

reducción del nitrato son:



Una amplia gama de bacterias, incluidas de los géneros *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Anchromobacter*, *Thiobacillus* y *Bacillus*, pueden llevar a cabo la reducción de nitrato a nitrógeno gas ya sea en condiciones anaeróbicas o aeróbicas causando la desnitrificación (Lakshmi, 2010). Estas bacterias tienen una necesidad esencial de alguna fuente de alimento y energía que obtienen de sustancias orgánicas en el caso de ser heterótrofas o por el contrario de sustancias inorgánicas en las bacterias autótrofas.

La desnitrificación heterotrófica se ha aplicado en sistemas de recirculación y plantas de tratamiento de aguas residuales tradicionales, mientras que la desnitrificación autotrófica se ha notificado durante las dos últimas décadas. Los sustratos orgánicos necesarios para el crecimiento de bacterias heterótrofas no siempre están presentes en el agua o lo están en muy bajas concentraciones, esto implica una dificultad para llevar a cabo la eliminación biológica de nitrógeno sobre todo si son aguas con alto contenido en nitratos, haciendo necesaria la adición de fuentes de carbono como metanol, etanol o ácido acético entre otros. Esto supone una solución a la limitación de carbono necesario, sin embargo, también existe cierta preocupación por la posible toxicidad y los excesos que permanecen en el agua. Además, se han desarrollado múltiples subproductos acumulados a partir de fuentes de carbono

orgánico, lo que genera la adición de tratamientos posteriores para su eliminación y desinfección del agua (Ghafari et al., 2008).

Así pues, se establece en varios estudios la relación de C/N como un parámetro de operación en el proceso de desnitrificación: una baja relación de C/N conduce a una desnitrificación inadecuada, mientras que una elevada relación C/N produce la formación adicional de ácido nitroso en lugar de nitrógeno gaseoso. Se obtiene una máxima eficiencia de eliminación para una relación C/N de 2,58, correspondiente a 4,3 g de almidón soluble por 1 g de NO₃⁻ (Kim et al., 2002).

Por otra parte, la desnitrificación autótrofa utiliza sustratos de carbono inorgánico como fuente de alimento, y depende de donantes de electrones como hidrógeno o compuesto de azufre reducido para obtener energía.

La principal ventaja de usar bacterias heterótrofas radica en que su velocidad de crecimiento es mayor, por tanto, las bacterias autótrofas necesitan mayor tiempo espacial, incrementando los volúmenes de reacción y por tanto también los costes de operación (Vijay et al., 2019).

Se han desarrollado múltiples esquemas de tratamiento que combinan etapas aerobias/anóxicas, cuya estructura dependerá principalmente de las características del agua residual (tipo de compuestos nitrogenados, biodegradabilidad de la materia orgánica y relación de DQO/ N-NH₄), requisitos de vertido y caudal a tratar.

Uno de los principales procesos en los que se

utiliza la desnitrificación como método de eliminación de nitrógeno en el tratamiento de aguas residuales es el conocido como “Proceso Modificado Ludzack-Ettinger”

Proceso Modificado Ludzack-Ettinger: es un proceso biológico que aplica una modificación al proceso convencional de lodos activos, mediante una secuencia de operación anóxico-aerobia. El proceso consiste en un introducir una zona anóxica previa a una zona aerobia en el reactor, en la cual, se recircula una corriente de agua rica en nitratos procedente del final del reactor. La zona anóxica mantiene las condiciones necesarias para que los microorganismos en ausencia de oxígeno rompan las moléculas de nitrato y así satisfagan sus necesidades de oxígeno, mientras el gas nitrógeno formado en el proceso se escapa a la atmósfera. La zona aerobia del reactor biológico mantiene una velocidad de aireación suficiente para convertir el nitrógeno amoniacal en nitrato. Posteriormente la mezcla pasa a un sedimentador que separa el efluente clarificado de los lodos, donde parte de la corriente de lodos activos se recircula a la zona anóxica para satisfacer las necesidades de los microorganismos, mientras otra parte se purga, figura 4 (Environmental Protection Agency, 1993).



Figura 79. Esquema del Proceso Modificado Ludzack Ettinger (Tomado de Rodríguez, 2016).

Este tratamiento consigue porcentajes de eliminación del 98% de nitratos, muy efectivo en comparación al resto de tratamientos, sin embargo, hay que tener en cuenta que genera una gran cantidad de lodos, los cuales deben ser sometidos a un tratamiento posterior, además de la necesidad de utilizar grandes equipos de aireación para satisfacer la necesidad de los microorganismos en la etapa aerobia, lo que supone un incremento en el coste total del tratamiento. (G. Liu & Wang,

2017)

A continuación, a modo de resumen se presenta en la Tabla 2, una descripción general de las ventajas y características comparativas de las diferentes tecnologías más utilizadas en la actualidad para la eliminación de nitratos en aguas residuales.

Tabla 25. Comparación de las distintas tecnologías para la eliminación de nitratos de aguas residuales. (Adaptado de Centi & Perathoner, 2003)

Tecnología	Intercambio iónico	Ósmosis inversa	Desnitrificación biológica	Reducción catalítica
Estado final del nitrato	Intercambiado y concentrado	Concentrado en desecho	Transformado a N ₂	Transformado a N ₂
Residuo	Salmuera	Salmuera	Lodos bacterianos	Ninguno
Aditivos químicos	NaCl	H ₂ SO ₄ + base	EtOH+H ₃ PO ₄	H ₂
% Eficiencia en la purificación de agua	85-98	75-80	98	98-100
Flexibilidad en las variables de operación	Media	Media	Baja	Alta
Energía usada	Baja	Alta	Media	Alta
Requerimientos de espacio	Limitada	Limitada	Media	Alta
Movilidad	Si	Si	No	Si
Manejabilidad	Buena	Buena	Mala	Buena
Tipo de operación	Regeneraciones periódicas	Continuo	Continuo	Continuo
Sensibilidad a la desactivación	Media	Alta	Alta	Media
Control automático	Simple	Simple	Complejo	Simple

Tecnología	Intercambio iónico	Ósmosis inversa	Desnitrificación biológica	Reducción catalítica
Tiempo de puesta en marcha	Inmediato	Inmediato	Más de 1 mes	Inmediata
Requerimiento de monitorización	Bajo	Bajo	Intensivo	Medio
Selectividad del proceso	Baja	Baja	Alta	Alta
Olores	No	No	Si	No
Ruido	Alguno	Alto	Ninguno	Ninguno
Coste indicativo (€/m3)	0,15-0,25	0,4-0,6	0,2-0,3	0,25-0,55

El tratamiento biológico es un proceso esencial en la gran mayoría de las EDAR y representa la mayor fracción de los costes de energía de la planta, como se observa en la Figura 4, abarca más del 60 % de los gastos de energía. Es un tratamiento condicionado principalmente por su etapa de aireación y debido a las entradas variables de las aguas

residuales, la adición de oxígeno es un proceso que se debe controlar y ajustar con retroalimentaciones de las mediciones en línea, por lo que es necesario tener un sistema de aireación eficiente y marcar estrategias de control del proceso (Gandiglio et al., 2017).

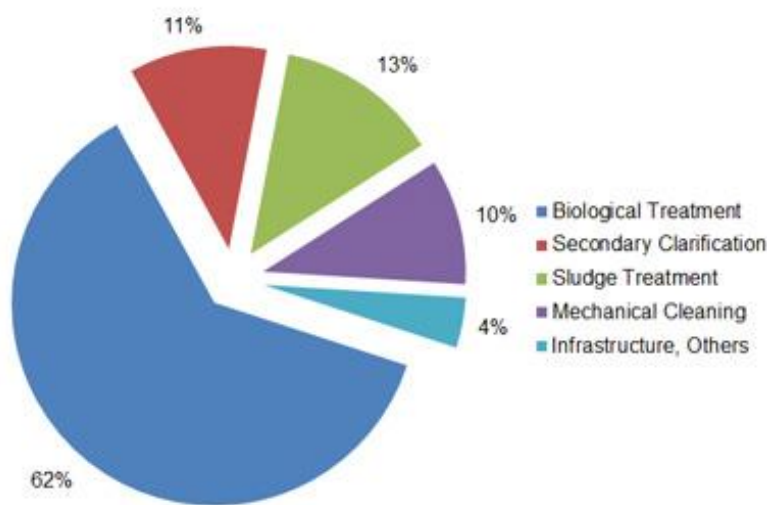


Figura 80. Eficiencia energética en una EDAR (Tomado de www.rmu.es).

Además, la generación de lodos activos supone un aumento en los residuos a tratar. Numerosos estudios revelan que la cantidad reducir su volumen. Surgió así la necesidad de modificar el proceso convencional de lodos activos mediante un sistema que recircula una parte de los lodos con previo tratamiento de ozonización, esto facilita la degradación

de lodos generados aumentó en un 5% anualmente durante la década 1990, lo que incrementó la dificultad y los gastos para biológica ya que el ozono evita el crecimiento de las bacterias filamentosas, aumentando así el volumen de lodos y mejorando su sedimentación. Esta modificación supuso un ahorro del 47% de los costes de operación

frente al tratamiento convencional (Yasui et al., 1996).

El proceso de nitrificación-desnitrificación biológica conlleva una eliminación efectiva de nitrógeno, sin embargo, genera problemas por su elevado consumo de energía, generación de grandes cantidades de lodo y necesidad de un aporte de carbono orgánico externo. Un proceso alternativo que contrarresta estos inconvenientes es el denominado proceso anammox.

Proceso Annamox

Desarrollado en la década de 1990, es un proceso bioquímico que describe la oxidación anaeróbica de amoníaco (NH_4^+), llevado a cabo por bacterias autótrofas anammox (AnAOB) capaces de oxidar NH_4^+ a N_2 , utilizando NO_2^- como aceptor de electrones bajo condiciones anaeróbicas. Dado que AnAOB requieren de NO_2^- como receptor de electrones y las aguas residuales contienen principalmente el nitrógeno en forma de NH_4^+ , es necesario combinar este proceso con un paso previo de nitrificación parcial (PN). El proceso PN-anammox reduce la demanda de oxígeno aproximadamente en un 60 %, sin agregar carbono orgánico y produce bajas cantidades de lodo en contraste con el proceso biológico convencional (Chen et al., 2020).

Este proceso supuso una evolución en el ciclo biológico del nitrógeno, que no había considerado antes la oxidación del amoníaco en condiciones anóxicas y además resultó

muy atractivo para el tratamiento de aguas residuales, en particular aquellas con elevadas concentraciones de nitrógeno y una deficiencia en carbono orgánico.

La disminución de los costes operativos en un 60% constituye una de las ventajas más significativas de este proceso, sin embargo, su implementación sigue siendo difícil debido a ciertas limitaciones como son: la elevada temperatura óptima, su lenta tasa de crecimiento y alta sensibilidad a los cambios de pH o temperatura, dificultando así su mantenimiento en los biorreactores (Tomaszewski et al., 2017).

Tanto la desnitrificación de lodos activos, como el proceso anammox son procesos biológicos que operan la biomasa en forma suspendida alcanzando elevadas tasas de eliminación del nitrógeno, sin embargo, también presentan numerosos inconvenientes, por lo que se están estudiando tecnologías alternativas como la aplicación de reactores de lecho fluidizados.

1.5. Reactores de lecho fluidizado (FBR) para la eliminación de nitratos

Los reactores de lecho fluidizado FBR (Fluidized bed bioreactors, siglas en inglés) se caracterizan por incorporar una mezcla bifásica sólido-líquido, en la cual las partículas sólidas, también llamadas portador, se suspenden usando elevadas tasas de flujo líquido o gas que permiten que el portador se fluidice y se comporte como si fuera un fluido. Las partículas utilizadas para el lecho tienen

un tamaño uniforme y suele ser arcilla expandida, carbón activo, antracita, arena o perlas de plástico (Özkaya et al., 2019).

Esta tecnología impulsa las aguas residuales en sentido ascendente a través un lecho sólido a elevada velocidad para provocar la fluidización de esas partículas dentro del reactor. De esta manera, se forma un

crecimiento intenso de los microorganismos en el interior del sistema, sin que sean arrastrados por la corriente de agua. El distribuidor (separador, si hay aire) se emplea para repartir uniformemente el efluente a través del lecho del reactor. En función del tipo de sistema, se puede o no incluir la recirculación de una parte del efluente (Bello et al., 2017).

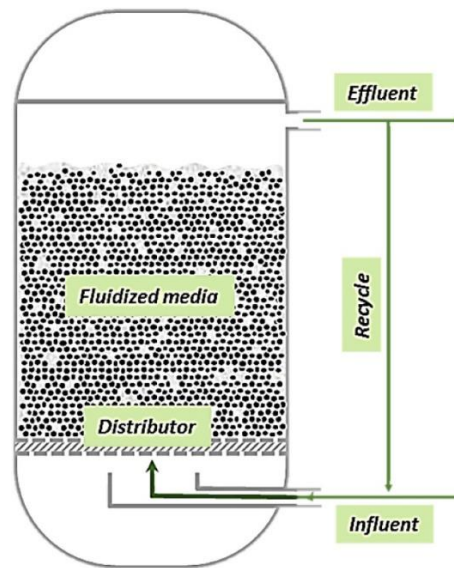


Figura 81. Esquema de FBR en la aplicación de aguas residuales (Tomado de Bello et al., 2017).

El elevado rendimiento de los FBR para la eliminación de nitratos se debe principalmente a los siguientes factores:

1. Ofrecen una mayor productividad en comparación a los reactores de tanque agitado, ya que la fluidización del líquido lo aproxima a un comportamiento de un reactor de flujo pistón.
2. Debido a la inmovilización de las células en la superficie de las partículas sólidas, el área disponible para la fijación de la biomasa es muy grande y por tanto el sistema permite asimilar elevadas tasas de carga de sustrato para enriquecer la biomasa de crecimiento lento.
3. Se logra un contacto íntimo entre la fase líquida y la sólida como resultado de la fluidización.
4. El tiempo de residencia hidráulico es mucho más corto para el mismo volumen en comparación con los procesos convencionales como los procesos de lodos activos
5. La expansión del lecho para acomodar las células producidas evita los problemas de obstrucción que se dan a menudo en un reactor de lecho empaquetado.
6. Dado que el tamaño de las partículas sólidas utilizadas es menor que el de un lecho empaquetado, el volumen de la mezcla de reacción es mayor que en otros reactores biológicos. (Lakshmi, 2010)

Los FBR son de gran interés para la eliminación de nitratos en aguas residuales, la desnitrificación realizada en un FBR es capaz de operar con una concentración de nitratos

elevada de hasta 1000 mg N/L con una eficacia de eliminación muy alta, hasta 99,8 % y baja producción de lodo. Las tasas de desnitrificación están condicionadas principalmente por la velocidad superficial aplicada, consiguiendo mayores tasas con velocidades superficiales más bajas, manteniendo siempre una velocidad mínima que permita fluidizar las partículas del lecho y el funcionamiento del proceso (Fahid & Dahab, 2004).

Con el objetivo de mejorar su rendimiento los FBR se han utilizado junto con la electroquímica microbiana.

Electroquímica microbiana

La electroquímica microbiana estudia la capacidad de ciertos microorganismos para intercambiar electrones con un material conductor, como electrodos físicos (hechos de metal, grafito, sólidos granulares, etc..) o de carácter natural como los óxidos metálicos (Schröder et al., 2015). Los microorganismos capaces de transferir electrones fuera de la célula tienen un papel fundamental en la naturaleza, estando presentes en el ciclo de carbono, la oxidación o reducción de metales, eliminación de residuos orgánicos y la descomposición de compuestos aromáticos entre otros (Varanasi & Das, 2017).

El desarrollo de tecnología en esta área, denominada “tecnología electroquímica microbiana” (MET, Microbial Electrochemical Technology por sus siglas en inglés), implica que el metabolismo microbiano esta deliberadamente vinculado a

un donante o receptor de electrones en estado sólido, que puede ser una partícula mineral o un electrodo (X. Wang et al., 2020). Esta tecnología se ha estudiado e investigado con intensidad en la última década, en un campo multidisciplinario que integra microbiología, electroquímica, ciencias de los materiales, ingeniería y muchas otras áreas relacionadas (H. Wang & Ren, 2013).

Se puede establecer una clasificación de los diferentes sistemas en función del modo de operación del sistema electroquímico y de sus aplicaciones.

Pilas de combustible microbiana (MFC)

El primero de estos sistemas lo demostró Mc Potter en 1911, generando un voltaje máximo de 0,3-0,5 V en un sistema que utilizaba glucosa como sustrato y un electrodo de Pt, con la implicación de microorganismos de la familia de *S. cerevisiae*. A lo largo de estos años la investigación de los MFC ha continuado avanzando con el objetivo de aprovechar la oxidación de la materia orgánica para producir energía eléctrica, proporcionando un gran alcance hacia la

energía alternativa (Ramanjaneyulu Golla, 2019).

Los MFC son sistemas que utilizan microorganismos electroactivos como catalizadores para oxidar sustratos, como ácidos orgánicos o hidrocarburos, utilizando el ánodo como aceptor de electrones a través de diversos metabolismos. Los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo donde, en presencia de un catalizador adecuado, se reducen los aceptores de electrones de mayor potencial. Dado que este sistema implica una diferencia de potencial positiva, se genera energía eléctrica neta (Logan et al., 2006).

El sistema está formado por dos compartimentos (ánodo y cátodo) separados por una membrana selectiva de iones, a través de la cual fluyen los protones de la cámara anódica hacia el cátodo por un gradiente de concentración. La reacción de reducción en el cátodo puede ser llevada a cabo por distintos compuestos, destaca la utilización de O₂ como aceptor de electrones, cuya forma reducida se combina con los protones para formar moléculas de agua en la cámara aeróbica del cátodo (Tejedor-Sanz, 2016). (Figura 7)

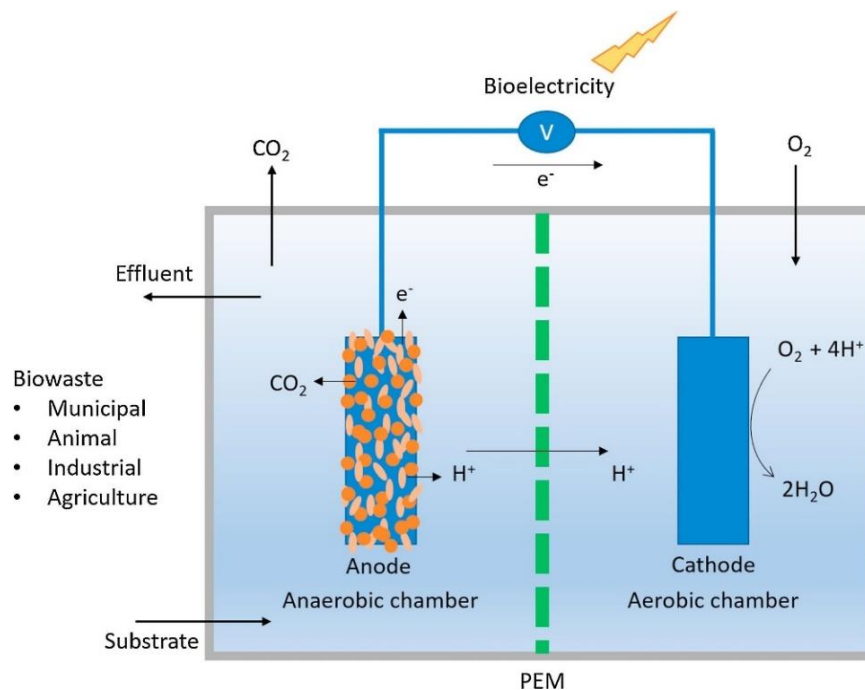


Figura 82. Pila de combustible microbiana MFC (Tomado de Bhatia et al., 2018).

Como se observa en la figura 7, el sistema MFC está formado por un bioánodo (puesto que los microorganismos están en él) y se utiliza como sustrato diferentes residuos orgánicos de distintos orígenes, animal, industrial, agrícola o municipal (Bhatia et al., 2018).

Células de electrólisis microbiana (MEC)

Al contrario de los MFC, los MEC se han desarrollado mucho más tarde. En el 2005, dos grupos de investigadores de universidades en los Países Bajos desarrollaron un sistema MEC capaz de producir hidrógeno a partir de materia orgánica, con un gasto energético relativamente bajo (0,2-0,8V) en comparación con el sistema típico de electrólisis del agua (1,23-1,8 V) (Kadier et al., 2016).

El sistema MEC presenta un esquema similar al MFC, pero incorpora una fuente de energía externa adicional para producir en el cátodo

una especie que no sería factible de formar espontáneamente por restricciones termodinámicas o cinéticas. Como por ejemplo la reducción de agua a hidrógeno (electrolisis del agua), dióxido de carbono CO_2 a metano CH_4 , o NO_3^- a N_2 . En la mayoría de estos casos, se necesita agregar una pequeña cantidad de energía eléctrica (0,5-1.0 V) al circuito para impulsar las reacciones catódicas energéticamente desfavorables y /o superar los potenciales de reacción excesivos (X. Wang et al., 2020).

En un MEC, la producción de hidrógeno en el cátodo surge por la combinación de los electrones procedentes del bioánodo y los protones libres en la solución, figura 8.a, al contrario que en el MFC la cámara catódica opera en condiciones anaeróbicas para potenciar la formación de H_2 (Kadier et al., 2016).

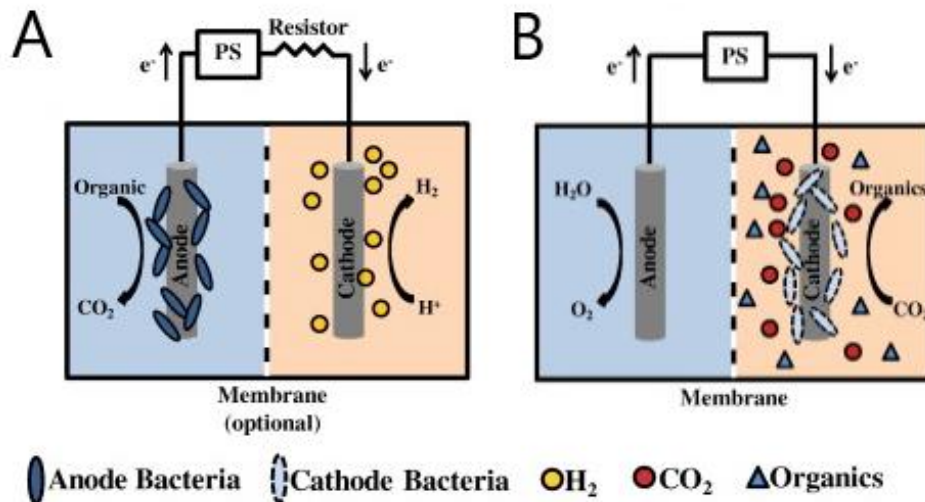


Figura 83. (a) Generación de hidrógeno con fuente de alimentación externa en células de electrólisis microbiana (MEC); (b) Producción química por electrosíntesis microbiana (MES) (Modificado de H. Wang & Ren, 2013).

Células de electrosíntesis microbiana (MES)

La electrosíntesis microbiana utiliza microorganismos como biocatalizadores para aceptar electrones del sustrato catódico (biocátodo). Estos microorganismos permiten la conversión de la corriente eléctrica en varios productos de valor agregado como acetato, etanol, butirato, a partir de la reducción de CO₂ (Bajracharya et al., 2016), figura 8.b.

Si bien se han realizado numerosas investigaciones sobre los mecanismos de transferencia de electrones en los MFC de bioánodo, se dispone de información limitada sobre los mecanismos de transferencia de electrones en los MFC de biocátodos. Se han establecido dos mecanismos principales: de contacto

directo que requiere un contacto físico entre la membrana de la célula bacteriana y la superficie del electrodo, o de contacto indirecto mediante una sustancia intermediaria que excretan los microorganismos (Huang et al., 2011).

Otros sistemas electroquímicos

La aplicación de los MET se ha implementado también en otros campos de estudio como: la remediación de contaminantes del agua subterránea o suelo con células de remediación microbiana (MRC), la generación de compuestos orgánicos (hidrógeno, metano, etanol, etc...) a través de la fotosíntesis en las células solares microbianas (MSC) y la desalinización de agua a partir de células de desalinización microbiana (MDC). Este último ha despertado gran interés ya que aprovecha

el potencial generado a través del ánodo y cátodo para impulsar la desalinización in situ, logrando un 90 % de eliminación de sales a la vez que se producen cantidades útiles de energía (Cao et al., 2009).

1.5.1. Aplicación de MET en el tratamiento de aguas residuales y en la reducción de nitratos

Los MET se han investigado como un prometedor proceso de tratamiento de aguas residuales para la generación simultánea de bioenergía y la eliminación mejorada de la contaminación orgánica y de nutrientes de las aguas residuales (Dong et al., 2019). Entre los desarrollos emergentes de esta área, los MFC son una tecnología de gran interés puesto que utilizan una gran variedad de compuestos orgánicos simples (acetato, glucosa, celulosa, almidón), o compuestos orgánicos más complejos presentes en las sólido (ej. electrodo catódico). La transferencia de estos electrones hace posible usar el nitrato como un aceptor terminal en los MFC generando un potencial eléctrico positivo de 0,98 V usando como compuestos orgánicos (acetato) como donadores de electrones (Kelly & He, 2014).

La configuración de los reactores bioelectroquímicos para la desnitrificación han adoptado numerosas variaciones, como el uso de una sola

aguas residuales urbanas e industriales (cerveceras, textiles, alimentación, papel) (Pant et al., 2010) como donantes de electrones para los microorganismos que usan el ánodo como aceptor terminal de electrones generando electricidad (Ge et al., 2013).

De manera similar se han investigado la reducción de sustratos como sulfatos, nitratos, fosfatos, CO₂ en la cámara catódica mediante el uso de microorganismos electroactivos como aceptores de los electrones procedentes del cátodo (Zhang et al., 2014).

El proceso de desnitrificación en MET a diferencia del proceso convencional de lodos activos que se basa en bacterias nitrificantes heterótrofas, se lleva a cabo mediante bacterias desnitrificantes autótrofas que son capaces de aceptar electrones de un donante

cámara MFC con biopelícula nitrificante enriquecida en el cátodo con corrientes de aire, también el uso de dos cámaras para eliminar nitrógeno mediante bacterias nitrificantes-desnitrificantes con un cátodo aireado intermitentemente (Zhu et al., 2017).

La ventaja de un MFC desnitrificante es que no solo oxida los compuestos orgánicos de las aguas residuales, sino que también de manera integrada y sostenible,

elimina el nitrógeno en el cátodo. Si bien su tasa de desnitrificación es más baja que la de un proceso convencional, a diferencia de este último contempla la recuperación de energía del sustrato. Es un proceso que resulta fácil de monitorear ya que la producción anual y el potencial del electrodo catódico proporcionan un estado detallado de la actividad microbiana, permitiendo controlar dicho proceso (Clauwaert et al., 2007).

Reactores de lecho fluidizado electroquímicos microbianos

Los MFC hasta ahora desarrollados son principalmente reactores de biopelícula fija, donde la biopelícula está en contacto constante con el ánodo y el colector de corriente. Se ha demostrado un rendimiento mejorado con la utilización de partículas fluidizadas en el ánodo aportando mayor densidad de corriente, potenciales más elevados y mayor eficacia que un lecho empaquetado (J. Liu et al., 2014).

El reemplazo de un electrodo estático por un electrodo fluidizado hecho de micropartículas de carbono como parte de un reactor fluidizado electroquímico microbiano (ME-FBR), pone solución a la limitación de transferencia de masa entre la solución y los microorganismos activos, la baja superficie del electrodo y caída del pH en el sistema. El ME-FBR es un reactor de cámara única, relativamente fácil de operar cuya configuración incluye un electrodo 3D que confiere un área de superficie alta a los microorganismos electroactivos. Su aplicación se ha estudiado en el tratamiento de aguas residuales de industria cervecera, mediante la utilización de un ME-FBR de ánodo fluidizado con partículas de carbón activo, figura 9 que oxidó la materia orgánica soluble del agua residual. Se obtuvo una reducción del 87% de materia orgánica, una eliminación del 63% de los sulfatos y una reducción en la concentración de nutrientes (nitrógeno y fósforo) en el efluente final (Tejedor-Sanz et al., 2017) .

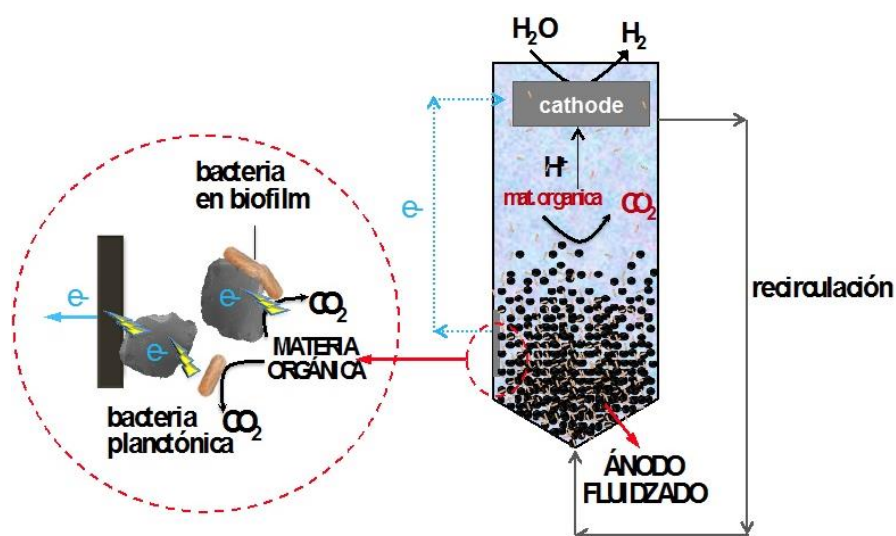


Figura 84. Esquema de un ME-FBR de ánodo fluidizado para la degradación bioelectroquímica de la materia orgánica de aguas residuales (Tomado de Tejedor-Sanz, 2017).

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la reducción de nitratos en un reactor de lecho fluidizado bioelectroquímico microbiano cuyo lecho actúe como cátodo y la utilización de distintos compuestos como fuente de carbono.

Para conseguir este objetivo, se han llevado a cabo los siguientes objetivos específicos:

- Diseño, construcción y operación de un reactor fluidizado electroquímico microbiano (ME-FBR) de una cámara para albergar el lecho y garantizar las condiciones anaerobias.
- Caracterización y optimización de las partículas del lecho para conseguir una polarización y fluidización adecuadas teniendo en cuenta el tamaño, la cantidad y la composición de estas.

- Estudio de distintos materiales para utilizarlos en el ME-FBR como electrodos contra funcionando dentro del sistema como ánodo.
- Caracterización del sistema mediante técnicas electroquímicas.

Estudio de compuestos de carbono como fuente dentro del reactor como el más favorable para el correcto funcionamiento del sistema.

Enriquecimiento de organismos reductores de nitratos presentes en el reactor biológico de una EDAR para inocularlos, posteriormente, en el reactor.

- Estudio de la viabilidad de reducción de nitratos en el electrodo de trabajo, actuando como cátodo, como prueba de concepto.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo experimental consiste en primer lugar en optimizar el medio mínimo basal utilizado para nuestro cultivo, mediante el estudio de la fuente de carbono y la evolución de reducción de nitrato con el tiempo. Posteriormente se caracterizan los reactores utilizados mediante pruebas de fluidización con partículas de carbón y el montaje del sistema electroquímico. Por último, se realizan medidas electroquímicas de cada reactor utilizando el medio como solución de electrolito.

3.1 Cepas bacterianas y condiciones de crecimiento

El cultivo se realiza en modo discontinuo, utilizando como biomasa una muestra de fango rico en bacterias nitrificantes y desnitrificantes, procedente del reactor biológico de la depuradora de aguas de la fábrica de Mahou San Miguel, localizada en Alovera (Guadalajara).

El medio mínimo basal para el cultivo en todos los experimentos se prepara en el laboratorio siguiendo las composiciones de la tabla 3.

Tabla 26. Composición de medio mínimo basal de 1 L.

Compuesto	Medio mínimo basal
NaHCO ₃	2,5 g
NH ₄ Cl	0,5 g
Na ₂ HPO ₄	0,24 g
KCl	0,1 g
KNO ₃	0,3 g
Vitaminas y minerales	10 ml

Preparación inicial del inóculo del cultivo.

i) Se prepara medio mínimo basal en un matraz aforado de 2 L y se reparte el medio en 3 botellas de 500 mL. Se adiciona a cada una de ellas una fuente de carbono distinta, con una concentración 50 mM.

- Acetato de sodio C₂H₃NaO₂

- Formiato de sodio HCOONa

- Ácido butírico C₄H₈O₂.

ii) A partir de cada una de las botellas anteriores se preparan 6 botes pequeños (figura 10) de 50 mL con medio y se burbujearon con N₂-H₂ (90:10 en volumen) durante 15 min la parte líquida y 10 min el espacio gaseoso. El burbujeo se aplica para fomentar el desarrollo de los

microrganismos anaerobios, fomentando que empleen H_2 como donador de electrones y NO_3^- como aceptor. Tras el burbujeo, los botes se cierran herméticamente con septum de butilo y tapón de aluminio. Después, se autoclavan (20 min a $120\text{ }^\circ\text{C}$) para mantener las condiciones de esterilidad.

iii) A continuación, se realiza el inóculo, con la adición de 5 mL de fango en uno de los botes de medio, mediante la utilización de una jeringuilla y aguja por la que previamente se hace pasar por una corriente de N_2 para eliminar toda traza de O_2 y mantener un ambiente anóxico dentro del cultivo. Los botes de inóculos se mantienen en un cuarto caliente, con una temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ sobre un agitador magnético.



Figura 85. Bote pequeño donde se realizan los cultivos, sellado con septum de butilo.

Tras las primeras medidas de la concentración de NO_3^- en los botes de inóculo en un intercambiador iónico, se elige acetato de sodio como la fuente de carbono en los siguientes pasos de la experimentación.

3.2 Sistema electroquímico microbiano

Se realiza el montaje de tres reactores con diferentes configuraciones, para estudiar el uso de diferentes electrodos y la influencia de la polarización en el sistema ME-FBR.

Reactor de lecho fluidizado electroquímico microbiano

El cuerpo del reactor en los tres sistemas presenta la misma estructura principal, formado por una columna de vidrio (3 cm de diámetro interior y 30 cm de longitud) y por una placa de vidrio porosa (diámetro de poro 2) situada en la parte inferior, que divide la columna en dos zonas. La placa soporta las partículas de carbón vítreo (0,7 mm) y actúa como distribuidor, a través del cual se fuerza la fluidización del lecho hacia arriba, mediante la recirculación de gas o del propio fluido.

En la zona superior por encima de la placa se sitúa la cámara principal donde se encuentra el lecho fluidizado actuando como cátodo y tiene lugar la reducción de nitratos. El reactor presenta 6 tomas distribuidas al largo de la columna de la siguiente forma:

- Dos tomas (2 mm diámetro) situadas en la parte inferior por debajo de la placa cerámica y enfrentadas entre sí, a las que se conecta una manguera que conduce la recirculación de gas o líquido para forzar la fluidización del lecho.
- Una toma (15 mm) inclinada hacia arriba, situada en la parte inferior izquierda de la cámara principal, en la cual se introduce

el electrodo de referencia o bien un tapón para mantener sellada la cámara.

- Una toma (3 mm) en la parte superior izquierda de la cámara principal, a la que
- Las dos tomas restantes (3 mm) se encuentran en la parte derecha de la cámara principal. Se utiliza la toma superior para conectar la manguera de recirculación (Masterflex norprene), mientras que la toma inferior se mantiene cerrada con una llave de paso de 3 vías.

Para mantener un ambiente anóxico se sella la parte superior del reactor con un tapón de silicona.

Se utiliza una bomba peristáltica (Heidolph 5001) acoplada con 3 rotores con una capacidad de giro de 0-600 rpm. La calibración de la bomba se lleva a cabo mediante el bombeo de agua en una probeta a una velocidad fija y midiendo el volumen de agua recogido en un tiempo cronometrado. Se obtiene un caudal de $4,5 \cdot 10^{-3} L/s$ con una velocidad de giro de 50 rpm. La bomba está conectada a unas tuberías de goma de conectadas al reactor para llevar a cabo la recirculación desde la zona superior a la zona más inferior por debajo de la placa porosa.

Sistema de tres electrodos

Para estudiar el potencial aplicado en el reactor, se opera con un sistema compuesto por tres electrodos:

- Electrodo de referencia: es un electrodo

se conecta una llave de paso de 3 vías, por la cual se extrae muestra del sistema, efluente.

de potencial conocido y constante al paso de la corriente, que permite medir y controlar el potencial aplicado al reactor durante el proceso estudiado. En este caso se utiliza un electrodo de vidrio de Ag /AgCl 3 M HANNA.

- Electrodo de trabajo: es aquel que aplica el potencial deseado de manera controlada, facilitando la transferencia de electrones desde o hacia el lecho fluidizado. Se utilizan como electrodos de trabajo: una barra de grafito, también llamada “grafito rod” (por su nombre en inglés) con uniones de oro, y una placa de papel grafito (2,5 cm x 5 cm y 0,1 mm de espesor).
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, de tal forma que la corriente que circula a través de él equilibra el sistema. El material de este electrodo debe ser inerte con la solución del electrolito para evitar cualquier interferencia con el proceso de electrolisis (Flores B., 1995). Se utiliza como contraelectrodo una varilla de titanio platinizado (Electrodo Ti/Pt malla 10x5 de 25x40mm más 1TC Ti Ø2,5x80mm)

Las características de los tres sistemas estudiados se recogen en la tabla 4.

Tabla 27. Características y materiales utilizados en los tres reactores de estudio.

Nombre	Reactor Rod	Reactor Papel	Reactor Control
Ambiente	Anaerobio	Anaerobio	Anaerobio
Polarizado	Sí	Sí	No
Electrodo de trabajo (ánodo)	Grafito rod con unión de oro (4 cm de longitud)	Placa de grafito (2,5 cm x 5 cm y 0,1 mm espesor)	Grafito rod con unión de oro (4 cm de longitud) + Placa de grafito (2,5 x 5cm y 0,1 mm de espesor)
Contraelectrodo	Varilla fina de titanio platinizado con malla	Varilla fina de titanio platinizado con malla	Varilla fina de titanio platinizado con malla
Electrodo de referencia	Electrodo de Ag/AgCl (Hanna)	Electrodo de Ag/AgCl (Hanna)	No

Se realiza el estudio electroquímico de estos sistemas utilizando un Kithley que conecta los tres electodos (figura 11), para mantener un potencial constante en el electrodo de trabajo

(cátodo) con respecto al de referencia y ajustando la corriente en el contraelectrodo.

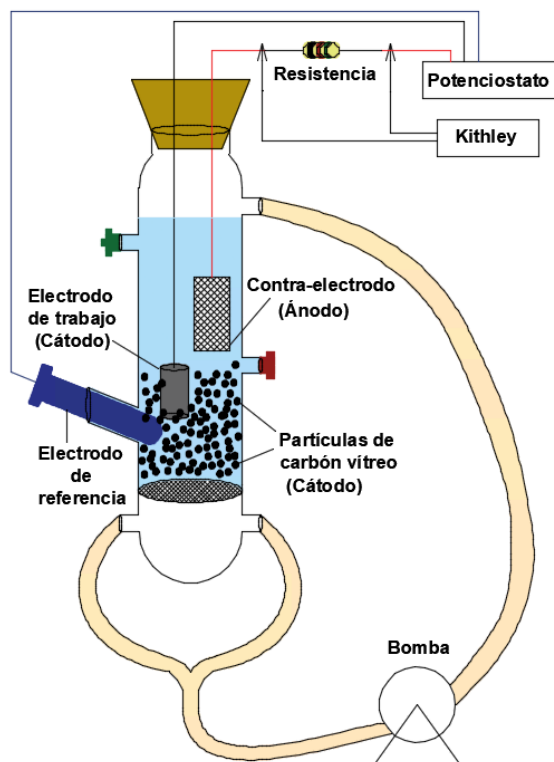


Figura 86. Esquema del Reactor utilizando como electrodo de trabajo el rod de grafito.

Como se ilustra en la figura 11, los tres electrodos deben sumergirse en la solución del electrolito por completo, manteniendo una separación entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para evitar posibles cortocircuitos.

Para realizar las conexiones de la placa de grafito con el cable del potenciostato, se acopla uno de los extremos de la placa al cable mediante un pegamento epoxi UV. La conexión de los electrodos rod se lleva a cabo mediante la unión de partículas de oro en su extremo que fijan el cable conectado al potenciostato. Posteriormente los cables del electrodo de trabajo y contraelectrodo se traspasan por el tapón de silicona superior del reactor (Figura 11), y una vez sumergidos ambos electrodos en la solución se realiza la conexión con el potenciostato.

Además, se acopla una resistencia (1 Kohm) en el cable de salida del contraelectrodo para medir la intensidad que circulaba por ella conectando sus extremos a un equipo Kithley.

3.3 Métodos analíticos

Para el seguimiento del proceso se determinan las concentraciones en los botes de cultivo de los iones (nitrato y nitrito) por cromatografía iónica y del acetato por cromatografía líquida a lo largo de un tiempo determinado.

Cromatografía de intercambio iónico

Las concentraciones de nitrato y nitrito se determinaron con un cromatógrafo de intercambio iónico Metrohm 930 Compact Ion Chromatograph Flex.

Cromatografía líquida de alta resolución

Para determinar la concentración de acetato presente en el cultivo se utiliza un cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC) de la serie HP 1100 acoplado a un detector UV con una longitud de onda de 210 nm. El compuesto circula por la columna cromatográfica (Supelco C-610H) a través de la fase estacionaria, utilizando como fase móvil H_3PO_4 0,1 % con un caudal de 0,5 mL/min para separar los componentes de la muestra.

3.4 Medidas electroquímicas

Se realiza el estudio del sistema electroquímico en cada reactor, mediante un potenciostato conectado a un ordenador y controlado por un software específico. Como técnicas electroquímicas se aplican la cronoamperometría y la voltamperometría cíclica.

Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica amperométrica simple, y una de las más utilizadas. Su funcionamiento es simple, se basa en aplicar un potencial de pulso a un electrodo de trabajo y medir la corriente que pasa a través de la célula frente al tiempo (Rezaei & Irannejad, 2019) . Su aplicación permite medir la dependencia del tiempo actual para el proceso de difusión controlada que se produce en el electrodo.

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría también llamada voltametría cíclica es una técnica electroquímica que se usa con gran frecuencia

porque aporta una gran cantidad de información experimental y conocimientos sobre los detalles cinéticos y termodinámicos del sistema químico estudiado. Se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo de manera cíclica desde un valor máximo a un mínimo a una velocidad determinada (Marken et al., 2010). En este proyecto se aplican potenciales máximos y mínimos de 0,3 a -0,9 V y de 1 a -1 V con una velocidad de 0,005 V/s.

3.5 Procedimiento experimental

Enriquecimiento de los microorganismos nitrificantes y desnitrificantes

Se lleva a cabo el enriquecimiento de microorganismos mediante la preparación de inóculos sucesivos, inyectando 5 mL de cultivos anteriores en los botes anaerobios con medio fresco. Posteriormente se etiquetan con la nueva fecha y se guardan de nuevo en el cuarto caliente sobre el agitador.

Recogida de muestras

Las muestras se toman de los botes de cultivo con una jeringuilla y aguja en las que el O₂ se elimina previamente con un flujo continuo de N₂ gas para mantener un ambiente anóxico. Parte de la muestra (2 mL) se filtra en un eppendorf para la cromatografía de intercambio iónico utilizando un filtro de jeringa de nailon de 0,45 µm. Otra pequeña parte de la muestra (1,5 mL) se filtra en un vial ámbar de cromatografía HPLC con un filtro de 0,2 µm. Todas las muestras se guardan en un

congelador para evitar la activación y desarrollo de los microorganismos.

Sustitución del tampón utilizado en el medio mínimo basal

Se realiza un estudio de sustitución del tampón carbonato (NaHCO₃) de la tabla 3, por 6 g de tampón fosfato (Na₂HPO₄) para la preparación de 1 L de medio mínimo basal. La realización del inóculo tiene lugar dentro de una cámara anaerobia, para mantener las condiciones anóxicas, se abren dos botes de cultivos con medio carbonatado y se vacía su contenido en tubos de 50 mL, posteriormente se centrifugan durante 10 min. Una vez separado el pellet del sobrenadante, se retira el sobrenadante y se resuspende el pellet en 50 mL de medio fresco fosfatado, se sellan de nuevo los botes inoculados y se guardan en el cuarto caliente.

Montaje y puesta en marcha del ME-FBR

En primer lugar, se realizan ensayos de fluidización con partículas de carbón vítreo de dos tamaños diferentes: 0,4 y 0,7 mm de diámetro. Se eligen las partículas de 0,7 mm porque su comportamiento es mejor al fluidizar con una corriente de gas.

Posteriormente, se rellena cada reactor con 120 mL de medio fresco y se sellan completamente todas sus tomas para evitar la entrada de aire. A continuación, se fluidiza cada reactor con una corriente continua de N₂(g) durante 30 min con el objetivo de crear un ambiente anóxico en su interior. Una vez transcurrido ese tiempo, se elimina la corriente de N₂ y se fluidiza con la

recirculación del gas de la zona superior de la cámara principal mediante la bomba.

Por último, se realizan las conexiones correspondientes y se polariza el reactor para llevar a cabo las medidas electroquímicas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Optimización del medio mínimo basal Fuente de carbono

Se realiza un análisis del medio inoculado con las tres fuentes de carbono, midiendo las

muestras del día 0 (cuando se realiza el inóculo) y del día siguiente en el cromatógrafo iónico. Los resultados obtenidos de cromatografía iónica recogidos en la tabla 5 indican que la disminución de nitrato es mayor en el bote que contiene acetato de sodio, mientras que la reducción de nitratos con formiato se desarrolla de manera mucho más lenta y con butirato los resultados no son concluyentes para esclarecer la disminución de nitratos.

Tabla 28. Resultados de la concentración de nitrato y nitrito medidos en el cromatógrafo iónico para las tres fuentes de carbono

Fuente de carbono	Especie	Concentración (mM)	
		Día 0	Día 1
Formiato	Nitrato	1,40	0,81
	Nitrito	0,00	0,33
Acetato	Nitrato	1,60	0,19
	Nitrito	0,00	0,96
Butirato	Nitrato	1,13	1,34
	Nitrito	0,00	0,00

A partir de estas medidas se elige el acetato de sodio como fuente óptima de carbono para el crecimiento de cepas, está elección queda confirmada por la bibliografía (Ma et al., 2013), el cual analiza varios compuestos orgánicos, resultando el acetato el compuesto más eficiente para la desnitrificación.

Evolución de la desnitrificación con el tiempo

Se realiza un seguimiento del proceso de desnitrificación en los botes de cultivo,

mediante la toma de muestras en diferentes intervalos de tiempo.

En primer lugar, se compara la evolución del proceso con las tomas realizadas en un intervalo de tiempo de 7 días, tomando como día 0 el día en el que se realiza el inóculo del cultivo. Los datos medidos en el cromatógrafo iónico y HPLC se han representado en la figura 12.

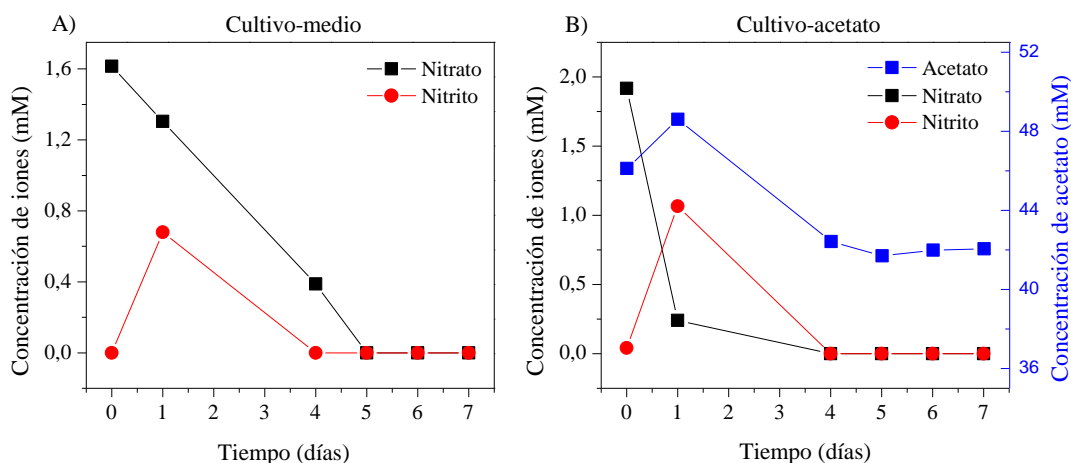


Figura 87. a) Concentración de iones (nitrato y nitrito) en el cultivo con medio. b) Concentración de iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo con acetato

Como se observa en la figura 12, la concentración de nitrato decrece a medida que evoluciona el tiempo de cultivo en ambos botes, sin embargo, el nitrato en presencia de acetato en el tiempo de 24 horas disminuye a 0,25 mientras que sin presencia de acetato esta disminución tarda en alcanzarse aproximadamente 5 días. (figura 12 a y b). Esta disminución en 24 horas de nitrato en presencia de acetato como fuente de carbono, refleja que los microorganismos se han desarrollado y han utilizado el acetato además de fuente de carbono como donador de electrones y han reducido los nitratos presentes en el medio.

La concentración de nitrito evoluciona de la misma forma en ambas gráficas, figura 12, de manera creciente hasta el primer día, con un máximo de 0,67 mM en el cultivo con medio, figura 12.a y hasta 1,07 mM en el cultivo con acetato, figura 12.b. Su forma creciente indica que los microorganismos están reduciendo el nitrato, estado de oxidación +5, a nitrito,

estado de oxidación +3, ambos solubles y detectables por el cromatógrafo iónico, hasta alcanzar un valor mínimo, a partir del cual la concentración de nitratos y nitritos no son detectados por la cromatografía, y que al haberse reducido formarían N_2 (g). Tal y como se observa en la figura 12.a la concentración de nitrato y nitrito alcanza el cero el día 5 en el bote de cultivo con medio, mientras que en el bote con acetato lo hacen el día 4, esto indica que el proceso de desnitrificación es mucho más rápido cuando se añade una fuente de carbono adicional para el crecimiento de las cepas.

En cuanto al consumo de acetato, figura 12.b, se puede observar que apenas varía su concentración a lo largo de tiempo, manteniéndose constante en valores aproximados de 42 mM durante los últimos 4 días de estudio.

Los puntos representados en la figura 12, con un intervalo de tiempo de días, nos dan una

idea de la forma en la que evoluciona cada especie. Para definir mejor su comportamiento se estudian nuevos inóculos de cultivos en el mismo medio anterior, en un

intervalo de tiempo más reducido, 25 horas, representando sus resultados en la figura 13.

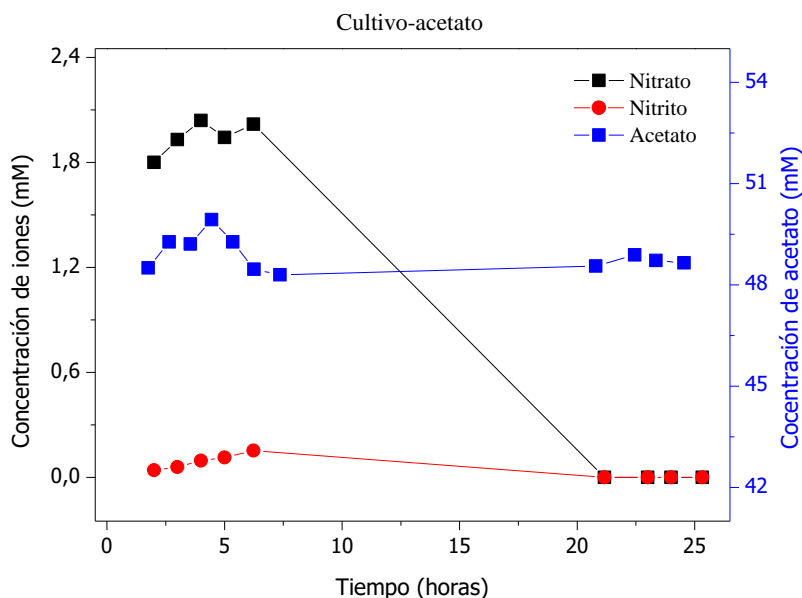


Figura 88. Concentración de los iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo con acetato durante 25 horas.

La evolución de la concentración de nitrato en la figura 13, muestra una forma constante durante las 7 primeras horas, alcanzando un valor de 2mM, seguido de un descenso hasta una concentración cero transcurridas 21 horas de estudio. Al igual que el nitrato, la concentración de nitrito mantiene su forma creciente hasta un valor de 0,15 mM durante las 7 primeras horas, y un lento descenso hasta reducir la cantidad de nitrito a cero a las 21 horas. Se puede observar una dependencia del crecimiento del nitrito con el nitrato, puesto que alcanzan sus máximos valores al mismo tiempo seguido de un descenso pronunciado hasta las 21 horas.

En cuanto a la concentración de acetato, se observa que hay una variación muy leve, casi nula durante todo el estudio manteniéndose entre valores de 48-50 mM.

Variación de la solución tampón utilizada en el medio mínimo basal

La cantidad inicial de acetato añadida en los experimentos es 50 mM, al no observarse mucho consumo en las gráficas 12.b y 13, se cuestiona si los microorganismos utilizan el carbono proveniente del tampón carbonato (NaHCO_3) para su crecimiento. Para solucionar esta cuestión se modifica la solución tampón utilizada en el medio mínimo basal, cambiando el carbonato por fosfato

(NaH_2PO_4). Se realiza el estudio inoculando ambos medios y recogiendo muestras en el mismo intervalo de tiempo durante 70 horas

(aproximadamente 3 días), sus resultados se representan en la figura 14

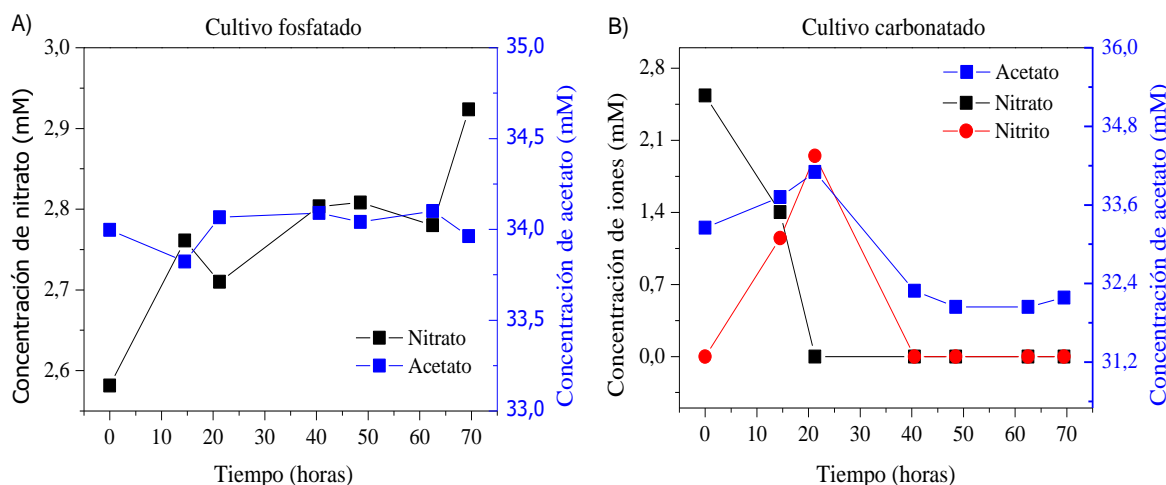


Figura 89. a) Concentración de nitrato y acetato en el cultivo fosfatado. b) Concentración de iones (nitrato y nitrito) y acetato en el cultivo carbonatado.

El cultivo en el medio fosfatado figura 14.a, no presenta una evolución del proceso de desnitrificación, puesto que no se detecta la formación de iones nitrito en ninguna muestra y la concentración de nitrato aumenta progresivamente tomando un valor máximo de 2,92 mM tras las 70 horas de estudio. Por otra parte, la concentración de acetato toma valores similares en ambos cultivos, reduciéndose hasta 32 mM en el cultivo carbonatado, figura 14.b y manteniéndose constante en valores de 34 mM en el cultivo fosfatado.

A partir de este estudio se descarta utilizar la solución de tampón fosfato para el medio mínimo basal, ya que no potencia el crecimiento de las cepas para el proceso de desnitrificación. Tal y como se muestra en la

figura 14 el tampón carbonato proporciona las condiciones idóneas para la biomasa en estudio consiguiendo finalmente nuestro objetivo que es la reducción de los nitratos, aunque no logramos esclarecer qué papel tiene el acetato y el tampón carbonato en el desarrollo de la biomasa, para lo que se tendría que hacer estudios posteriores de identificación de microbiota y del estudio de su metabolismo.

Variación de la concentración de KNO_3 suministrada en el medio

Para visualizar mejor el consumo de acetato en el cultivo, se incrementa diez veces la cantidad de nitrato potásico (KNO_3) en el medio mínimo basal, añadiendo 3 gr/ L, lo que supone una concentración final de 30 mM. Los resultados se representan en la figura 15.

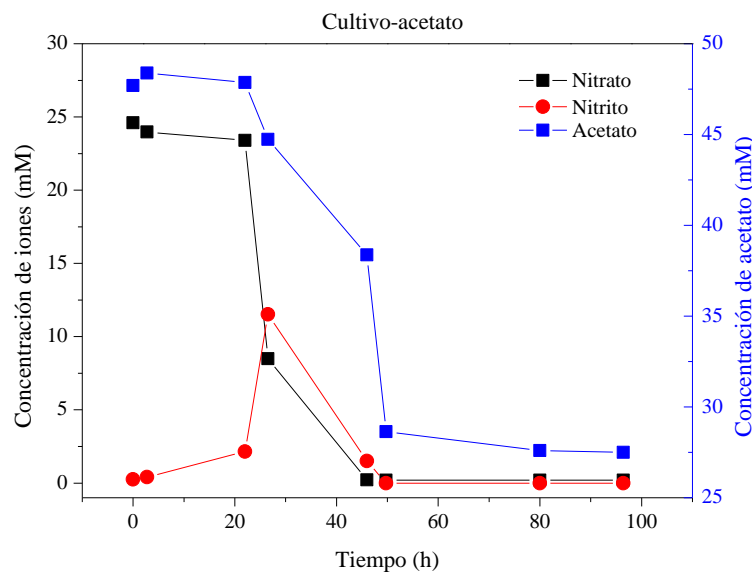


Figura 90. Concentración de iones (nitrato y nitrito) en el cultivo con acetato durante 96 horas (aproximadamente 4 días).

La evolución del consumo de acetato en la figura 15 muestra una disminución de su concentración frente al tiempo de cultivo, en el intervalo de 22- 52 h su pendiente negativa es muy pronunciada, disminuyendo su concentración desde 47 mM hasta 27,6 mM y manteniéndose prácticamente constante a partir de esta medida. Por otra parte, la reducción de nitrato parte con una medio, se observa un incremento de la cantidad de nitratos transformada a nitritos, alcanzando un pico máximo de concentración 11,5 mM en 26 horas, y reduciéndose por completo a N_2 en 52 horas. La figura 15 muestra unos resultados satisfactorios del proceso de desnitrificación, desarrollando la máxima transformación de nitratos aproximadamente en la mitad del tiempo de operación del cultivo. Además, esclarece la relación del consumo de acetato en el proceso de desnitrificación como fuente de carbono,

concentración de 24,6 mM en las primeras medidas y se reduce por completo en 52 horas. Estas medidas confirman el consumo de acetato por parte de los microorganismos durante la etapa de desnitrificación, puesto que ambas especies se reducen de forma proporcional con la evolución del tiempo de cultivo.

Al aumentar la cantidad inicial de KNO_3 en el con una relación cercana 2:1 (consumo acetato /nitrato reducido).

4.2 Interacción de los microorganismos con el cátodo

La interacción de los microorganismos activos con el cátodo se estudia mediante la voltametría cíclica, aplicando al sistema un barrido de potencial definido. Los resultados obtenidos con esta técnica (voltamogramas) representan la densidad de corriente frente al potencial aplicado.

La figura 16 recoge los resultados para unos potenciales máximos y mínimos de 0,3V a -

0,9 V respectivamente, antes de realizar el inóculo en los reactores (abiótico).

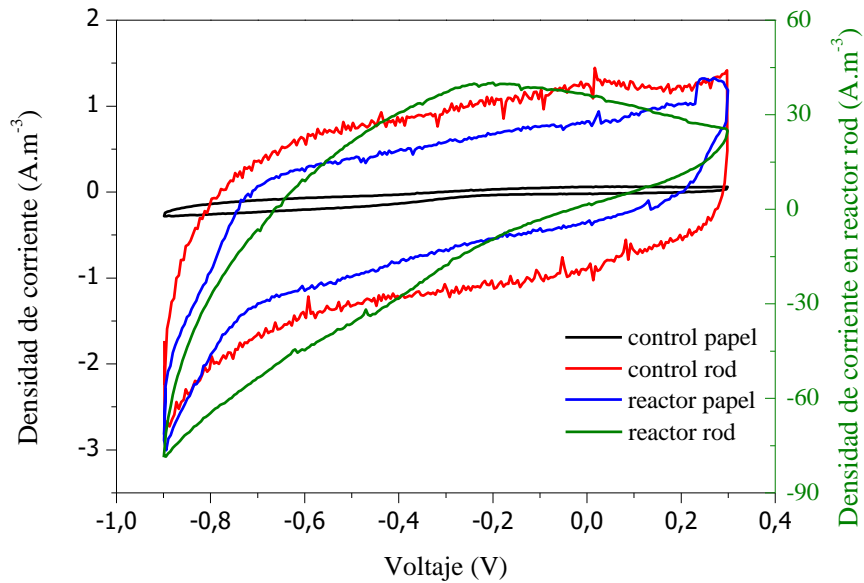


Figura 91. Representación de las voltametrías cíclicas en los tres sistemas de estudio: reactor rod (verde), reactor papel (azul), reactor control con cátodo rod (rojo) y reactor control con cátodo de papel grafito (negro).

Como se observa en la figura 16, el voltamograma que se corresponde con el reactor control con cátodo de papel es una línea recta prácticamente sin picos apreciables, por lo que los posibles picos de oxidación-reducción que puedan tener las bacterias una vez inoculado el reactor se van a visualizar en ese plano de trabajo. El reactor control con cátodo rod y el reactor con el cátodo de papel de grafito, muestran una forma sigmoïdal, presentan dos picos máximos y mínimos en potenciales de 0,3 V y -0,9 V y alcanzan una densidad de corriente en valor absoluto máxima de 2,5 A/m³.

El reactor con el cátodo rod alcanza densidades de corriente en valor absoluto (80 A/m³) mucho más elevadas que los otros

reactores, presenta un pico mínimo en -0,9 V y un máximo en -0,3 V que puede estar relacionado con un pico de oxidación-reducción que aporte información adicional una vez se haya inoculado el reactor o debido a un cambio en las estrategias microbianas para tomar electrones del electrodo fluidizado (Harnisch & Freguia, 2012).

Se realizaron además medidas de cronoamperometría en los primeros días del sistema, sin aplicar ningún potencial y sin inocular todavía el reactor, observándose medidas de cronoamperometría cero. Esto nos indica que el sistema no consume ni produce electrones.

Desnitrificación en un ME-FBR de cátodo fluidizado

A pesar de que no se llegaron a completar todas las medidas del proceso de desnitrificación dentro del reactor, se puede validar la hipótesis de que el uso de un lecho de partículas fluidizadas actuando como cátodo promueve la reducción de nitratos mediante la intervención de bacterias electroactivas tal como lo recoge Tejedor (Tejedor-Sanz et al., 2020). Este proyecto llevó a cabo la reducción nitratos en un reactor polarizado negativamente $-0,6$ V, sin la adición de ningún sustrato adicional como fuente de energía. Primero acondiciona el electrolito para fomentar el desarrollo de microorganismos capaces de usar un electrodo como donantes de electrones, posteriormente se inyecta una cantidad de nitrato provocando una rápida caída de corriente en función del tiempo, indicando así la presencia de reacciones de reducción. Tras realizar el análisis de las especies de nitrógeno se confirma la reducción de nitratos a N_2 por procesos bioelectroquímicos.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio realizado en este proyecto de desnitrificación en un ME-FBR utilizando un cátodo como lecho fluidizado aporta las siguientes conclusiones:

- El uso de acetato de sodio como fuente de carbono óptima para enriquecer los microorganismos reductores de nitratos

presentes en el agua residual a tratar.

- La aportación inicial de KNO_3 en una concentración 30 mM, para completar correctamente el proceso de desnitrificación en el cultivo en un intervalo de tiempo de 52 horas aproximadamente.
- Elección de partículas de carbón vitreo de $0,7$ mm de diámetro para fluidizar adecuadamente dentro del reactor ME-FBR y actuando como cátodo.
- Caracterización de tres sistemas electroquímicos, realizando voltametrías cíclicas entre $-0,9$ V y $0,3$ V, alcanzando mayor densidad de corriente en el reactor rod, y estableciendo posibles picos de oxidación-reducción una vez se haya inoculado el reactor.

Como posibles recomendaciones de cara a futuras investigaciones, se recomienda profundizar el estudio de la configuración del reactor, para definir qué tipo de material consigue incrementar en mayor medida la transferencia de electrones en el proceso de desnitrificación. Además, sería conveniente estudiar las posibles modificaciones del proceso por la presencia de más compuestos (sulfatos, fosfatos, etc.) en las aguas residuales, para mantener la efectividad del proceso.

6. BIBLIOGRAFÍA

Albornoz, L. L., Marder, L., Benvenuti, T., & Bernardes, A. M. (2019). Electrodialysis applied to the treatment of an university

- sewage for water recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102982.
- Arevalo, G., Galvis, A., Postgraduados, C. De, & Mendoza-hernandez, T. (2007). Aplicación de fertilizantes sintéticos o abonos verdes y su efecto sobre la cantidad de nitrato residual en el suelo. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y Del Ambiente*, 13(2), 85–90.
- Bajracharya, S., Sharma, M., Mohanakrishna, G., Dominguez Benneton, X., Strik, D. P. B. T. B., Sarma, P. M., & Pant, D. (2016). An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond. *Renewable Energy*, 98, 153–170.
- Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Purushothaman, M. (2017). Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1492–1514.
- Bhatia, S. K., Joo, H. S., & Yang, Y. H. (2018). Biowaste-to-bioenergy using biological methods – A mini-review. *Energy Conversion and Management*, 177(September), 640–660.
- BOE. (2003). *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. (pp. 17467–17488). España
- Bohdziewicz, J., Bodzek, M., & Wąsik, E. (1999). The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination*, 121(2), 139–147.
- Cao, X., Huang, X., Liang, P., Xiao, K., Zhou, Y., Zhang, X., & Logan, B. E. (2009). A new method for water desalination using microbial desalination cells. *Environmental Science and Technology*, 43(18), 7148–7152.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2003). Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1–2), 15–29.
- Chen, G., Zhang, Y., Wang, X., Chen, F., Lin, L., Ruan, Q., Wang, Y., Wang, F., Cao, W., & Chiang, P. (2020). Optimizing of operation strategies of the single-stage partial nitrification-anammox process. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120667.
- Clasen, T., Pruss-Ustun, A., Mathers, C. D., Cumming, O., Cairncross, S., & Colford, J. M. (2014). Estimating the impact of unsafe water, sanitation and hygiene on the global burden of disease: Evolving and alternative methods. *Tropical Medicine and International Health*, 19(8), 884–893.
- Clauwaert, P., Rabaey, K., Aeltermann, P., De Schamphelaire, L., Pham, T. H., Boeckx, P., Boon, N., & Verstraete, W.

- Ge, Z., Ping, Q., Xiao, L., & He, Z. (2013). Reducing effluent discharge and recovering bioenergy in an osmotic microbial fuel cell treating domestic wastewater. *Desalination*, *312*, 52–59.
- Ghafari, S., Hasan, M., & Aroua, M. K. (2008). Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review. *Bioresource Technology*, *99*(10), 3965–3974.
- Harnisch, F., & Freguia, S. (2012). A basic tutorial on cyclic voltammetry for the investigation of electroactive microbial biofilms. In *Chemistry - An Asian Journal* (Vol. 7, Issue 3, pp. 466–475). John Wiley & Sons, Ltd.
- Häyrynen, K., Pongrácz, E., Väisänen, V., Pap, N., Mänttari, M., Langwaldt, J., & Keiski, R. L. (2009). Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, *240*(1–3), 280–289.
- Huang, L., Regan, J. M., & Quan, X. (2011). Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, *102*(1), 316–323.
- Kadier, A., Simayi, Y., Abdesahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., & Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, *55*(1), 427–443.
- Kelly, P. T., & He, Z. (2014). Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 153, pp. 351–360). Elsevier Ltd.
- Kim, Y. S., Nakano, K., Lee, T. J., Kanchanatawee, S., & Matsumura, M. (2002). On-site nitrate removal of groundwater by an immobilized psychrophilic denitrifier using soluble starch as a carbon source. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *93*(3), 303–308.
- Lakshmi, L. P. (2010). a Study on Denitrification in a Fluidized Bed Bioreactor. *Engineering Conferences International*.
- Lehnert, N., Dong, H. T., Harland, J. B., Hunt, A. P., & White, C. J. (2018). Reversing nitrogen fixation. In *Nature Reviews Chemistry* (Vol. 2, Issue 10, pp. 278–289). Nature Publishing Group.
- Liu, G., & Wang, J. (2017). Enhanced removal of total nitrogen and total phosphorus by applying intermittent aeration to the Modified Ludzack-Ettinger (MLE) process. *Journal of Cleaner Production*, *166*, 163–171.
- Liu, J., Zhang, F., He, W., Zhang, X., Feng, Y., & Logan, B. E. (2014). Intermittent contact of fluidized anode particles containing exoelectrogenic biofilms for continuous power generation in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, *261*, 278–284.

- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181–5192.
- Ma, X., Shan, Y., Zhang, F., & Wang, J. (2013). Aerobic denitrification characteristics research of *Pseudomonas* strains HFX08. *Applied Mechanics and Materials*, 253–255, 903–907.
- Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M. (2010). Cyclic voltammetry. In *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications* (pp. 57–106). Springer Berlin Heidelberg.
- Özkaya, B., Kaksonen, A. H., Sahinkaya, E., & Puhakka, J. A. (2019). Fluidized bed bioreactor for multiple environmental engineering solutions. *Water Research*, 150, 452–465.
- Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. In *Bioresource Technology* (Vol. 101, Issue 6, pp. 1533–1543). Elsevier Ltd.
- Rezaei, B., & Irannejad, N. (2019). Electrochemical detection techniques in biosensor applications. In *Electrochemical Biosensors* (pp. 11–43). Elsevier.
- Rodríguez, P. (2016). “*Puesta En Marcha Y Operación De Un Reactor Uasb F Híbrido Para Desnitrificación Simultánea Autótrofa Y Heterótrofa .*” *April*, 86.
- Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., & Yüksel, M. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206–1214.
- Schröder, U., Harnisch, F., & Angenent, L. T. (2015). Microbial electrochemistry and technology: Terminology and classification. *Energy and Environmental Science*, 8(2), 513–519.
- Tejedor-Sanz, S. (2016). *Merging Microbial Electrochemical Systems with Conventional Reactor Designs for Treating Wastewater*. 205.
- Tejedor-Sanz, S. (2017). *Reactores de lecho fluidizado electroquímicos microbianos: ecoinnovación en el tratamiento de aguas industriales*. Revista Aguas Residuales Info.
- Tejedor-Sanz, S., Fernández Labrador, Patricia Manchón, C., & Esteve-Núñez, A. (2020). Fluidized bed cathodes as suitable electron donors for bacteria to remove nitrogen and produce biohydrogen. *Electrochemistry Communications*, 116, 106759.
- Tejedor-Sanz, S., Ortiz, J. M., & Esteve-Núñez, A. (2017). Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of

- brewery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 330, 1068–1074.
- Tomaszewski, M., Cema, G., & Ziemińska-Buczyńska, A. (2017). Influence of temperature and pH on the anammox process: A review and meta-analysis. *Chemosphere*, 182, 203–214.
- Varanasi, J. L., & Das, D. (2017). Characteristics of microbes involved in microbial fuel cell. In *Microbial Fuel Cell: A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts* (pp. 43–62). Springer International Publishing.
- Velthof, G. L., Lesschen, J. P., Webb, J., Pietrzak, S., Miatkowski, Z., Pinto, M., Kros, J., & Oenema, O. (2014). The impact of the Nitrates Directive on nitrogen emissions from agriculture in the EU-27 during 2000-2008. *Science of the Total Environment*, 468–469, 1225–1233.
- Vijay, A., Chhabra, M., & Vincent, T. (2019). Microbial community modulates electrochemical performance and denitrification rate in a biocathodic autotrophic and heterotrophic denitrifying microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 272, 217–225.
- Wang, H., & Ren, Z. J. (2013). A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology. *Biotechnology Advances*, 31(8), 1796–1807.
- Wang, X., Aulenta, F., Puig, S., Esteve-Núñez, A., He, Y., Mu, Y., & Rabaey, K. (2020). Microbial electrochemistry for bioremediation. *Environmental Science and Ecotechnology*, 1(December 2019), 100013.
- Ware, G. W. (1989). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (G. W. Ware (ed.); Vol. 107). Springer New York.
- WWAP (UNESCO World Water Assessment). (2017). World Water Development Report, Wastewater: The Untapped Resource. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).
- WWAP (UNESCO World Water Assessment). (2019). *The United Nations world development report 2019. Leaving no one behind*.
- Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M., & Sakai, Y. (1996). A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production. *Water Science and Technology*, 34(3-4-4 pt 2), 395–404.
- Zhang, F., Li, J., & He, Z. (2014). A new method for nutrients removal and recovery from wastewater using a bioelectrochemical system. *Bioresource Technology*, 166, 630–634.
- Zhu, C., Wang, H., Yan, Q., He, R., & Zhang, G. (2017). Enhanced denitrification at biocathode facilitated with biohydrogen production in a three-chambered bioelectrochemical system (BES) reactor. *Chemical Engineering Journal*, 312, 360–366.

Páginas web consultadas

www.aguasresiduales.info. (2017). *Las formas múltiples del Nitrógeno (amónio-nitrito-nitrato-nitrificación-desnitrificación).*

<https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/las-formas-multiples-del-nitrogeno>

www.iagua.es. (2019). *Concluye Life ANSWER con el desarrollo de una innovadora solución para tratar aguas residuales* / *iAgua.*

<https://www.iagua.es/noticias/proyecto-life-answer/concluye-life-answer-desarrollo-innovadora-solucion-tratar-aguas>

www.life-answer.eu.es. (2018). *Newsletters Life-Answer.* http://life-answer.eu/wp-content/uploads/2018/10/Newsletter-October_Life-ANSWER.html

www.rmu.es. (2020). *Energy Efficiency - Rudolf Messner Umwelttechnik.* <http://www.rmu.de/energy-efficiency.html>

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MÁSTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MÁSTER

**Transporte de Ketoprofeno a través de la Zona no
Saturada: Modelización de Ensayos de Infiltración**

AUTOR:
Raisa Gabriela Salvi

DIRECTORAS:
**Dra. Raffaella Meffe y Dra. Virtudes Martínez Hernández (IMDEA
Agua)**

Alcalá de Henares, 03 de junio de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	221
1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	221
1.1. Introducción y Justificación	221
1.2. Objetivos	225
2. METODOLOGÍA.....	226
2.1. Ensayos de Infiltración a Escala de Laboratorio	226
2.2. Modelización Numérica.....	227
2.2.1. Modelo de Flujo	228
2.2.2. Modelo de Transporte Conservativo (Trazador) ...	228
2.2.3. Modelo de Transporte Reactivo	229
2.2.4. Configuración de las Modelizaciones de las columnas S y VS	230
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	235
3.1. Modelo de Flujo y Transporte	235
3.1.1. Columna S.....	235
3.2. Modelo de Transporte Reactivo..	240
3.2.1. Columna S.....	240
3.2.2. Columna VS.....	243
3.3. Comparación entre las Columnas	244
4. CONCLUSIONES.....	247
4.1. Investigaciones Futuras.....	248
5. BIBLIOGRAFÍA.....	248
6. ANEXOS.....	254

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación y ejemplos de CPEs (adaptado de Barceló, 2003)	222
Tabla 2 Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (dominio del modelo, parámetros de	

las capas de suelo y virutas de madera) 233 |

Tabla 3. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (condiciones iniciales y de borde, parámetros de entrada del flujo y transporte, y parámetros a calibrar)	234
Tabla 4. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna S medidos cada día (Meffe et al., 2016) y volúmenes de agua y flujos simulados	236
Tabla 5. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la columna S	236
Tabla 6. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna VS medidos cada día (Meffe et al., 2016) y los volúmenes de agua y flujos simulados.....	238
Tabla 7. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la capa de virutas de madera en la columna VS.	238
Tabla 8. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de suelos en la columna S.....	241
Tabla 9. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de virutas de madera en la columna VS.	243

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del desarrollo de los modelos	226
Figura 2. Esquema de los ensayos en columna, cuyos datos fueron utilizados para las simulaciones	

(tomado de Meffe et al., 2017)
 227

Figura 3. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl⁻) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,998$ y $RMSE = 3,233E-04$) 237

Figura 4. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl⁻) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,977$ y $RMSE = 9,272E-04$) 240

Figura 5. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,986$ y $RMSE = 5,831E-08$) 241

Figura 6. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,994$ y $RMSE = 1,606E-09$). 244

Figura 7. Curvas de paso (*breakthrough curves*) del ketoprofeno obtenidas a través del modelo matemático de transporte reactivo de las columnas S y VS en comparación con los datos observados 246

α_d : ángulo entre la dirección del flujo y el eje vertical

α_L : Dispersividad longitudinal

ARS: Agua residual sintética

c: concentración del soluto en la fase acuosa

Cl⁻: Cloruro

CPE: Contaminante de preocupación emergente

D^w : Coeficiente de dispersión hidrodinámico

EDAR: Estación de depuración de aguas residuales

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

FV: Filtro verde

h: Potencial de presión

I: factor de tortuosidad

J_w : flujo del agua

K: función de la conductividad hidráulica no saturada

K_d : Coeficiente de distribución

K_r : conductividad hidráulica relativa

K_s : Conductividad hidráulica saturada

μ_w : Coeficiente cinética de primer orden de degradación

MTBE: Metil t-butil éter

n: Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo

NaCl: Cloruro de sodio

PBDEs: éteres de difenilo polibromados

TABLA DE ABREVIATURAS

AINE: Antiinflamatorio no esteroideo

α : parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo

Q_r : contenido residual de agua

Q_s : contenido de agua a saturación

R: factor de retardo

R^2 : Coeficiente de determinación

RMSE: Raíz cuadrada del error cuadrático
medio

ρ : densidad del suelo

S: término general de pérdida de agua

s: concentración del soluto en la matriz sólida

t: tiempo

θ : Contenido volumétrico de agua

v: velocidad promedio del agua a través de los
poros del suelo

z: coordenadas espaciales

RESUMEN

El comportamiento del antiinflamatorio ketoprofeno ha sido descrito durante su infiltración a través del suelo de un filtro verde (FV) sin enmendar y enmendado con una capa de 10 cm de astillas de madera. Para ello, se han desarrollado dos modelos numéricos de transporte reactivo, los cuales simulan los resultados obtenidos experimentalmente en dos ensayos de infiltración publicados en Meffe et al. (2016, 2017).

La modelización de los datos observados se ha llevado a cabo mediante el software Hydrus-1D, que simula la dinámica unidimensional del flujo de agua y del transporte de solutos. Primeramente, se ha realizado las modelizaciones de flujo. A partir del modelo de transporte conservativo, se han calibrado los parámetros hidráulicos (conductividad hidráulica, K_s y dispersividad longitudinal, α_L). El modelo de transporte reactivo del ketoprofeno ha permitido la cuantificación de los procesos reactivos a los que el contaminante está sometido durante su infiltración en el FV, a través de la calibración de los parámetros relativos a los fenómenos de sorción (coeficiente de distribución - K_d) y degradación (constante cinética de primer orden de degradación - μ_w).

Los parámetros del transporte reactivo obtenidos en ambas columnas han confirmado lo descrito en la literatura. La presencia de astillas de madera incrementa los procesos de sorción y biodegradación en un FV,

obteniéndose una K_d y μ_w para la capa de virutas de cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelo.

En cuanto a la utilización de virutas de madera para el tratamiento del ketoprofeno en el suelo, las curvas de llegada de este contaminante modelizadas con Hydrus-1D han demostrado que la presencia de las astillas aumenta el porcentaje de eliminación del fármaco de un 33% a un 95% con respecto a un suelo sin enmienda.

1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción y Justificación

Los Contaminantes de Preocupación Emergente (CPEs) son clases de compuestos (Tabla 1) potencialmente tóxicos, cuya persistencia y efectos en el medio ambiente se están todavía investigando (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Por lo tanto, estas sustancias no se incluyen en los sistemas de control de calidad de agua, y tampoco están recogidas en la legislación sobre el vertido de aguas residuales a cuerpos de agua (Bolong et al., 2009). Todo esto conlleva la ausencia de un objetivo de eliminación de CPEs en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) (Bolong et al., 2009). De hecho, las EDARs convencionales no poseen tecnologías de tratamiento para eliminar los CPEs de manera eficiente, ya que no han sido diseñadas

con esta finalidad (Meffe et al., 2017). Consecuentemente, estos compuestos

alcanzan los cuerpos de agua superficial y subterránea (Murray et al., 2010).

Tabla 29 Clasificación y ejemplos de CPEs (adaptado de Barceló, 2003)

Clasificación	Ejemplos
Fármacos	
Antibióticos	Trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfadimidina
Analgésicos y antiinflamatorios	Codeína, ibuprofeno, ketoprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Psicotrópicos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-Bloqueantes	Metoprolol, propanolol, timolol
Contrastes para Rayos X	Iopromida, iopamidol, diatrizoato
Esteroides y Hormonas	
Anticonceptivos	Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Productos de Cuidado Personal	
Fragancias	Nitropolicíclicos y Macrocíclicos
Agentes para la Protección solar	Benzofenona, Metil-Benzilideno
Repelentes de insectos	NN-dietil-toluamida
Agentes de Limpieza Superficial	
Surfactantes	Alquilfenoles, Carboxilatos Alquilfenoles
Retardantes de Llama	
Retardantes de llama	éteres de difenilo <i>polibromados</i> (PBDEs)
Agentes y Aditivos Industriales	
Agentes industriales y aditivos	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos, bisfenol A
Aditivos para la Gasolina	
Aditivos para la Gasolina	Dialquil éteres, metil tert-butil éter (MTBE)
Subproductos de Desinfección	
Subproductos de desinfección	Bromoácidos, Bromo acetonitrilos, Bromatos

De los grupos de CPEs presentados en la Tabla 1, en los últimos años ha habido un creciente interés y concienciación sobre los fármacos (Moreno-Ortiz et al., 2013). Estos constituyen una variedad de compuestos químicos utilizados para el diagnóstico, cura, atenuación de síntomas, tratamiento o prevención de enfermedades tanto en humanos como en animales. Son sustancias biológicamente activas diseñadas para

interactuar con organismos vivos (Cartagena, 2011).

El consumo de medicamentos en el mundo sigue una tendencia continua hacia el aumento (Gracia-Lor et al., 2012). En España, datos del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social muestran que, entre 2004 y 2018, las recetas médicas aumentaron un 30%, llegando a cerca de 924 millones en 2018

(<http://www.mscbs.gob.es>). Entre los grupos de compuestos farmacéuticos más consumidos de manera global están los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) (Moreno-Ortiz et al., 2013), medicamentos utilizados para el control del dolor, la inflamación y la fiebre, como el diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, el ketoprofeno (Pireto Setién, 2007). Asimismo, también es importante destacar que muchos de los AINEs se venden sin receta (Cleuvers, 2004), intensificando aún más las inmisiones de estos compuestos al medio ambiente.

Por lo tanto, debido al intenso consumo y descarga de estas sustancias, los AINEs atingen concentraciones detectables en el medio ambiente (Cleuvers, 2004) y de manera global (Stumpf et al., 1999). Heberer (2002) ha detectado en Alemania concentraciones de diclofenaco hasta $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales y $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de ibuprofeno en aguas subterráneas. Stumpf et al. (1999) han identificado diclofenaco, ibuprofeno y otros AINEs en los efluentes tratados por EDARs convencionales en Brasil en concentraciones de aproximadamente $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, Chen et al. (2008) han encontrado ketoprofeno, ibuprofeno y diclofenaco en concentraciones traza en las aguas superficiales en Taiwán y, según Chen et al. (2011), el ibuprofeno ha aparecido en suelos en China en un rango de concentraciones de $1,51 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $5,03 \mu\text{g kg}^{-1}$.

La presencia de los fármacos y en especial los AINEs, aunque sea a concentraciones en

general consideradas bajas (ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$), puede conllevar efectos dañinos para la salud de los seres humanos y para el medio ambiente (Daughton y Ternes, 1999). Mezzelani et al. (2018) han detectado una acumulación significativa de diclofenaco e ibuprofeno en mejillones *Mytilus galloprovincialis* expuestos a estos medicamentos. Los mismos autores han descrito como el diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno han causado alteraciones de parámetros inmunológicos, efectos genotóxicos, modulación del metabolismo de los lípidos y cambios en el ciclo celular de los organismos investigados. Cleuvers (2004) ha concluido que la toxicidad de la mezcla de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y ácido acetilsalicílico es considerable para el medio ambiente acuático, incluso a concentraciones en las que los compuestos individuales han demostrado poco o ningún efecto dañino. Asimismo, se ha descrito que especies de buitres han sido envenenados por el diclofenaco, probablemente por insuficiencia renal, registrándose un decremento importante del número de individuos en el subcontinente indio (Swan et al., 2006). Por lo anterior, se ha prohibido el uso, fabricación y venta de este medicamento en India, Pakistán y Nepal en 2006 (Cuthbert et al., 2011).

Con el objetivo de atenuar la presencia de AINEs en el medio ambiente y sus potenciales efectos dañinos y considerando que la eliminación de estos compuestos en las EDARs es incompleta (Capodaglio et al., 2018), se ha estudiado diferentes técnicas de

depuración de aguas residuales para potencializar la eficiencia de eliminación de estas sustancias (Bagheri et al., 2017; Rodríguez-Narvaez et al., 2017; Capodaglio et al., 2018; Rosman et al., 2018). Se ha demostrado que los tratamientos avanzados de depuración, como el carbón activo, procesos de oxidación avanzada, osmosis inversa y otros, son muy efectivos en la eliminación de algunos AINEs, pudiendo llegar hasta valores de aproximadamente un 85% (Bagheri et al., 2017). Sin embargo, estos sistemas de mayor tecnificación no se encuentran habitualmente en las EDARs convencionales porque conllevan un alto gasto económico y requieren personal con formación adecuada para su operación, inabordable especialmente para pequeños municipios.

En este contexto, los sistemas de tratamiento no convencionales, como los Filtros Verdes (FVs), son considerados tecnologías más viables para pequeñas poblaciones o viviendas aisladas, ya que presentan coste más bajo de instalación, menor consumo energético y mantenimiento más sencillo, acordes con las necesidades de pequeños municipios (Martínez-Hernández et al., 2018).

Un FV consiste en una superficie de terreno cubierto de una plantación forestal a las que se aplica agua residual de núcleos urbanos, con el objetivo de conseguir su depuración mediante mecanismos de atenuación natural llevados a cabo por el conjunto suelo-plantas-microorganismos. Los principales procesos que contribuyen a la atenuación de los

contaminantes en los FVs son la sorción, biodegradación y la absorción por parte de las plantas (de Bustamante Gutiérrez et al., 2009; Martínez-Hernández et al., 2018). Si además del tratamiento el objetivo es recargar el acuífero, el FV recibe agua en exceso. Esto significa que la fracción del agua aplicada al suelo que no se consume por evapotranspiración se infiltra a través de la zona no saturada hasta llegar a las aguas subterráneas.

Los trabajos sobre la capacidad de los FVs de atenuar las concentraciones de los AINEs son escasos. Martínez-Hernández et al. (2018) describe como los porcentajes de eliminación llegan hasta un 90% en el caso del naproxeno, confirmando el gran potencial que los FVs poseen frente a la eliminación de estos tipos de sustancias. Sin embargo, cabe destacar el comportamiento del ketoprofeno, cuyo porcentaje de atenuación solamente alcanza un valor del 55% poniendo de manifiesto el carácter más recalcitrante de este compuesto. De esta manera, se ha concluido que este compuesto podría suponer un mayor riesgo a las aguas subterráneas.

Dicho lo anterior, es evidente la importancia de desarrollar el conocimiento sobre los mecanismos de transporte y transformación del ketoprofeno en medios porosos y sobre las maneras de aumentar el porcentaje de atenuación de este contaminante en los FVs.

En este contexto, ensayos en columna a escala de laboratorio son considerados una

metodología adecuada y consistente para este tipo de investigación (Kiecak et al., 2020). El principio básico de un ensayo en columna es bombear agua con una composición química conocida a través de una columna llena de un substrato específico (ej. suelo de origen y características hidráulicas conocidas) (Banzhaf y Hebig, 2016). La concentración de compuestos de interés es analizada en el agua que sale de la columna para obtener su curva de paso (*breakthrough curve*) y, dependiendo de los objetivos del estudio, también a lo largo del perfil de la columna (*depth profile*).

En particular, Meffe et al. (2016) han realizado ensayos en columna y demostrado que la adición de enmiendas orgánicas (ej. virutas de madera) al suelo mejora el rendimiento de eliminación de este compuesto en los FVs, debido al aumento de la actividad de los microorganismos en presencia de una fuente más abundante de carbono, así como también al aumento de las posiciones de sorción (Meffe et al., 2016). Así, el riesgo de lixiviación de este AINE en el subsuelo podría ser atenuado.

Los datos obtenidos mediante ensayos en columna pueden ser reproducidos a través de simulaciones numéricas para desarrollar modelos de flujo y transporte de AINEs como el ketoprofeno en medios porosos y no saturados (como es el caso de los FVs). A través de las modelizaciones se pueden cuantificar los parámetros hidráulicos y procesos a los cuales el contaminante objeto de estudio está sometido en la zona vadosa del

suelo, siendo posible determinar en más detalle el destino y la ruta de esta sustancia. Por lo tanto, de manera general, los modelos son una herramienta de apoyo esencial para gestionar los recursos hídricos y establecer límites de emisión y normas de calidad ambiental.

1.2. Objetivos

El objetivo general del presente proyecto consiste en describir el comportamiento del antiinflamatorio ketoprofeno durante su infiltración a través del suelo de un FV sin enmendar y del mismo suelo enmendado con virutas de madera. Para este fin, se han desarrollado dos modelos numéricos de transporte reactivo que analizan los resultados obtenidos mediante dos ensayos de infiltración (ensayos en columna).

Como objetivos específicos se plantean:

- Obtener los parámetros hidráulicos del suelo y del suelo enmendado en las columnas;
- Cuantificar los procesos reactivos a los que está sometido el ketoprofeno durante su infiltración;
- Comparar el transporte del ketoprofeno en un suelo natural y enmendado con virutas de madera;
- Evaluar el uso de virutas de madera para mejorar el tratamiento del ketoprofeno fomentando los procesos de sorción y/o biodegradación.

2. METODOLOGÍA

En esta sección se detalla la metodología empleada para el desarrollo del modelo numérico de transporte reactivo del ketoprofeno en un suelo natural (Columna S)

y también en un suelo enmendado con virutas de madera (Columna VS). En ese sentido, se describe a continuación las fases de desarrollo del modelo (Figura 1).

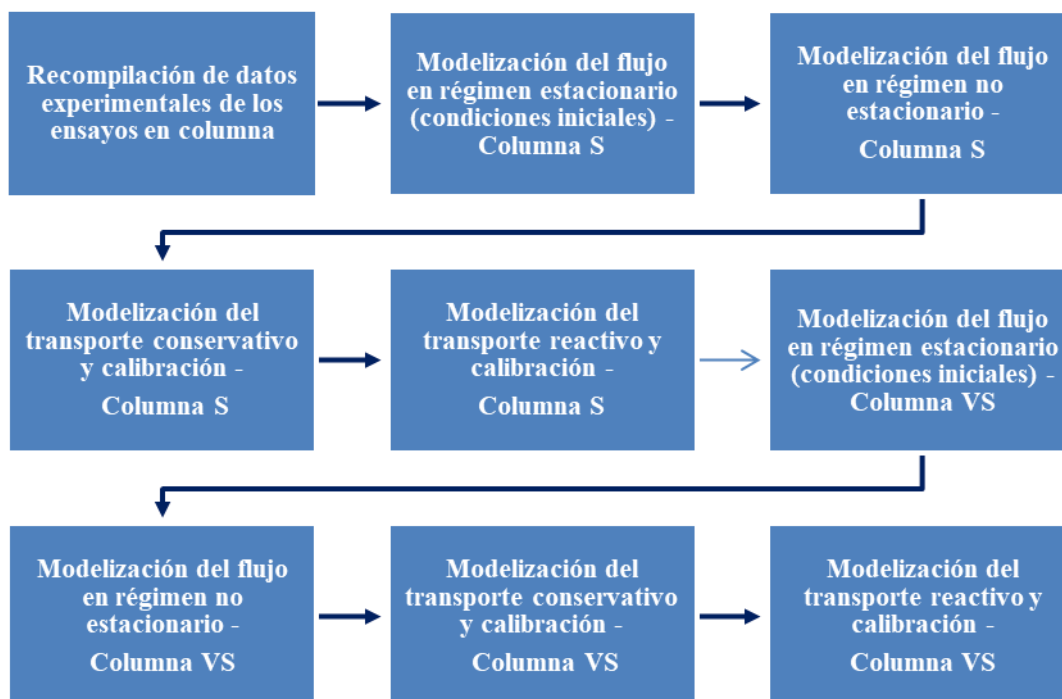


Figura 92. Diagrama de fases del desarrollo de los modelos

2.1. Ensayos de Infiltración a Escala de Laboratorio

Con el objetivo de desarrollar el modelo numérico de transporte del ketoprofeno, se han recopilado los datos observados experimentalmente en ensayos de infiltración a escala de laboratorio publicados en Meffe et al. (2016, 2017).

Los experimentos consistieron en 2 ensayos en columna: uno con el suelo natural (columna S) muestreado de un FV instalado en Carrión

de los Céspedes (Sevilla, España) y el otro con una capa de 10 cm de espesor de virutas de madera de chopo colocada por encima del mismo suelo (columna VS). Los ensayos duraron 137 días para la columna S y 143 días para la columna VS. Las columnas, de acero inoxidable, tenían un diámetro interno y longitud de 10 cm y 35 cm, respectivamente. En la parte superior e inferior de ambas estaban instalados tensiómetros para medir los potenciales de presión durante los experimentos (Figura 2).

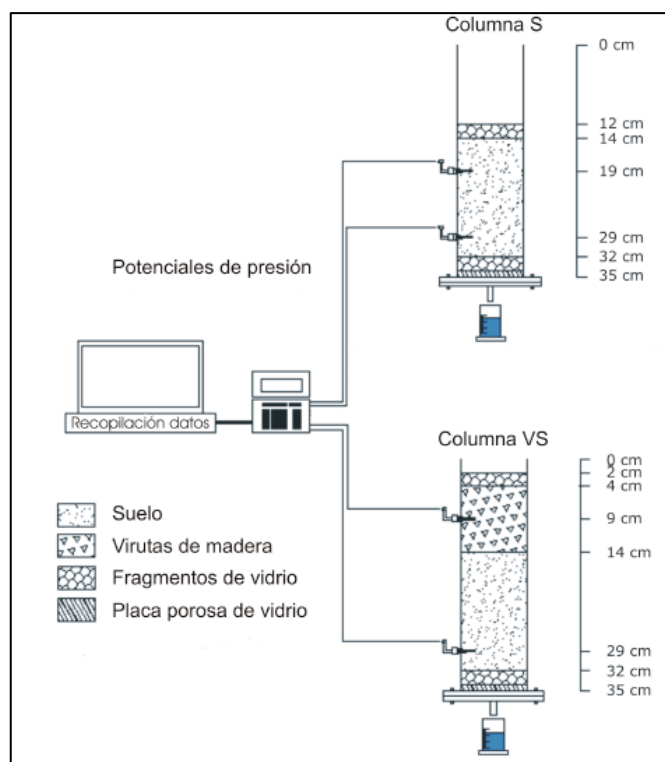


Figura 93. Esquema de los ensayos en columna, cuyos datos fueron utilizados para las simulaciones (tomado de Meffe et al., 2017)

Primeramente, las columnas se saturaron con agua residual sintética (ARS) cuya composición reproduce la composición del agua residual pretratada que se aplica al FV de Carrión de los Céspedes (los detalles de las características fisicoquímicas están disponibles en Meffe et al., 2016). Una vez saturadas, se procedió a medir su peso para determinar la porosidad total y, sucesivamente, se dejaron drenar por gravedad hasta conseguir en el efluente un flujo nulo. Con el fin de obtener los parámetros hidráulicos de las columnas y, así permitir la estimación de los tiempos de residencia del agua durante su paso a través del suelo y de las virutas + suelo, se realizó para cada columna un ensayo de trazador. El ensayo de trazador se llevó a cabo añadiendo

50 mL de una disolución de cloruro de sodio (NaCl) con 0,5 g o 10 g L⁻¹ de la sal mediante una única inyección manual, y midiendo la concentración de cloruro (Cl⁻) y la conductividad eléctrica en los efluentes durante un período de 46 días. Durante el ensayo de infiltración, las columnas se regaban diaria y manualmente con 50 mL de la disolución de ARS con una concentración de 1 mg L⁻¹ de ketoprofeno. La variación de la concentración del ketoprofeno en el efluente (*breakthrough curve*) de ambas columnas ha sido medida a intervalos regulares durante los 60 días de ensayo.

2.2. Modelización Numérica

Los datos observados en los dos ensayos en columna detallados en la sección anterior han

sido modelizados mediante el software Hydrus-1D versión 4.17 (Šimůnek et al., 2013; Rassam et al., 2018), un programa que simula la dinámica unidimensional del flujo de agua y transporte de calor y solutos en la zona vadosa (Rubio et al., 2005). Para el flujo de agua en medios saturados y no saturados, Hydrus-1D resuelve la ecuación de Richards a través de elementos finitos y para el transporte de calor y solutos, la ecuación de advección-dispersión basada en la ley de Fick (Veizaga et al., 2010).

El perfil del suelo puede ser discretizado en una o más capas. Existen diferentes modelos para describir las propiedades hidráulicas del suelo, entre ellos, se encuentran el modelo de Van Genuchten (1980), de Vogel y Cislérova (1988), de Brooks y Corey (1964), de Kosugi (1996) y Durner (1994). Ejemplos de pantallas del programa Hydrus-1D están presentados en el Anexo 1.

A continuación, se detallan las ecuaciones que gobiernan el flujo unidimensional del agua y del transporte de solutos a través de un medio poroso no saturado en régimen no estacionario.

2.2.1. Modelo de Flujo

La ecuación que describe el flujo unidimensional de agua en equilibrio a través de un medio poroso y no saturado es una la ecuación de Richards (Ecuación 2.1) (Šimůnek et al., 2013).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + \cos \alpha_d \right) \right] - S \quad (2.1)$$

Donde:

- h = potencial de presión [L];
- θ = contenido volumétrico de agua [L^3L^{-3}];
- t = tiempo [T];
- z = coordenadas espaciales [L];
- S = término general de pérdida de agua [$L^3L^{-3}T^{-1}$];
- α_d = ángulo entre la dirección del flujo y el eje vertical ($\alpha_d = 0$ para flujos verticales);
- K = función de la conductividad hidráulica no saturada (Ecuación 2.2):

$$K(h, x) = K_s(x)K_r(h, x) \quad (2.2)$$

Donde:

- K_s = conductividad hidráulica saturada [LT^{-1}];
- K_r = conductividad hidráulica relativa [-].

Como θ y K son funciones no lineales de h y la ecuación de Richards es una ecuación diferencial no lineal, se requiere una solución numérica como la que se implementa en los modelos incluidos en Hydrus-1D y que utilizan elementos finitos (*finite element numerical approach*) para el espacio y diferencia finita (*finite difference numerical approach*) para el tiempo.

2.2.2. Modelo de Transporte Conservativo

(Trazador)

El movimiento de un soluto en el suelo es el resultado de tres fenómenos principales: advección, dispersión y difusión. Según lo expuesto anteriormente, Hydrus-1D resuelve la ecuación de advección-dispersión basada en la Ley de Fick para el transporte vertical y unidimensional de solutos en un medio poroso y no saturado (Šimůnek et al., 2013).

En el caso de un trazador conservativo y no reactivo (como el NaCl), las interacciones con el medio poroso son despreciables y la ecuación que gobierna el proceso de transporte conservativo puede ser escrita de la siguiente manera (Ecuación 2.3) (Rassam et al., 2018).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D^w \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial (J_w c)}{\partial z} \quad (2.3)$$

Donde:

- c = concentración del soluto en la fase acuosa [ML^{-3}];
- J_w = flujo del agua [LT^{-1}];
- D^w = coeficiente de dispersión hidrodinámico [L^2T^{-1}].

Asumiendo que la difusión molecular en las columnas es despreciable si comparada con la dispersión mecánica, D^w se describe en la Ecuación 2.4 como (Martínez-Hernández et al., 2017):

$$D^w = \alpha_L v \quad (2.4)$$

Donde:

- α_L = dispersividad longitudinal [L];
- v = velocidad promedio del agua a través de los poros del suelo [LT^{-1}].

2.2.3. Modelo de Transporte Reactivo

La infiltración de contaminantes como el ketoprofeno en la zona vadosa puede estar afectada por la sorción y la biodegradación, procesos de atenuación naturales principales en este compartimento ambiental (Martínez-Hernández et al., 2017). Es decir, el soluto puede reaccionar con otras sustancias existentes en fase acuosa, ser degradado por los microorganismos o adherirse a las partículas sólidas (Wanderley, 2000).

El término anglosajón *sorption*, que en castellano traduciremos como sorción, engloba tanto la adsorción (proceso que se produce en superficie) como la absorción (fenómeno tridimensional). Las interacciones relacionadas con la sorción generan un efecto que se observa en la curva de paso (*breakthrough curve*) y que se denomina retardo. Es decir, el soluto se mueve más lentamente que el agua (Wanderley, 2000). El modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólida y acuosa ha sido utilizado en las modelizaciones realizadas en este proyecto, ya que se considera que la sorción es instantánea y la concentración de entrada de ketoprofeno es baja en ambas columnas (menor que 10^{-5} Molar) (Wanderley, 2000). La biodegradación ha sido simulada mediante

una cinética de primer orden tal y como se ha descrito previamente en la literatura para la modelización del transporte de otros fármacos (Martínez-Hernández et al., 2017). Las ecuaciones que describen los dos procesos anteriormente mencionados se presentan a continuación (Ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7) (Šimůnek et al., 2013; Rassam et al., 2018).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D^w \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial J_w c}{\partial z} - \mu_w \frac{\partial \theta c}{\partial z} \quad (2.5)$$

$$s = K_d c \quad (2.6)$$

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (2.7)$$

Donde:

- ρ = densidad del suelo [ML^{-3}];
- s = concentración del soluto en la matriz sólida [MM^{-1}];
- μ_w = constante cinética de primer orden de degradación [T^{-1}];
- K_d = coeficiente de distribución (sorción) [L^3M^{-1}];
- R = factor de retardo [-].

2.2.4. Configuración de las Modelizaciones de las columnas S y VS

A continuación, se detalla la configuración de las modelizaciones de las columnas S y VS en Hydrus-1D, con respecto a la discretización de tiempo y espacio, criterios de iteración,

condiciones iniciales, condiciones de borde, parámetros de entrada y parámetros a calibrar. La recopilación de los datos de entrada a las modelizaciones de las columnas S y VS están presentados en las Tabla 2 y Tabla 3.

Discretización del tiempo y criterios de iteración

Para la discretización del tiempo y para la selección de los criterios de iteración (ej. número máximo de iteraciones, parámetros de interpolación, entre otros), se han utilizado los valores que aparecen por defecto en Hydrus-1D (Tabla 2), en base a las recomendaciones de Rassam et al. (2018).

Discretización Espacial

Hydrus-1D genera una malla de elementos finitos de manera automática en los perfiles de suelo definida por 101 nodos y 100 elementos. En este trabajo, se ha adoptado esta configuración para la discretización espacial de ambos modelos ya que la distancia entre nodo es suficientemente pequeña (0,2 cm para la columna S y 0,3 cm para la columna VS) (Tabla 2).

Sin embargo, Rassam et al. (2018) han concluido que algunas condiciones en los modelos requieren una discretización espacial más densa, ya que podrían conllevar oscilaciones numéricas y resultados no aceptables. Algunos ejemplos son gradientes hidráulicos elevados, cambios abruptos de potencial de presión y suelos de granulometría

más gruesa (parámetros empíricos de ajuste de la curva característica del suelo α y n elevados).

Para comprobar la ausencia de inestabilidades y oscilaciones numéricas y la adecuación de la discretización espacial utilizada en las modelizaciones, se ha procedido a refinar la malla comprobando que los resultados son independiente al número de nodos.

La geometría de los modelos se ha definido en base a la configuración de los ensayos en columnas realizados por Meffe et al. (2016) (Figura 2). Asimismo, se han definido 3 puntos de observación coincidentes con las alturas de instalación de los 2 tensiómetros, localizados en la parte superior e inferior de las columnas, y también con el efluente, o sea a la salida de las columnas (Tabla 2).

En el Anexo 2 se presentan aspectos de la geometría adoptada en las modelizaciones de las Columnas S y VS.

Propiedades Hidráulicas del Suelo

El modelo seleccionado para describir las propiedades hidráulicas del suelo y de la capa de virutas de madera es el van Genuchten-Mualem sin histéresis (Van Genuchten, 1980).

A partir de análisis granulométricos del suelo del FV utilizado experimentalmente en los ensayos en columna (datos publicados en Meffe et al., 2016), se han estimado los parámetros hidráulicos del suelo mediante la

utilización del software Rosetta incluido en Hydrus-1D. Los valores de entrada para estimar los parámetros hidráulicos quedan recogidos en la Tabla 2.

Con respecto a la capa de virutas de madera, inicialmente se ha asimilado a un suelo limoso para estimar los parámetros hidráulicos de dicha capa, ya que se ha observado en laboratorio que este tipo de suelo tiene algunas características similares a la capa de enmienda, tales como la retención de agua. Posteriormente, los parámetros hidráulicos fueron calibrados en la modelización de flujo.

Condiciones iniciales y de borde

Con el fin de obtener las condiciones iniciales en término de presión de las simulaciones en régimen no estacionario, se ha realizado una primera simulación en régimen estacionario. Para ello, se ha simulado el drenaje de las columnas partiendo de unas condiciones iniciales saturadas ($h=0$), hasta obtener un valor constante de los potenciales de presión. Los valores de potenciales de presión obtenidos al final de la simulación se han adoptado como condiciones iniciales de las modelizaciones en régimen no estacionario de las columnas S y VS (Tabla 3).

Con respecto a las condiciones de borde del modelo de flujo, en el límite superior se ha seleccionado la opción *Atmosferic BC with Surface Layer*, que permite simular el riego aplicado y la acumulación de agua en la superficie del suelo. En el ensayo

experimental el aporte de ARS a la columna implicaba la creación de una lámina de agua que disminuía progresivamente por efecto de la infiltración y evaporación.

A partir del diámetro de las columnas (10 cm) y el volumen de agua inyectado diariamente (50 mL), se ha calculado que la altura máxima del agua que puede acumularse en la superficie del suelo es de aproximadamente 0,65 cm.

Las condiciones de borde del modelo de flujo en el límite inferior se simulan mediante la opción *Seepage Face* que es específica para los ensayos en columna.

En el modelo de transporte de ketoprofeno, las condiciones de borde adoptadas para ambas columnas son las que simulan un flujo de concentración (*Concentration Flux BC*) y un gradiente de concentración cero (*Zero Concentration Gradient*) para el límite superior e inferior, respectivamente.

Los riegos de agua son considerados en Hydrus-1D como "Precipitación". De esta manera, en las modelizaciones relativas al transporte conservativo del trazador, se ha adoptado solo una inyección de 50 mL de la disolución de la sal en el primer día de simulación ($t=0$), y un riego diario de agua (concentración cero de NaCl) en el resto de la simulación (Tabla 3).

Por otro lado, en las simulaciones del al transporte reactivo de ketoprofeno, se ha

considerado un riego diario de 50 mL de ARS con una concentración de 1 mg L^{-1} del contaminante (Tabla 3).

El valor de la evaporación se ha obtenido a partir de la diferencia entre el volumen de agua introducida diariamente en las columnas y el volumen recolectado al final de cada día durante los ensayos realizados por Meffe et al. (2016). En los días en los que no se han pesado las muestras durante los ensayos, se ha adoptado un valor medio de evaporación entre el día anterior y el siguiente.

En el Anexo 3, se presentan los datos de riego (precipitación), evaporación y concentración de ketoprofeno utilizados a lo largo del tiempo total de las simulaciones.

Tabla 30 Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (dominio del modelo, parámetros de las capas de suelo y virutas de madera)

PARÁMETROS DE ENTRADA		VALOR ¹		UNIDAD	
		columna S	columna VS		
Dominio del modelo	Columnas	Espesor total	18,0	28,0	cm
		Número de capas	1,0	2,0	-
		Espesor de la capa de virutas de madera	0,0	10,0	cm
		Espesor de la capa de suelo	18,0	18,0	cm
	Discretización de la malla	Número de nodos	101,0	101,0	-
		Distancia entre nodos	0,2	0,3	cm
		Número de nodos de observación	3,0	3,0	-
		Posición de los nodos de observación	29 / 86 / 101	19 / 91 / 101	-
	Discretización de tiempo	Paso de tiempo	0,1	0,1	s
		Paso de tiempo mínimo	8,6E-03	8,6E-03	s
		Paso de tiempo máximo	4,32E+05	4,32E+05	s
		Tiempo total de simulación	200,0	200,0	días
	Parámetros del suelo y/o virutas de madera	Medidos	Densidad aparente	1,4	0,12
Arena			55,0	-	%
Limo			26,7	-	%
Arcilla			18,3	-	%
Estimados		Contenido residual de agua (Q _r)	5,8E-02	1,2E-02	-
		Contenido de agua a saturación (Q _s)	4,1E-01	1,3E-01	-
		Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo (α)	1,7E-02	5,0E-03	cm ⁻¹
	Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo (n)	1,4E+00	1,0E+00	-	
	Factor de Tortuosidad (I) (Mualem, 1976)	5,0E-01	5,0E-01	-	

¹ Todos los parámetros con respecto a la capa del suelo (propiedades hidráulicas, parámetros de entrada y a calibrar) son los mismos para ambas columnas.

Tabla 31. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (condiciones iniciales y de borde, parámetros de entrada del flujo y transporte, y parámetros a calibrar)

PARÁMETROS DE ENTRADA			VALOR		UNIDAD
			columna S	columna VS	
Condiciones Iniciales	Flujo	Potencial de presión superior	-1,8E+01	-2,8E+01	cm H ₂ O
		Potencial de presión inferior	0,0E+00	0,0E+00	cm H ₂ O
Condiciones de borde	Flujo de agua	Altura máxima de la capa de agua en la superficie	0,65	0,65	cm
		Flujo de Solución de NaCl	6,4E-01	6,4E-01	cm s ⁻¹
		Flujo de ARS (ketoprofeno)	6,4E-01	6,4E-01	cm s ⁻¹
	Transporte de solutos	Concentración de entrada de NaCl	1,7E-01	1,7E-01	mmol cm ⁻³
Concentración de entrada diaria de ketoprofeno		3,9E-06	3,9E-06	mmol cm ⁻³	
Parámetros por calibrar	Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	-	-	cm s ⁻¹
		Dispersividad longitudinal (α_l)	-	-	cm
	Transporte de ketoprofeno	Coefficiente de distribución (K_d)	-	-	cm ³ g ⁻¹
		Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	-	-	s ⁻¹

Calibración y ajuste de las simulaciones a los datos experimentales

Los datos experimentales han sido simulados en ambas columnas mediante la calibración de los siguientes parámetros de transporte (Tabla 3):

- Conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) en el transporte conservativo;
- Coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) en el transporte reactivo del ketoprofeno.

En primer lugar, dichos parámetros de transporte conservativo y reactivo han sido calibrados en la simulación de la columna S. Posteriormente, se han adoptado estos valores calibrados para la capa de suelo en la modelización de la columna VS y se ha procedido con la calibración y ajuste del K_d y μ_w en la capa de virutas de madera.

La calibración se ha hecho de dos maneras: manualmente (*Direct Model*) y automática mediante simulación inversa (*Inverse Model*) de Hydrus-1D.

En el caso de la calibración manual, los parámetros se han modificado manualmente (*trial and error approach*) analizando la respuesta del modelo con respecto a los datos medidos experimentalmente. Estos datos son la concentración de Cl^- (trazador) y la concentración de ketoprofeno medidos en el

efluente de los ensayos en columna (*breakthrough curve*). Después de la calibración manual inicial, se ha utilizado la solución inversa de Hydrus-1D que minimiza la diferencia entre los datos simulados y experimentales para mejorar el ajuste del modelo.

El grado de ajuste del modelo a los datos experimentales se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

- Coeficiente de determinación (R^2) (Ecuación 2.8);
- Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) (Ecuación 2.9).

$$R^2 = \frac{[\sum \hat{y}_i y_i - \sum \hat{y}_i \sum y_i]^2}{[\sum \hat{y}_i^2 - (\sum \hat{y}_i)^2][\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]} \quad (2.8)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2.9)$$

Donde:

- y_i = datos simulados;
- \hat{y}_i = datos experimentales (observados);
- n = número de datos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Modelo de Flujo y Transporte

3.1.1. Columna S

El modelo de flujo se ha calibrado utilizando los volúmenes de agua recolectados diariamente a la salida de la columna. En la

Tabla 4 se realiza una comparación entre los volúmenes medidos y los flujos correspondientes con los volúmenes y flujos simulados durante 4 días. Los días seleccionados son los mismos descritos en Meffe et al. (2016). Los datos simulados

indican que existe un buen ajuste del modelo hidráulico, llegando a porcentajes de error entre 0,37% y 4,18% entre los datos experimentales y simulados (Tabla 4).

Tabla 32. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna S medidos cada día (Meffe et al., 2016) y volúmenes de agua y flujos simulados

TIEMPO (d)	DATOS EXPERIMENTALES		MODELIZACIÓN		% ERROR
	mL	cm d ⁻¹	mL	cm d ⁻¹	
1	38,37	0,49	40,04	0,51	4,18%
2	41,47	0,53	39,95	0,51	3,81%
3	39,65	0,50	39,94	0,51	0,72%
4	38,89	0,50	39,03	0,50	0,37%
TOTAL	158,38	2,02	158,96	2,02	0,37%

A partir del modelo de transporte conservativo, se han calibrado los valores de K_s y α_L utilizando los datos de Cl^- medidos durante el ensayo de trazador (Tabla 5). Según la clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (<https://www.nrcs.usda.gov>), el suelo que se utilizó como referencia en la columna S es un

franco arenoso. En este sentido, la K_s calibrada de $8,04E-06$ cm s⁻¹ está dentro del rango encontrado para este tipo de suelo (Fetter, 2001). Con respecto a la α_L , $9,30E-01$ cm es un valor comúnmente obtenido en ensayos de infiltración a escala de laboratorio, según lo descrito en la literatura (Bromly et al., 2007; Vanderborcht y Vereecken, 2007).

Tabla 33. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la columna S

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	8,04E-06	cm s ⁻¹
	Dispersividad longitudinal (α_L)	0,93E-01	cm

En la Figura 3 se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S y los datos experimentales. Se observa un excelente

ajuste del modelo a los datos observados (R^2 de 0,998 y RMSE de $3,233E-04$). La simetría de la curva de paso del Cl^- indica la ausencia de zonas de agua estancada en la columna S y

la presencia de un flujo uniforme en su interior. También es posible notar que hay una pequeña caída en la concentración del trazador entre el décimo y el décimo segundo día de la

modelización que coincide con una falta de riego durante el experimento de Meffe et al. (2016).

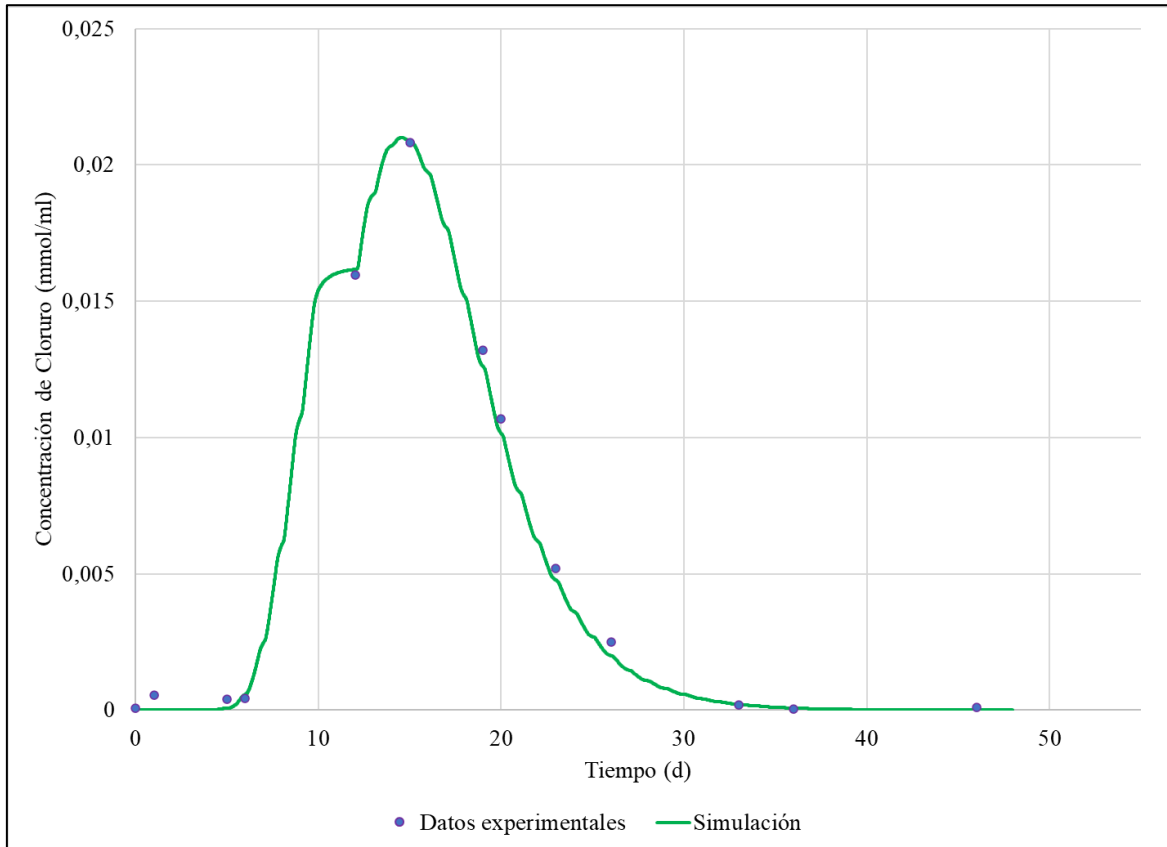


Figura 94. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,998$ y $\text{RMSE} = 3,233\text{E}-04$)

A partir de la máxima concentración del trazador en la curva de paso, se puede estimar el tiempo de residencia en la columna S (Meffe et al., 2017). Como se puede ver en la Figura 3, el tiempo medio de residencia para el caso de la columna S es de aproximadamente 14,6 días.

A lo largo de los 46 días del experimento del trazador (Meffe et al., 2016), se ha recolectado un volumen total de 1.842,33 mL de efluente

de la columna S. Con relación a la simulación, se ha obtenido un volumen total de agua a la salida de dicha columna a través del modelo de transporte reactivo de 1.826,84 mL. Por lo tanto, se ha llegado a un porcentaje de error de 0,85% entre los datos experimentales y simulados a lo largo de toda la modelización.

3.1.2 Columna VS

De forma similar a la simulación desarrollada para la columna S, el modelo de flujo ha sido

calibrado inicialmente con los volúmenes diarios registrados a la salida de la columna VS por Meffe et al. (2016). Al comparar los datos experimentales y de la simulación durante 4 días seleccionados por Meffe et al. (2016), también se nota un buen ajuste del modelo hidráulico con un porcentaje de error entre 3,27% y 10,57%, y medio de 1,64% (Tabla 6).

El porcentaje de error ligeramente mayor en la columna VS con respecto a la columna S (Tabla 4 y Tabla 6) puede estar relacionado con las características de los poros de las virutas de madera y el modelo de porosidad simple utilizado de van Genuchten-Mualem

(Van Genuchten, 1980) en Hydrus-1D para describir las propiedades hidráulicas de esta capa. Según Subroy et al. (2014), se obtiene mejores resultados de modelización de flujo y transporte a través de astillas de madera utilizando modelos que incorporan un sistema dual de poros (modelos de doble porosidad o permeabilidad - *dual-porosity* y *dual-permeability*) con flujo uniforme como el de Durner (1994), o también con flujo no uniforme, como lo desarrollado por Gerke y van Genuchten (1993), debido a la naturaleza compleja de los poros de este material. Por lo tanto, es posible que la utilización de otros tipos de modelo existentes en Hydrus-1D resultara en porcentaje de errores más bajos.

Tabla 34. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna VS medidos cada día (Meffe et al., 2016) y los volúmenes de agua y flujos simulados

TIEMPO (d)	DATOS EXPERIMENTALES		MODELIZACIÓN		% ERROR
	mL	cm d ⁻¹	mL	cm d ⁻¹	
1	35,65	0,45	38,49	0,49	7,38%
2	39,76	0,51	37,41	0,48	6,29%
3	35,79	0,46	37,00	0,47	3,27%
4	43,82	0,56	39,63	0,50	10,57%
TOTAL	155,02	1,97	152,52	1,94	1,64%

En la Tabla 7 se muestran los valores de K_s y α_L calibrados para la capa de virutas de madera en el modelo de transporte conservativo

Tabla 35. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la capa de virutas de madera en la columna VS.

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	2,10E-02	cm s ⁻¹
	Dispersividad longitudinal (α_L)	8,19E+01	cm

En la literatura hay algunas publicaciones en cuanto a evaluación y mediciones de las propiedades hidráulicas de virutas y astillas de madera (Van Driel et al., 2006; Chun et al., 2009, 2010; Subroy et al., 2014). Subroy et al. (2014) han estimado la capacidad de retención de agua y la K_s de capas de astillas de madera mediante modelizaciones a través de Hydrus-1D, obteniendo valores entre $1,53E-02 \text{ cm s}^{-1}$ y $2,22E-02 \text{ cm s}^{-1}$, independientemente de la granulometría del material. Van Driel et al. (2006) han estimado que la K_s en un biorreactor biológico formado por astillas de madera variaba entre $5,5E-02 \text{ cm s}^{-1}$ y $1,8E-01 \text{ cm s}^{-1}$. Por lo tanto, el valor de K_s de $2,10E-02 \text{ cm s}^{-1}$ (Tabla 7) calibrado en este estudio para la capa de virutas de madera de la columna VS se encuentra dentro del rango de valores descritos en la literatura.

Con respecto a la α_L , es importante subrayar que este parámetro depende de las características del material poroso (por ejemplo, la granulometría), así como también de la escala del sistema (laboratorio o campo) (Lynn et al., 2016). En concreto, el aumento de la dispersividad al aumentar la escala del experimento queda demostrado en la literatura (Vanderborght y Vereecken, 2007). En el caso de las astillas de madera, Lynn et al. (2016) han encontrado valores de α_L un orden de

magnitud mayor con respecto a los medidos en otros materiales porosos naturales como por ejemplo las arenas. Los valores de α_L más elevados obtenidos por Lynn et al. (2016) variaban entre 6,9 cm y 25,5 cm. Asimismo, valores de α_L desde 9,06 cm hasta 81,8 cm han sido descritos por Chun et al. (2009), que han evaluado este parámetro en biorreactores con virutas de madera.

Dicho lo anterior, aunque la α_L obtenida de 81,88 cm (Tabla 7) esté dentro del rango de lo reportado por Chun et al. (2009), conviene subrayar que las diferentes escalas de los experimentos existentes en la literatura consultada influyen en los resultados obtenidos sobre este parámetro lo cual dificulta la comparación entre los valores.

La curva de paso (*breakthrough curve*) de Cl⁻ de la columna VS y los datos experimentales se presentan en la Figura 4. Se observa un buen ajuste del modelo con los datos observados (R^2 de 0,977 y RMSE de $9,272E-04$). Similarmente a lo observado en la columna S, la curva de paso del Cl⁻ en el caso de la columna VS no sugiere la presencia de zonas de agua estancada e indica que el flujo es uniforme incluso cuando está presente la capa de virutas de madera.

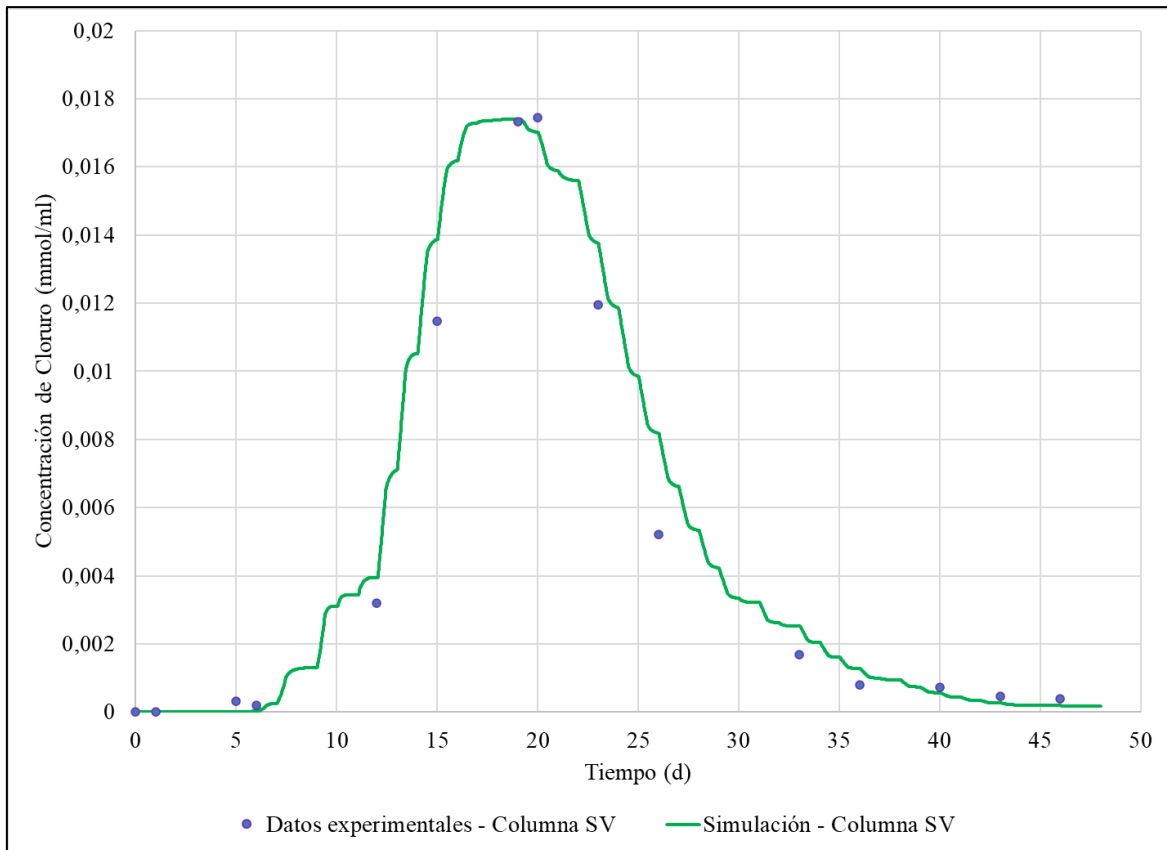


Figura 95. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,977$ y $\text{RMSE} = 9,272\text{E}-04$)

En el caso de la columna VS, el tiempo medio de residencia del trazador es de cerca de 19,1 días, frente a los 20 días obtenidos durante el experimento. Por lo tanto, se nota que, a pesar del buen ajuste de la modelización con los datos observados, la simulación ha resultado en un tiempo de llegada del Cl^- ligeramente más rápido con respecto a los datos observados.

En cuanto al porcentaje de error medio entre los datos experimentales y simulados a lo largo de toda la modelización (46 días),

considerando que el volumen total de ARS recolectado de la columna es de 1.845,29 mL, frente a los 1.964,28 mL de agua total a la salida de la columna VS simulados, se llega a 6,06%.

3.2. Modelo de Transporte Reactivo

3.2.1. Columna S

En la Tabla 8 se presentan los parámetros relativos a los fenómenos de sorción (K_d) y degradación (μ_w) calibrados para el suelo de la columna S.

Tabla 36. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de suelos en la columna S

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte de ketoprofeno	Coeficiente de distribución (K_d)	7,13E-01	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	5,32E-02	d^{-1}

En la Figura 5 se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con

los datos experimentales. También se observa un excelente ajuste del modelo con los datos observados (R^2 de 0,986 y RMSE de 5,831E-08).

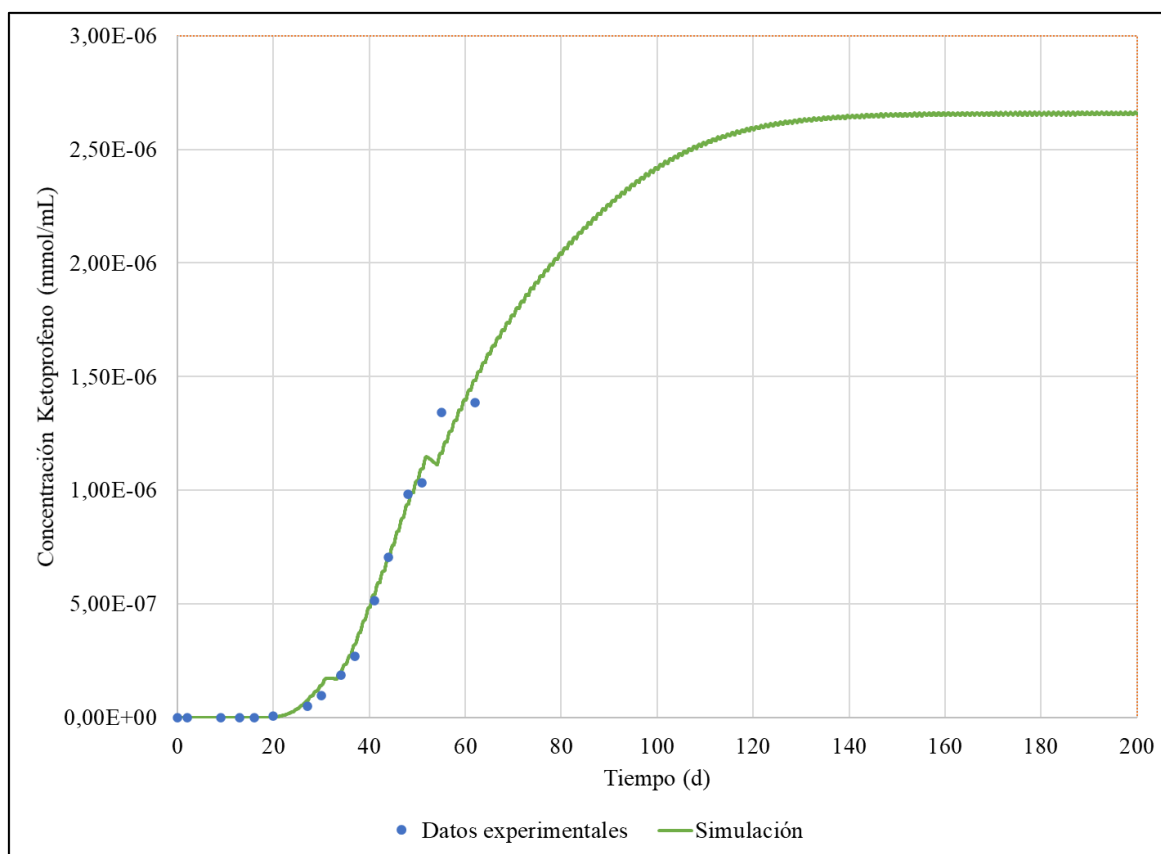


Figura 96. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,986$ y $\text{RMSE} = 5,831\text{E}-08$)

Como se ve en la Figura 5, según los datos observados (Meffe et al., 2016, 2017), el fármaco empieza a detectarse en la salida de la columna S transcurridos cerca de 20 días de su primera inyección y atinge una concentración

de $1,39\text{E}-06 \text{ mmol mL}^{-1}$ ($3,52\text{E}-01 \text{ mg L}^{-1}$) a los cerca de 60 días, cuando el ensayo tuvo que interrumpirse. A su vez, la modelización ha demostrado que, debido a procesos de sorción y degradación existentes en el suelo,

la curva atinge condiciones estacionarias en cuanto a la concentración del ketoprofeno en el efluente a partir de aproximadamente 137 días de simulación alcanzando la concentración de salida máxima de $2,65\text{E-}06$ mmol mL^{-1} ($6,73\text{E-}01$ mg L^{-1}).

Acerca de los modelos de transporte reactivo utilizados en la simulación, se observa que tanto el modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólida y acuosa como la cinética de degradación de primer orden describen de manera adecuada el transporte del ketoprofeno en la capa de suelo de la columna S, obteniendo un excelente ajuste entre los datos experimentales y simulados ($R^2 = 0,986$).

En la literatura, los estudios consultados con respecto a la sorción y degradación del ketoprofeno en distintos medios ambientales describen que el grado de atenuación de este fármaco por efecto de los procesos de sorción y biodegradación en sedimentos o suelos es débil o limitado (Xu et al., 2009; Breuer, 2016; Styszko, 2016; Kiecak et al., 2020).

En este sentido, el valor de K_d y μ_w calibrados para la columna S de $0,71$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (o L kg^{-1}) y $5,32\text{E-}02$ d^{-1} (Tabla 8), respectivamente corroboran los resultados de dichas publicaciones, puesto que ambos son valores bajos en comparación con los observados para otros fármacos. Concretamente, Styszko (2016) ha descrito valores medios de K_d en sedimentos para carbamazepina, triclosán y

diclofenaco de $2,9\text{-}5,5$ L kg^{-1} , $202,8\text{-}1.144,0$ L kg^{-1} y $4,8\text{-}5,5$ L kg^{-1} , respectivamente.

Además, Kiecak et al. (2020) han obtenido un μ_w medio de $1,73$ d^{-1} para el diclofenaco en sedimentos franco arenosos, y en un rango de $0,145$ d^{-1} a $3,915$ d^{-1} para otros fármacos objeto de estudio (antipirina, atenolol, carbamazepina y sulfametoxazol). Todos ellos tienen una tasa de degradación de 1 a 2 órdenes de magnitud superiores a lo obtenido para el ketoprofeno en el presente trabajo.

Comparando los parámetros de transporte calibrados en este proyecto con otros estudios de infiltración en suelos, se nota que la K_d obtenida está dentro del rango que lo reportado en la literatura. En concreto, según Xu et al. (2009), la K_d del ketoprofeno en suelos franco arenosos estarían dentro del rango de, respectivamente, $0,77\text{-}1,78$ L kg^{-1} .

A su vez, es posible observar que la μ_w es aproximadamente un orden de magnitud más baja que lo observado en la bibliografía. El mismo autor (Xu et al., 2009) ha reportado un valor medio de μ_w de $0,1512$ d^{-1} para el mismo tipo de suelo.

Ya se sabe que la variación de las tasas de degradación de ketoprofeno en diferentes tipos de suelos está condicionada no sólo a un balance entre los procesos de sorción y degradación (química y/o biológica) sino también a la cantidad de materia orgánica existente en el medio (Xu et al., 2009). Por lo tanto, es posible que las diferencias de

degradación encontradas sean debido a la cantidad distinta de materia orgánica existente en los suelos utilizados en los experimentos.

3.2.2. Columna VS

En la Tabla 9 se presentan los parámetros calibrados con respecto a los fenómenos de

sorción (K_d) y degradación (μ_w) para la capa de virutas de madera de la columna VS. Los valores de K_d y μ_w calibrados en el modelo anterior se han dejado fijos para la capa de suelo correspondiente.

Tabla 37. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de virutas de madera en la columna VS.

PARÁMETRO CALIBRADO		VALOR	UNIDAD
Transporte de ketoprofeno	Coeficiente de distribución (K_d)	9,238E+01	cm ³ g ⁻¹
	Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	4,30E+00	d ⁻¹

En la Figura 6 se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales. Como confirman los valores de R^2 de 0,994 y del RMSE de 1,606E-09, los resultados muestran un excelente ajuste del modelo con los datos observados.

A partir de la Figura 6 se nota que la curva de paso de la columna VS tiene forma similar a la columna S, tanto en términos de la simulación como de datos observados. Es decir, los datos observados demuestran que el compuesto empieza a detectarse a la salida de la columna VS después de aproximadamente 27 días del inicio del riego, y llega a un valor de concentración de 6,75E-08 mmol mL⁻¹

(1,71E-02 mg L⁻¹) a los 60 días, momento en el que se paró el experimento.

En cuanto a la modelización, es posible observar que la curva atinge condiciones estacionarias en términos de concentración del ketoprofeno en el efluente a partir de aproximadamente 180 días alcanzando un valor máximo de 1,83E-07 mmol mL⁻¹ (4,57E-02 mg L⁻¹), completando la curva de paso iniciada por el ensayo de Meffe et al. (2017).

Teniendo en cuenta el excelente ajuste entre los datos experimentales y el modelo de transporte reactivo de la columna VS ($R^2 = 0,994$), es posible notar que la sorción en equilibrio lineal y la degradación de primer orden también describen bien el transporte del ketoprofeno en la capa de virutas de madera.

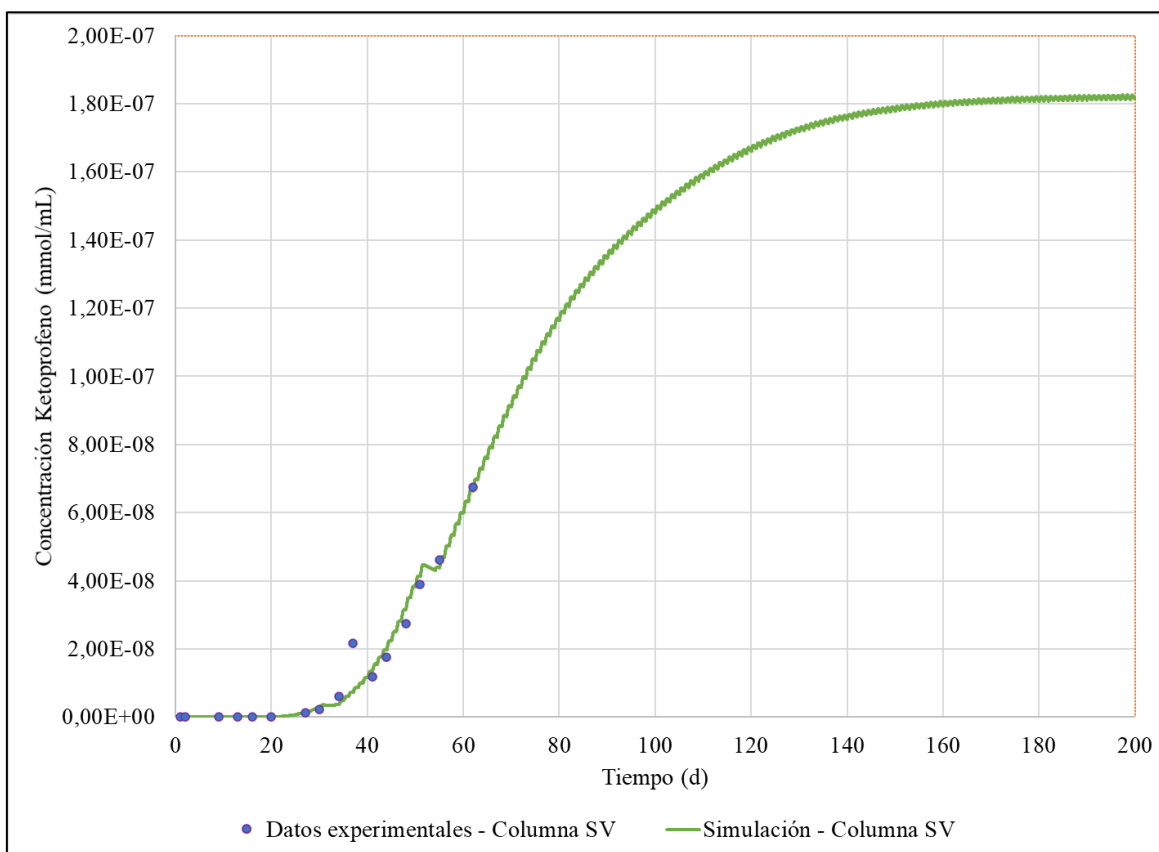


Figura 97. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,994$ y $RMSE = 1,606E-09$).

3.3. Comparación entre las Columnas

A continuación, se comparan y discuten los resultados de las dos columnas en cuanto a los siguientes aspectos:

- Efecto de la enmienda en la dinámica hidráulica de la columna;
- Efecto de la utilización de enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Con respecto a la hidráulica de las dos columnas, se nota un aumento en el tiempo de residencia cuando se añade al sistema una capa de 10 cm de astillas de madera (14,6 días

en la columna S, frente a los 19,1 días en la columna VS). De hecho, ese aumento está relacionado con el aumento del contenido de agua en la columna enmendada (Meffe et al., 2016, 2017). Es decir, debido a la mayor retención de agua por parte de las virutas de madera, la columna VS presenta mayor contenido de agua y, por consiguiente, el tiempo de llegada del trazador resulta mayor (Meffe et al., 2017).

Sobre el tratamiento del ketoprofeno con virutas de madera, no se ha encontrado ningún estudio específico, pero ya se ha demostrado en la literatura el potencial de eliminación de

otros fármacos a través de la utilización de este material. Ilhan et al. (2012) han analizado la sorción de los antibióticos enrofloxacina, monensina A y sulfametazina a través de filtros llenos con virutas de madera (biorreactores). Los autores han obtenido valores de K_d de los fármacos objeto de estudio en un rango de $35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $372 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, y han concluido que la K_d de monesina A y sulfametazina obtenida es más elevada que los valores observados en el suelo objeto de estudio. Esta mayor incidencia del proceso de sorción se puede atribuir a la mayor cantidad de materia orgánica aportada con las astillas. Según los resultados descritos por Ilhan et al. (2012), se consigue un porcentaje eliminación entre 65% y 90% por efecto de la sorción de los fármacos investigados.

De manera análoga, Tseng et al. (2020) han estudiado la atenuación de siete fármacos en aguas pluviales urbanas a través de columnas con astillas de madera y han concluido que las tasas de eliminación dependen fuertemente del contaminante. En este sentido, el acetaminofén (paracetamol) presenta un porcentaje de eliminación mayor al 80% como consecuencia de los procesos de sorción y

biodegradación. Por otro lado, la atenuación del ibuprofeno es muy limitada (inferior al 15%), probablemente debido a repulsiones electrostáticas entre el compuesto aniónico y las virutas de madera, que también se encuentran cargadas negativamente. Los fármacos estudiados por Tseng et al. (2020) (carbamazepina y sulfatiazol) presentan eliminaciones desde el 30% hasta el 60% por efecto prevalentemente de la sorción.

En este contexto, se observa que en el presente estudio se ha obtenido un K_d y μ_w para la capa de virutas de madera cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelos (Tabla 8 y Tabla 9), confirmando cuanto descrito por Ilhan et al. (2012) y Tseng et al. (2020) que indican como la presencia de las astillas incrementan los procesos de sorción y biodegradación.

Esta atenuación queda demostrada en la Figura 7, en la que se representan las curvas de paso (*breakthrough curves*) del ketoprofeno de ambas columnas S y VS obtenidas mediante la utilización de los modelos de transporte reactivos de Hydrus-1D.

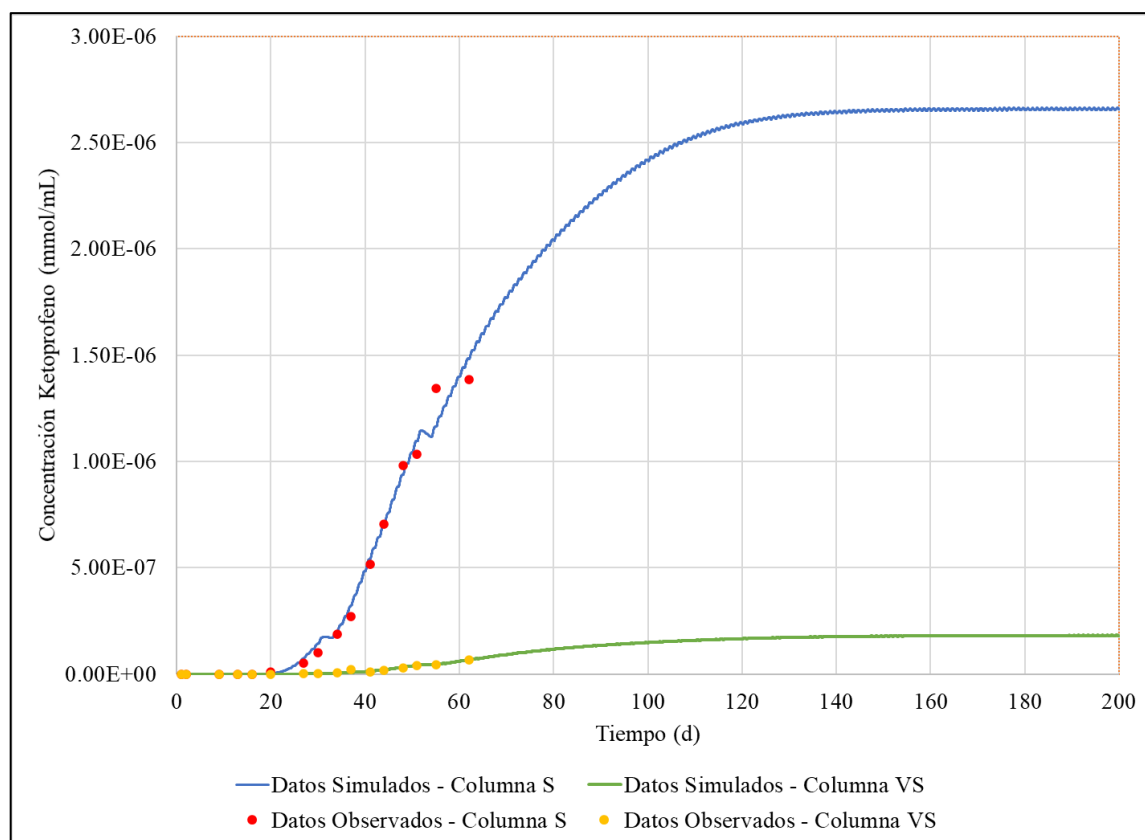


Figura 98. Curvas de paso (*breakthrough curves*) del ketoprofeno obtenidas a través del modelo matemático de transporte reactivo de las columnas S y VS en comparación con los datos observados

Considerando las máximas concentraciones de salida del ketoprofeno de las columnas S y VS de, respectivamente, $2,65E-06 \text{ mmol mL}^{-1}$ y $1,83E-07 \text{ mmol mL}^{-1}$, el porcentaje de eliminación del fármaco en cada sistema se sitúa en 33% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, la fuerte atenuación del compuesto evidenciado por el alto porcentaje de eliminación corrobora la eficacia de la utilización de la enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Como las curvas de llegada de Meffe et al. (2017) no estaban completas, los autores han planteado diferentes escenarios posibles, pero sin poder concluir si la máxima concentración del ketoprofeno detectada en los ensayos

indicaba el inicio de las condiciones estacionarias o si las curvas todavía estaban en su comienzo. Por lo tanto, con la simulación de las columnas S y VS ha sido posible completar la curva de paso del ketoprofeno y aclarar las incertidumbres planteadas por Meffe et al. (2017).

En este contexto, es importante resaltar que Meffe et al. (2017) habían observado esta mayor atenuación del ketoprofeno en presencia de las virutas de madera sin poder cuantificar la importancia de cada proceso en la eliminación del fármaco. Aunque la K_d obtenida para la capa de virutas de madera de la columna VS en el presente estudio indique la sorción más intensa del ketoprofeno, no se

esperaría que su eliminación fuese relacionada fundamentalmente con este proceso debido a la naturaleza aniónica del fármaco, tal y como indica Tseng et al. (2020) en el caso del ibuprofeno. Es decir, el ketoprofeno es un compuesto que, en condiciones de pH neutro, se encuentra disociado bajo una forma aniónica ($pK_a = 4,84$) en la fase acuosa, presentando una carga predominantemente negativa. Por lo tanto, considerando que las virutas de madera también están cargadas negativamente, se espera que haya repulsión electrostática entre el sorbente y el sorbato (Meffe et al., 2017).

Los resultados del presente estudio comprueban la eficacia de la utilización de un FV con enmienda de virutas de madera para el tratamiento del ketoprofeno. Sin embargo, visto que la sorción del ketoprofeno en las virutas de madera todavía es un fenómeno desconocido, y con el objetivo de confirmar el valor elevado de K_d obtenido, se recomienda como un futuro trabajo analizar en más detalle este proceso mediante la aplicación de ensayos de tipo *batch* que describan las isotermas de sorción.

4. CONCLUSIONES

Mediante la utilización del software Hydrus-1D, se ha desarrollado un modelo de flujo y de transporte reactivo del ketoprofeno en un suelo natural y en uno enmendado con virutas de madera, basándose en los datos observados en dos experimentos en columna recogidos en Meffe et al. (2016, 2017).

Los resultados de la modelización de flujo de la columna S han demostrado que el modelo de van Genuchten-Mualem utilizado para determinar los parámetros de las funciones hidráulicas de la capa de suelo muestreado del FV y resolver la ecuación de Richards es adecuado. En el caso de la capa de virutas de madera, los resultados del modelo hidráulico han indicado un porcentaje de error medio ligeramente mayor entre los datos simulados y observados en la columna VS, pudiendo estar relacionado con la naturaleza compleja de los poros de este material. Por lo tanto, a pesar del buen ajuste de la simulación, es posible que la utilización de modelos que incorporan un sistema dual de poros con flujo uniforme o no uniforme existentes en Hydrus-1D reflejara más correctamente el comportamiento hidráulico de esta capa.

Las modelizaciones de transporte conservativo han permitido la obtención de valores calibrados de los parámetros hidráulicos K_s y α_L para las capas de suelo y virutas de madera dentro del rango esperado para el tipo de material y ensayo de infiltración a escala de laboratorio.

En el caso del modelo de transporte reactivo, se ha concluido que tanto el modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólidas y acuosa como la cinética de degradación de primer orden describen de manera satisfactoria los procesos a que está sometido el ketoprofeno durante su infiltración en el suelo y suelo enmendado, siendo posible

cuantificarlos mediante la calibración de los parámetros K_d y μ_w .

En este contexto, se ha obtenido una K_d y μ_w para la capa de virutas de madera de cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelo, confirmando lo descrito en la literatura sobre el incremento de los procesos de sorción y biodegradación con la presencia de las astillas.

Considerando las máximas concentraciones de salida del ketoprofeno estimadas de las columnas S y VS a través de los modelos, se ha calculado que el porcentaje de eliminación del fármaco en cada sistema se sitúa en 33% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, la fuerte atenuación del compuesto evidenciado por el alto porcentaje de eliminación corrobora la eficacia de la utilización de la enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Como las curvas de llegada de Meffe et al. (2017) no estaban completas, los autores han planteado diferentes escenarios posibles, pero sin poder concluir si la máxima concentración del ketoprofeno detectada en los ensayos indicaba el inicio de las condiciones estacionarias o si la curva todavía estaba en su comienzo. Por lo tanto, con las simulaciones de los datos experimentales obtenidos ha sido posible completar la curva de paso del ketoprofeno y aclarar las incertidumbres planteadas por estos autores.

4.1. Investigaciones Futuras

Basándose en los resultados y conclusiones del presente proyecto, se pueden plantear las dos líneas de investigación futura:

- Con el objetivo de refinar el ajuste del modelo conservativo del trazador de la columna VS, se recomienda la utilización y comparación de diferentes modelos que incorporan un sistema dual de poros con flujo uniforme o no uniforme existentes en Hydrus-1D;
- Visto que la sorción del ketoprofeno en las virutas de madera todavía es un fenómeno desconocido, y con el objetivo de confirmar el valor elevado de K_d obtenido en el presente proyecto, se recomienda analizar en más detalle este proceso mediante la aplicación de ensayos de tipo *batch*.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Bagheri, A., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Dehghani, M. H., Mahmoudi, B., Akbari- Adergani, B., Yaghmaeian, K. (2017). Rapid destruction of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac using advanced nano-fenton process in aqueous solution. *Acta Medica Mediterranea*, 33, 879–883.
- Banzhaf, S., Hebig, K. H. (2016). Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants - a review. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 20, 3719–3737.

- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), xiv–xvi.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229–246.
- Breuer, F. (2016). Investigation of Sorption and Degradation Parameters of Selected Emerging Organic Contaminants under Different Hydrological Conditions. *Trabajo Fin de Máster*. Máster en Hidrología. Universidad de Freiburg, Freiburg.
- Bromly, M., Hinz, C., Aylmore, L. A. G. (2007). Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science*, 58(1), 293–301.
- Brooks, R. H., Corey, A. T. (1964). *Hydraulic Properties of Porous Media*. Hydrology Paper 3, Universidad Colorado State, Fort Collins.
- Capodaglio, A. G., Bojanowska-czajka, A., Trojanowicz, M. (2018). Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 27704–27723.
- Cartagena, C. J. (2011). Emerging organic pollutants in environment: Pharmaceutical products. *Revista Lasallista de Investigacion*, 8(2), 143–153.
- Chen, F., Ying, G. G., Kong, L. X., Wang, L., Zhao, J. L., Zhou, L. J., Zhang, L. J. (2011). Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*, 159(6), 1490–1498.
- Chen, H. C., Wang, P. L., Ding, W. H. (2008). Using liquid chromatography-ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. *Chemosphere*, 72(6), 863–869.
- Chun, J. A., Cooke, R. A., Eheart, J. W., Cho, J. (2010). Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: II. field-scale bioreactor. *Biosystems Engineering*, 105(1), 95–102.
- Chun, J. A., Cooke, R. A., Eheart, J. W., Kang, M. S. (2009). Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: I. laboratory-scale bioreactor. *Biosystems Engineering*, 104(3), 384–395.
- Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), 309–315.
- Cuthbert, R., Trust, W. L., Dave, R., Natural, B., Society, H., Prakash, S., Foundation, N. H., Ranade, S., Natural, B., Society, H. (2011). Assessing the ongoing threat from veterinary non-steroidal anti-inflammatory drugs to Critically

- Endangered *Gyps* vultures in India. *Oryx*, 45(3), 420-426.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*, 107(suppl 6), 907–938.
- de Bustamante Gutiérrez, I., Lillo Ramos, I., Segura Redondo, M., Iglesias Martín, J. A., Gómez Ortiz, D., Ortiz Bernar, I., Carreño Conde, F., Bienes Allas, R., Martín Crespo, T., Marquez González, A., Gil Gil, J., Martín Velázquez, S., Carenas Fernández, B., Salas Rodríguez, J. J., de Miguel García, A., Leal Meca, M., Martín Garcia, I., García Pacheco, R., Martínez Hernández, V. (2009). Adaptación De Los Filtros Verdes: De Estaciones Depuradoras De Agua (EDAR) a Estaciones De Regeneración Y Reutilización De Aguas Depuradas (ERRAD). *Actas de La Conferencia Nacional Sobre La Reutilización Del Agua: 1-13*.
- Durner, W. (1994). Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure. *Water Resources Research*, 30(2), 211–223.
- Fetter, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology* (4a. Edición). Nueva Jersey. Merrill Publishing Company.
- Gerke, H. H., van Genuchten, M. T. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29(2), 305–319.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, 87(5), 453–462.
- Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175–189.
- <http://www.mscbs.gob.es>. *Datos de Facturación del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social, Gobierno de España*.
- <http://www.mscbs.gob.es/profesionales/farmacia/datos/diciembre2018.htm>. Accedido en 19 de agosto de 2019.
- <https://www.nrcs.usda.gov>. *Soil Texture Calculator*.
- https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/?cid=nrcs142p2_054167. Accedido en 14 de maio de 2020.
- Ilhan, Z. E., Ong, S. K., Moorman, T. B. (2012). Herbicide and antibiotic removal by woodchip denitrification filters: Sorption processes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), 2651–2662.
- Kiecak, A., Breuer, F., Stumpp, C. (2020). Column experiments on sorption coefficients and biodegradation rates of selected pharmaceuticals in three aquifer sediments. *Water*, 12(1), 1-19.
- Kosugi, K. (1996). Lognormal distribution model for unsaturated soil hydraulic properties. *Water Resources Research*, 32(9), 2697–2703.

- Lynn, T. J., Ergas, S. J., Nachabe, M. H. (2016). Effect of Hydrodynamic Dispersion in Denitrifying Wood-Chip Stormwater Biofilters. *Journal of Sustainable Water in the Built Environment*, 2(4), 1–7.
- Martínez-Hernández, V., Leal, M., Meffe, R., de Miguel, A., Alonso-Alonso, C., de Bustamante, I., Lillo, J., Martín, I., Salas, J. J. (2018). Removal of emerging organic contaminants in a poplar vegetation filter. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 482–491.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Kohfahl, C., de Bustamante, I. (2017). Investigating natural attenuation of pharmaceuticals through unsaturated column tests. *Chemosphere*, 177, 292–302.
- Meffe, R., de Miguel, A., Martínez-Hernández, V., Lillo, J., de Bustamante, I. (2016). Soil amendment using poplar woodchips to enhance the treatment of wastewater-originated nutrients. *Journal of Environmental Management*, 180, 517–525.
- Meffe, R., Martínez-Hernández, V., de Miguel, A., Leal, M., Alonso-Alonso, C., Martín, I., Salas, J. J., Lillo, J., de Bustamante, I. (2017). Infiltración del ketoprofeno durante un tratamiento no convencional de aguas residuales y propuesta de una medida de mitigación. XIII de Jornadas de Investigación de la Zona No Saturada. *Estudios de La Zona No Saturada*, XIII, 397–404.
- Mezzelani, M., Gorbi, S., Fattorini, D., D'Errico, G., Consolandi, G., Milan, M., Bargelloni, L., Regoli, F. (2018). Long-term exposure of *Mytilus galloprovincialis* to diclofenac, Ibuprofen and Ketoprofen: Insights into bioavailability, biomarkers and transcriptomic changes. *Chemosphere*, 198, 238–248.
- Moreno-Ortiz, V. C., Martínez-Núñez, J. M., Kravzov-Jinich, J., Pérez-Hernández, L. A., Moreno-Bonett, C., Altagracia-Martínez, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, 44(4), 17–29.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3), 513–522.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158(12), 3462–3471.
- Pireto Setién, J. M. (2007). Antiinflamatorios No Esteroideos (AINEs). ¿Dónde estamos y hacia dónde nos dirigimos? *Cient Dent*, 43(2), 203–212.
- Rassam, D., Simunek, J., Mallants, D., Van Genuchten, M. T. (2018). The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media:

- Tutorial, Versión 1.00. Riverside. Universidad de California Riverside.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380.
- Rosman, N., Salleh, W. N. W., Azuwa, M., Jaafar, J., Ismail, A. F., Harun, Z. (2018). Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. *Journal of Colloid And Interface Science*, 532, 236–260.
- Rubio, C., Llorens, P., Van Genuchten, M. T. (2005). Modelización del Flujo Transitorio en Suelos Franco-Limosos Utilizando Hydrus-1D. *Estudios de La Zona No Saturada Del Suelo*, VII, 257–261.
- Šimůnek, J., M. Šejna, A., Saito, H., Sakai, M., Van Genuchten, M. T. (2013). The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, versión 4.17. Riverside. Universidad de California Riverside.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Silvana Vianna Rodrigues, Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, 225, 135–141.
- Styszko, K. (2016). Sorption of emerging organic micropollutants onto fine sediments in a water supply dam reservoir, Poland. *Journal of Soils and Sediments*, 16(2), 677–686.
- Subroy, V., Giménez, D., Qin, M., Krogmann, U., Strom, P. F., Miskewitz, R. J. (2014). Hydraulic properties of coarsely and finely ground woodchips. *Journal of Hydrology*, 517, 201–212.
- Swan, G., Naidoo, V., Cuthbert, R., Green, R. E., Pain, D. J., Swarup, D., Prakash, V., Taggart, M., Bekker, L., Das, D., Diekmann, J., Diekmann, M., Killian, E., Meharg, A., Patra, R. C., Saini, M., Wolter, K. (2006). Removing the threat of diclofenac to critically endangered Asian vultures. *PLoS Biology*, 4(3), 0395–0402.
- Tseng, Y. J., Lai, W. W. P., Tung, H. H., Lin, A. Y. C. (2020). Pharmaceutical and anticorrosive substance removal by woodchip column reactor: Removal process and effects of operational parameters. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 22(1), 187–196.
- Van Driel, P. W., Robertson, W. D., Merkle, L. C. (2006). Denitrification of Agricultural Drainage Using Wood-Based Reactors. *Transactions of the ASABE*, 49(2), 565–574.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892–898.
- Vanderborght, J., Vereecken, H. (2007). Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zone Journal*, 6(1), 29–52.

- Veizaga, E., Rodríguez, L., Ocampo, C., Vionnet, C. (2010). Simulación 1D del flujo no saturado en suelo loésico. *Actas del I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras Azul*. Buenos Aires.
- Vogel, T., Cislerova, M. (1988). On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. *Transport in Porous Media*, 3(1), 1–15.
- Wanderley, R. M. (2000). Modelo Advectivo-Dispersivo de Transporte de Solutos em Solo Não-Saturado Utilizando os Métodos das Características e dos Elementos Finitos. *Trabajo Fin de Máster*. Máster en Tecnología Ambiental y Recursos Hídricos. Universidad de Brasilia, Brasilia.
- Xu, J., Chen, W., Wu, L., Chang, A. C. (2009). Adsorption and Degradation of Ketoprofen in Soils. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), 1177–1182.

6. ANEXOS

ANEXO 1. Ejemplos de pantallas de Hydrus-1D

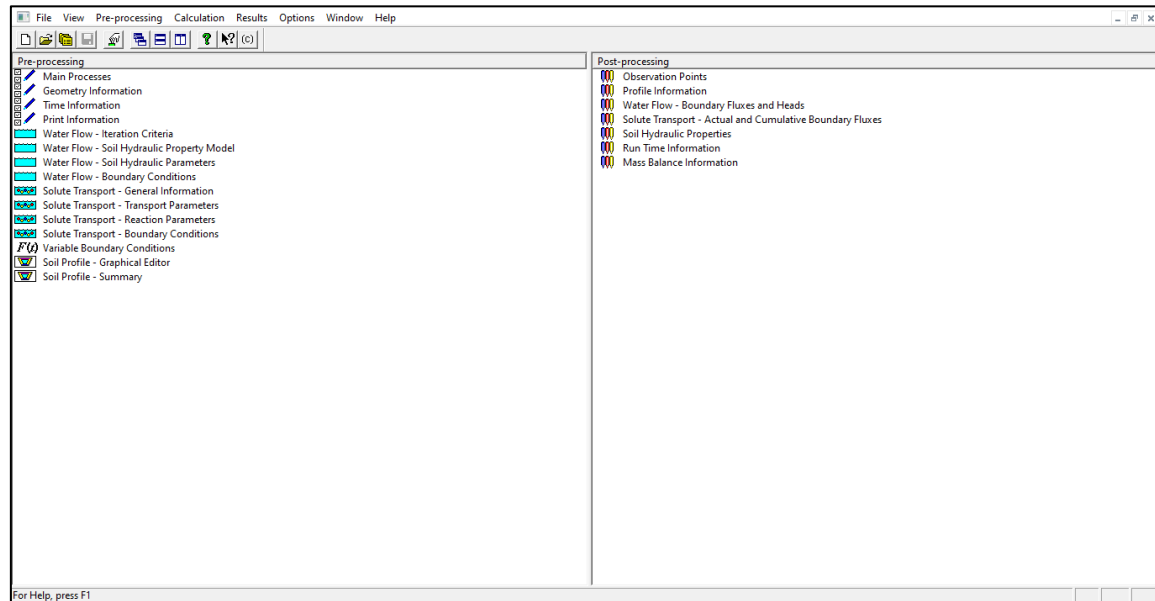


Figura A1. Pantalla principal de Hydrus-1D

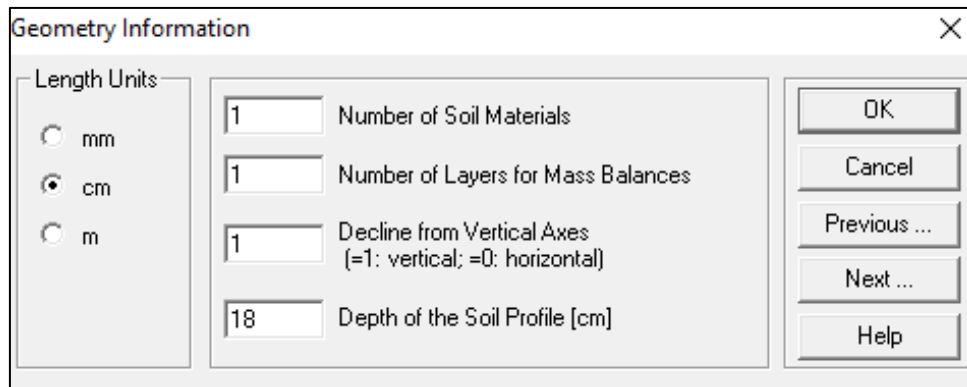


Figura A2. Pantalla Información de Geometría (*Geometry Information*) de Hydrus-1D

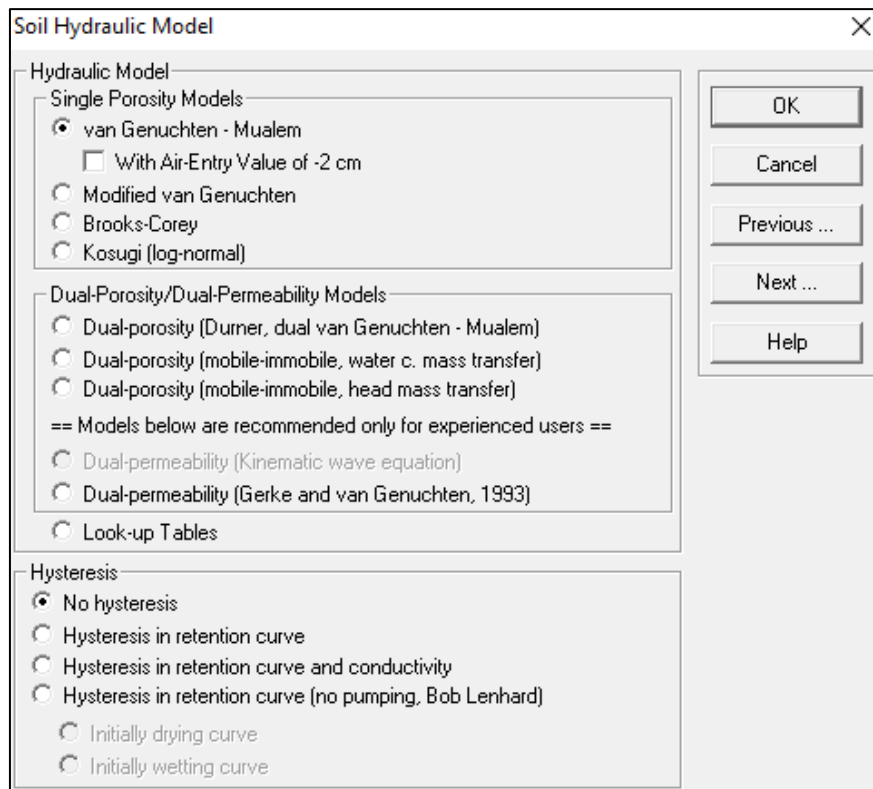


Figura A3. Pantalla modelo hidráulico del suelo (*Soil Hydraulic Model*) de Hydrus-1D

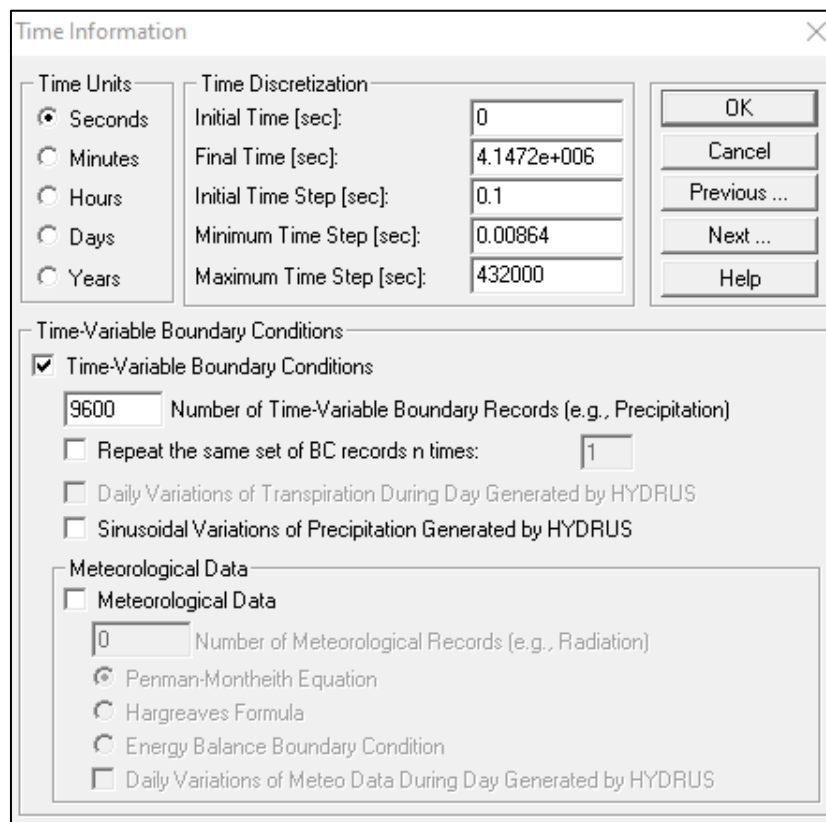


Figura A4. Pantalla de discretización del tiempo (*Time Information*) de Hydrus-1D

	Time [sec]	Precip. [cm/sec]	Evap. [cm/sec]	hCritA [cm]	cTop	cBot
1	1	0.63662	1.22424E-006	500000	0.171108	0
2	864	0	1.22424E-006	500000	0	0
3	1296	0	1.22424E-006	500000	0	0
4	1728	0	1.22424E-006	500000	0	0
5	2160	0	1.22424E-006	500000	0	0
6	2592	0	1.22424E-006	500000	0	0
7	3024	0	1.22424E-006	500000	0	0
8	3456	0	1.22424E-006	500000	0	0
9	3888	0	1.22424E-006	500000	0	0
10	4320	0	1.22424E-006	500000	0	0
11	4752	0	1.22424E-006	500000	0	0
12	5184	0	1.22424E-006	500000	0	0
13	5616	0	1.22424E-006	500000	0	0
14	6048	0	1.22424E-006	500000	0	0

Figura A5. Pantalla de condiciones de borde variables en el tiempo (*Time Variable Boundary Conditions*) de Hydrus-1D

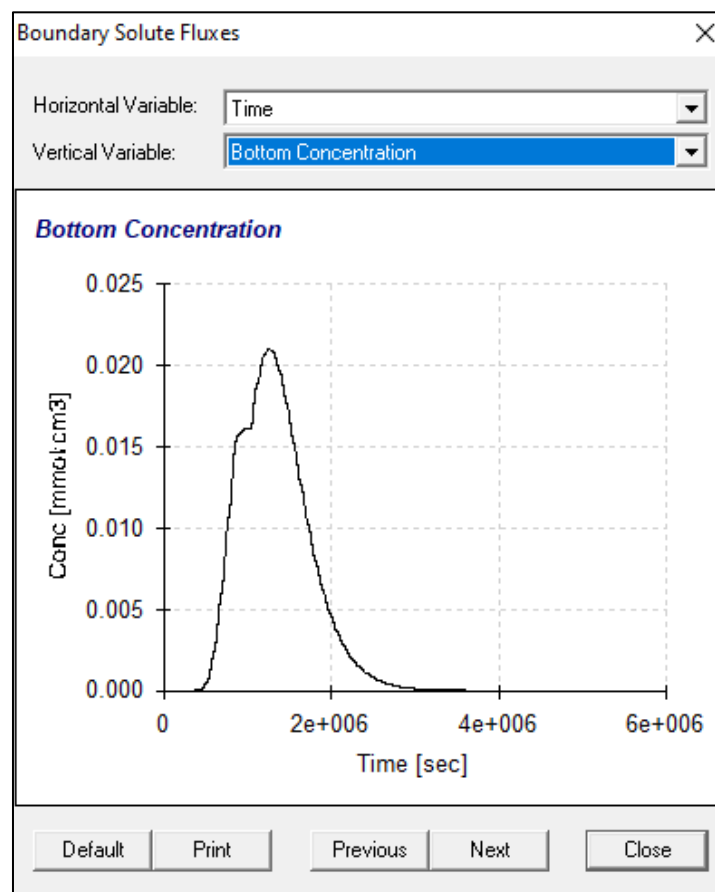


Figura A6. Pantalla de resultados del modelo de transporte conservativo (*Boundary Solute Fluxes*)

ANEXO 2. Aspectos de la geometría adoptada en las modelizaciones de las columnas S y VS

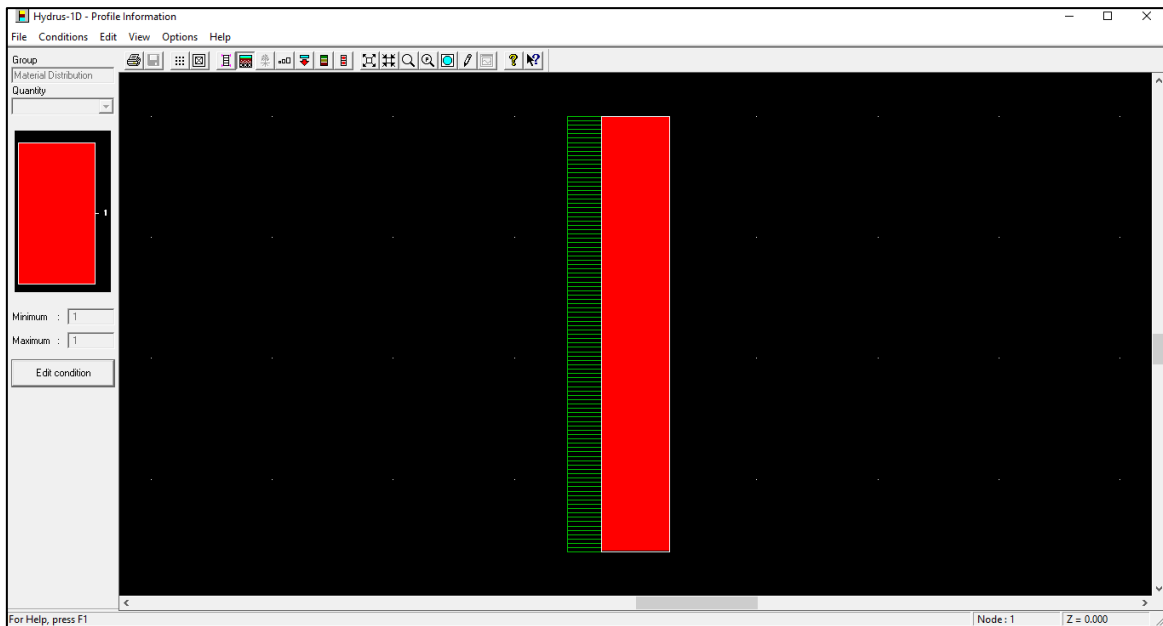


Figura A7. Definición de la capa de suelo de la columna S en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

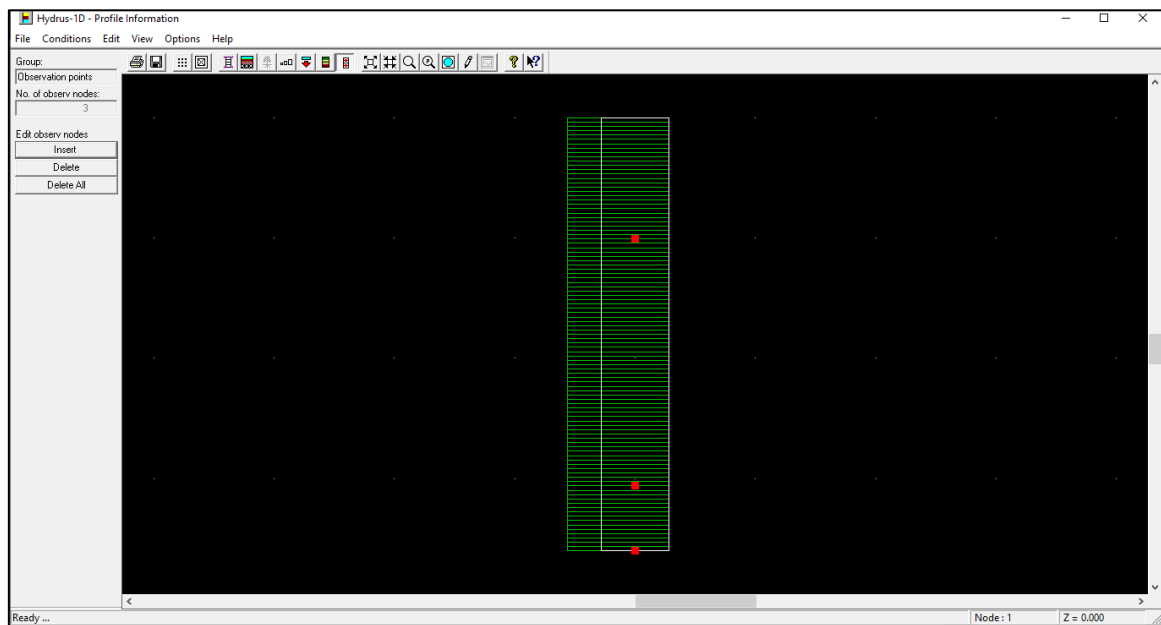


Figura A8. Definición de nodos de observación de la columna S en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

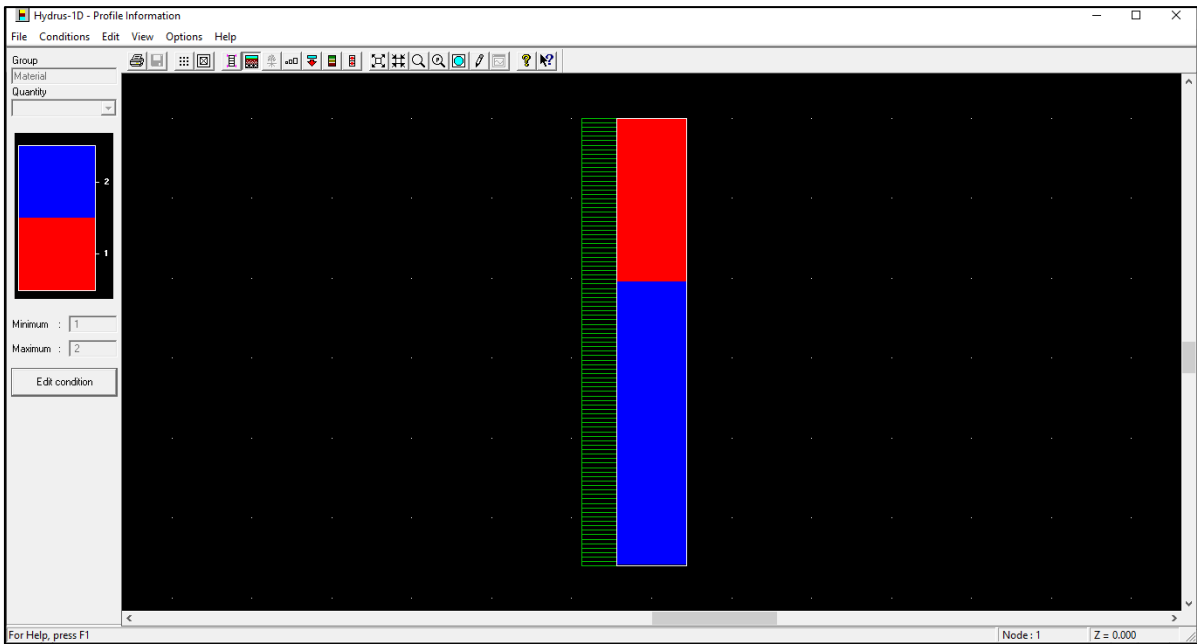


Figura A9. Definición de las capas de suelo y virutas de madera de la columna VS en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

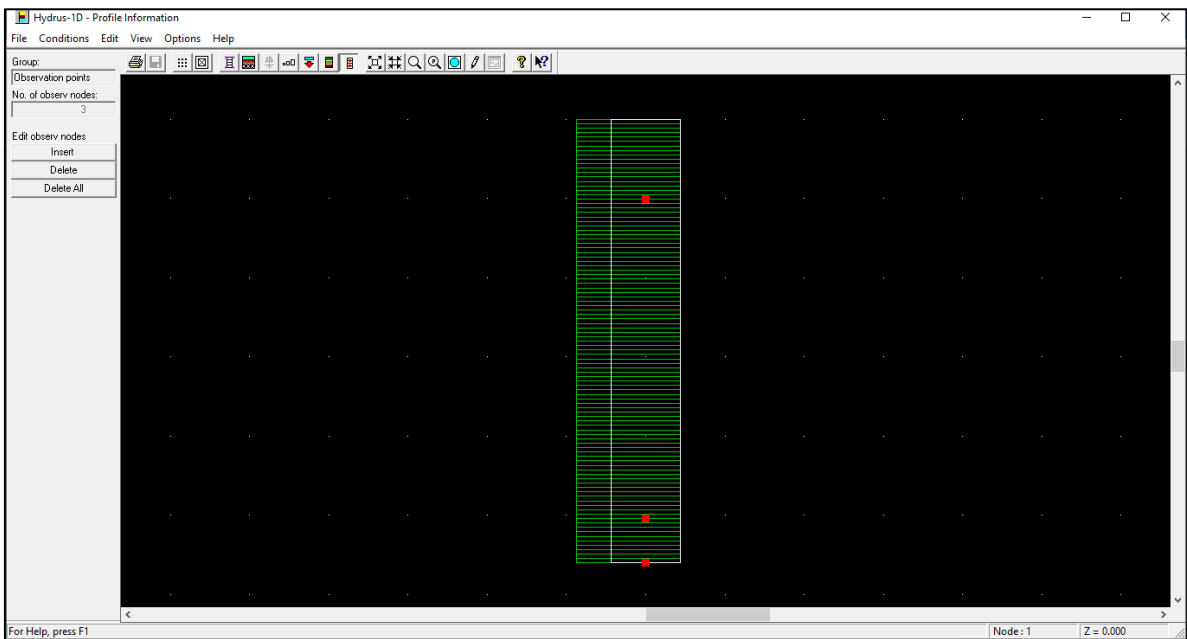


Figura A10. Definición de nodos de observación de la columna VS en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

ANEXO 3. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de las simulaciones

Tabla A1. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de la modelización de la Columna S

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
0,021	0,000353678	1,37345E-06	3,93555E-06
1	0,000353678	1,37345E-06	3,93555E-06
2	0,000353678	1,13619E-06	3,93555E-06
3	0,000353678	1,3834E-06	3,93555E-06
4	0,000353678	1,3834E-06	3,93555E-06
5	0,000353678	1,6306E-06	3,93555E-06
6	0,000353678	1,87781E-06	3,93555E-06
7	0,000353678	2,12501E-06	3,93555E-06
8	0,000353678	2,23406E-06	3,93555E-06
9	0,000353678	2,26501E-06	3,93555E-06
10	0,000353678	2,21343E-06	3,93555E-06
11	0,000353678	2,21343E-06	3,93555E-06
12	0,000353678	2,16185E-06	3,93555E-06
13	0,000353678	2,0587E-06	3,93555E-06
14	0,000353678	2,11764E-06	3,93555E-06
15	0,000353678	1,90691E-06	3,93555E-06
16	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
17	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
18	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
19	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
20	0,000353678	-2,92963E-06	3,93555E-06
21	0,000353678	5,40832E-07	3,93555E-06
22	0,000353678	1,12477E-06	3,93555E-06
23	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
24	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
25	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
26	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
27	0,000353678	2,87658E-06	3,93555E-06
28	0,000353678	3,45867E-06	3,93555E-06
29	0,000353678	2,26796E-06	3,93555E-06
30	0,000353678	2,49564E-06	3,93555E-06
31	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
32	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
33	0,000353678	2,72332E-06	3,93555E-06
34	0,000353678	3,17868E-06	3,93555E-06
35	0,000353678	1,72713E-06	3,93555E-06
36	0,000353678	2,06165E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
37	0,000353678	1,9187E-06	3,93555E-06
38	0,000353678	2,25027E-06	3,93555E-06
39	0,000353678	2,25027E-06	3,93555E-06
40	0,000353678	2,58185E-06	3,93555E-06
41	0,000353678	3,24499E-06	3,93555E-06
42	0,000353678	2,94805E-06	3,93555E-06
43	0,000353678	2,65111E-06	3,93555E-06
44	0,000353678	2,33869E-06	3,93555E-06
45	0,000353678	2,57632E-06	3,93555E-06
46	0,000353678	2,57632E-06	3,93555E-06
47	0,000353678	2,81395E-06	3,93555E-06
48	0,000353678	3,2892E-06	3,93555E-06
49	0,000353678	2,685E-06	3,93555E-06
50	0,000353678	3,06373E-06	3,93555E-06
51	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
52	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
53	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
54	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
55	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
56	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
57	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
58	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
59	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
60	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
61	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
62	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
63	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
64	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
65	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
66	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
67	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
68	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
69	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
70	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
71	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
72	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
73	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
74	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
75	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
76	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
77	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
78	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
79	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
80	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
81	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
82	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
83	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
84	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
85	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
86	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
87	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
88	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
89	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
90	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
91	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
92	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
93	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
94	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
95	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
96	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
97	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
98	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
99	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
100	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
101	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
102	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
103	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
104	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
105	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
106	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
107	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
108	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
109	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
110	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
111	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
112	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
113	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
114	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
115	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
116	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
117	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
118	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
119	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
120	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
121	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
122	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
123	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
124	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
125	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
126	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
127	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
128	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
129	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
130	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
131	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
132	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
133	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
134	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
135	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
136	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
137	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
138	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
139	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
140	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
141	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
142	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
143	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
144	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
145	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
146	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
147	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
148	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
149	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
150	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
151	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
152	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
153	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
154	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
155	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
156	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
157	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
158	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
159	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
160	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
161	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
162	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
163	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
164	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
165	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
166	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
167	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
168	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
169	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
170	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
171	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
172	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
173	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
174	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
175	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
176	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
177	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
178	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
179	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
180	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
181	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
182	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
183	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
184	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
185	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
186	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
187	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
188	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
189	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
190	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
191	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
192	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
193	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
194	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
195	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
196	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
197	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
198	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
199	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
200	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

Tabla A2. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de la modelización de la Columna VS

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
0,021	0,000353678	6,29E-07	3,93555E-06
1	0,000353678	1,30E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
2	0,000353678	1,34E-06	3,93555E-06
3	0,000353678	1,34E-06	3,93555E-06
4	0,000353678	1,39E-06	3,93555E-06
5	0,000353678	1,44E-06	3,93555E-06
6	0,000353678	1,48E-06	3,93555E-06
7	0,000353678	1,11E-06	3,93555E-06
8	0,000353678	1,30E-06	3,93555E-06
9	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
10	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
11	0,000353678	1,49E-06	3,93555E-06
12	0,000353678	1,68E-06	3,93555E-06
13	0,000353678	1,45E-06	3,93555E-06
14	0,000353678	1,13E-06	3,93555E-06
15	0,000353678	1,09E-06	3,93555E-06
16	0,000353678	1,06E-06	3,93555E-06
17	0,000353678	1,06E-06	3,93555E-06
18	0,000353678	1,03E-06	3,93555E-06
19	0,000353678	9,76E-07	3,93555E-06
20	0,000353678	1,89E-06	3,93555E-06
21	0,000353678	1,88E-06	3,93555E-06
22	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
23	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
24	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
25	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
26	0,000353678	1,85E-06	3,93555E-06
27	0,000353678	3,78E-06	3,93555E-06
28	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
29	0,000353678	2,24E-06	3,93555E-06
30	0,000353678	2,04E-06	3,93555E-06
33	0,000353678	1,47E-06	3,93555E-06
34	0,000353678	9,61E-07	3,93555E-06
35	0,000353678	1,55E-06	3,93555E-06
36	0,000353678	2,82E-06	3,93555E-06
37	0,000353678	2,54E-06	3,93555E-06
38	0,000353678	2,54E-06	3,93555E-06
39	0,000353678	2,27E-06	3,93555E-06
40	0,000353678	1,71E-06	3,93555E-06
41	0,000353678	2,16E-06	3,93555E-06
42	0,000353678	2,61E-06	3,93555E-06
43	0,000353678	1,90E-06	3,93555E-06
44	0,000353678	1,66E-06	3,93555E-06
45	0,000353678	1,66E-06	3,93555E-06
46	0,000353678	1,41E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
47	0,000353678	9,17E-07	3,93555E-06
48	0,000353678	1,36E-06	3,93555E-06
49	0,000353678	2,48E-06	3,93555E-06
50	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
51	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
54	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
55	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
56	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
57	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
58	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
59	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
60	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
61	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
62	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
63	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
64	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
65	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
66	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
67	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
68	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
69	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
70	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
71	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
72	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
73	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
74	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
75	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
76	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
77	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
78	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
79	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
80	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
81	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
82	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
83	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
84	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
85	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
86	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
87	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
88	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
89	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
90	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
91	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
92	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
93	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
94	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
95	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
96	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
97	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
98	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
99	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
100	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
101	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
102	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
103	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
104	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
105	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
106	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
107	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
108	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
109	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
110	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
111	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
112	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
113	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
114	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
115	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
116	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
117	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
118	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
119	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
120	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
121	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
122	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
123	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
124	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
125	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
126	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
127	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
128	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
129	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
130	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
131	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
132	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
133	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
134	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
135	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
136	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
137	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
138	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
139	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
140	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
141	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
142	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
143	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
144	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
145	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
146	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
147	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
148	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
149	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
150	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
151	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
152	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
153	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
154	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
155	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
156	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
157	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
158	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
159	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
160	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
161	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
162	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
163	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
164	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
165	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
166	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
167	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
168	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
169	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
170	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
171	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
172	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
173	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
174	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
175	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
176	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
177	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
178	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
179	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
180	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
181	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
182	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
183	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
184	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
185	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
186	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
187	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
188	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
189	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
190	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
191	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
192	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
193	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
194	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
195	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
196	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
197	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
198	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
199	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
200	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

**UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS**



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

Análisis comparativo de caudales obtenidos mediante modelación hidrológica (HydroBID, WEAP) aplicando escenarios de cambio climático, zona de estudio Cuenca Katari y Lago Menor del Titicaca La Paz–Bolivia.

AUTOR:

Franz Delgadillo Montaña

DIRECTOR:

Dr. Juan Antonio Pascual (IMDEA Agua)

Dr. Mauricio Villazón Gómez (UMSS)

Alcalá de Henares, 14 de febrero de 202

INDICE

RESUMEN	272
1. INTRODUCCIÓN	272
2. OBJETIVOS	273
2.1. Objetivo general	273
2.2. Objetivos específicos	273
3. MARCO TEÓRICO	273
3.1. Zona de estudio	273
3.2. Disponibilidad de datos	276
3.2.1. Climáticos	276
3.2.2. Caudales	281
3.2.3. Tipo de suelo y cobertura vegetal 282	
3.3. Modelo hidrológico WEAP	285
3.3.1. Modelo de humedad del suelo del Sistema de Evaluación y Planificación del Agua	285
3.3.2. Hidrología de superficie	285
3.4. Cálculos del Modelo de GWLF	288
3.5. Cambio climático	293
4. METODOLOGÍA	294
4.1. Obtención y procesamientos de datos	294
4.2. Elaboración, calibración y validación de los modelos hidrológicos	297
4.3. Análisis de caudales modelados ..	297
4.4. Modelación de escenarios, cambio climático	299
5. Resultados	299
5.1. Calibración y validación de los modelos hidrológicos	300
5.2. Análisis de caudales modelados ..	302
5.3. Caudales modelados acumulados por cuencas	304
5.4. Factor de escurrimiento	306
5.5. Escenario de cambio climático 2019- 2039	307
6. DISCUSIONES	311
7. CONCLUSIONES	313

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Identificación de las estaciones de precipitación y temperatura en la Cuenca Katari	277
Tabla 2 Comparación de áreas por cuencas	297
Tabla 3 Disponibilidad de datos climáticos e hidrométricos	297
Tabla 4 Valores referenciales del Criterio de Nash-Sutcliffe	298
Tabla 5 Estadísticas de las funciones objetivos modelos WEAP	300
Tabla 6 Resumen de funciones objetivos modelos HydroBID	300
Tabla 7 Estadística de los caudales modelados con WEAP y HydroBID	306
Tabla 8 Factores de escurrimiento por cuenca	307
Tabla 9 Parámetros de clasificación de uso de suelo	307

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación de la cuenca Katari y lago menor del lago Titicaca. Fuente (MMyA)	274
Figura 2 Ubicación de la cuenca Katari y lago menor del lago Titicaca a nivel Nacional y Sudamérica	275
Figura 3 Descripción del lago mayor y menor del Titicaca, zona boliviana y peruana, (ALT, 2016)	276
Figura 4 Mapa de disponibilidad de datos climáticos (precipitación, temperatura media)	277
Figura 5 Ubicación de las estaciones hidrométricas en las cuencas de estudio	281
Figura 6 Caudales estación Achacachi en el periodo 1980-2016	282
Figura 7 Caudales estación Tambillo en el periodo 2010-2016	282
Figura 8 La Cobertura terrestre indexada a las cuencas. Fuente (Nalesco & Coli , 2017)	283
Figura 9 Sobreposición de los datos de suelo en la Cuenca de la AHD. Fuente (Nalesco & Coli , 2017)	284

Figura 10	Visualización de la Interfase de descarga de los mapas de cobertura vegetal 2015 ESA.	284
Figura 11	Esquema del modelo hidrológico para dos reservorios, 1 y 2. U y l son los límites superior e inferior de irrigación, respectivamente. Esquema a partir de (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005)	287
Figura 12	La representación esquemática del modelo de GWLF modificado de (Hait, Mandel, & Wu, Generalized Watershed Loading Functions, 1996)	288
Figura 13	Los números de curva se seleccionan como funciones de la humedad antecedente, como se describe en (Hait, 1985)).....	291
Figura 14	Movimiento de los flujos a través de la red de Corrientes de la AHD (Moreda, Wilhelm, & Castillo)....	293
Figura 15	Diagrama de la metodología de investigación	294
Figura 16	Cuenca delimitada por el modelo HydroBID.	295
Figura 17	Cuencas delimitadas por el modelo WEAP.	296
Figura 18	Caudales acumulados estación Tambillo, periodo 2011-2016	301
Figura 19	Caudales acumulados estación Achacachi, periodo 2000-2004	302
Figura 20	Caudales acumulados estación Achacachi, periodo 2008-2012	302
Figura 21	Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Katari en el periodo 1985-2018.....	303
Figura 22	Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Achacachi en el periodo 1985-2018	303
Figura 23	Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Khara Khota en el periodo 1985-2018	303
Figura 24	Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Puente Internacional en el periodo 1985-2018	304
Figura 25	Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018	304
Figura 26	Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018	305
Figura 27	Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018	305
Figura 28	Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018	305
Figura 29	Variaciones de precipitaciones mensuales en el periodo de proyección de 2046-2065	308
Figura 30	Variaciones de precipitaciones mensuales en el periodo de proyección de -2046-2065.....	308
Figura 31	Análisis de volumen de agua a nivel mensual por cuencas	309
Figura 32	Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Katari	309
Figura 33	Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Achacachi.	310
Figura 34	Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Khara Khota	310
Figura 35	Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Puente Internacional.....	310

RESUMEN

En el presente estudio se realizó el análisis de los caudales modelados por los modelos hidrólogos HydroBID y WEAP, en las cuencas Katari, Achacachi, Khara Khota y Puente internacional que desembocan en el lago menor del Titicaca. La metodología fue utilizar las herramientas delimitación de cuencas, sus mapas de coberturas y tipo de suelo de cada modelo. El periodo de análisis se realizó en entre los años 1985-2018 a un paso mensual. También se implementó un escenario de cambio climático obteniendo incrementos y decrementos mensuales en la precipitación [mm] y temperatura [C] con un escenario B1 low, mediante un ensamble de 9 modelos de circulación globales. Los modelos hidrológicos presentaron resultados de sus eficiencias en su calibración y validación muy similares debido que los dos modelos manejan un cálculo similar de transformación de lluvia-escorrentía. El análisis en todo el periodo el modelo HydroBID subestimó caudales altos respecto a los caudales modelados con el modelo WEAP produciendo un error volumétrico en el rango de 5.9% a 32.2%. También se obtuvieron los factores de escorrentía para cada cuenca notando que el modelo HydroBID tienden a generar mayores valores de escorrentía que el modelo WEAP. En el análisis del escenario de cambio climático con el modelo WEAP se obtuvieron un aumento de volumen de agua en las cuencas en el rango 1% al 6% en los periodos de análisis 1985-2018 y 2019-2052, estos resultados se deben que en el escenario no se consideró la demanda de agua futura por el incremento poblacional como

tampoco el derretimiento de algunos glaciares que son de mucha importancia a la hora de generar escorrentía por derretimiento de estos.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el cuidado y la protección de los recursos hídricos, y en especial del agua dulce, se ha convertido en una tarea primordial no sólo para los países, sino también para los organismos intergubernamentales tales como la Organización de las Naciones Unidas, dado que se trata de un problema que está directamente relacionado con el desarrollo y la salud humana (UNESCO, 2004).

En el presente estudio, se estudiará la Cuenca Katari y lago menor del Titicaca, ubicada en La Paz - Bolivia, que presenta una problemática ambiental en el área, esta presenta una gran preocupación para las autoridades y pobladores, debido a que la basura generada en la Cuenca Alta, en los ríos que cursan la ciudad de El Alto, Viacha, Laja y parte de Pucarani contamina suelos y fuentes de agua, especialmente en la Bahía de Cohana (Ibañez, 2019).

Conjunto a la Unidad de Gestión de la Cuenca Katari, Ministerio de Medio Ambiente y Agua (MMAyA), con el propósito de definir acciones con miras a descontaminar la Cuenca Katari y lago Menor del Titicaca, se propuso realizar una modelación hidrológica para la obtención de un balance hídrico y las masas de agua.

Percibimos una gran oferta de modelos hidrológicos disponibles, uno de los más usados en Bolivia, es el modelo hidrológico WEAP (Water Evaluation and Planning), usado en el Balance Hídrico Nacional 2018 (MMAyA,

2018), actualmente se está implementado el modelo hidrología HydroBID desarrollado por el Banco Inter-Americano de Desarrollo (BID) para dar soporte a la región de Latino América y el Caribe (LAC) en el manejo y planificación del recurso hídrico (Iagua, 2017).

En la presente investigación se llevará a cabo el análisis de los caudales modelos por los dos modelos para poder observar las debilidades y fortalezas de cada modelo ante la transformación de lluvia-escorrentía, utilizando sus herramientas de autodelimitación de cuencas, sus propios mapas de uso de suelo y tipo de suelo en su base de datos por cada modelo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Evaluar los caudales modelados a nivel mensual, en el periodo 1985-2018, mediante los modelos hidrológicos WEAP e HydroBID y aplicar escenarios a futuro de cambio climático, en la cuenca Katari y lago menor del lago Titicaca, La Paz-Bolivia.

2.2. Objetivos específicos

- Obtención y procesamiento de datos climatológicos e hidrométricos
- Implementación, calibración y validación del modelo hidrológico WEAP

- Implementación, calibración y validación del modelo hidrológico HydroBID
- Análisis de caudales modelados
- Modelación de escenarios de cambio climático y análisis

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Zona de estudio

Las cuencas se encuentran ubicada en América del sur en el país de Bolivia (Figura 99), dentro del departamento de La Paz, a una altura entre los 3800 a 5200 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.) y cuentan con una superficie aproximada de 5423 km². Esta cuenca descarga sus aguas al Lago Titicaca donde la dirección del curso principal es al noroeste.

La zona oriental de la cuenca presenta una mayor densidad poblacional, como ser la ciudad de El Alto con 848452 habitantes (INE, 2012). Por otro lado, la zona Sur de la cuenca, presenta varias comunidades, cada una entre 1000 y 2000 habitantes (MMyA, Plan director de la cuenca Katari, 2006).

La demanda hídrica exigida por las diferentes poblaciones y sus respectivas actividades económicas, llega a 98 millones de metros cúbicos de agua aproximadamente. Los 2/3 de dicha cantidad de agua se emplea para el uso doméstico (MMyA, Plan director de la cuenca Katari, 2006).

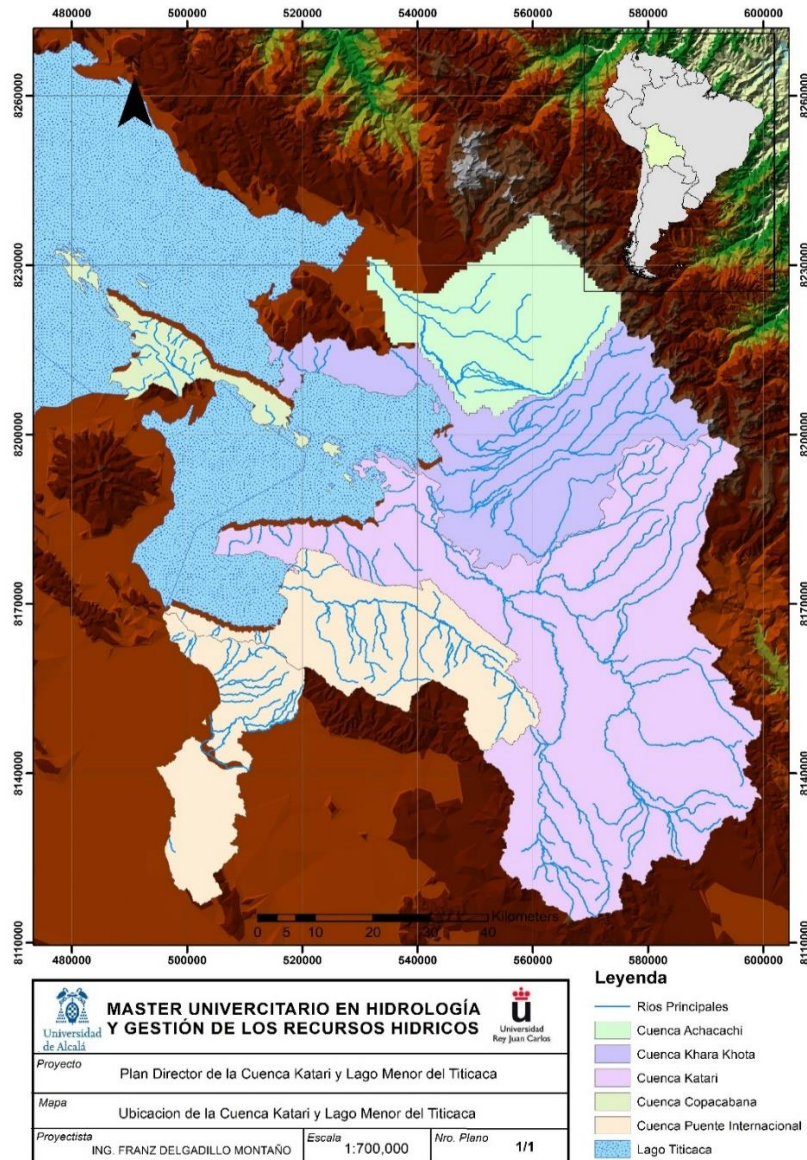


Figura 99 Ubicación de la cuenca Katari y lago menor del lago Titicaca. Fuente (MMyA)

La situación del agua, principalmente en la cuenca Katari presenta niveles de contaminación alta, resultado de la generación de basura por parte de poblados y la presencia de abono cerca de los lechos de los ríos. Otro problema que asola esta cuenca es las sequias que se desarrollan debido a la baja y ausencia de

precipitaciones, que son importantes para el desarrollo de la zona (OCHA, 2016).

Otro aspecto importante que, en la cuenca, son las inundaciones que se presentan en la parte bajada de la cuenca durante temporadas de lluvias altas (MMyA, Plan director de la cuenca Katari, 2006).

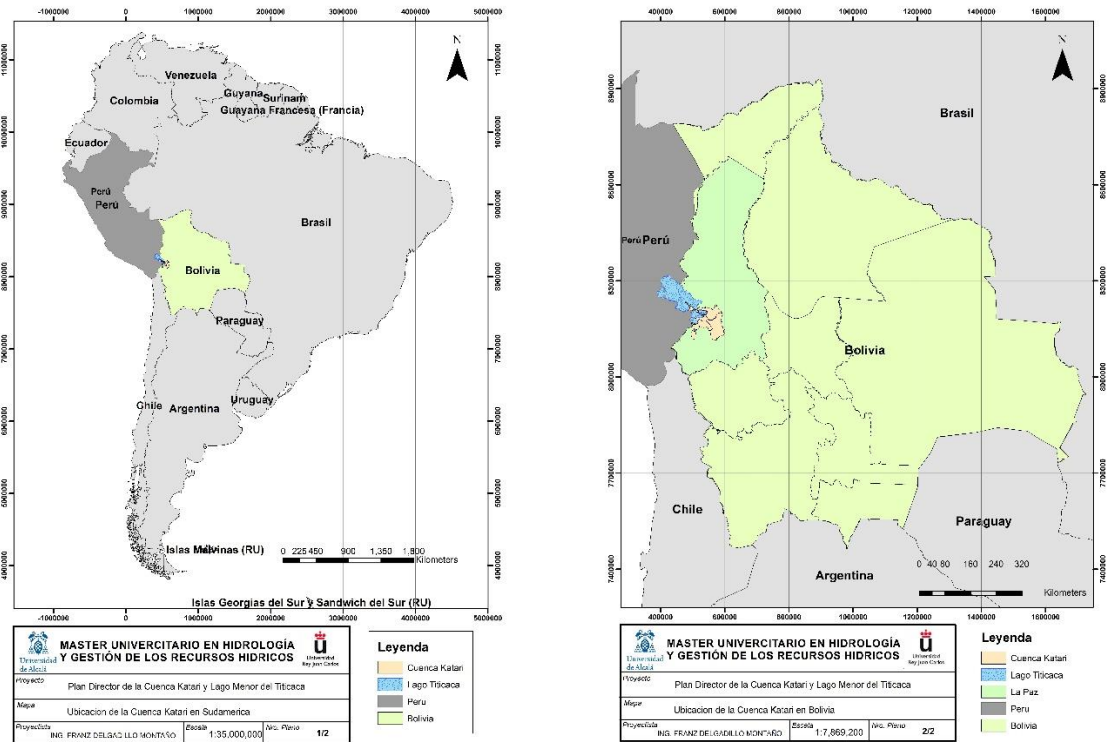


Figura 100 Ubicación de la cuenca Katari y lago menor del lago Titicaca a nivel Nacional y Sudamérica

Observamos el mapa el lago Titicaca se divide en dos masas de aguas Lago Mayor y Lago Menor (Figura 101), a su vez estas masas de aguas están restringidas por los límites nacionales de los países de Bolivia y Perú. En el sector boliviano los principales ríos que desembocan en el Lago Titicaca son el Huaycho (727 Km²), el Suhez y el Keka de (883 Km²) al norte y este; el Katari (2022 Km²) con 10m³/s y el Tiahuanaco (452 Km²) al sur. El único efluente es el río Desaguadero, que comienza en el lago Titicaca y después de un recorrido de

398 km desemboca en el lago Poopó, con una diferencia de altura de 124 m (ALT, 2016). Los principales centros urbanos son Puno y Juliaca en la parte peruana y El Alto y Oruro en el sector boliviano. Las principales poblaciones bolivianas en la cuenca del lago Titicaca son: El Alto, Achacachi, Ancoraimes, Comanche, Puerto Acosta, Puerto Carabuco, Viacha, Guaqui, Tiahuanacu, Desaguadero, Pucarani, Laja, Batallas, Puerto Pérez, Copacabana, San Pedro de Tiquina y Tito Yupanqui. La población aproximada alcanza a 1'181350 habitantes (ALT, 2016)

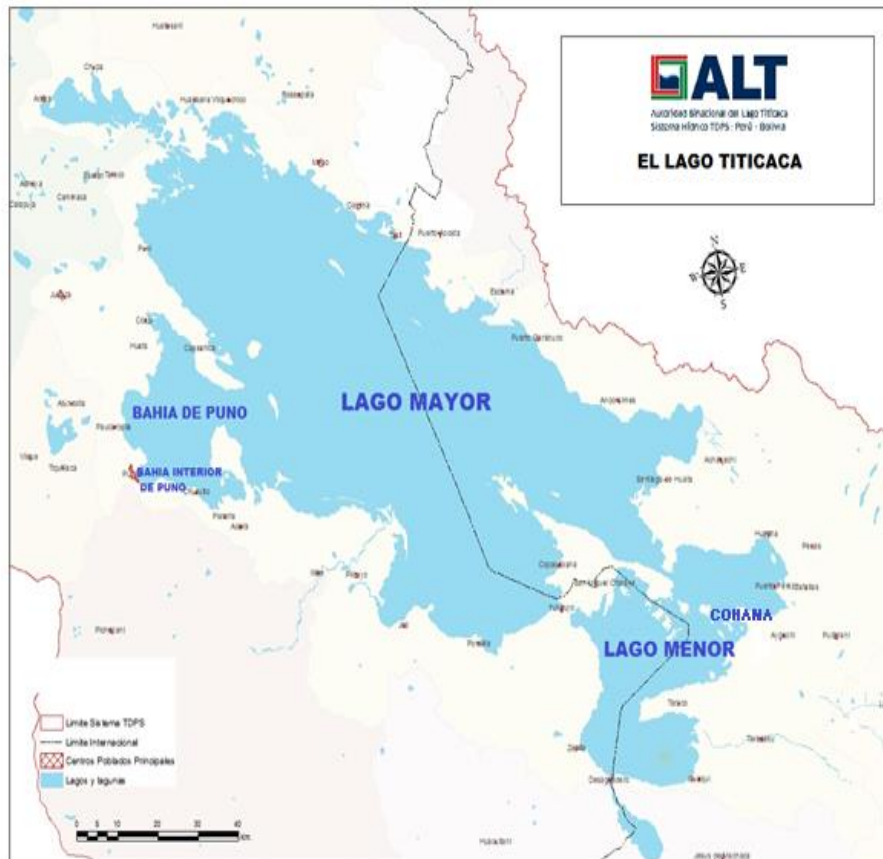


Figura 101 Descripción del lago mayor y menor del Titicaca, zona boliviana y peruana, (ALT, 2016)

3.2. Disponibilidad de datos

3.2.1. Climáticos

Los datos de precipitación y temperatura utilizados en la modelación provienen de la Unidad y Gestión de la Cuenca Katari, liderado por el Ministerio de Medio Ambiente y Agua. Los datos disponibles por esta unidad fueron precipitación, temperatura mínima y máxima en el periodo de 1985-2018, con un paso de tiempo diario, donde la unidad se encargó de realizar un rellenó de datos faltantes mediante regresiones múltiples, aplicando un control de calidad a las

variables rellenas como pruebas de homogeneidad y tendencias (Martinez, 2019). Las variables de humedad relativa, velocidad de viento y fracción de nubosidad fueron obtenidas por el Balance Hídrico Nacional 2016, donde se recolectaron y procesaron estos datos para el cálculo de la evapotranspiración potencial según la ecuación de FAO Penman-Monteith. La disponibilidad de las estaciones se muestra en la (Figura 102) donde visualizamos de 10 estaciones de precipitación y temperatura en las cuencas de estudio (Tabla 38).

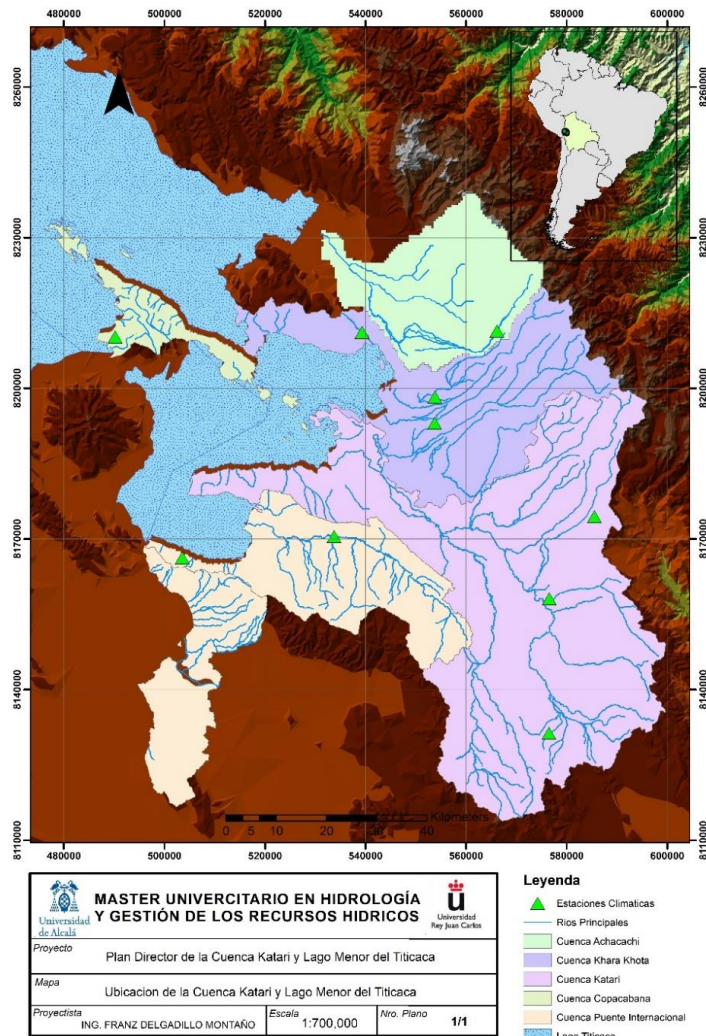


Figura 102. Mapa de disponibilidad de datos climáticos (precipitación, temperatura media).

Tabla 38. Identificación de las estaciones de precipitación y temperatura en la Cuenca Katari

Nro.	Estación
1	VIACHA
2	TIWANACU
3	COLLANA
4	EL ALTO AEROPUERTO
5	SAN JUAN DE HUANCOLLO
6	CHIRAPACA
7	HUAYRACONDO
8	HUARINA COTA COTA
9	HICHUCOTA
10	COPACABANA

Nro.	Tipo	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	T																																							
1	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	T																																							
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	T																																							
2	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	T																																							
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	T																																							
3	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	T																																							
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	T																																							
4	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	T																																							
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	T																																							
5	T																																							
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	

Nro.	Tipo	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20							
	T																																											
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12				
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
6	T																																											
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12				
	T																																											
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12				
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
7	T																																											
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	T																																											
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
8	T																																											
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	T																																											
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
9	T																																											
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	T																																											
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
10	Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	

Nro.	Tipo	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
	T																																							
	Max	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	T																																							
	Min	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

3.2.2. Caudales

Los caudales fueron obtenidos mediante el Balance Hídrico Nacional 2016, donde se realizó una modelación por unidades hidrográficas en todo el país. Los caudales para este proyecto fueron procesados por el

centro de investigación IHH (Instituto de Hidráulica e Hidrología) Universidad San Andrés, Bolivia. Este centro de investigación obtuvo datos a paso diarios de los caudales de las estaciones Tambillo y Achacachi (Figura 103).

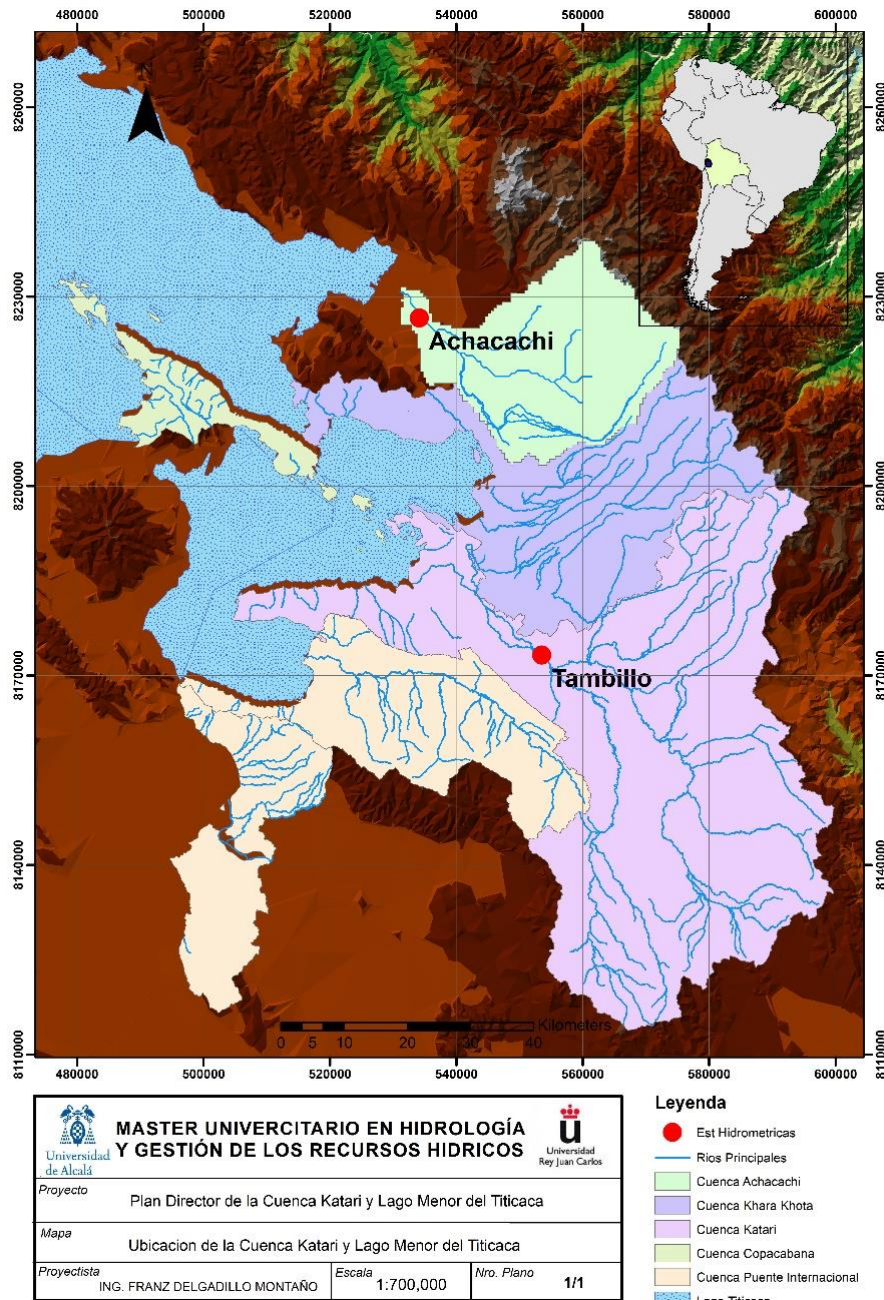


Figura 103. Ubicación de las estaciones hidrométricas en las cuencas de estudio

Los periodos de caudales de las estaciones hidrométricas no se encuentran rellenas, varia su disponibilidad de datos entre el periodo 1980-2016, se puede observar en las

siguientes (Figura 104, Figura 105) de las estaciones hidrométricas Achacachi y Tambillo, según el Balance Hídrico Nacional 2016

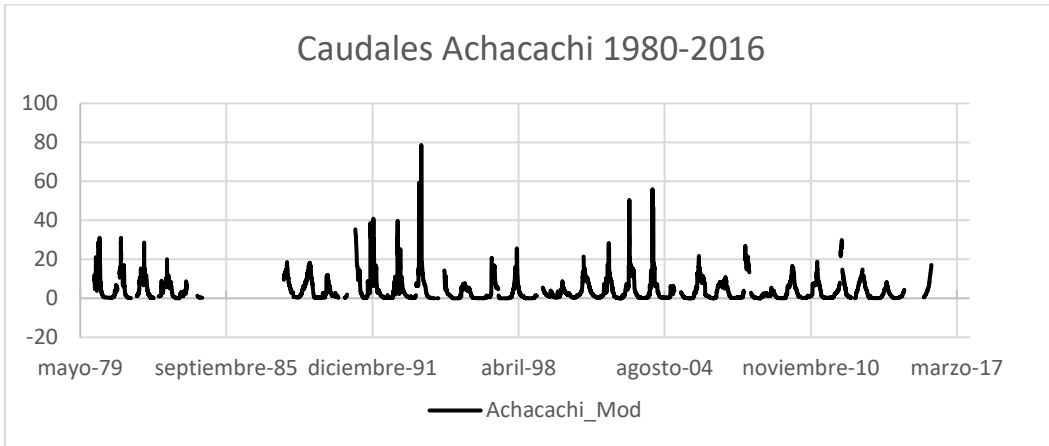


Figura 104 Caudales estación Achacachi en el periodo 1980-2016

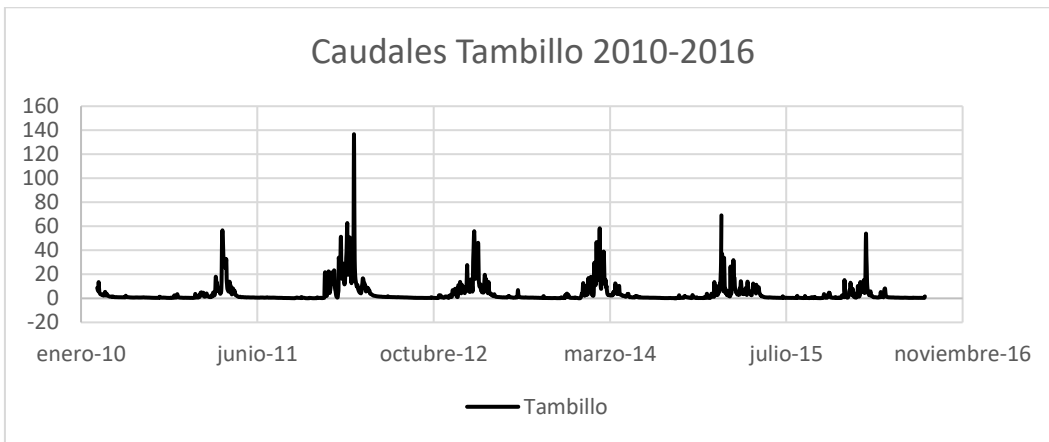


Figura 105 Caudales estación Tambillo en el periodo 2010-2016

3.2.3. Tipo de suelo y cobertura vegetal

Modelo HydroBID

Los datos de la cobertura terrestre dividen la superficie de la tierra en diferentes tipos de coberturas, incluyendo tierras adecuadas para agricultura, humedales y bosques; cuerpos de agua; y nieve y hielo

permanentes. La cobertura terrestre en cada celda (grid) se indexa a las cuencas de la AHD para proveer el área de cada una de los 24 tipos de cobertura que se encuentran en cada cuenca. Las celdas de la cobertura terrestre en cada cuenca se indexan a los tipos de suelo sobre los que yacen. Los datos de la cobertura terrestre usados para este

estudio se obtuvieron del United States Geological Survey (USGS). La clasificación de uso de tierras se describe en

<http://landcover.usgs.gov/pdf/anderson.pdf>.

(Nalesco & Coli , 2017)

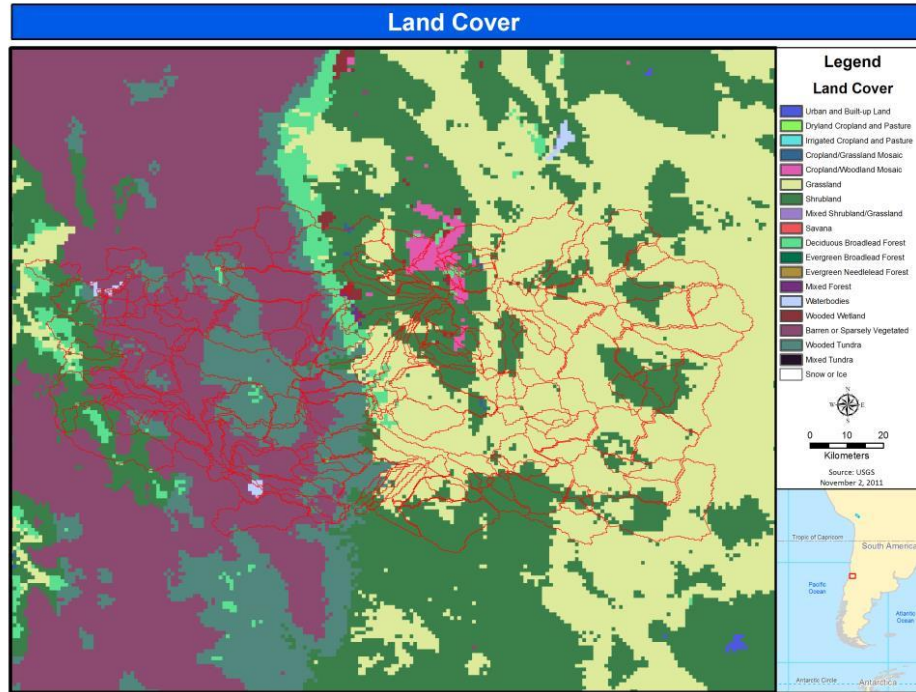


Figura 106 La Cobertura terrestre indexada a las cuencas. Fuente (Nalesco & Coli , 2017)

Los datos de suelos para el modelo HydroBID fueron según la Base de Datos Armonizada Mundial de Suelos (HWSD, por sus siglas en inglés)(<http://www.iiasa.ac.at/Research/LUC/External-World-soildatabase/>) puede ser usada para parametrizar números de curva para la región de LAC. La HWSD tiene los parámetros de suelo necesarios para el modelo basado en el GWLF de cada uso de tierra dentro de cada cuenca de la AHD. La HWSD combina vastos volúmenes de actualizaciones de información de suelos, regionales y nacionales, con la escala

1:5.000.000 del Mapa Digital Mundial de Suelos de la FAO-UNESCO. La capa de los datos del suelo se sobrepone a las cuencas de la AHD para determinar el tipo de suelo dominante en la cuenca. Entonces, el tipo de suelo dominante se clasifica con un grupo hidrológico de suelo basado en la clasificación del U.S. U.S. Department of Agriculture (USDA). Hay cuatro tipos de grupos hidrológicos de suelos: A, B, C y D. El tipo A corresponde al suelo con alta filtración y el tipo D corresponde a suelos con pobre filtración y por lo tanto con tasas de filtración bajas. (Nalesco & Coli , 2017)

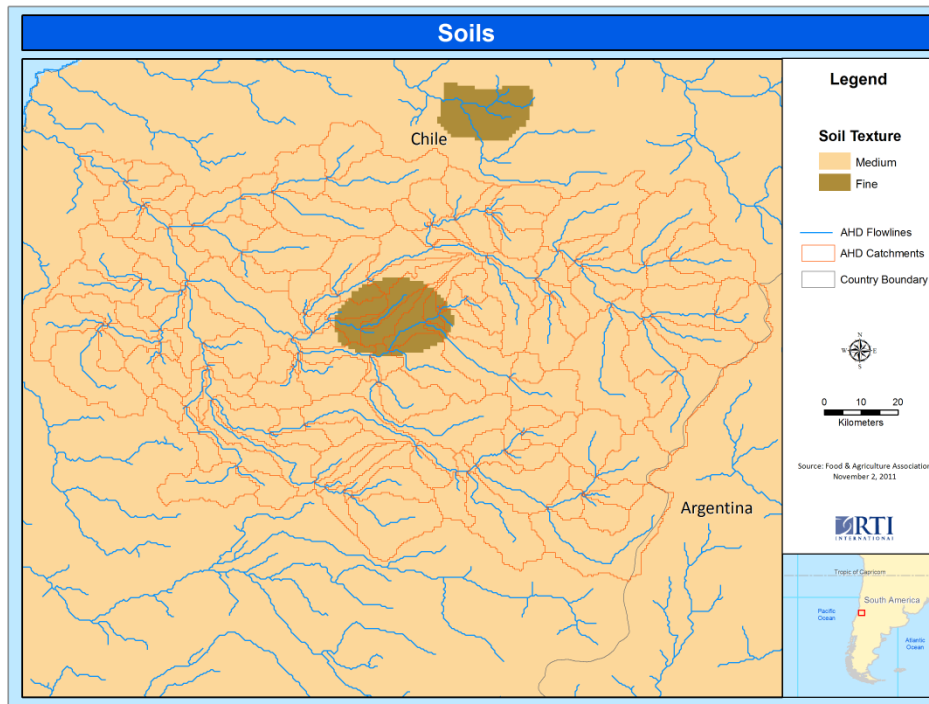


Figura 107 Sobreposición de los datos de suelo en la Cuenca de la AHD.

Fuente (Nalesco & Coli , 2017)

Modelo WEAP

La cobertura vegetal que utiliza el modelo WEAP es por la Agencia Espacial de la

Unión Europea (ESA) con una resolución 15 s (Figura 108), con 28 clases de coberturas terrestres, las cuales se agrupan en 9 categorías por defecto en WEAP

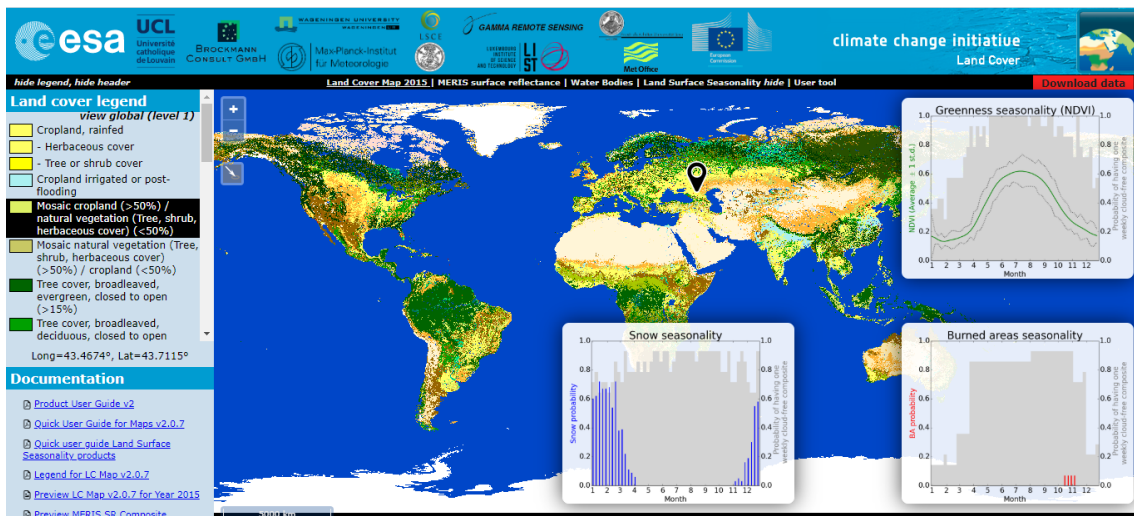


Figura 108 Interfase de descarga de los mapas de cobertura vegetal 2015 ESA.

3.3. Modelo hidrológico WEAP

3.3.1. Modelo de humedad del suelo del Sistema de Evaluación y Planificación del Agua

Se aplica el modelo hidrológico semidistribuido de humedad del suelo, del Sistema de Evaluación y Planificación del Agua (WEAP). El esquema es unidimensional, con una estructura de balance hídrico desagregada a escala de subcuenca, en referencia a los procesos físicos, los datos de entrada (precipitación, evapotranspiración, topografía, cobertura/uso de suelo, áreas irrigadas, sitios de extracciones, datos físicos), y los resultados (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005). La aplicación del modelo dentro la plataforma WEAP provee un ambiente para el posterior análisis de relaciones oferta-demanda (Soria, 2017)

El flujo total se cuantifica a través de dos reservorios (cubetas) verticales, mediante análisis del flujo superficial, las pérdidas por evaporación, la infiltración, la percolación y el flujo base. El modelo transmite la percolación profunda hacia un cuerpo de agua superficial o directamente hacia el acuífero subterráneo, de acuerdo a las características del sistema observado. La

$$Sw_j \frac{dh_{1,j}}{dt} = Pe(t) - ET(t) - Qs(t) - Qss(t) - Qp(t)$$

donde Sw_j [L] es un estimado de la capacidad efectiva de almacenamiento de agua en el suelo para cada j . El

influencia de embalses, la red de distribución y otras condiciones de operación, se asignan a los puntos de extracción de agua y se incorporan a los cálculos a través de criterios que maximizan la satisfacción de la demanda (CCGU-SEI, 2009). La representación de los procesos hidrológicos tiene un nivel de agrupamiento que hace válida la aplicación del modelo dentro de una escala temporal mensual (CCGU-SEI, 2009).

3.3.2. Hidrología de superficie

La estructura del modelo describe a través de representaciones empíricas los procesos de evapotranspiración, escorrentía superficial y subsuperficial, infiltración y percolación profunda, en una conceptualización basada en las ideas del modelo Watbal (Yates S. , 1994). El balance hídrico es calculado en cada fracción de uso o cobertura j de las X áreas fraccionales (reservorios horizontales) que forman parte de cada subcuenca. La ecuación del balance de masa se define asumiendo que las variables climáticas son homogéneas en cada j , de la manera siguiente (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005):

Ec. 1

almacenamiento relativo de agua en el suelo $h_{1,j}$, representa una fracción del total de almacenamiento efectivo en el reservorio

"1"; $h_{1,j}$ varía entre 0 (punto de marchitez permanente) y 1 (capacidad de campo). P_e es la precipitación efectiva total acumulada en el paso de tiempo t , ET es la evapotranspiración, Q_s es la escorrentía superficial, Q_{ss} es la escorrentía subsuperficial, Q_p es la percolación profunda.

La ecuación siguiente presenta la expresión desarrollada por (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005), donde RRF [adimensional] es el factor de resistencia al

$$S_{w_j} \frac{dh_{1,j}}{dt} = P_e(t) - ET_o(t) k_{c,j}(t) \left(\frac{5h_{1,j} - 2h_{1,j}^2}{3} \right) - P_e(t) h_{1,j}^{RRF_j - f_j} k_{s_j} h_{1,j}^2 - (1 - f_j) k_{s_j} h_{1,j}^2 \quad \text{Ec. 2}$$

Para cuantificar la suma de los aportes de Q_s y Q_{ss} desde el reservorio "1" en cada

$$Q_1(t) = \sum_{j=1}^N A_j [P_e(t) h_{1,j}^{RRF_j + f_j} k_{s_j} h_{1,j}^2] \quad \text{Ec. 3}$$

En aplicaciones donde se asume que no existe recarga hacia el nodo del acuífero, con k_{s2} [L T⁻¹] representando la conductividad hidráulica en el reservorio "2" (valor

escurrimiento, con los valores más bajos relacionados a las tasas más altas de escorrentía superficial (suelos sin cobertura vegetal). En la formulación original, RRF era el índice de área foliar LAI. k_{s_j} [L T⁻¹] es un estimado de la conductividad saturada en el reservorio superficial. f_j [adimensional] es un parámetro de calibración relacionado al tipo de suelo, cobertura y topografía, que define la proporción que escurre horizontalmente (f_j) o verticalmente ($1 - f_j$):

subcuenca de área A_j , la expresión para la variable resultante Q_1 es:

constante para toda la cuenca, por lo que no incluye el subíndice j), el caudal del reservorio subterráneo es (SEI,2015):

$$D_w \frac{dh_2}{dt} = \sum_{j=1}^N (1 - f_j) k_{s_j} h_{1,j}^2 - k_{s2} h_2^2 \quad \text{Ec. 4}$$

donde D_w [L] es la percolación profunda desde el reservorio superficial. Luego, la

aproximación a la descripción del flujo base Q_G se expresa

$$Q_G(t) = \sum_{j=1}^N A_j (k_{s2} h_2^2) \quad \text{Ec. 5}$$

Para el caso de la cuenca situada aguas abajo, con recarga hacia el reservorio aluvial (nodo del acuífero), se omite el flujo desde

el reservorio subterráneo ($k_{s2} h_2$) y la recarga expresada por la percolación (Perc)

[L3 T-1] es (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005):

$$\text{Perc} = \sum_{j=1}^N A_j (1-f_j) k_s z_{1,j}^2 \quad \text{Ec. 6}$$

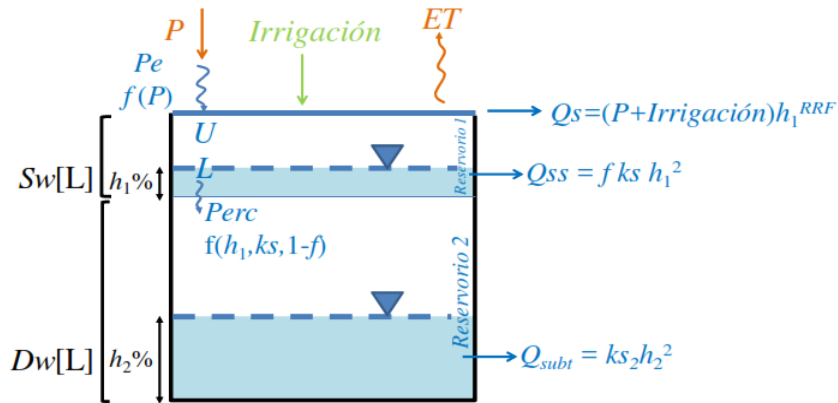


Figura 109 Esquema del modelo hidrológico para dos reservorios, 1 y 2. U y L son los límites superior e inferior de irrigación, respectivamente. Esquema a partir de (Yates, Sieber, Purkey, & Huber Lee, 2005)

Modelo hidrológico Hydro-BID

Hydro-BID está basado en el muy conocido GWLF (Hait, 1985) (Hait, Mandel, & Wu, 1996) y mejorado por la metodología de tiempo de retardo-enrutamiento RTI. El modelo de precipitación-escorrentía componente de GWLF se aplica a unidades de cuencas pequeñas al tomar en consideración los usos de tierras y las condiciones del suelo dentro de la cuenca (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

El flujo que se genera de cada cuenca, incluyendo las contribuciones de aguas subterráneas poco profundas o flujo base, se dirige a través de las redes de corrientes definidas por la AHD. La arquitectura del modelo distribuido proporciona un alto nivel de escalabilidad. Los impactos del cambio climático en recursos hídricos pueden ser simulados en escalas tan pequeñas como una cuenca individual AHD o a través de todas las áreas de captación de una cuenca entera (Moreda, Wilhelm, & Castillo)

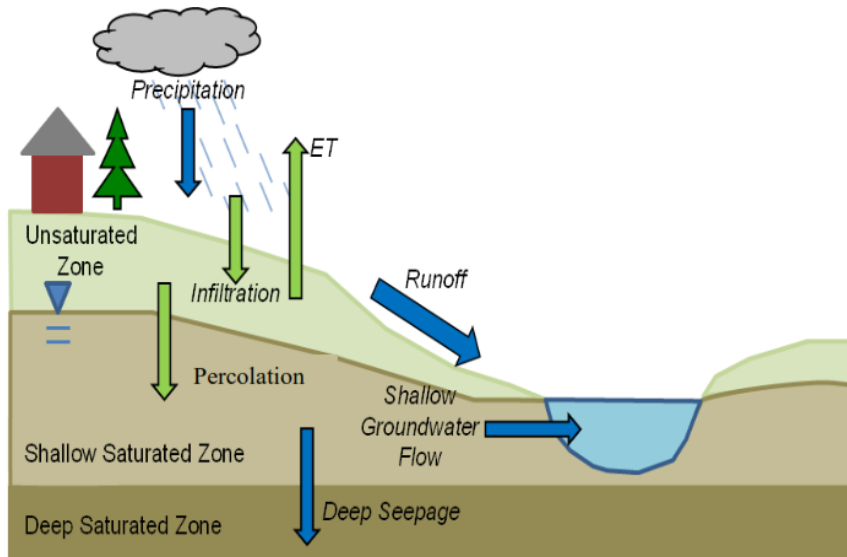


Figura 110 La representación esquemática del modelo de GWLF modificado de (Hait, Mandel, & Wu, Generalized Watershed Loading Functions, 1996)

La (Figura 110) es una representación conceptual de una cuenca de captación con capas de suelo saturadas y no saturadas tal como se utiliza en GWLF. El modelo calcula la escorrentía y los flujos base por cuenca de captación: la escorrentía se genera en forma de exceso de infiltración y el flujo base es una liberación gradual de la capa saturada. Tras tomar en cuenta la escorrentía proveniente de las precipitaciones, toda agua que excede un volumen calculado de evaporación se infiltra a la capa no saturada. Con el tiempo, el agua infiltrada se pasa desde la capa no saturada hacia abajo para reponer el volumen almacenado de la capa saturada. El agua de la capa saturada entra en el canal de corriente como flujo de base donde se combina con la escorrentía de la cuenca y otros flujos de entrada provenientes de las cuencas de aguas arriba para proporcionar el volumen de flujo de corriente para el día. Cabe destacar que la

capa saturada, o agua disponible como flujo de base, puede agotarse por medio de la filtración a un acuífero subterráneo más profundo (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

3.4. Cálculos del Modelo de GWLF

Esta sección describe las ecuaciones usadas para calcular cada componente del modelo deshielo, evapotranspiración potencial, escorrentía, percolación, flujo y tránsito / propagación como provisto por (Hait, Mandel, & Wu, 1996)

Deshielo

El paso inicial en el proceso de ablación de la nieve acumulada es clasificar la precipitación bien como lluvia líquida o lluvia congelada/nieve. Esta clasificación se realiza comparando la media de temperatura diaria, T_t , con un valor límite, usualmente tomado como 0°C . El balance de la cobertura de nieve del área en estudio es dado como (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

$$SNO_t = SNO_{t-1} + R_t - SNO_{mlt} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde SNO_t es el contenido de agua de la capa de nieve en un día dado

SNO_{mlt} es la cantidad de deshielo estimada como

R_t es la cantidad de precipitación en un día

$$SNO_{mlt} = 0.45T_t \quad \text{Ec. 8}$$

El agua de deshielo se trata como lluvia para generar la infiltración y también percolación al subsuelo. Para modelos basados en cuencas hidrográficas grandes, el cálculo del agua de deshielo se implementa en áreas subdivididas por delimitaciones de elevación para así tener en cuenta la cobertura de nieve no uniforme debido a las diferencias de elevaciones. Sin embargo, para la aplicación del modelo en un área

pequeña, tales como cuencas de captación de la AHD, se espera una cobertura uniforme (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

Evapotranspiración Potencial

El GWLF utiliza el método de estimación del potencial de evapotranspiración (PET, por sus siglas en inglés) desarrollado por (Hamon, 1961), el cual usa la temperatura media diaria y el número de horas de luz diurna para calcular PET:

$$PET_t = \frac{0.21H_t^2 e_t}{T_t + 273} \quad \text{Ec. 9}$$

En esta ecuación, H_t , es el número de horas de luz solar por día durante el mes que contenga el día t ; e_t es la presión de vapor de agua en saturación en milibars en el día t y

T_t es la temperatura en el día t ($^{\circ}$ C). Cuando $T_t \leq 0$, PET_t está dispuesta a cero. La presión de vapor de agua saturada puede ser aproximada como en (Bosen, 1960):

$$e_t = 33.8639 \left[(0.00738T_t + 0.8072)^2 - 0.000019(1.8T_t + 48) + 0.001316 \right] \quad T_t > 0 \quad \text{Ec. 10}$$

El número total de horas de luz solar se calcula como (Forsythe, 1960):

$$H_t = \frac{2\text{Cos}[-\tan\delta \tan\Phi]}{\omega} \quad \text{Ec. 11}$$

donde H_t = horas de luz solar

δ es la declinación solar en radianes

Φ es la latitud geográfica en radianes

ω es la rotación angular de la tierra.

La PET se ajusta entonces en base al uso de tierras/suelos y condiciones de la cobertura utilizando un factor de cobertura

$$PET_{adj(t)} = CV * PET_t \quad \text{Ec. 12}$$

Donde PETAdj(t) es la PET de cobertura ajustada, y CV es el factor de cobertura.

Los valores CV dependen de la cobertura vegetal y de cultivos. La evapotranspiración

real es calculada de la PET de cobertura ajustada, pero está limitada por la disponibilidad de agua en la humedad del suelo (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

Escorrentía

La escorrentía superficial generada tanto de la lluvia como del deshielo se calcula usando la ecuación del número de curva del U. S. Soil Conservation Service:

$$RO_t = \left(\frac{R_t - 0.2D_t}{R_t + 0.8D_t} \right) \quad \text{Ec. 13}$$

donde RO_t es la escorrentía (cm)

R_t es la suma de lluvia y deshielo

D_t es el parámetro de detención, calculado de la forma siguiente

$$D_t = \frac{2540}{CN_t} - 25.4 \quad \text{Ec. 14}$$

Donde CN_t es el número de curva asignado por uso de suelos y ajustado cada día.

Los números de curva son asignados a cada categoría individual de uso de suelos y al grupo hidrológico del suelo correspondiente considerado en el modelo. Por ejemplo, los usos de las tierras de áreas de selvas/bosques que yacen sobre suelos de buen drenaje tendrán un número de curva diferente que el

:

mismo uso de tierras que las que yacen sobre suelos de pobre drenaje. Aunque los números de curva están establecidos dentro del modelo antes de correr el modelo, cada día el número de curva para un uso de tierras/grupo de suelos es modificado en base a la condición de humedad antecedente del suelo, tal como se muestra en la (Figura 111) siguiente

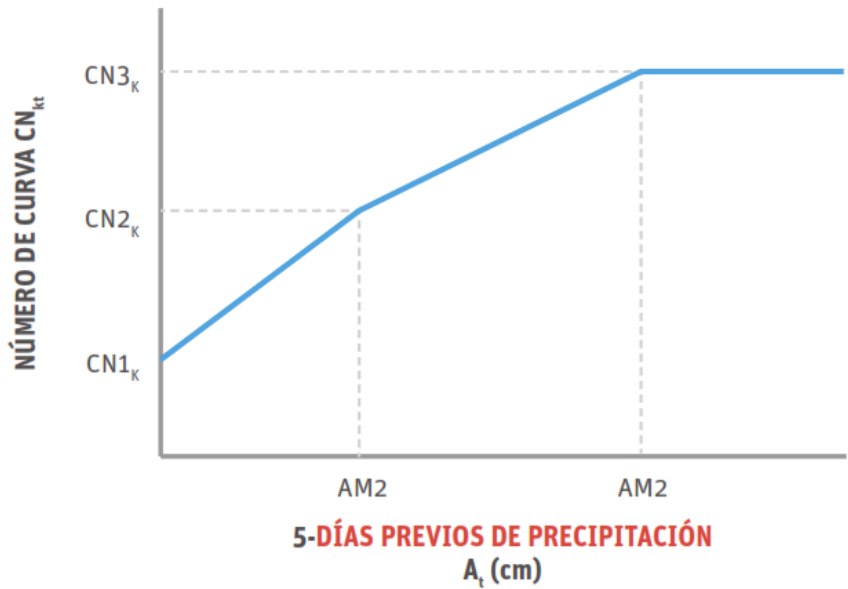


Figura 111 Los números de curva se seleccionan como funciones de la humedad antecedente, como se describe en (Hait, 1985).

Para calcular el número de curva para un día determinado, la humedad antecedente del suelo se calcula acumulando la lluvia y el deshielo de los últimos 5 días:

$$Amc5_t = \sum_{x=1}^5 R_{(t-x)} \quad \text{Ec. 15}$$

donde $Amc5_t$ es la precipitación antecedente de los últimos 5 días.

Los números de curva para condiciones de humedad antecedente secas, promedio y húmedas son $CN1_k$, $CN2_k$, y $CN3_k$, respectivamente. En base al número de curva real para el día t , $CN2_k$, es seleccionado como una función lineal de la precipitación antecedente de 5 días $Amc5_t$ dada en la Ecuación 15.

El modelo requiere especificar $CN2_k$. Los valores para $CN1_k$ y $CN3_k$ son calculados de las aproximaciones de (Hawkins, 1978):

$$CN1_k = \frac{CN2_k}{2.334 - 0.01334 CN2_k} \quad \text{Ec. 16}$$

$$CN3_k = \frac{CN2_k}{0.4036 - 0.0059 CN2_k} \quad \text{Ec. 17}$$

Percolación

Se calculan los balances diarios de agua dentro de ambos compartimientos del suelo. La ecuación para la capa no saturada es como sigue:

$$U_{t+1} = U_t + R_t + M_t - Q_t - E_t - P_t \quad \text{Ec. 18}$$

En forma similar, el balance de agua para saturada se calcula de la manera siguiente:

$$S_{s+1} = S_t + P_t - G_t - D_t \quad \text{Ec. 19}$$

En la ecuación anterior, U_t y S_t son las humedades del suelo de las zonas no saturada y la zona de poca profundidad en el comienzo del día t , y Q_t , E_t , P_t , G_t y D_t son la escorrentía de la cuenca, la evapotranspiración real, la percolación hacia la zona saturada poco profunda, el

$$P_t = \text{Max} \left(0, (U_t + R_t + M_t - Q_t - E_t) \right) \quad \text{Ec. 20}$$

La capacidad de agua del suelo U^* tiene que ser definida como una característica de la capa de suelo no saturada. Este parámetro

flujo/volumen de aguas subterráneas hacia el arroyo (i.e., flujo base), y la infiltración hacia la zona saturada profunda, respectivamente, en el día t (cm).

La percolación ocurre cuando el agua en la zona no saturada sobrepasa la capacidad disponible de agua del suelo U^* (cm):

puede estimarse a partir de esta propiedad del suelo.

La evapotranspiración está limitada por la humedad disponible en la zona no saturada

$$E_t = \text{Min} \left((CV_t * PET_t), (U_t + R_t + M_t - Q_t) \right) \quad \text{Ec. 21}$$

Tal como en (Haan, 1972), la zona saturada poca profunda es simulada como un embalse lineal simple. El flujo/volumen de agua subterránea y la infiltración profunda se calculan de la manera siguiente:

$$G_t = rS_t \quad \text{Ec. 22}$$

$$D_t = sS_t \quad \text{Ec. 23}$$

Donde r y s son las constantes de recesión de agua subterránea y de percolación, respectivamente (día⁻¹).

Estos dos parámetros tienden a tener una alta correlación.

Flujo

El flujo total generado por la cuenca de captación, F_t , es la suma de la escorrentía (RO_t) y del flujo del agua subterránea (G_t):

$$F_t = RO_t + G_t \quad \text{Ec. 24}$$

Cálculo Hidráulico

Considere la red de cuencas hidrográficas mostradas en la (Figura 112 Movimiento de los flujos a través de la red de Corrientes de la AHD .Figura 112). Los flujos que se generan para cada cuenca son dirigidos a lo largo de cada corriente hasta la salida de la cuenca o a alguna cuenca aguas abajo basados en un tiempo de retardo precalculado. El tiempo de retardo se define

como el tiempo tomado por el flujo generado en una determinada cuenca para alcanzar la cuenca aguas abajo y se calcula como un producto de la longitud del arroyo dividida por la velocidad promedio. Mientras que la longitud del arroyo se obtiene directamente de la red de corrientes (AHD), la velocidad promedio es un parámetro que puede ser especificado en el modelo. En los Estados

Unidos se utiliza una ecuación empírica para derivar las velocidades promedio basada en el flujo y la pendiente (Jobson, 1996)). En la LAC, se establece un valor por defecto de (0.5 m/s), y el usuario puede cambiarlo por la velocidad promedio como un parámetro de calibración (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

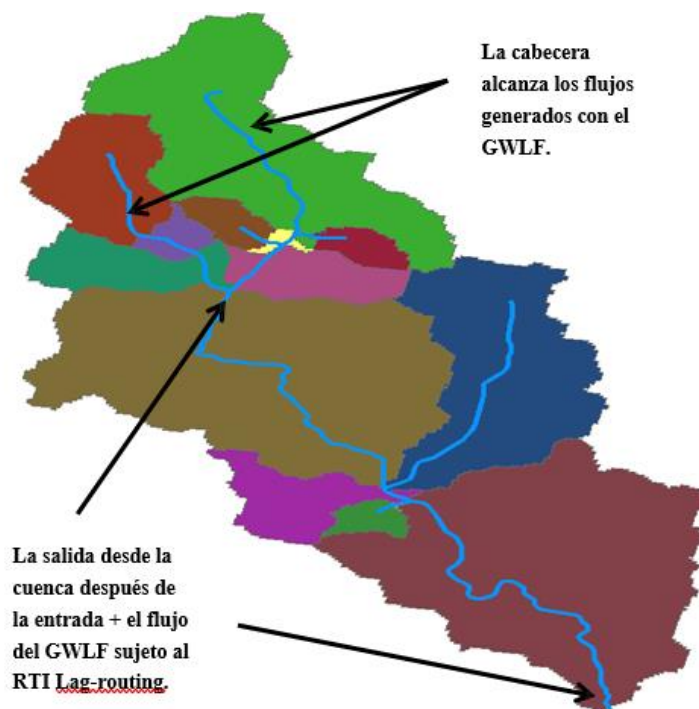


Figura 112 Movimiento de los flujos a través de la red de Corrientes de la AHD (Moreda, Wilhelm, & Castillo).

3.5. Cambio climático

El sistema climático puede representarse con modelos de distinta complejidad, de manera que, para cada componente o combinación de componentes, se puede identificar una jerarquía de modelos, que difieren entre sí en aspectos como el número de dimensiones espaciales, el grado de detalle con que se representan los procesos físicos, químicos o biológicos, o el grado de utilización de parametrizaciones empíricas.

Los AOGCM combinan los dos modelos de circulación general, atmosférico y oceánico. Por lo tanto, tienen la ventaja de eliminar la necesidad de especificar flujos a través de la interfaz de la superficie del océano. Estos modelos son la base para predicciones de modelos sofisticados del clima futuro, como los discutidos por el IPCC. Los AOGCM representan el pináculo de la complejidad en los modelos climáticos e internalizan tantos procesos como sea posible. Son las únicas

herramientas que podrían proporcionar predicciones regionales detalladas del cambio climático futuro. Sin embargo, todavía están en desarrollo. Los modelos más simples son generalmente susceptibles a un análisis simple y sus resultados son generalmente fáciles de entender.

4. METODOLOGÍA

Dado que el objetivo del estudio es la comparación de caudales modelados con los modelados hidrológicos WEAP y HydroBID, se recurrió a la elaboración de dos modelados matemáticos manteniendo un

modelo conceptual y los datos ingresados a los modelos, utilizando su auto delimitación, coberturas y tipos de suelos pertenecientes a cada modelo.

La metodología utilizada fue según la (Figura 113):

- I. Obtención y procesamientos de datos
- II. Elaboración, calibración y validación de los modelos hidrológicos
- III. Modelación de escenarios, cambio climático
- IV. Análisis de caudales modelados

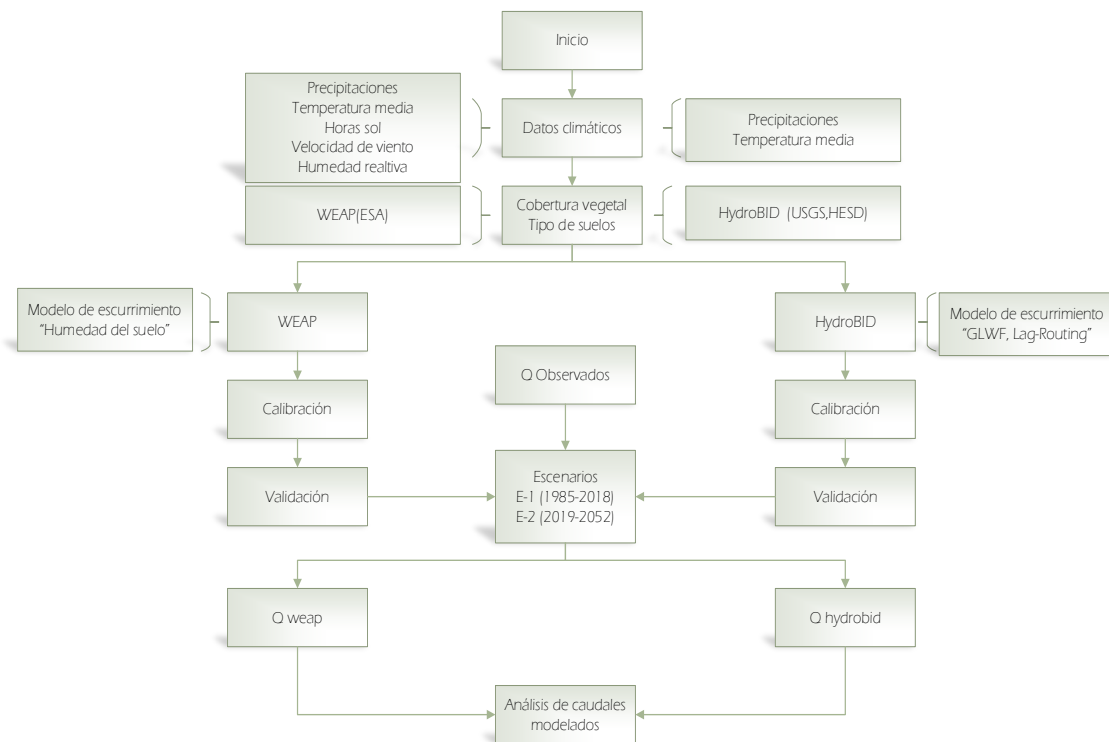


Figura 113 Diagrama de la metodología de investigación

4.1. Obtención y procesamientos de datos

Se recolectaron datos climáticos para el área de estudio, las cuales fueron procesadas por la Unidad de Gestión de la Cuenca Katari, Ministerio de Medio Ambiente y Agua

(MMAyA) quienes realizaron un control de calidad previa. Luego se realizaron un relleno de datos faltantes, donde aplicaron regresiones lineales y múltiples (Rodríguez & Martínez, 2019).

Para el modelo hidrológico WEAP se utilizó el método de polígonos de Thiessen en la precipitación y temperatura media, con el modelo hidrológico HydroBID cuenta con una herramienta de interpolación utilizando el método (IDW) la distancia inversa ponderada, tomando los centroides de las subcuencas pre definidas en el modelo.

Los mapas de cobertura y tipo de suelo se utilizaron por defecto, donde el modelo WEAP utiliza los mapas de ESA con una resolución 15 s, el modelo HydroBID utiliza los mapas de USGS y HWSO las cuales

fueron parametrizadas por la AHD para obtener un numero de curva predominante por sub cueca (A, B, C, D).

Se trabajo con diferentes áreas generadas, por la autodelimitación de cada modelo y por el área generada por la unidad de manejo de la cuenca Katari. La unidad de la cuenca Katari utilizo un DEM con una resolución de 12 m de tamaño de pixel, el modelo WEAP y HydroBID utilizan un DEM de una resolución de 90 m2 de resolución de tamaño de pixel.

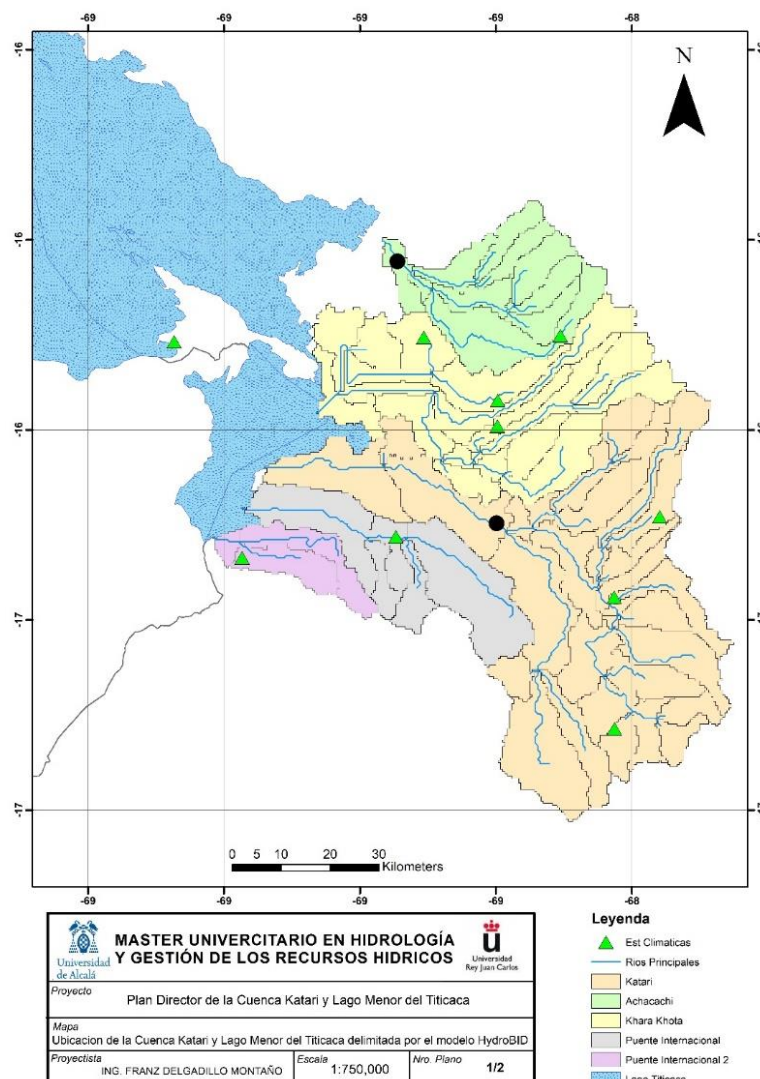


Figura 114 Cuenca delimitada por el modelo HydroBID.

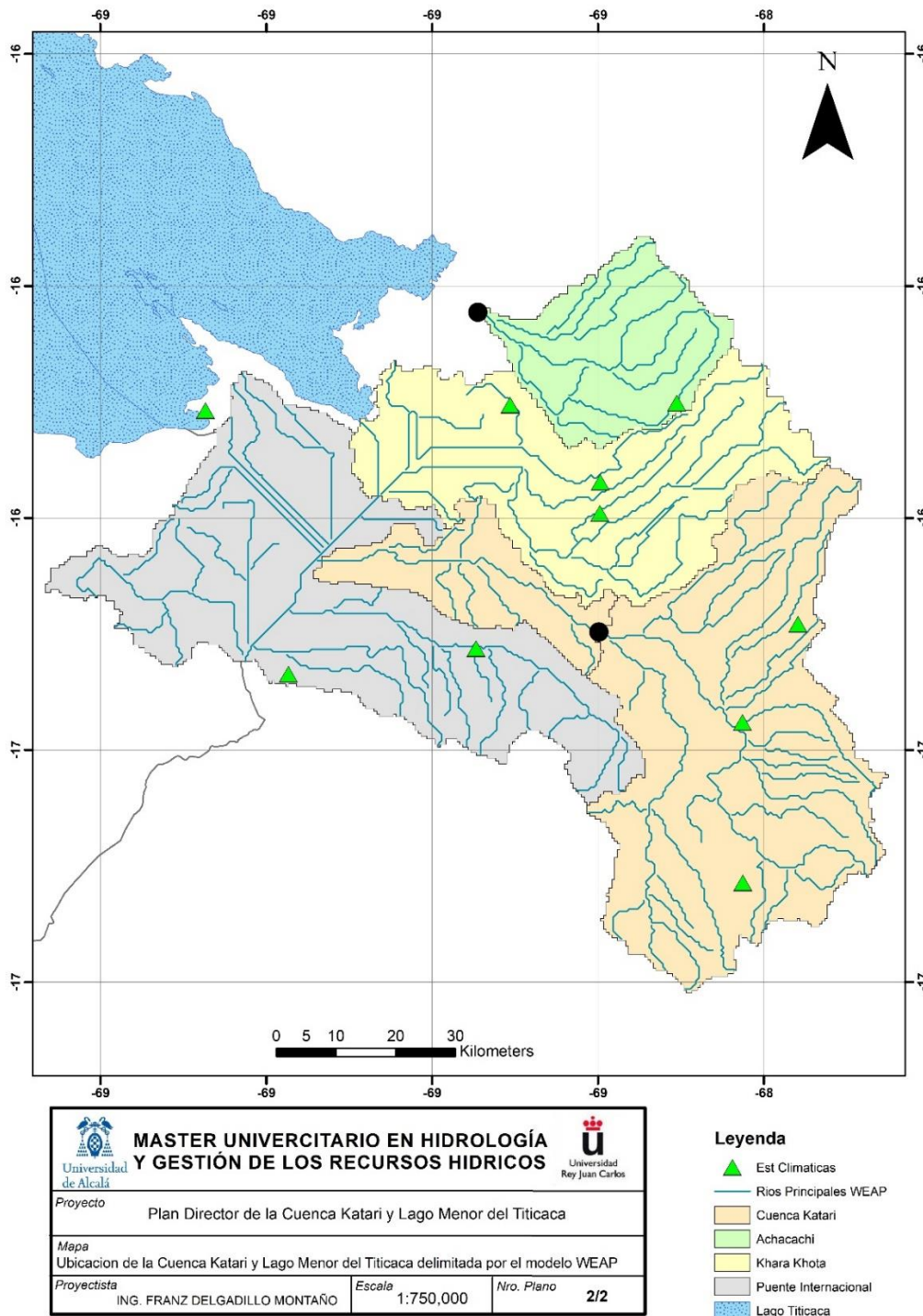


Figura 115 Cuencas delimitadas por el modelo WEAP.

En las (Figura 114, Figura 115) se observaron las diferentes áreas de las autodelimitaciones y en la (

Tabla 39) se observa el análisis de las áreas que se evaluaron.

Tabla 39. Comparación de áreas por cuencas

Cuencas Área Km2	MMyA	WEAP	HydroBID
Tambillo	3100	3255	3114
Achacachi	835	835	854
Puente Internacional	862	2485	1140
Khara Khota	1461	1805	1672

Se observa que en la cuenca puente internacional existe un error de magnitud considerable entre modelo WEAP y HydroBID. En las cuencas Katari, Achacachi y Khara Khota la magnitud de error es baja.

Se definió el periodo de modelación con la disponibilidad de datos climáticos y caudales. Se adoptó el periodo de modelación desde 1985-2018, pero calibro y valido en un periodo donde disponíamos de datos continuos diarios, porque el modelo HydroBID al faltar un dato hidrométrico no consideraba el promedio mensual del mes, con lo que se utilizó los periodos de la (

4.2. Elaboración, calibración y validación de los modelos hidrológicos

Tabla 40) en las estaciones Tambillo y Achacachi.

Mencionar que con la estación Tambillo solo se calibro y no se pudo validar por contar con

pocos años de disponibilidad de datos, tomando todos los disponibles para poder captar la variabilidad climática en la calibración de los modelos.

Tabla 40 Disponibilidad de datos climáticos e hidrométricos

Tipo	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
Pcp	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
TMax	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
TMin	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
QTambillo																																						
QAchacahi																																						
Nota																																						

4.3. Análisis de caudales modelados

Con la obtención de los modelos calibrados

y validados se obtuvieron las series de caudales modelos en el periodo de 1985-2018 de las cuencas con los dos modelos

WEAP e HydroBID.

Se realizó un análisis estadístico de las series de tiempo por cuenca y las funciones objetivas utilizadas en la investigación fueron las siguientes: el coeficiente de eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE), sesgo porcentual (BIAS), la raíz cuadrada de la

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Q_{sim,i} - Q_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2} \quad \text{Ec. 22}$$

Dónde:

$NSE = \text{Eficiencia de Nash - Sutcliffe}$

$n = \text{Numero de datos simulados}$

$Q_i = \text{Caudal observado}$

$Q_{sim,i} = \text{Caudal simulado}$

$\bar{Q} = \text{Promedio caudales observados}$

La variabilidad de las observaciones es explicada por la simulación. Si la simulación es perfecta, $E=1$; si se intentase ajustar las observaciones con el valor promedio, entonces $E=0$. Algunos valores sugeridos para la toma de decisiones son resumidos en la siguiente (

Tabla 41)

Tabla 41. Valores referenciales del Criterio de Nash-Sutcliffe

E	Ajuste
< 0.2	Insuficiente
0.2 - 0.4	Satisfactorio
0.4 - 0.6	Bueno
0.6 - 0.8	Muy Bueno
> 0.8	Excelente

Fuente: (Molnar, 2011)

varianza de los residuales (RMSE) y el coeficiente de determinación R^2 , (Cabrera, 2006).

A) *Eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE)*

El criterio de Nash-Sutcliffe es uno de los más usados en Hidrología. Se define como

b) *Sesgo porcentual (BIAS)*

Indica la tendencia promedio de los datos simulados de ser mayores o menores que los datos observados (Gupta et al, 1999). Un BIAS positivo implica que la tendencia del modelo es simular valores a la izquierda de las observaciones, y viceversa cuando es negativo. (Moriassi, 2007), menciona que el valor óptimo del BIAS es 0.0, con valores de baja magnitud que indican modelos de simulación precisa.

$$BIAS = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)}{\sum_{i=1}^N y_i} \right] * 100 \quad \text{Ec 26}$$

Dónde:

$BIAS = \text{Sesgo Porcentual}$

$\hat{y}_i = \text{Varianza del valor a analizar}$

$y_i = \text{Valor a analizar}$

c) *Raíz cuadrada de la varianza de los residuales (RMSE)*

La raíz del error cuadrático medio permite cuantificar la magnitud de la desviación de los valores simulados respecto a los observados. Se formula como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{sim} - Q_i)^2}{n}} \quad \text{Ec 27}$$

Dónde: RMSE=Raíz del error cuadrático medio

$n = \text{Numero de datos simulados}$

$Q_i = \text{Caudal observado}$

$Q_{sim} = \text{Caudal simulada}$

El rango de valores que puede tomar va desde 0 hasta el infinito (positivo). El 0 corresponde a un ajuste perfecto mientras que valores más grandes indican un menor ajuste.

d) *Coefficiente de determinación R2*

El coeficiente de determinación describe la proporción de la varianza en los datos observados que puede ser explicada por el modelo (Legates et al, 1999). El R2 fue clasificado bajo los criterios de muy bueno >0.95, bueno de 0.85 – 0.95, satisfactorio de 0.65 - 0.85 e insatisfactorio <0.65 (Andersen et al, 2001). Las expresiones matemáticas son:

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{y})}{[\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2]^{0.5} [\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2]^{0.5}} \right\}^2 \quad \text{Ec 28}$$

Donde:

$R^2 = \text{Coeficiente de determinación}$

$\hat{y}_i = \text{Varianza del valor a analizar}$

$\bar{y}_i = \text{Promedio del valor a analizar}$

$y_i = \text{Valor a analizar}$

4.4. Modelación de escenarios, cambio climático

Se utilizó la herramienta climatewizard para poder generar modelos de circulación globales con un escenario de baja concentración de emisión de gases efecto invernadero, según el estudio realizado por

(Dirk, 2016) en el periodo 2046-2065. Este modelo de ecuaciones diferenciales contaba con 9 métodos los cuales se utilizaron todos y se realizó un ensamble obteniendo un promedio, donde se obtuvo incrementos y decrementos mensuales en la temperatura, precipitación para todo el área de estudio.

Se contaba con periodo de 33 años los que se utilizaron para realizar las proyecciones de las variables de temperatura y precipitación en el periodo 2019-2052, volviendo a correr los modelos hidrológicos para observar su respuesta hídrica.

5. Resultados

5.1. Calibración y validación de los modelos hidrológicos

Tabla 42,

WEAP				
NSE	C	0.55	Eficiencia	Nash
Tambillo			Sutcliffe	
RMSE	C	4.5	Error cuadrático	
Tambillo			medio	
		-		
PBIAS	C	3.4	Sesgo relativo	
Tambillo		%		
		0.69	Coficiente de	de
R2	C		correlación	
Tambillo				
NSE	C	0.48	Eficiencia	Nash
Achacachi			Sutcliffe	
RMSE	C	3.6	Error cuadrático	
Achacachi			medio	
		-		
PBIAS	C	5.1	Sesgo relativo	
Achacachi		%		
R2	C	0.49	Coficiente de	de
Achacachi			correlación	

Tabla 42 Estadísticas de las funciones objetivos modelos WEAP

WEAP		
NSE	C	0.55
Tambillo		
		Eficiencia Nash Sutcliffe

La calibración y validación se realizó en las dos estaciones hidrométricas Tambillo y Achacachi en los dos modelos hidrológicos WEAP e HydroBID. En la estación Tambillo se tomó el periodo 2011-2016 para la calibración y no se lo valido ya que no se contaba con datos disponibles. Con la estación Achacachi se tomó el periodo 2000-2005 para la calibración y 2008-2012 para la validación.

Se observa que en las (

WEAP				
NSE	V	0.79	Eficiencia	Nash
Achacachi			Sutcliffe	
RMSE	V	1.50	Error cuadrático	
Achacachi			medio	
PBIAS	V	27.5	Sesgo relativo	
Achacachi		%		
R2	V	0.9	Coficiente de	de
Achacachi			correlación	

Tabla 43) que las eficiencias de Nash Sutcliffe y el BIAS están en los rangos aceptables según y se observa que son similares entre los modelos, demostrando que cada modelo de transformación de lluvia-escorrentamiento trabaja efectivamente, considerando que cada modelo tiene su propia base de datos de tipo de suelo y cobertura vegetal.

WEAP		
RMSE C Tambillo	4.5	Error cuadrático medio
PBIAS C Tambillo	-3.4%	Sesgo relativo
R2 C Tambillo	0.69	Coefficiente de correlación
NSE C Achacachi	0.48	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Achacachi	3.6	Error cuadrático medio
PBIAS C Achacachi	-5.1%	Sesgo relativo
R2 C Achacachi	0.49	Coefficiente de correlación
NSE V Achacachi	0.79	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE V Achacachi	1.50	Error cuadrático medio
PBIAS V Achacachi	27.5%	Sesgo relativo
R2 V Achacachi	0.9	Coefficiente de correlación

Tabla 43 Resumen de funciones objetivos modelos HydroBID

HydroBID		
NSE C Tambillo	0.54	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Tambillo	4.8	Error cuadrático medio
PBIAS C Tambillo	1.8%	Sesgo relativo
R2 C Tambillo	0.51	Coefficiente de correlación
NSE C Achacachi	0.48	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Achacachi	3.7	Error cuadrático medio
PBIAS C Achacachi	-3.7%	Sesgo relativo
R2 C Achacachi	0.52	Coefficiente de correlación
NSE V Achacachi	0.78	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE V Achacachi	1.54	Error cuadrático medio
PBIAS V Achacachi	23.2%	Sesgo relativo
R2 V Achacachi	0.9	Coefficiente de correlación

Se elaboraron graficas de caudales acumulados (Figura 116, Figura 117, Figura 118) donde visualizamos el error volumétrico de los modelos hidrológicos WEAP e HydroBID. En la estación Tambillo donde se calibro únicamente, WEAP -3.4% y HydroBID 1.8% de error

volumétrico respecto a los caudales acumulados observados, en la estación Achacachi en la calibración WEAP presenta -5.1%, HydroBID -3.7%, en la validación WEAP 27.5%, HydroBID 23.2% observando que en la validación tenemos un

aumento del error volumétrico de los caudales acumulados.

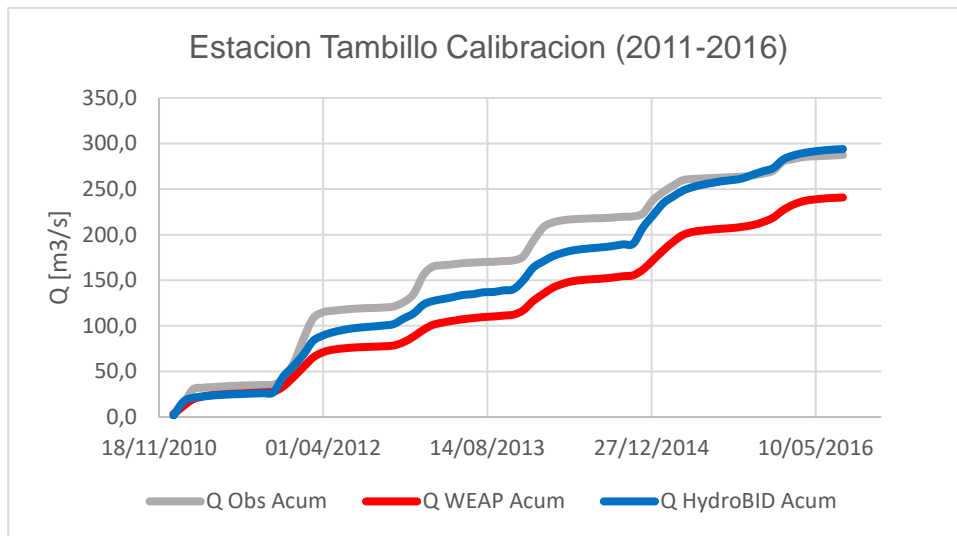


Figura 116 Caudales acumulados estación Tambillo, periodo 2011-2016

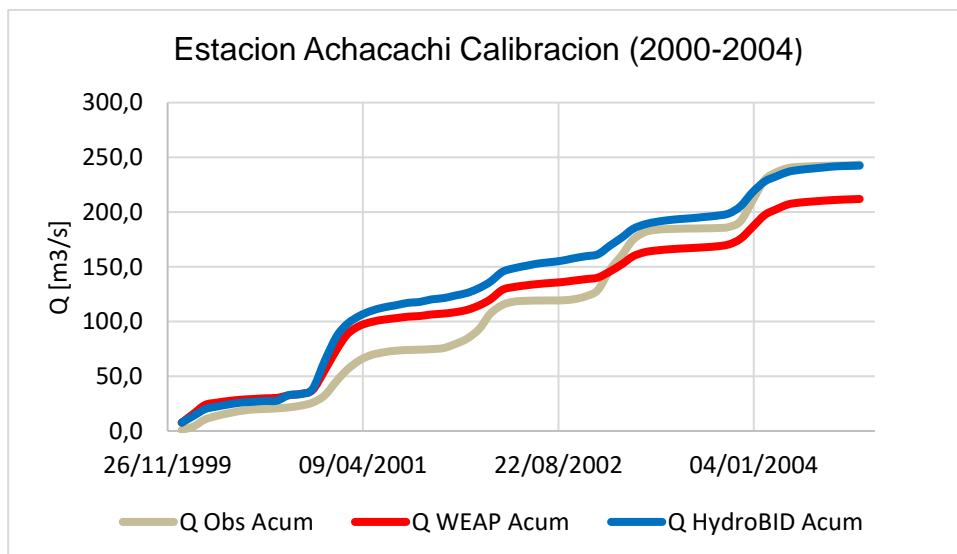


Figura 117 Caudales acumulados estación Achacachi, periodo 2000-2004

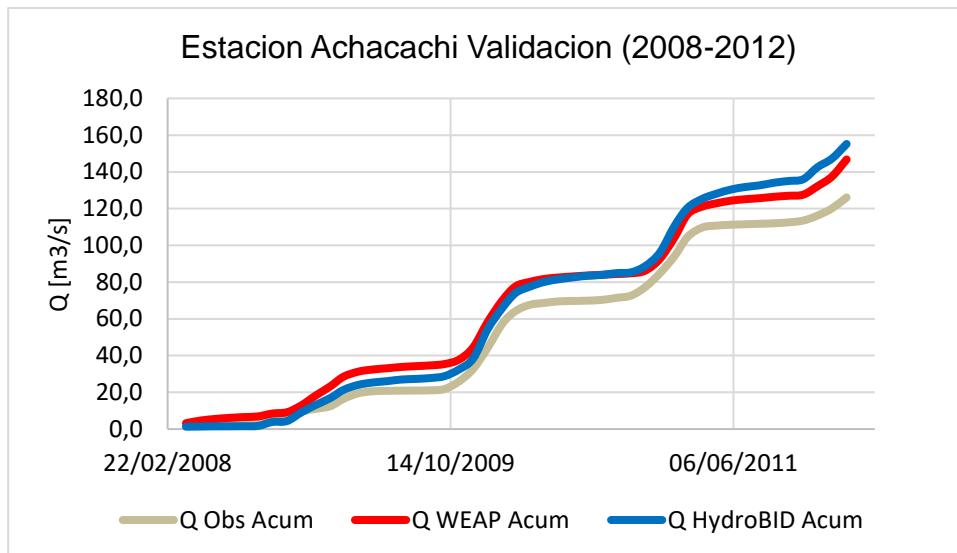


Figura 118 Caudales acumulados estación Achacachi, periodo 2008-2012

5.2. Análisis de caudales modelados

Se realizó un análisis en las 4 cuencas (Katari, Achacachi, Khara Khota, Puente Internacional) todas desembocan en el lago menor del Titicaca. El periodo de análisis fue 1985-2018.

Se observa en la serie de tiempo que existe una subestimación de los picos de caudales

modelos por el modelo HydroBID en las cuencas Katari, Achacachi y Khara Khota. En la sub cuenca Puente Internacional el modelo WEAP sobre estima el flujo base como los picos de los caudales modelados, esto se debe a la diferencia de áreas delimitadas por los modelos hidrológicos (

Tabla 39).

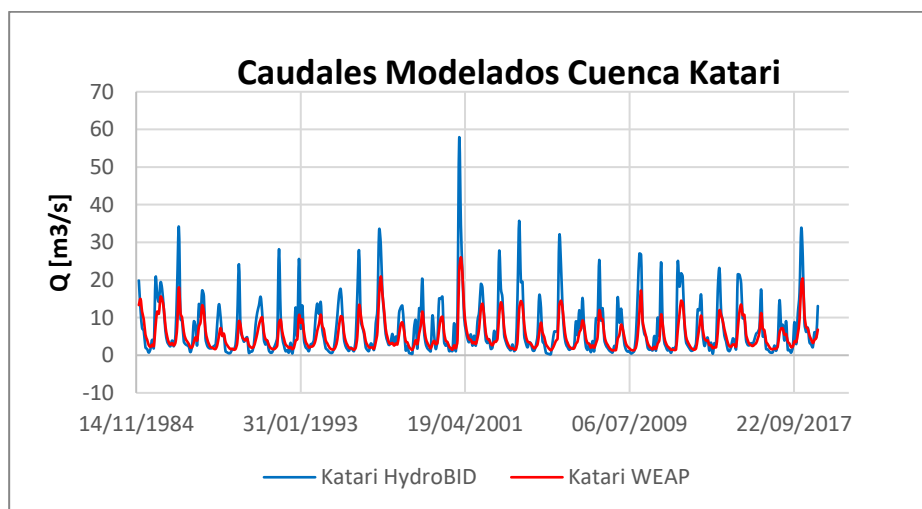


Figura 119 Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Katari en el periodo 1985-2018

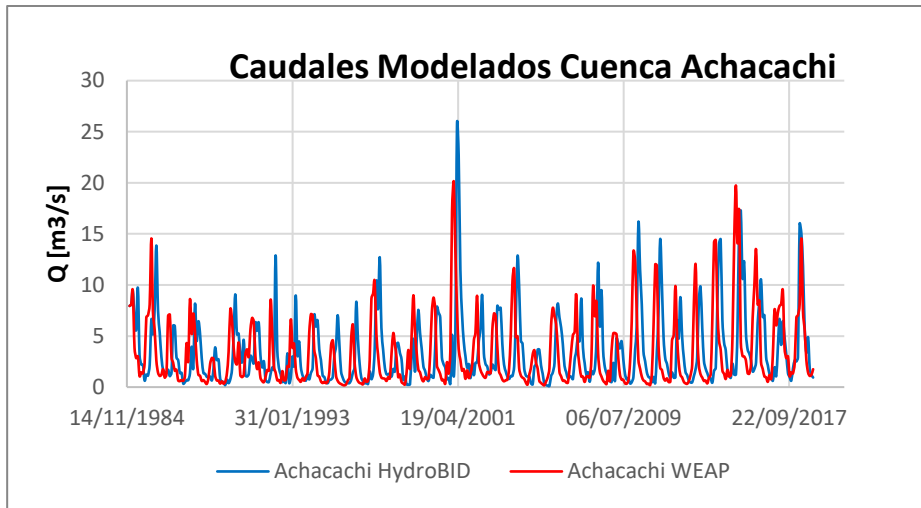


Figura 120 Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Achacachi en el periodo 1985-2018

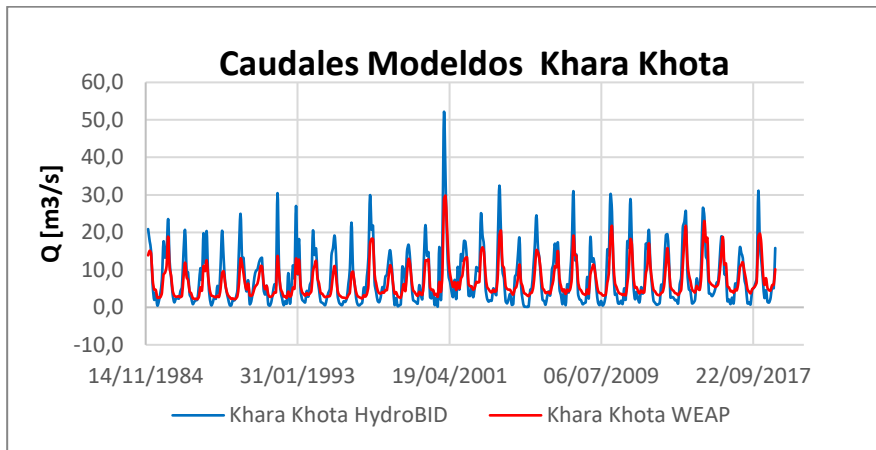


Figura 121 Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Khara Khota en el periodo 1985-2018

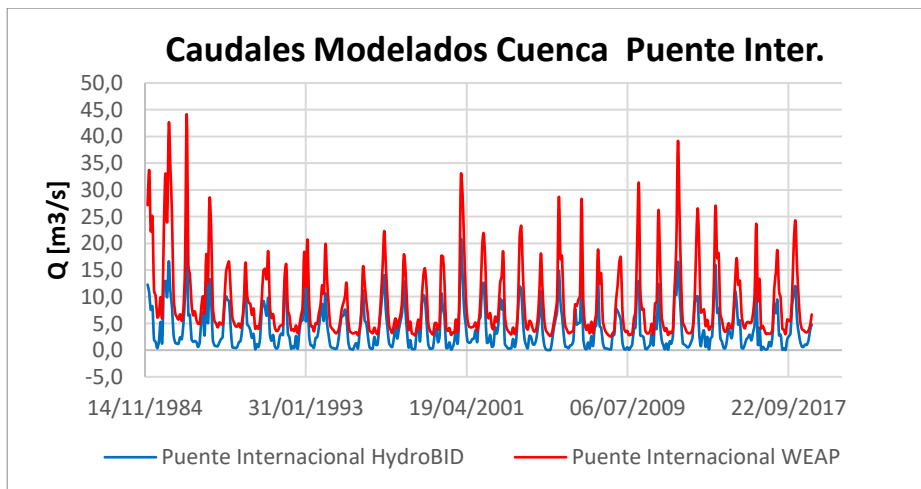


Figura 122 Serie de tiempo de caudales modelados de la estación Puente Internacional en el periodo 1985-2018

5.3. Caudales modelados acumulados por cuencas

Las gráficas de los caudales acumulados son una visualización del error volumétrico de los caudales modelos, se los realizo en el periodo 1985-2018 por cuencas.

Se observa que en la cuenca Puente Internacional presenta un error volumétrico significativo visual, debido a la diferencia de áreas adoptada por cada modelo.

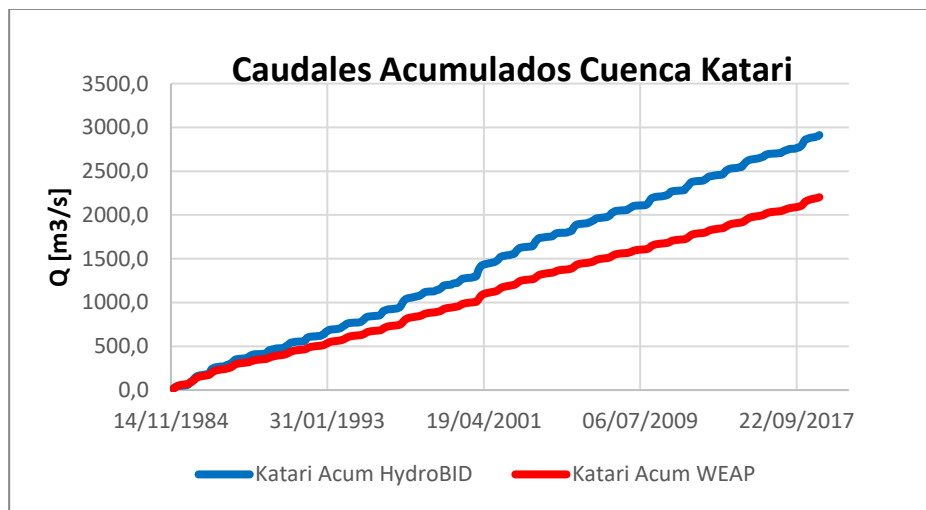


Figura 123 Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018

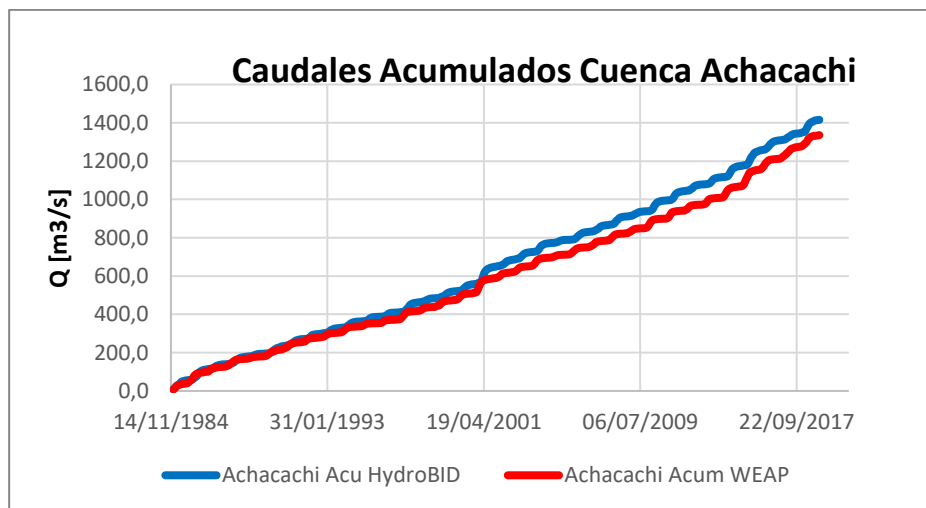


Figura 124 Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018

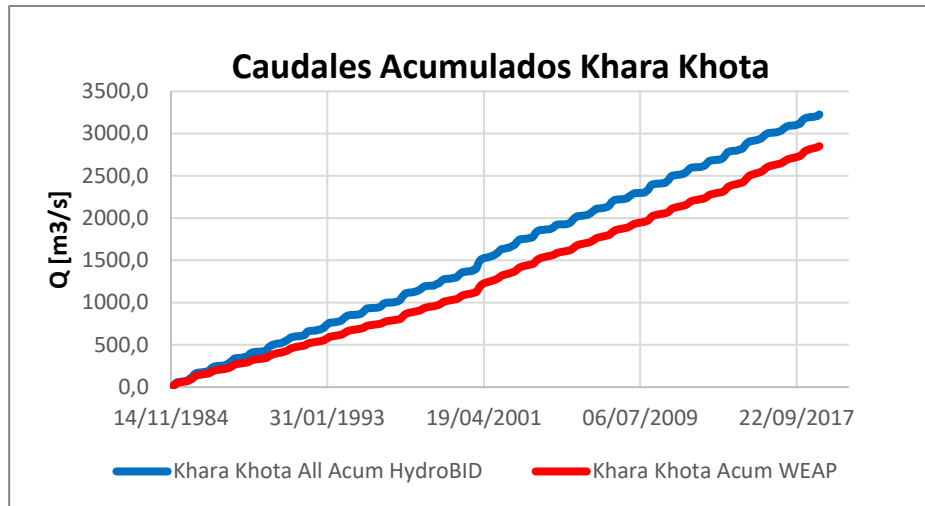


Figura 125 Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018

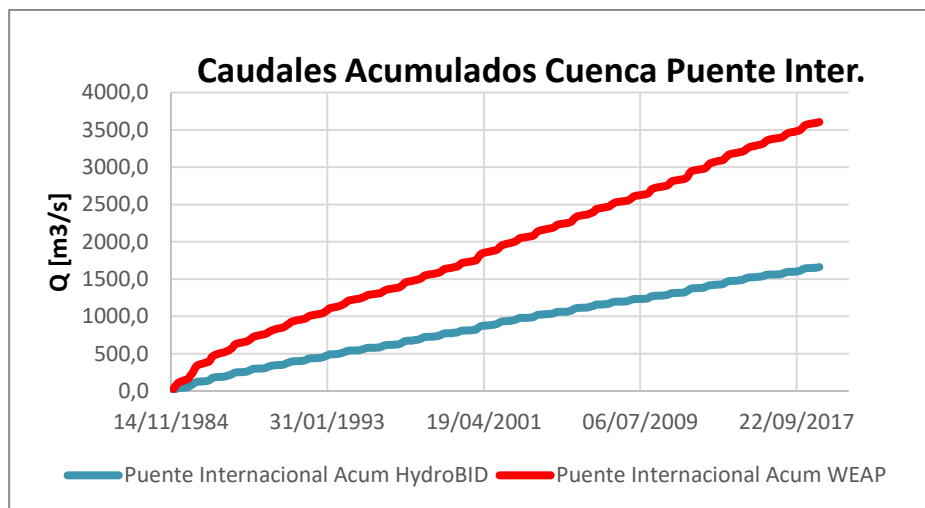


Figura 126 Caudales modelados acumulados estación Tambillo, en el periodo 1985-2018

En el siguiente análisis se realizó una estadística con los caudales modelados con el modelo WEAP respecto a los caudales modelados con el modelo HydroBID, donde se observa que en la cuenca Katari el modelo HydroBID sobrestima con 31% los caudales de modelo WEAP, en la cuenca Achacachi sobrestima con 5.9% los caudales del

modelo WEAP, en la cuenca Khara Khota subestima con 13% los caudales del modelo WEAP y en la cuenca Puente Internacional subestima 54 % de los caudales del modelo WEAP, es se debe a la diferencia notable de área entre autodelimitación por cada modelo.

Tabla 44 Estadística de los caudales modelados con WEAP y HydroBID

Estadística	Valor	Notas
NSE C Achacachi	-0.77	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Achacachi	1.1	Error cuadrático medio
PBIAS C Achacachi	5.9%	Sesgo relativo
R2 C Achacachi	0.00	Coefficiente de correlación
NSE V Katari	-0.48	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE V Katari	0.4	Error cuadrático medio
PBIAS V Katari	32.2%	Sesgo relativo
R2 V Katari	0.68	Coefficiente de correlación
NSE C Khara Khota	0.17	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Khara Khota	0.1	Error cuadrático medio
PBIAS C Khara Khota	13.2%	Sesgo relativo
R2 C Khara Khota	0.58	Coefficiente de correlación
NSE C Puente Int.	0.24	Eficiencia Nash Sutcliffe
RMSE C Puente Int.	0.0	Error cuadrático medio
PBIAS C Puente Int.	-53.9%	Sesgo relativo
R2 C Puente Int.	0.87	Coefficiente de correlación

Nota: el análisis se realizó los caudales modelaos con WEAP respeto los caudales modelos con el modelo HydroBID.

5.4. Factor de escurrimiento

Para poder analizar de forma homogénea la transformación de lluvia-escurrimiento de cada modelo según su área auto delimitada.

Tabla 45) los factores de escurrimiento adimensionales.

Se observa que los factores de escurrimiento en las cuencas donde se presenta una diferencia de área con mayor magnitud de

Se recurrió al cálculo del factor de escurrimiento por cada cuenca.

Este análisis comprende de la lámina de agua que escurre en la cuenca entre la precipitación de cada cuenca. Podemos visualizar en la (

Tabla 39) las áreas definidas por cada modelo y en la (

error hay una variación (Katari, Puente Internacional), en las áreas con mayor similitud de área tienden a tener una misma respuesta de escurrimiento (Achacachi, Khara Khota).

Tabla 45 Factores de escurrimiento por cuenca

Sub Cuencas	HydroBID	WEAP
Katari	0.13	0.05
Achacachi	0.21	0.19
Khara Khota	0.26	0.21
Puente Internacional	0.10	0.17

Según la clasificación de uso de suelo de la

(.

Tabla 46) estamos en el rango de parques, prados terrenos cultivados según nuestros valores de escurrimiento.

Tabla 46 Parámetros de clasificación de uso de suelo

Características del área	Valor de Fc
Residencial-Casas unifamiliares	0.3
Residencial Urbano- Apartamentos con jardines	0.5
Comercial e industrial	0.9
Forestada (Dependiendo del suelo)	0.05-0.2
Parques, prados terrenos cultivados	0.05-0.3
Pavimentadas con asfalto y hormigón	0.85-1
Terreno saturado por lluvias prolongadas	1

Fuente: (Linsley & Franzini)

5.5. Escenario de cambio climático 2019-2039

En la investigación se utilizó el programa de investigación en Cambio Climático, Agricultura y Seguridad Alimentaria CCAFS (por sus iniciales en inglés) del CGIAR, que tiene a disposición, a través de su página web <http://www.ccafs-climate.org/>, los resultados de cambio climático de 9 modelos de circulación regional con escala de 25x25 km y para todos los escenarios del AR4. Esta información ha sido procesada a partir de los

resultados de modelos de WG1-AR4 disponibles en la página web del IPCC 2007. Tomando en cuenta el estudio Cambio Climático en Bolivia (Spickenbom & Quintanilla, 2016), donde se observa que en nuestra cuenca de estudio presentamos niveles bajos de cambio en la temperatura y precipitación. Se obtuvo un ensamble de todos los modelos de circulación global, con un escenario B1 que representa una baja concentración de gases invernaderos a las variables mensuales de precipitaciones [mm] y temperatura media [C°].

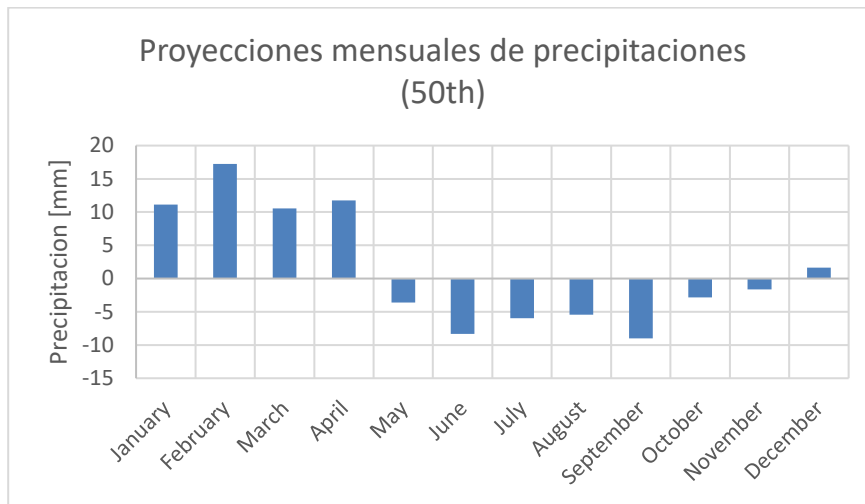


Figura 127 Variaciones de precipitaciones mensuales en el periodo de proyección de 2046-2065

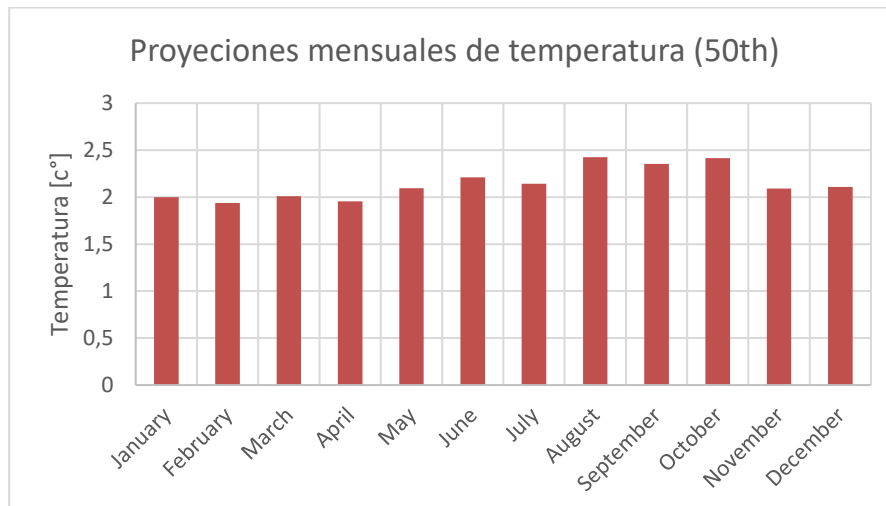


Figura 128 Variaciones de precipitaciones mensuales en el periodo de proyección de -2046-2065

En la (Figura 127) se observa que en los meses húmedos las precipitaciones incrementan un rango 1.6 [mm] a 17.21 [mm], en el periodo seco las precipitaciones sufren un decremento del rango -1.65 [mm] a -9 [mm] en la (Figura 128) la temperatura media tiene un constaste incremento mensual de 2 [C°].

Con los valores perturbados a nivel mensual se procedió a correr el modelo WEAP y HydroBID. Con el modelo WEAP se

obtuvieron que en las cuencas generaran un aumento del volumen de agua en periodo proyecto 2019-2052. El porcentaje de incrementos son para la cuenca Katari presenta 6 %, cuenca Achacachi 3.1 %, cuenca Khara Khota 1.6 % y en la cuenca Puente Internacional 1.9 %. Estos resultados de un mínimo aumento es algo preocupante ya que en este escenario no se tomó en cuenta el crecimiento poblacional y lo que implica la demanda de agua por habitante,

como otro aspecto importante es el aumento de la temperatura causando un derretimiento de los glaciares pequeños, que conlleva a

una disminución de caudal de agua en los ríos, porque según el estudio realizado por (Escobar, Lima, Purkey, & Yates, 2013)

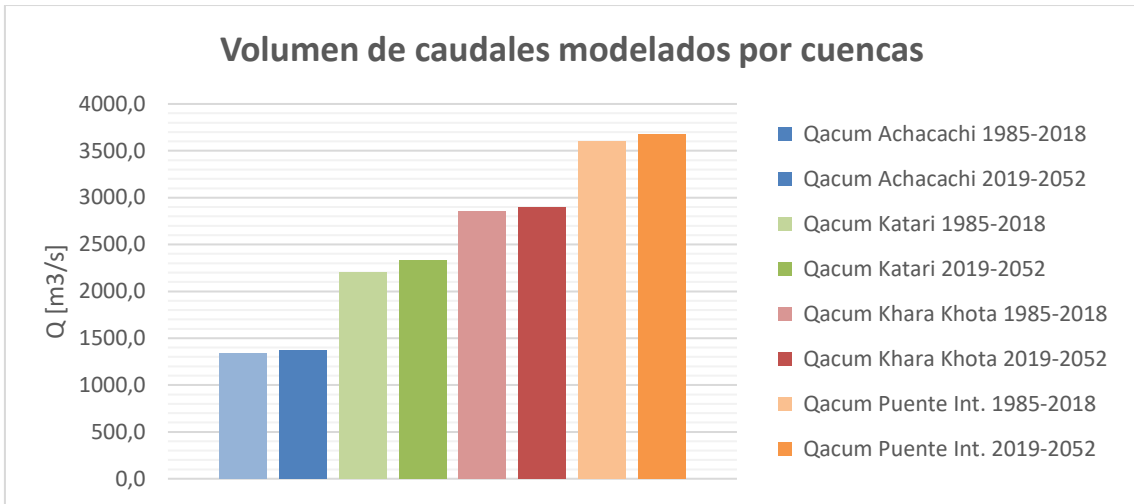


Figura 129 Análisis de volumen de agua a nivel mensual por cuencas

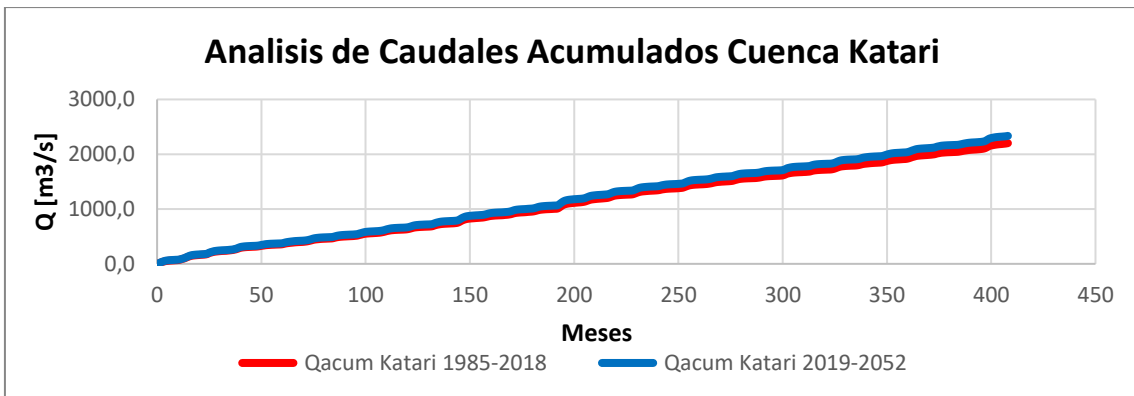


Figura 130 Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Katari

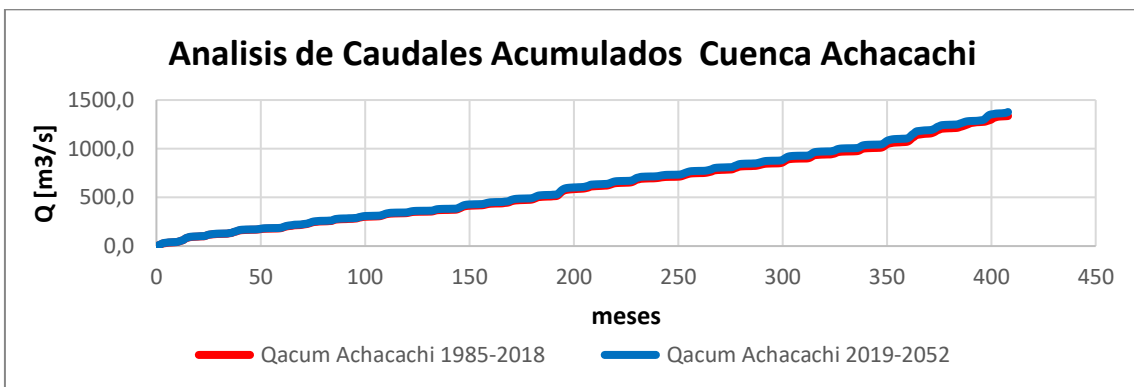


Figura 131 Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Achacachi

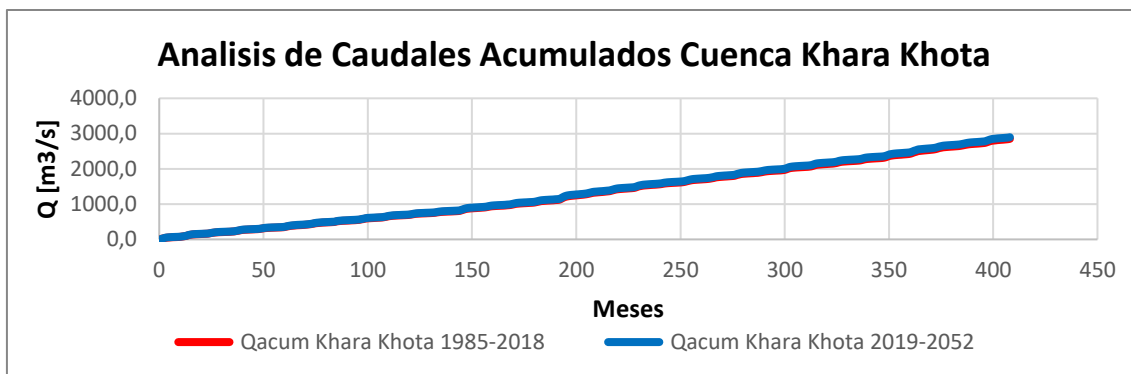


Figura 132 Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Khara Khota

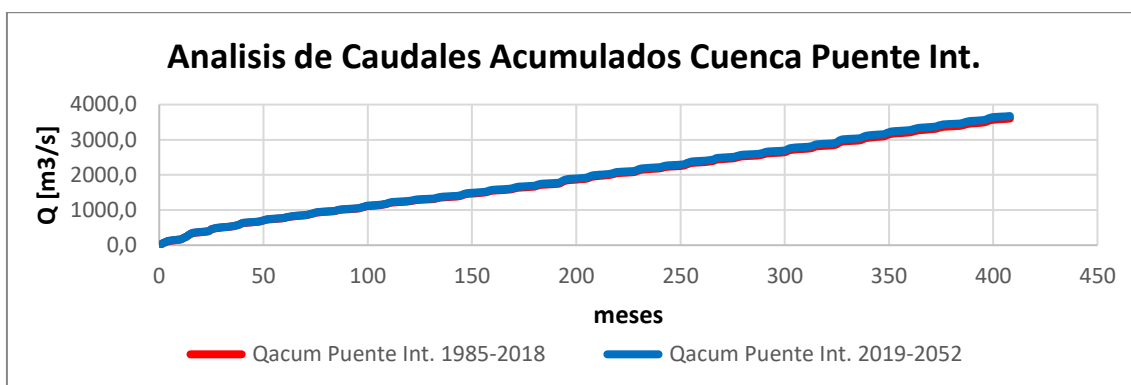


Figura 133 Análisis de caudales acumulados a nivel mensual, cuenca Puente Internacional

El análisis de escenario con el modelo HydroBID no pudo ser posible, ya que la herramienta “Climate Scenario” presento un error al perturba la precipitación mensual en cm, con los valores negativos, está en plena observación por los desarrolladores del programa, comentándome que la metodología que he utilizado es la primera vez utilizada con la herramienta de “Precipitation Adjustmen (+/-)”.

6. DISCUSIONES

La buena cuantificación y gestión de los recursos hídricos es vital para la toma de decisiones futuras, tomando en cuenta que la cuenca Katari y lago menor del Titicaca presenta niveles altos de contaminación de

desechos humanos y la presente investigación seria un apoyo inicial para poder afrontar esta problemática.

En la calibración del modelo hidrológico WEAP se optimizo los parámetros de calibración por el método de Montecarlo (Delgadillo & Villazon, 2019), obteniendo los parámetros de calibración óptimos, llegando a sus límites de eficiencias en estas dos estaciones de control. Donde podemos observar que los dos modelos obtuvieron respuesta de transformación similares se podría llegar que los dos modelos están dentro de sus rangos de rendimiento óptimos de transformación de lluvia-escurrimiento. Obteniendo unas estadísticas en la estación Tambillo con un NASH 0.55, BIAS -3.4% y en la estación Achacachi un NASH 0.48,

BIAS -5.1%. Con el modelo hidrológico HydroBID en la estación Tambillo NASH 0.54, BIAS 1.8%, en la estación Achacachi NASH 0.48, BIAS -3.7%. Según el estudio (BRL Ingeniería & IRD, 2018) donde se obtuvo un NASH 0.41 en la estación Tambillo en el periodo (2010-2016) a nivel mensual. Se podría afirmar que se obtuvo una mejora del modelo a nivel mensual en la estación Tambillo, donde sus parámetros físicos de calibración fueron utilizados para modelar las cuencas Puente Internacional y Khara Khota que están dentro de nuestra unidad hidrográfica, tomando en cuenta que estas cuencas tienen ecosistemas iguales.

Otro punto importante para que los dos modelos hidrológicos lleguen a una similar transformación de lluvia-escurrimiento se debe que sus modelos de cálculos tengan conceptos similares (Modelo GLWF, Modelo de Humedad de Suelo), en el cálculo de escurrimiento se analizó que los dos modelos presentan una similitud de cálculo,

Tabla 44), donde el modelo HydroBID presenta una sobreestimación de los caudales modelados según los caudales obtenidos con el modelo WEAP y los errores volumétricos en porcentajes que se presentaron en las cuencas son, cuenca

Tabla 39).

Para poder observar un análisis más visible se llevó a cabo la obtención de factores de escurrimiento según (Linsley & Franzini) por la Universidad de San Paulo, Brasil. Se

el modelo HydroBID utiliza un retraso de flujo denominado RTI que depende de la cobertura vegetal y tipo de suelo, donde este factor es que controla la velocidad de los caudales generados en los tramos de ríos. El modelo WEAP este fenómeno físico es el factor de calibración RRF (factor de resistencia a la escorrentía) que es el que controla la velocidad del flujo igual manera que la metodología RTI en HydroBID. En otro aspecto importante la evapotranspiración donde el modelo HydroBID utiliza PET donde solo utiliza temperatura media, horas sol diurnas, donde a este valor de ETP es ajustada con un factor de corrección a partir de la cobertura vegetal y tipo de suelo. El modelo WEAP utiliza la ecuación Penman-Monteith recomendado por la FAO (Sanchez & Carvacho, 2011).

En el análisis de los caudales modelados en las cuencas Katari, Achacachi, Khara Khota y Puente Internacional en el periodo 1985-2018, se obtuvieron estadísticas (

Katari con 32% , Achacachi con 6% y Khara Khota 13% y en la cuenca Puente Internacional se obtuvo una subestimación del 53% de volumen de agua debido a la diferencia de área delimitada por los modelos (

realizó la obtención de factores de escurrimiento a la salida de cada cuenca considerando la lámina de agua, la precipitación y las áreas generadas por cada modelo hidrológico (

Tabla 45), en las cuencas Katari, Puente internacional se presenta una variación de factores de escurrimientos debido a la diferencia de área auto delimitada por los modelos hidrológicos con sus herramientas predefinidas. En las cuencas Achacachi, Khara Khota los factores de escurrimientos presenta un error pequeño de diferencias, teniendo una similar representación de escurrimiento en esas cuencas.

Según el estudio realizado por (Molina & Uria, 2017) obtuvieron un factor de escurrimiento en la subcuenca Tambillo de 0.04 y en cuenca Achacachi 0.31, donde se observa una concordancia de los valores obtenidos, tomando en cuenta que la subcuenca tambillo aguas abajo es nuestra cuenca Katari desembocando en el lago menor del Titicaca.

En análisis de cambio climático se generó un ensamble de 9 modelos de circulación global en el periodo proyecto de 2046-2065 con un escenario B1 (Low) baja emisión de gases de efecto invernadero tomando en cuenta el estudio realizado por (Dirk, 2016) mostrando un bajo nivel de afectación a la precipitación y temperatura en nuestras cuencas de estudio. En la variable de precipitación se presentó un incremento en los meses húmedos en el rango entre 2 [mm] a 17 [mm] (diciembre a abril), en el periodo de sequía (mayo a noviembre) un decremento en el rango de 2 [mm] a 9 [mm], en la temperatura se observó un incremento de la temperatura en el rango de 1.9 [C°] a 2.4 [C°].

Los caudales modelados en el en el escenario 2019-2052 se observa que el modelo WEAP genera entre 1% a 6% volumen total de agua en las cuencas con un aumento de 2 [C] por mes de la temperatura, es se debe que se consideró el escenario más favorable para el área de estudio, como tampoco el incremento poblaciones y el derretimiento de los pequeños glaciares que son un aporte de escurrimiento de agua en los ríos de alta montaña de mucha importancia, por q según el estudio realizado por (Escobar, Lima, Purkey, & Yates, 2013) los glaciares pequeños podrían desaparecer en 30 años.

7. CONCLUSIONES

- Los modelos hidrológicos WEAP e HydroBID obtuvieron desempeños similares, debido que los dos modelos cuentan con transformaciones de lluvia-esorrentía similares, utilizando un retraso de flujo en sus modelos.
- Los caudales modelados por el modelo HydroBID tienden a subestimar los caudales altos, debido a el factor de calibración número de curva se utilizaron los valores pre calibrados por el modelo.
- El modelo hidrológico Weap tiene una mejor auto delimitación de las cuencas, debido que tiene una resolución de 5 s y 15 s, donde el modelo hidrológico HydroBID cuenta con una resolución de 15 s predefinidas en su base de datos AHD y LAC.

- El modelo hidrológico HydroBID es un modelo más manejable por el gran esfuerzo invertido en la realización de la base de datos pre calibrados para todas sus sub cuencas por la AHD requiriendo menos esfuerzos para su calibración.
- Los escenarios de cambio climático proyectos en el periodo 2019-2052 para las cuencas de estudio, presentan un aumento de lluvia en los meses húmedos y una disminución de lluvia en la época de sequía.
- Los caudales modelados por WEAP en el periodo 2019-2052 presentan un aumento de volumen de agua en las cuencas del 1% al 6% debido que se tomó el escenario B1 Low y no se consideró la demanda de agua que presentaría el aumento poblacional en el área de estudio como tampoco el derretimiento de los glaciares que son una fuente importante de volumen de escurrimiento en nuestras cuencas.

8. BIBLIOGRAFIA

- ALT. (Julio de 2016). *Programa de expediciones científicas de calidad de agua del lago Titicaca (ECALT)*. Obtenido de <http://www.alt-perubolivia.org/web/2016-10-12-20-35-20/programa-ecalt.html>
- Bosen, J. (1960). A formula for approximation of saturation vapor pressure over water. *Monthly Weather Reviews* 88(8):275-276. .
- BRL Ingenerie, & IRD. (2018). *Desarrollo e implementacion de un modelo hidrológico de la cuenca del Rio Katari, y su aplicacion para la exploracion de escenarios climaticos e identificacion de temas criticos de adaptacion, y diseño de la red de monitoreo hidrológico- BO-T1252*. Cochabamba.
- Cabrera, J. (2006). Calibración de modelos hidrológicos. Universidad Nacional de Ingeniería: Tesis de maestria.
- CCGU-SEI. (2009). Modelación hidrológica y de recursos hídricos con el modelo WEAP. *Guia metodológica*. Boston, Santiago: Centro de Cambio Global- Universidad Católica de Chile.
- Delgadillo, F., & Villazon, M. (Septiembre de 2019). Evaluacion de la precipitacion mediante distintas fuentes de informacion satelital y analisis de sensibilidad en un modelos lluvia escurrimiento (caso de estudio cuenca del Rio Pirai, Santa Cruz-Bolivia). *Tesis de pregrado*. Cochabamba, Bolivia.
- Dirk, H. (09 de Mayo de 2016). 2 C de incremento de temperatura al 2030 en Tierras Bajas y Yungas. La Paz, Bolivia.
- Escobar, M., Lima, N., Purkey, D., & Yates, D. (2013). Modelacion hidrológica y ecesenarios de cambio climático en cuencas de suministros de aguas de las ciudades de La Paz y el Alto, Bolivia. *Aqua-LAC*. La Paz.
- Fedaku, M. (2014). *Hydro-BID: Un Sistema*

- Integrado para la simulacion de impactos del cambio climatico sobre los recursos hidricos.* Obtenido de http://sp.hydrobidlac.org/assets/site_32/files/hydro-bid%20funcionalidad%20del%20sistema%20y%20uso.pdf
- Forsythe, W. (1960). A model comparison for daylength as a function of latitude and day of year. *Ecological Modeling* 80:87-95.
- GMET. (2018). *GMET Bolivia*. La Paz-Bolivia: Ministerio de Medio Ambiente y Agua MMyA.
- Haan, C. (1972). A water yield model for small watersheds. *Water Resources Research* 8(1):58-69.
- Hait, D. (1985). *An event-based procedure for estimating monthly sediment yields*. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers .
- Hait, D., Mandel, R., & Wu, R. (1996). Generalized Watershed Loading Functions. Version 2.0 User's Manual.
- Hamon, R. (1961). Estimating potential evapotranspiration. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*. Journal of the Hydraulics Division 87(HY3):107-120.
- Hawkins, R. (1978). Runoff curve numbers with varying site moisture. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*. Journal of the Irrigation and Drainage Division 104(1R4):389-398.
- Iagua. (2017). *Bolivia promueve el uso de una herramienta innovadora para la gestión hídrica*. Obtenido de <https://www.iagua.es/noticias/bolivia/mmaya/17/10/13/bolivia-promueve-uso-herramienta-innovadora-gestion-hidrica>
- Ibañez, L. (2019). *iagua*. Obtenido de Bolivia acuerda acciones para descontaminar la Cuenca Katari y el lago Menor del Titicaca: <https://www.iagua.es/noticias/mmaya/bolivia-acuerda-acciones-descontaminar-cuenca-katari-y-lago-menor-titicaca>
- INE. (2012). *Ficha resumen censo poblacion y vivienda*. Obtenido de http://censosbolivia.ine.gob.bo/censo_fichacomunidad/c_pdfm/generar_pdf/02/01/05/x
- Jobson, H. (1996). Prediction of traveltime and longitudinal dispersion in rivers and streams. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 96-4013, 69 p. .
- Linsley, & Franzini. (2010). Engenharia de recursos hídricos. *Universidade de San Paulo*. San Paulo, Brazil.
- Martinez, V. (2019). *Informe Técnico INF/MMAYA/VRHR/UGCK N° 0604/2019 MMAYA/2019-51117*. La Paz: Ministerio de Medio Ambiente y Agua.
- MMyA. (2006). *Plan director de la cuenca Katari*. Obtenido de http://www.cuencasbolivia.org/files/plan_director_katari.pdf.
- MMyA. (2018). *Balance Hidrico Superficial*

- de Bolivia*. La Paz.
- Molina , J., & Uria, A. (29-29 de Abril de 2017). Regimen hidrológico del río Katari . La Paz, Bolivia.
- Moreda, F., Wilhelm, F., & Castillo, R. (s.f.). *Hydro-BID: Un Sistema Integrado para la Simulación de Impactos del Cambio Climático sobre los Recursos Hídricos*. IDB.
- Nalesco, M., & Coli , P. (2017). Guía paso a paso, manual de hydroBID.
- OCHA. (2016). *Afectación y riesgo por sequía*. Obtenido de https://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/Redhum-BO-Infografia_Sequia-20160602-AM-18551.pdf
- Rodríguez, D. E., & Martínez, V. E. (2019). *Implementación del plan director de la cuenca Katari y su estrategia de recuperación integral de la cuenca y Lago Menor del Titicaca*. La Paz.
- Sanchez, M., & Carvacho, L. (2011). Comparación de ecuaciones empíricas para el cálculo de la evapotranspiración de referencia en la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, Chile. *Revista de geografía Norte Grande*.
- Soria, F. (2017). *Consultoría por producto elaboración del balance hídrico superficial integrado para la cuenca del Río Azero, Chuqui*. La Paz.
- Spickenbom, J., & Quintanilla, M. (09 de Mayo de 2016). *Fundación Instituto Boliviano de la Montaña BMI*. Obtenido de https://cambioclimatico-bolivia.org/index-cc.php?cod_aporte=374
- UNESCO. (2004). *Water for people, water for lives. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura Paris*. Obtenido de <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556e.pdf>
- Yates, D., Sieber, D., Purkey, & Huber Lee, H. (2005). WEAP21: A demand, priority, and preference driven water planning model. *Aiding freshwater ecosystem service evaluation* . Water International.
- Yates, S. (1994). [Watbal: Un modelo de balance hídrico para el asesoramiento de impactos climáticos en la escorrentía de ríos. *International Institute for Applied Systems Analysis*. Laxenburg: WP-94-64.

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**Eliminación de contaminantes emergentes del agua
residual empleando lechos fluidizados
bioelectroquímicos.
Emerging pollutants removal from wastewater using
microbial electrochemical fluidised bed reactors.**

AUTOR:

D. Alejandro Sánchez Gómez

DIRECTOR:

**Dra. Ana Karina Boltés Espínola
Dr. Yeray Asensio Ramírez**

Alcalá de Henares, 18 de Mayo de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	321	4.1. Resistencia metabólica del cultivo	339
1. INTRODUCCIÓN.....	321	4.2. Capacidad de tratamiento de tecnologías MFC y MEC.....	340
1.1. Problemática energética	322	4.3. Capacidad de tratamiento y optimización de ME-FBR	346
1.2. Problemática ambiental	323	4.3.1. Eliminación de acetato	346
1.3. Contaminantes emergentes (CE) .	324	4.3.2. Eliminación de tóxicos.....	348
1.4. Efectos asociados a los contaminantes emergentes.....	326	4.3.3. Eliminación de TOC	349
1.5. Tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes.....	327	4.3.4. Eliminación de nutrientes..	351
1.5.1. Tratamientos físico-químicos	327	4.3.5. Corriente generada	351
1.5.2. Tratamientos biológicos....	328	4.3.6. Voltametrías cíclicas	352
1.5.3. Tratamientos de oxidación avanzada.....	328	4.4. Resultados y discusión general....	353
1.6. Sistemas bioelectroquímicos	329	5. CONCLUSIONES.....	354
1.6.1. Celda de Combustible Microbiana (MFC)	330	6. BIBLIOGRAFÍA.....	355
1.6.2. Celda de Electrólisis Microbiana (MEC).....	331		
1.6.3. Reactor Electroquímico Microbiano de Lecho Fluidizado (ME-FBR)	332		
2. OBJETIVOS.....	333		
3. METODOLOGÍA.....	333		
3.1. Diseño de reactores y materiales .	333		
3.2. Inóculo utilizado.....	336		
3.3. Agua sintética.....	336		
3.4. Tóxicos empleados.....	336		
3.4.1. Carbamazepina (CBZ)	336		
3.4.2. Sulfametoxazol (SMX)	336		
3.5. Medidas electroquímicas	336		
3.5.1. Cronoamperometría	337		
3.5.2. Voltametría cíclica	337		
3.5.3. Eficiencia coulombica (EC)	337		
3.6. Métodos analíticos.....	338		
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	339		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición del agua sintética. 336

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del consumo energético global anual (TWh) y de las fuentes de producción desde 1800. Fuente: (Smil, 2017). Extraída de <https://ourworldindata.org/>. 322

Figura 2: Mapa con información sobre las principales sustancias encontradas en distintos países. Fuente: Scopus 2017-2018. Extraída de www.iagua.es..... 324

Figura 3: Esquema de MFC de un solo compartimento con difusión directa de O₂ y membrana iónica..... 331

Figura 4: Esquema de sistema MEC de un solo compartimento con membrana iónica..... 331

Figura 5: Esquema de ME-FBR.....	333		
Figura 6. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 1.....	334		
Figura 7. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 2. Concentraciones: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).....	335		
Figura 8. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 3.....	335		
Figura 9. Información y estructura química de CBZ.....	336		
Figura 10. Información y estructura química de SMX.....	336		
Figura 11. Degradación de acetato, CBZ (a) y SMX (b) respecto al tiempo de operación en dos concentraciones de cada tóxico distintas.....	339		
Figura 12. Degradación de acetato, TOC, CBZ y SMX en los sistemas MFC y MEC. Concentraciones teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).....	341		
Figura 13. Comparación de la densidad de corriente y EC del sistema MEC en las distintas etapas de carga orgánica. Concentraciones teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).....	342		
		Figura 14. Voltamogramas del primer y último día de la MEC del Ensayo 2.	343
		Figura 15. Inhibición del crecimiento de <i>Raphidocelis subcapitata</i> en el influente y efluente de baja (a) y alta (b) carga orgánica en los sistemas MFC y MEC. Concentraciones teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).....	344
		Figura 16. Variación de la polarización del ánodo (a) y del pH del alimento y efluente (b) respecto al tiempo..	346
		Figura 17. Variación de la concentración de acetato en el alimento y efluente (a) y eliminación de acetato a distintas polarizaciones (b).....	347
		Figura 18. Concentración de CBZ (a) y SMX (b) en alimento y efluente a lo largo del ensayo.	348
		Figura 19. Eficacia (a) y velocidad de eliminación (b) de CBZ a distintos potenciales.	348
		Figura 20. Eficacia (a) y velocidad de eliminación (b) de SMX a distintos potenciales.	349
		Figura 21. Concentraciones de TOC en el influente y efluente durante el ensayo.	350
		Figura 22. Variación de la eficacia de degradación (a) y de la velocidad de	

eliminación b) de TOC a distintos potenciales aplicados. 350

Figura 23. Eliminación de sulfato, fosfato y amonio a distintas polarizaciones. 351

Figura 24. Variación de la densidad de corriente durante el ensayo 352

Figura 25. Voltamogramas realizados sobre el ME-FBR..... 353

Figura 26. Comparación de los resultados obtenidos..... 354

TABLA DE ABREVIATURAS

CBZ: Carbamazepina

CE: Contaminantes emergentes

DBO: Demanda biológica de oxígeno

DMA: Directiva marco del agua (2000/60/CE)

DQO: Demanda química de oxígeno

EC: Eficiencia coulombica

EDAR: Estación depuradora de aguas residuales

EPA: Siglas en inglés de Agencia de protección ambiental

CAG: Carbón activado granular

GEI: Gases de efecto invernadero

HPLC: Siglas en inglés de Cromatógrafo líquido de alta presión

MDC: Siglas en inglés de Celda de desalinización microbiana

MEC: Siglas en inglés de Celda de electrólisis microbiana

ME-FBR: Siglas en inglés de Reactor electroquímico microbiológico de lecho fluidizado

MET: Siglas en inglés de Tecnologías electroquímicas microbianas

MFC: Siglas en inglés de Celda de combustible microbiana

OMS: Organización mundial de la salud

CAP: Carbón activado en polvo

REACH: Siglas en inglés de Reglamento de registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas

SMX: Sulfametoxazol

TOC: Siglas en inglés de Carbono orgánico total

TRH: Tiempo de retención hidráulico

UE: Unión europea

UV: Ultravioleta

RESUMEN

El aumento de concentración de contaminantes farmacéuticos, denominados emergentes, en las cuencas hídricas ha supuesto un reto tecnológico para eliminar convenientemente estas especies, junto a la materia orgánica contenida de forma general en las aguas residuales. En el presente trabajo se estudian tres técnicas distintas para la completa depuración de un agua residual sintética dopada con carbamazepina (CBZ) y sulfametoxazol (SMX); 1) técnicas convencionales de digestión anaerobia (correspondiente a Ensayo 1), 2) técnicas electroquímicas microbianas convencionales (correspondiente a Ensayo 2), y 3) reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado (correspondiente a Ensayo 3).

Durante los ensayos se ha evaluado la eficiencia de degradación, y mineralización, de CBZ y SMX en los distintos sistemas, y los principales parámetros electroquímicos necesarios para la evaluación crítica de las tecnologías mediante cronoamperometrías y voltametrías cíclicas. De igual manera, debido a la naturaleza multiparamétrica de las tecnologías electroquímicas microbianas, se ha estudiado de forma pormenorizada la influencia de la polarización anódica en la mineralización de los compuestos farmacéuticos y de la materia orgánica.

Los resultados obtenidos indican una capacidad de mineralización de compuestos orgánicos mayor en ME-FBR que en el resto de sistemas evaluados, siendo la polarización +0,2 V la que mejores resultados ha obtenido.

El análisis de diseño y optimización del sistema ME-FBR, y su comprobada eficiencia en la depuración de aguas complejas demostrada en este trabajo, supone un primer paso para el futuro escalado de esta tecnología electroquímica microbiana.

Palabras clave: Electroquímica microbiana, tratamiento de aguas, biopelícula, bacterias electrogénicas, contaminantes emergentes.

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad se enfrenta a la escasez de dos recursos esenciales: la energía y el agua. La primera es obtenida principalmente de fuentes no renovables, acelerando el cambio climático y sus consecuencias. La disponibilidad de agua se ve afectada por este cambio global y por el aumento de su consumo por parte de la población. Este consumo genera la contaminación antropogénica del agua, la cual ha ido variando junto con los hábitos de la población, incrementándose y diversificándose, lo que supone una problemática para la depuración de agua residual en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR).

El desarrollo de tecnologías sostenibles de tratamiento de aguas, que minimicen el consumo de energías no renovables y eliminen diversos contaminantes de preocupación emergente, es necesario para mitigar esta situación.

1.1. Problemática energética

Actualmente, la población mundial consume alrededor de 4.10×10^{22} J de energía al año (equivalente a la energía contenida en 9×10^{15} L de petróleo). Este dato da información relevante acerca de la importante demanda de energía por parte de la sociedad moderna. El crecimiento demográfico exponencial ha provocado un aumento continuo en este consumo, estimándose un aumento del 36% en el periodo comprendido entre 2019 y 2035 (Lewis et al., 2006).

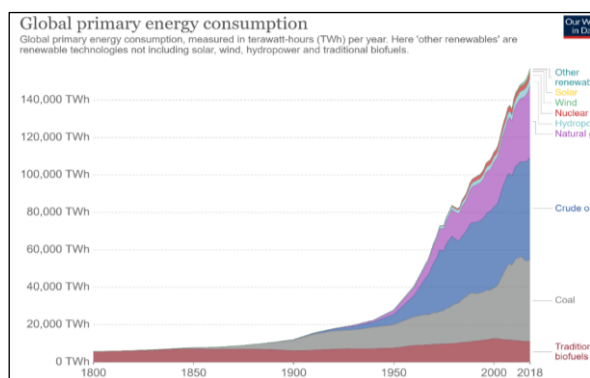


Figura 1. Evolución del consumo energético global anual (TWh) y de las fuentes de producción desde 1800. Fuente: (Smil, 2017). Extraída de <https://ourworldindata.org/>.

En la última década, a pesar del continuo desarrollo de tecnologías respetuosas con el medio ambiente, la producción de energía ha estado ligada principalmente a fuentes energéticas fósiles no renovables. Desde el punto de vista ambiental, el uso de combustibles fósiles provoca un aumento en la concentración de los denominados gases de efecto invernadero (GEI), que son los principales responsables del aumento de la temperatura media del planeta, provocando un

alto impacto en el medio ambiente y en la salud de la población mundial.

El uso indiscriminado de combustibles fósiles como fuente primaria en la generación de energía no solo tiene impactos a nivel ambiental, sino también a nivel político y social (Asensio, 2018). Considerando los efectos que tiene el uso de estos combustibles, y que las reservas son cada vez más escasas y difíciles de explotar, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en fuentes de energía renovables, en detrimento de las fuentes de energía convencionales, con el fin de revertir los efectos negativos a nivel ambiental, social y político producidos, e intensificados, durante las últimas décadas.

La obtención de hidrógeno (H_2) mediante recursos renovables para la obtención de energía ha generado un interés creciente en los últimos años. Las principales ventajas del uso de H_2 como vector energético son: a) la generación de energía eléctrica a partir de H_2 no emite GEI, b) el residuo generado tras su combustión es inocuo, agua. Sin embargo, actualmente, la generación convencional de H_2 tiene asociados altos consumos energéticos, procedentes generalmente de fuentes de energía no renovables. Por tanto, la generación de H_2 a partir de la recuperación de la energía contenida en la materia orgánica del agua residual puede suponer un incremento en la sostenibilidad de la generación de energías verdes, mediante el desarrollo de tecnologías innovadoras (Berry et al., 2006). Esta recuperación de energía reduciría, por

ejemplo, el alto consumo energético necesario para la producción de H₂ a partir de la electrólisis del agua.

1.2. Problemática ambiental

El agua es un recurso necesario para la sostenibilidad de la biosfera y de las poblaciones humanas, cuya disponibilidad está limitada por varios factores, como su escasez por la falta de precipitaciones o su calidad insuficiente (Jury et al., 2007). Teniendo en cuenta que el volumen total de agua de la hidrosfera alcanza los $1,45 \times 10^9 \text{ km}^3$ (Focco et al., 2010) es difícil pensar que dos terceras partes de la población sufre al menos una vez al año un déficit de disponibilidad del recurso respecto a su demanda (Mekonnen et al., 2016), lo que se conoce como estrés hídrico. Sin embargo, menos del 0,3% de este volumen es agua dulce accesible para los seres humanos, la que conforma las masas de agua superficiales y la que se encuentra en las masas de agua subterránea accesibles (Focco et al., 2010), lo que se conoce como recursos hídricos convencionales.

Estos recursos convencionales se perciben cada vez más como inciertos a causa del crecimiento descontrolado del consumo de agua debido al aumento exponencial de la población y a las variaciones causadas por el cambio climático, provocado a su vez por causas derivadas de la actividad humana, como la quema de combustibles fósiles. Este hecho ha generado grandes incertidumbres a la hora de realizar predicciones sobre el recurso (Parish et al., 2012). Otra de las causas

importantes de esta situación es la contaminación del agua, que altera su calidad y limita su aptitud para ser utilizada en determinados usos. De continuar esta tendencia de escasez y deterioro de los recursos hídricos, la humanidad se enfrenta a un escenario insostenible, ya que la salud humana, la de los ecosistemas y la producción de alimentos dependen de un abastecimiento de agua suficiente en cuanto a cantidad y calidad (Schwarzenbach et al., 2010).

Como ya se ha mencionado, la contaminación del agua es una de las causas principales de esta situación. Las sustancias que tradicionalmente están presentes en las aguas residuales, y alteran su calidad, son nutrientes (como fósforo y nitrógeno), materia particulada y materia orgánica disuelta, que son eliminadas eficazmente mediante los tratamientos convencionales usados en las EDAR. Sin embargo, en los últimos años, se han observado concentraciones relativamente altas de otros compuestos de origen antropogénico, que suponen un nuevo desafío en el control de la calidad del agua (Deblonde et al., 2011), ya que no son eliminados en las EDAR. En la siguiente imagen se pueden observar los principales tipos de sustancias encontradas en aguas de países en los que se ha reportado presencia de este tipo de contaminantes antropogénicos.

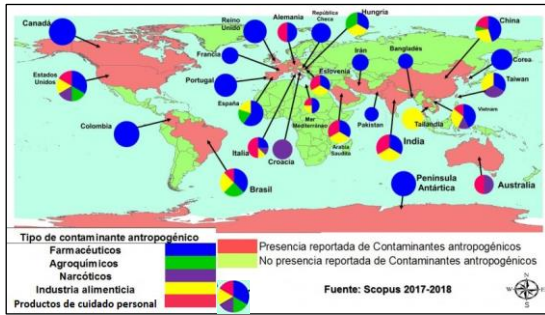


Figura 2. Mapa con información sobre las principales sustancias encontradas en distintos países. Fuente: Scopus 2017-2018. Extraída de www.iagua.es.

La detección de contaminantes antropogénicos en las aguas no es un problema ambiental local, sino que su presencia y concentración está aumentando alrededor del planeta, incluso en regiones sin apenas población humana como la Antártida. En el caso de España, los principales contaminantes antropogénicos reportados son farmacéuticos (con altas concentraciones reportadas en antidepresivos y antibióticos), agroquímicos (fundamentalmente fertilizantes y plaguicidas) y provenientes de la industria alimentaria (conservantes, cafeína, etc). La presencia de unas sustancias u otras viene determinada principalmente por el tipo de actividades económicas desarrolladas en el territorio y por la población que influye sobre cada cuenca (Barceló et al., 2008).

El alto consumo energético de las EDAR convencionales, asociado al funcionamiento aerobio de los reactores donde se lleva a cabo la degradación aerobia de la materia orgánica, y otros inconvenientes como la elevada generación de fangos o la incapacidad de degradar algunas sustancias, ha motivado la

búsqueda de tecnologías de tratamiento del agua que sean capaces de llevar a cabo una depuración más eficaz y que aprovechen la energía contenida en la materia orgánica de las aguas residuales. Desarrollar una tecnología capaz de cumplir con estas exigencias y que sea viable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, supondría una revolución en el campo de la depuración, ya que los costes de operación y mantenimiento serían menores y se podría implantar en aglomeraciones urbanas que actualmente no depuran sus aguas residuales por falta de recursos económicos.

1.3. Contaminantes emergentes (CE)

Los CE, de preocupación emergente o microcontaminantes, engloban una amplia variedad de sustancias en cuanto a su utilidad, naturaleza y estructura química. Estos contaminantes tienen en común que su presencia y concentración ha aumentado de forma notable desde su descubrimiento. Generalmente se desconocen la totalidad de efectos que pueden tener sobre los ecosistemas y los seres humanos, ya que suelen estar presentes numerosas sustancias de forma simultánea y las mezclas pueden variar con el tiempo y de unas masas de aguas a otras, lo que hace muy difícil su estudio ecotoxicológico. Otra de las características en común de estos compuestos es que no tienen que ser persistentes para generar efectos adversos, ya que algunos tienen tiempos de vida cortos por tener estructuras sencillas, pero su constante consumo y liberación hace

que estén presentes en las masas de agua de forma casi permanente (Barceló et al., 2008).

El aumento de la concentración de este tipo de sustancias se debe al incremento del consumo de las mismas y al “ciclo del agua” derivado del uso antrópico del recurso hídrico. Una vez llegan al agua residual, estos contaminantes pueden degradarse por completo en las EDAR y no generar ninguna problemática. Sin embargo, los que presentan estructuras que dificultan su degradación tienden a acumularse. De esta forma las EDAR se convierten en focos de liberación de estas sustancias al medio ambiente, viéndose su concentración incrementada aguas abajo (Luo et al., 2014).

Desde su detección hace 25 años, estas sustancias han generado preocupación a nivel internacional por su desconocimiento y el aumento de su presencia, motivando la creación de instrumentos legislativos por parte de organismos internacionales y estatales. La Unión Europea (UE), la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia de Protección Ambiental (EPA, de sus siglas en inglés) han incluido en sus legislaciones listas de contaminantes prioritarios en las que se incluyen sustancias de este tipo para limitar su presencia. La Directiva 2000/60/CE, conocida como la Directiva Marco del Agua (DMA), estableció un marco global con el objetivo de mitigar la contaminación de las aguas, y en la Decisión 2455/2001/CE se estableció la primera lista de sustancias prioritarias, con un total de 33 sustancias, que fue complementada

con la Directiva 2008/105/CE, que estableció las respectivas normas de calidad ambiental de cada sustancia. En el caso de España, la DMA motivó la elaboración de la Ley de Aguas, aprobada por el Real Decreto Legislativo 1/2001. En el Anexo I del Real Decreto 60/2011, se transpone la Directiva 2008/105/CE. Otros instrumentos de regulación como el Reglamento de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH, de sus siglas en inglés) también han tratado de minimizar la presencia de nuevos compuestos en las aguas europeas, pero estas medidas no han evitado la problemática existente.

De la amplia variedad de sustancias agrupadas bajo el nombre de CE, los que generan una mayor preocupación y abarcan un mayor número de estudios son los fármacos, debido a su enorme consumo y variedad, y a que algunos han sido detectados, además de en aguas superficiales y subterráneas, en agua potable, como el ibuprofeno, el diclofenaco o la carbamazepina (CBZ). Su presencia en este tipo de aguas es indicadora de que son resistentes a tratamientos de depuración avanzados y que apenas son atenuados por el filtro natural que supone el suelo (Gil et al., 2012). Normalmente estas sustancias son liberadas en aguas residuales de la industria farmacéutica o en aguas residuales urbanas, ya que la absorción de los fármacos no es completa y son excretados a través de la orina o las heces. Dentro de los medicamentos, algunos tipos representan un riesgo mayor,

como los antibióticos o los antidepresivos, por los siguientes motivos:

- Los antibióticos son el tercer tipo de fármaco más usado a nivel mundial en humanos, y representan el 70% de los consumidos en medicina veterinaria. Tienen efectos fatales sobre determinados organismos vivos, ya que están específicamente diseñados para ello, por lo que su liberación supone un riesgo ecotoxicológico elevado. Además, su presencia en el medio y en las EDAR facilita el desarrollo de cepas bacterianas resistentes a los antibióticos a los que han estado expuestas (Chiriboga, 2019). España se sitúa en la cabeza del ranking de países europeos con mayor consumo de medicamentos, siendo más del 90% del consumo extrahospitalario (Bengoia et al., 2002).
- En el caso de los antidepresivos, su demanda y consumo ha crecido exponencialmente en las últimas décadas como consecuencia del aumento del diagnóstico de enfermedades relacionadas con la salud mental, como la depresión o la bipolaridad. Al menos un 10% de la población mundial sufre algún desorden relacionado con la salud mental (WHO, 2008). España también se sitúa el ranking de los países que más consumen este tipo de sustancias, en este caso en el décimo puesto. El consumo de este tipo de fármacos se incrementó en un 200% entre el año 2000 y 2013, y ha seguido aumentando desde entonces, superando

las 80 dosis diarias por cada 1.000 habitantes (AEMPS, 2015).

La utilización de los dos tóxicos utilizados en el trabajo se justifica por lo anterior, siendo el Sulfametoxazol (SMX) un antibiótico y la CBZ un fármaco utilizado también para tratar el trastorno bipolar.

1.4. Efectos asociados a los contaminantes emergentes

La eliminación de los CE en las EDAR convencionales no es efectiva, lo que favorece su acumulación, observándose concentraciones en los efluentes de EDAR del orden de mg L^{-1} (Kuzmanović et al., 2015). Algunos efectos adversos producidos por estas altas concentraciones son la alteración de la capacidad del sistema inmune (Bolong et al., 2009) y reproductiva de organismos complejos como peces o mamíferos, habiendo muchos casos de feminización en peces (Purdom et al., 1994); la masculinización de gasterópodos marinos, provocando declives en sus poblaciones (Horiguchi et al., 2001); o procesos de bioacumulación y bioaugmentación de determinadas sustancias en ecosistemas acuáticos, generando efectos no letales (van der Oost et al., 1991).

En ensayos de laboratorio se obtienen resultados que indican toxicidad sobre los organismos expuestos (normalmente algas, invertebrados y roedores) en la mayoría de las sustancias analizadas. La mayor parte de los efectos se relacionan con el sistema endocrino, fundamental en el desarrollo y

reproducción de organismos complejos. Alteraciones en este sistema son un factor de riesgo en humanos a la hora de desarrollar enfermedades en el sistema nervioso (Kirschner, 1997) o determinados tipos de cáncer, como de tiroides, de próstata, de testículo o de ovario, además de alterar la capacidad reproductiva por tener efectos como la reducción de la calidad del espermatozoides (Joffe, 2001).

1.5. Tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes

A la vista de que algunas de las sustancias liberadas por la actividad humana no son eliminadas mediante los tratamientos de depuración convencionales, acumulándose en las masas de agua, es importante identificar y evaluar la capacidad de otros tratamientos del agua para eliminarlas, los cuales pueden agruparse en tratamientos físico-químicos, biológicos y avanzados. La gran variedad de sustancias en cuestión, hace que sean necesarios métodos poco selectivos (Bolong et al., 2009).

1.5.1. Tratamientos físico-químicos

Se han empleado numerosos tratamientos de este tipo para tratar de eliminar CE. Algunos como la coagulación-floculación o flotación no tienen eficacias de eliminación superiores al 20% por sí solos, por lo que no tienen interés para este tipo de sustancias (Westerhoff et al., 2005). Otros tratamientos como la coagulación mediante sales metálicas tampoco han dado buenos resultados (Adams

et al., 2002), siendo ineficaces también para la eliminación de CBZ (Vieno et al., 2006). Sin embargo, algunos tratamientos de oxidación como la cloración o la ozonización han obtenido resultados de eliminación superiores al 90% sobre sustancias aromáticas con grupos hidroxilo. La eliminación fue más eficaz en el tratamiento con ozono (O₃), y este tratamiento dio mejores resultados sobre los disruptores endocrinos añadiendo peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (Westerhoff et al., 2005). Un inconveniente de los tratamientos de oxidación es que pueden generar otras sustancias con efectos desconocidos (Gil et al., 2012). Tratamientos de adsorción mediante carbono activado en polvo (CAP) y granular (CAG) han obtenido también buenos resultados, eliminando en más de un 90% disruptores endocrinos, pero han obtenido valores menores en la eliminación de otras sustancias como fármacos, eliminando entre el 40% y 60%. El carbón activo es el material con el que mejores resultados se han obtenido en estudios que comparaban distintos adsorbentes (Rossner et al., 2009).

La capacidad de eliminar CE mediante tratamientos con membranas varía en función del tratamiento realizado. La ultrafiltración (UF) a veces es inefectiva para la eliminación de CE por sí sola, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas y al ensuciamiento o biofouling, dependiendo la eficacia de este tratamiento de los pre o post tratamientos que lo complementen. Otros tratamientos como la nanofiltración o la ósmosis inversa, resultan muy eficaces eliminando todo tipo de sustancias, incluidos

los CE, pero el alto consumo energético que requieren las hace técnicas poco atractivas (Gil et al., 2012).

1.5.2. Tratamientos biológicos

Estos tratamientos, como son los filtros biológicos o los lodos activados, son muy eficaces degradando materia orgánica biodegradable, convirtiéndola en biomasa que es posteriormente separada. Sin embargo, muchos de los CE son poco biodegradables, y pueden generar inhibición de la actividad microbiana si son tóxicos (García-Gómez et al., 2011). En este sentido, se han reportado bajas tasas de eliminación, un 7%, de CBZ en EDAR convencionales (Tixier et al., 2003). De forma adicional, la mayoría de los tóxicos procedentes de la industria farmacéutica son apolares, provocando una disminución drástica en la eficacia de eliminación biológica de estos compuestos (Bolong et al., 2009). Por tanto, los tratamientos biológicos convencionales por sí solos no son eficaces en la eliminación de CE contenidos en aguas residuales. Algunos tratamientos novedosos como la combinación de tecnologías microbianas electroquímicas con tratamientos extensivos como humedales han obtenido buenos resultados en la eliminación de algunos CE, pero apenas consiguieron eliminar otros como la CBZ o el SMX (Pun et al., 2019). A pesar de no ser tratamientos estrictamente biológicos, los biorreactores de membrana han sido empleados en numerosos estudios para eliminar CBZ y SMX, obteniendo mejores resultados que los

tratamientos de fangos activados convencionales. En condiciones anaerobias se han reportado eficacias de eliminación del 80%, mientras que en condiciones aerobias no alcanzaron el 40% (Cheng et al., 2019).

1.5.3. Tratamientos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (OAPs) se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con el objetivo de degradar compuestos orgánicos presentes en el agua. Esta degradación se consigue gracias al alto poder oxidante de estos radicales (2,80 V), superior al de otros oxidantes ampliamente usados en tratamientos de oxidación como el O_3 (2,07 V) o el H_2O_2 (1,78 V) (de Vidales et al., 2017). La generación de radicales puede conseguirse mediante distintos procesos, como la oxidación fotocatalítica empleando radiación UV o mediante reacciones Fenton entre iones de Fe^{2+} y H_2O_2 . La combinación de estos procesos con O_3 para mejorar la eficacia de degradación de productos farmacéuticos se ha empleado en algunos estudios, obteniendo una eliminación de ibuprofeno y diclofenaco del 90% (Zwiener et al., 2000). Estos procesos tienen normalmente limitaciones a la hora de emplearse para tratar grandes volúmenes de agua, ya que requieren de reactivos químicos tóxicos, llevan a cabo una eliminación de contaminantes poco selectiva con producción de compuestos muy tóxicos (organoclorados) y tienen un elevado consumo de energía eléctrica, aumentando drásticamente los costes de operación del tratamiento de aguas.

1.6. Sistemas bioelectroquímicos

La electroquímica microbiana es una rama de la biotecnología que estudia y aplica la interacción eléctrica entre microorganismos electroactivos y electrodos. Estos microorganismos, capaces de ceder electrones al medio si están en contacto con un material electroconductor, se conocen como bacterias electrogénicas, siendo *Geobacter sulfurreducens* el microorganismo referencia (Tejedor-Sanz et al., 2017).

Los sistemas bioelectroquímicos son sistemas multiparamétricos que requieren de un conocimiento avanzado en principios de microbiología, ingeniería, ciencia de materiales y electroquímica. Las potenciales aplicaciones de esta tecnología podrían beneficiar a distintos campos, por lo que, desde su descubrimiento, se han realizado numerosos estudios con el objetivo de conocer el óptimo funcionamiento de los diferentes componentes de los sistemas, sobre todo a partir del siglo XXI (Rabaey, 2009).

Uno de los principales campos de aplicación de estas tecnologías es el tratamiento de aguas. El interés de estas tecnologías en este campo se debe a su gran versatilidad y a las ventajas que ofrecen respecto a las tecnologías convencionales. Algunas de estas ventajas son: a) un menor consumo energético asociado a la recuperación de la energía contenida en el agua residual, tanto en forma de energía eléctrica como en forma de vectores energéticos, como el H₂; b) la capacidad de degradar sustancias refractarias (fármacos, pesticidas, etc.); c) la baja

producción de lodos, reduciendo los costes de operación de la tecnología.

Dentro de las Tecnologías Electroquímicas Microbianas (MET, de sus siglas en inglés) utilizadas para el tratamiento del agua, se han ido desarrollando sistemas específicos para distintos procesos relacionados con el tratamiento del agua, como las Celdas de Desalinización Microbiana (MDC, de sus siglas en inglés), Celdas Electrolíticas Microbianas (MEC, de sus siglas en inglés) o las Celdas de Combustible Microbianas (MFC, de sus siglas en inglés). El funcionamiento de los sistemas varía en función de la aplicación perseguida, pero los fundamentos sobre los que se han desarrollado son comunes (interacción de bacterias electrogénicas y materiales electroconductores). Los microorganismos electrogénicos se encuentran formando una biopelícula sobre la superficie de un electrodo conductor de la electricidad. En el campo de la depuración de aguas este electrodo colonizado por las bacterias electrogénicas es el ánodo. Durante el proceso de oxidación de materia orgánica por parte de las bacterias se producen electrones que son cedidos desde la biopelícula electroactiva al ánodo electroconductor, el cual está conectado a un circuito eléctrico externo. La diferencia de los sistemas, además de sus aplicaciones, se basa en la utilidad que se le da a esta corriente de electrones. En MFC los electrones, tras su paso a través de una resistencia eléctrica, son aprovechados directamente como energía eléctrica, mientras que en la MEC se aplica un potencial sobre el ánodo para la producción

sobre la superficie del electrodo catódico (reacciones de reducción) de vectores energéticos como H_2 o para la síntesis de compuestos con valor comercial como el ácido acético a partir del CO_2 del biogás convencional (Krieg et al., 2014). Por tanto, estas técnicas permiten obtener recursos de las aguas residuales, generalmente recuperando la energía contenida en la materia orgánica presente en estas, minimizando los costes derivados de los tratamientos convencionales y disminuyendo el consumo energético.

En un sistema cuyo objetivo es degradar sustancias, al prescindir de aceptores de electrones convencionales como el O_2 , cuya ausencia limita la actividad de los microorganismos, se favorece una continua oxidación del sustrato, facilitando la degradación de sustancias poco biodegradables, como los CE.

1.6.1. Celda de Combustible Microbiana (MFC)

Las celdas de combustible microbianas (MFC) son sistemas que supusieron un nuevo enfoque en la depuración de las aguas mediante el uso de microorganismos electrogénicos. En estos sistemas se produce, de forma simultánea, una alta eficacia en la eliminación de materia orgánica del agua residual y la generación de una energía eléctrica aprovechable. En una MFC, los microorganismos degradan (semirreacción de oxidación) compuestos orgánicos, produciendo electrones que son transferidos por estas bacterias hasta el electrodo anódico,

conectado a un circuito eléctrico externo. Estos electrones son dirigidos hasta un aceptor final de electrones, donde se produce la semirreacción de reducción. Generalmente, el aceptor final de electrones en MFC de doble compartimento (separadas por una membrana de intercambio iónico) es el O_2 , en el que el residuo final (producto de la reducción) es el agua. Sin embargo, en los últimos años, nuevos aceptores han sido estudiados, como los nitratos o sulfatos, abriendo el campo de actuación de esta tecnología electroquímica (Logan et al., 2006). Debido al alto consumo energético que supone un aporte constante de O_2 en el compartimento catódico, se han desarrollado nuevas arquitecturas en las que el O_2 es aportado por cianobacterias aumentando la sostenibilidad del proceso, al mismo tiempo que el consumo energético se reduce (Asensio, 2018).

En los últimos años también se han desarrollado nuevas arquitecturas para solventar la principal desventaja de la tecnología MFC, que es la baja producción de energía eléctrica recuperada. La principal mejora ha sido el desarrollo de MFC de único compartimento, en las que el electrodo catódico directamente en contacto con el aire, por tanto, el aporte de O_2 se produce por difusión directa. La principal desventaja del uso de MFC de único compartimento es la necesidad de dopar el cátodo con platino (Pt) para mejorar la termodinámica del proceso siendo un procedimiento que aumenta considerablemente los costes de inversión (Chonde, 2014). En la siguiente figura se muestra un esquema del proceso:

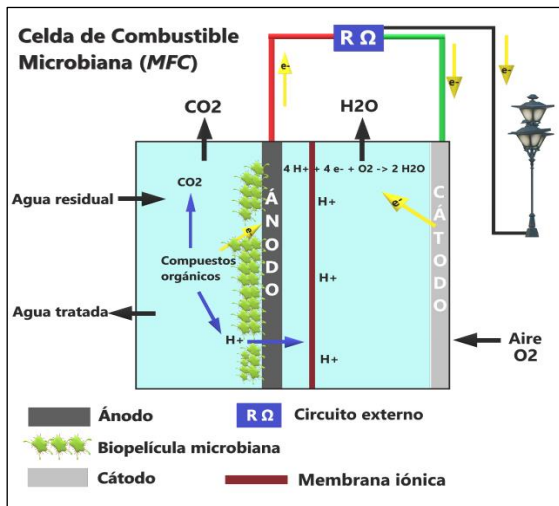


Figura 3. Esquema de MFC de un solo compartimento con difusión directa de O₂ y membrana iónica.

A pesar de las mejoras observadas por esta tecnología a escala de laboratorio, se ha observado una disminución drástica del rendimiento a escalas mayores, siendo el escalado esta tecnología electroquímica microbiana su principal limitación.

1.6.2. Celda de Electrólisis Microbiana (MEC)

La dificultad y desventajas de escalar los sistemas MFC hizo que se comenzara a pensar en alternativas de funcionamiento para conseguir desarrollar una tecnología en la que el objetivo de disminución de consumo y aprovechamiento energético fuera más accesible, comenzando a desarrollarse las MECs, y creciendo su estudio exponencialmente en los últimos años (Santoro et al., 2015). Un sistema MEC también tiene como objetivo la recuperación de la energía contenida en las sustancias orgánicas de las aguas residuales aprovechando el metabolismo de los

microorganismos electrogénicos, pero en este caso, se obtiene de forma indirecta mediante la síntesis de vectores con alto valor energético, como el H₂. Esta síntesis se produce en el cátodo, el cual recibe electrones desde el ánodo que, al igual que en la MFC, se han producido en la degradación biológica de la materia orgánica. Estos electrones reaccionan con los protones producidos de la electrólisis parcial del agua, formando H₂. La principal diferencia del sistema MEC y MFC, es la aplicación de un potencial externo sobre la superficie del electrodo anódico (para depuración de aguas residuales) que produce un aumento de la capacidad oxidativa de los microorganismos (aumentando la tasa de degradación de materia orgánica en un agua residual) y aportando la energía necesaria para la producción de vectores energéticos, como el H₂, que son termodinámicamente inviables sin un aporte de energético externo. En la siguiente figura se presenta un esquema del funcionamiento del sistema.

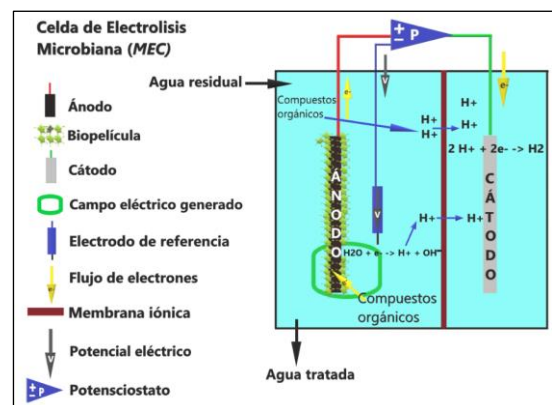


Figura 4. Esquema de sistema MEC de un solo compartimento con membrana iónica.

El sistema MEC se puede diseñar utilizando dos celdas separadas por una membrana iónica, pero se ha demostrado que este sistema también es eficaz con un único compartimento y prescindiendo de membrana de intercambio catiónico. Además, este sistema debe ser, al menos en el cátodo, anaerobio. La ausencia de membrana y los costes evitados de la aireación y materiales (por ser una sola celda) hacen que este sistema tenga un menor coste que una MFC, a pesar de requerir de un mínimo aporte de corriente externa, que generalmente está comprendido entre 0,2 y 0,6 V.

1.6.3. Reactor Electroquímico Microbiano de Lecho Fluidizado (ME-FBR)

La fluidización es un proceso en el que partículas sólidas están en contacto con un fluido, comportándose estas partículas como lo hace el fluido. Este proceso es usado en algunos tratamientos del agua, especialmente en procesos de oxidación avanzada (Tejedor-Sanz et al., 2020).

El reactor electroquímico de lecho fluidizado (ME-FBR, de sus siglas en inglés) es un sistema basado en la tecnología MEC, con una serie de modificaciones que lo mejoran respecto a los sistemas MEC convencionales. La diferencia principal, como su nombre indica, es que este reactor fluidiza el medio, evitando la presencia de las denominadas zonas muertas dentro del reactor. Este régimen favorece la interacción de los microorganismos con las sustancias a degradar (disminuyendo la limitación por

transferencia de masa), y favorece que el ánodo, compuesto por partículas electroconductoras como es el caso del carbón vítreo, esté en contacto íntimo con un colector anódico, permitiendo la descarga de electrones hacia el circuito externo.

Este reactor tiene también ventajas en lo que al uso de materiales se refiere. En primer lugar, es un sistema que no requiere de membranas, evitándose el fenómeno del biofouling y reduciendo los costes de inversión y operacionales. El sistema consta de un único compartimento, cuya geometría es tubular, favoreciendo un flujo homogéneo de abajo hacia arriba. La utilización de electrodos con alta superficie activa favorece tanto una mayor colonización microbiana (aumentando el área de biopelícula disponible), como la cesión de electrones entre los microorganismos electrogénicos y el circuito eléctrico externo, por lo que a mayor superficie activa de electrodos mayor será el rendimiento operativo del sistema. Por esta razón, el uso de un ánodo en forma de partículas electroconductoras es una mejora técnica respecto a los sistemas MEC convencionales con un electrodo fijo (y generalmente plano), ya que la suma de la superficie activa de las partículas es mayor que la de un único objeto sólido.

Varios estudios han obtenido una mayor capacidad de depuración en estos sistemas respecto a los sistemas MEC convencionales. También se han obtenido mayores cantidades de H₂ (un 40% superior) como vector energético respecto a los MEC convencionales, lo que permite obtener mayor

energía del agua residual (Wang et al., 2017). A continuación, se presenta un esquema del reactor.

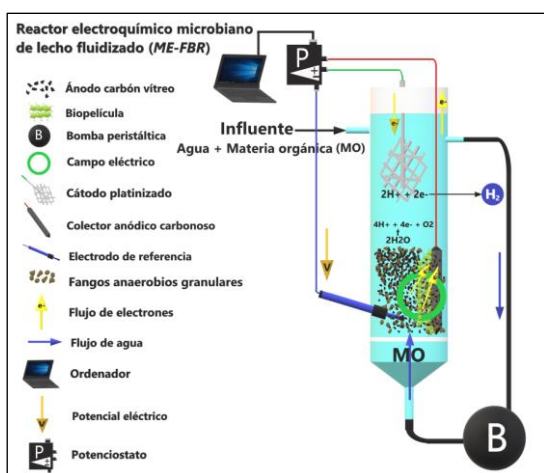


Figura 5. Esquema de ME-FBR.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo ha sido la depuración de un agua residual sintética con concentraciones de tóxicos de origen farmacéutico (CBZ y SMX) conocidas, empleando un reactor microbiológico electrogénico de lecho fluidizado.

Para alcanzar el objetivo principal se han establecido 3 objetivos parciales:

1. Evaluación de la resistencia metabólica del cultivo anaerobio (inóculo del reactor) frente a los dos tóxicos problema, SMX y CBZ.
2. Evaluación y capacidad de tratamiento de dos tecnologías microbianas convencionales. Una celda de combustible microbiana (MFC) y una celda electrolítica microbiana (MEC). Evaluación de la ecotoxicidad de los efluentes generados.
3. Evaluación de la capacidad de tratamiento de agua residual dopada con tóxicos farmacéuticos con reactor ME-FBR. Optimización del sistema y evaluación de la

influencia del potencial anódico en las eficacias de eliminación.

3. METODOLOGÍA

La parte experimental del trabajo se ha realizado en el Laboratorio 2 del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alcalá de Henares. Los reactores han estado operando en un espacio adecuado a una temperatura de 30°, favoreciendo la actividad microbiana.

3.1. Diseño de reactores y materiales

Para cada uno de los ensayos se han empleado reactores que han presentado diferencias de estructura y de funcionamiento.

Para evaluar la resistencia metabólica del cultivo anaerobio utilizado, en el Ensayo 1 se han empleado cuatro frascos de vidrio de 250 mL, siendo el volumen de trabajo 200 mL, que han estado sometidos a agitación mediante un sistema magnético IKA topolino, utilizado también en el segundo ensayo. En estos reactores se han introducido, además de un volumen de inóculo de microorganismos equivalente al 10% del reactor, dos concentraciones conocidas de cada tóxico de forma individual y 50 mL de una disolución de acetato, habiendo una concentración de 50 mM en los reactores. Esta alta concentración de acetato se incorporó como indicador de la actividad microbiológica durante el proceso. Los reactores han trabajado en régimen discontinuo, añadiendo las disoluciones solo

el primer día y extrayendo una muestra de 20 mL a las 24, 48 y 120 horas.

A continuación, se presenta un esquema de este ensayo.

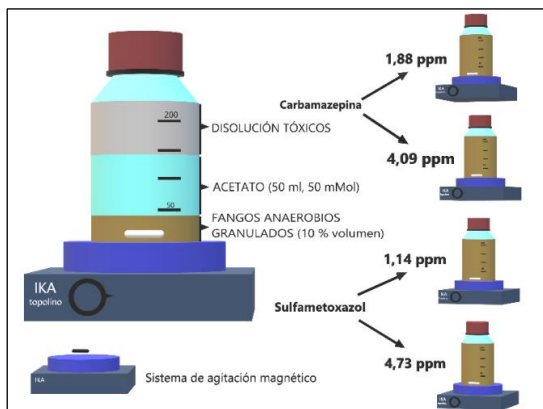


Figura 6. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 1.

En el segundo ensayo, o Ensayo 2, se han empleado dos sistemas similares a los empleados en el Ensayo 1, utilizando el mismo sistema de agitación magnético, y adaptando los reactores a cada uno de los sistemas que se han querido evaluar: MFC y MEC. En este caso se ha trabajado con un volumen inferior, de 150 mL, con el objetivo de mantener constante el volumen de trabajo en la evolución de las tecnologías electroquímicas (Ensayos 2 y 3). Ambos sistemas han funcionado en régimen semicontinuo, extrayendo una muestra diaria de 50 mL e introduciendo este mismo volumen de agua sintética con una concentración de acetato y tóxicos que ha ido variando, ya que se ha realizado primero una etapa de baja carga orgánica y posteriormente otra etapa de mayor carga orgánica. Las concentraciones de cada etapa están recogidas en la tabla del apartado de agua sintética (3.3.). La duración de la primera etapa ha sido de 6

días, mientras que la segunda etapa se ha prolongado durante los 10 días siguientes a la primera etapa. El reactor ha operado con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 3 días. Los materiales utilizados varían ligeramente entre los dos sistemas, pero la mayoría de los elementos utilizados son comunes.

Los sistemas han requerido de los siguientes materiales:

- Electrodo de óxido de titanio platinizado como cátodo, material inocuo para los microorganismos y con alta capacidad de conducción eléctrica.
- Ánodo compuesto por partículas de carbón vítreo, con un rango de diámetros de 0,6 a 1 mm, siendo un material resistente y muy buen conductor de electricidad. El carbón vítreo ha supuesto el 15% del volumen del reactor, al igual que en el Ensayo 3.
- Colector anódico de grafito, material con alta conductividad eléctrica.
- En ambos sistemas se han utilizado cables de cobre para diseñar los distintos circuitos eléctricos externos de cada uno de los dispositivos electroquímicos microbianos.
- En la MFC, una resistencia eléctrica de 1 Ω ha sido conectada a los terminales eléctricos del electrodo anódico y catódico.
- En el caso de la MEC, se ha utilizado un potenciostato Nanoelectra NEV3

para polarizar el ánodo, para lo que se ha utilizado también un electrodo de referencia calibrado y un equipo con el software necesario para introducir los potenciales adecuados.

En la siguiente figura, se presenta un esquema de este ensayo:

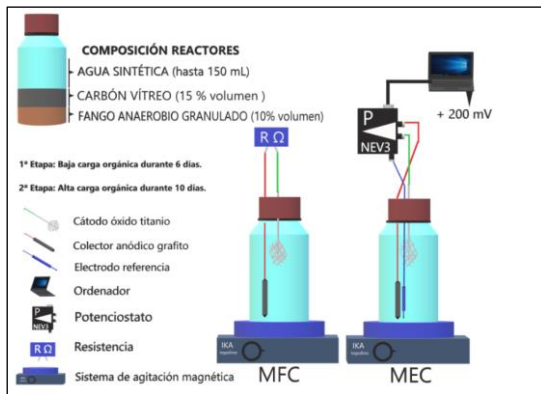


Figura 7. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 2. Concentraciones: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).

En el Ensayo 3 se ha empleado un ME-FBR con un volumen total de 150 mL, incluyendo la tubería de recirculación. Al ser un sistema basado en la tecnología MEC, los materiales utilizados, a excepción del reactor y el sistema de recirculación, han sido los mismos que en el sistema MEC del Ensayo 2. Para recircular el medio se ha empleado una bomba peristáltica Heidolph 5006, que ha tomado el agua a recircular de la parte superior del reactor y la ha introducido por la parte inferior, donde se sitúan los microorganismos electroactivos y el carbón vítreo. Dentro del

reactor, una placa de distribución de flujo ha permitido un flujo homogéneo. El reactor ha trabajado en régimen semicontinuo, habiendo tomado diariamente una muestra de 20 mL e introduciendo ese mismo volumen de agua sintética como alimento. El TRH con el que ha trabajado el reactor ha sido de 7,5 días. Se han realizado de forma diaria purgas de oxígeno, con nitrógeno (N₂), para favorecer las condiciones anaerobias. El agua sintética ha sido la misma durante todo el ensayo, cambiando únicamente el potencial aplicado para optimizar este parámetro en la depuración del agua residual dopada con tóxicos farmacéuticos. Las polarizaciones aplicadas sobre el ánodo, las cuales se han mantenido durante una semana cada una, han sido de +200 mV, +400 mV, +600 mV, -200 mV y -400 mV. Las polarizaciones positivas hacen que el electrodo de trabajo sea el ánodo, mientras que las negativas trabajan con el cátodo. La siguiente figura presenta un esquema de este ensayo:

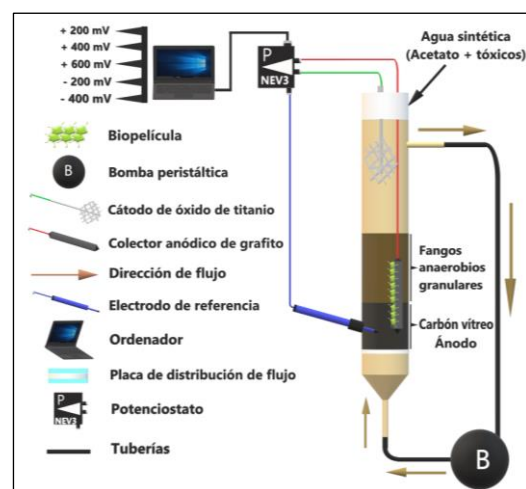


Figura 8. Esquema del procedimiento y material del Ensayo 3.

3.2. Inóculo utilizado

Se ha trabajado con fangos anaerobios granulares procedentes de una industria cervecera (Alovera, Guadalajara).

3.3. Agua sintética

El influente en todos los ensayos se ha realizado utilizando acetato de sodio como materia orgánica y concentraciones controladas de los tóxicos de origen farmacéutico. Las concentraciones preparadas (teóricas) no siempre han coincidido con las concentraciones medidas con los equipos analíticos (reales). En la tabla siguiente se presentan la composición del agua sintética en los distintos ensayos.

Tabla 47. Composición del agua sintética.

Compuesto	Concentración (g L ⁻¹)					
Agua Milli-Q	Disolvente					
Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃)	2,50					
Cloruro de amonio (NH ₄ Cl)	0,75					
Bifosfato de sodio (NaH ₂ PO ₄)	0,60					
Cloruro potásico (KCl)	4,10					
Concentración variable	Ensayo 1		Ensayo 2			Ensayo 3
	C1	C2	Etapa 1	Etapa 2.1	Etapa 2.2	
Acetato de sodio (C ₂ H ₃ NaO ₂)(mM)	50	50	100	200	300	600
Carbamazepina (C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O)(ppm)	2	5	10	10	10	10
Sulfametoxazol (C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)(ppm)	2	5	5	30	30	3

3.4. Tóxicos empleados

Previamente se ha justificado la elección de las sustancias escogidas para el estudio: la CBZ y el SMX. En este subapartado se recogen algunas de sus características.

3.4.1. Carbamazepina (CBZ)

La CBZ es un fármaco anticonvulsivo y un estabilizador del estado de ánimo, empleado principalmente para tratar crisis epilépticas y

el trastorno bipolar. A continuación, se presenta una imagen con información química.

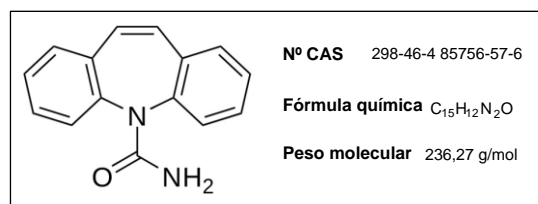


Figura 9. Información y estructura química de CBZ.

La molécula de la CBZ está formada por tres anillos aromáticos, que le confieren resistencia a ser biodegradada.

3.4.2. Sulfametoxazol (SMX)

El SMX es un antibiótico bacteriostático del grupo de las sulfonamidas, utilizado en medicina humana y veterinaria. A continuación, se presenta una imagen con información química.

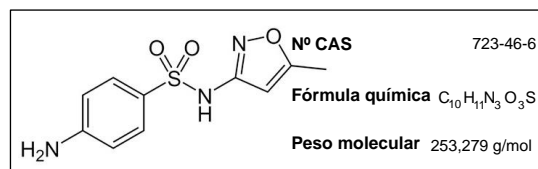


Figura 10. Información y estructura química de SMX.

Esta molécula tiene dos anillos aromáticos que dificultan su biodegradación.

3.5. Medidas electroquímicas

En los Ensayos 2 y 3 se han tomado datos del funcionamiento eléctrico del sistema, ya que aportan información relevante de la reactividad y del funcionamiento. Como ya se ha mencionado en el apartado de diseño de reactores (3.1.), el potencial anódico ha sido

fijado con un potenciostato Nanoelectra NEV3 conectado a un ordenador con el software correspondiente, con el que se han realizado las siguientes medidas:

3.5.1. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroanalítica que, una vez fija el potencial correspondiente en cada caso entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, monitoriza las variaciones de intensidad de corriente respecto al tiempo. Esto permite conocer las variaciones de la actividad microbiana, siendo una mayor corriente un indicativo de una mayor degradación de los compuestos del medio. Las medidas se han tomado en continuo durante la duración de los Ensayos 2 y 3 sobre los reactores conectados al potenciostato, con un intervalo de tiempo en cada medida de 1 minuto.

3.5.2. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un proceso que aplica una variación continua del potencial sobre el electrodo de trabajo, dentro de un rango de potenciales y con una velocidad de variación establecidos previamente. Durante el proceso, se mide de forma constante entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo la intensidad asociada a cada uno de los potenciales aplicados, lo que permite, una vez se obtiene el voltamograma, conocer el carácter electroquímico del proceso, e identificar en que potenciales se llevan a cabo de forma más intensa los procesos de

reducción y las oxidaciones, y conocer si estos procesos son o no reversibles. El rango de potenciales medidos ha variado entre +0,6 V y -0,6 V, con una velocidad de variación o tasa de escaneo de 0,005 V s⁻¹, y tomando una medida cada segundo. Para asegurar la representatividad de la voltametría cíclica, el proceso ha estado funcionando en continuo hasta obtener un voltamograma similar en 3 barridos de potencial consecutivos. Esta medida se ha realizado al inicio y final del tiempo de operación de cada ensayo, midiendo también de forma previa a los cambios de potencial.

3.5.3. Eficiencia coulombica (EC)

La eficiencia coulombica (EC) se ha obtenido con la siguiente fórmula:

$$E.C.(%) = \frac{n \times I(dt)}{(F \times V \times (C_o - C_f))} \times 100$$

Donde: n = Número de electrones intercambiados (8 e⁻), I (dt) = Intensidad total registrada a lo largo del proceso (A), F = Constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), V = Volumen del reactor (L), C_o = Concentración de demanda química de oxígeno (DQO) en alimento y C_f = Concentración de DQO en el efluente.

La EC se ha calculado en el sistema MEC del Ensayo 2. Esta medida cuantifica el porcentaje de electrones generados en una unidad de volumen a partir de la degradación de moléculas del medio y que son utilizados en el proceso electroquímico, aportando información de la eficacia del sistema.

3.6. Métodos analíticos

A continuación, se describen los parámetros analíticos cuantificados y se detallan los instrumentos analíticos utilizados. En todos los ensayos se ha utilizado la misma metodología en la toma de muestra y los mismos equipos para medirlas. Estos han sido calibrados de manera regular para asegurar la exactitud de los datos. Todas las muestras fueron filtradas con un filtro de 45 µm, y las muestras analizadas con cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC, de sus siglas en inglés) se filtraron de nuevo con un filtro de 22 µm.

3.6.1. Temperatura y pH

Estos parámetros se han medido con un pHmetro Crison (pH 25) para controlar actividad microbiana y la temperatura de los reactores y del influente.

3.6.2. Concentración de acetato

La concentración de acetato ha sido analizada con un HPLC en todas las muestras de influente y efluente de los distintos ensayos. El cromatógrafo empleado es de la serie HP 1100, con una columna Supelco C-610H y equipado con un detector ultravioleta (UV). El equipo trabaja con una disolución de H₃PO₄ al 0,1% como fase móvil, y con una velocidad de flujo de 0,5 mL min⁻¹.

3.6.3. Concentración de tóxicos

La concentración de los tóxicos ha sido monitorizada con un HPLC con detector de espectrometría de masas Agilent LC/MSTOF Series 1100. El equipo, que trabaja con la misma fase móvil que el HPLC anterior, tiene

un método específico calibrado para medir este tipo de sustancias. El resultado obtenido permite cuantificar la degradación de CBZ y SMX.

3.6.4. Concentración de carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total (TOC, de sus siglas en inglés) se ha monitorizado a través de un equipo Shimadzu modelo TOC-V CSH. La técnica consiste en oxidar la muestra a altas temperaturas para medir la cantidad de CO₂ producido en el proceso. Esta medida, llevada a cabo tanto en el efluente como en el agua sintética de entrada, permite conocer la mineralización de la materia orgánica de forma global, es decir, incluyendo las especies desconocidas, como son los metabolitos producidos a partir de los tóxicos iniciales.

3.6.5. Concentración de iones

Se ha medido la concentración de los siguientes iones en el agua sintética y efluente con un HPLC iónico Metrohm IC compact 930 de un solo canal, con columnas para aniones y para cationes: Cloruro (Cl⁻), Fosfato (PO₄⁻), Sulfato (SO₄⁻), Amonio (NH₄⁺), Potasio (K⁺) y Calcio (Ca²⁺).

3.7. Bioensayo de toxicidad

Para comprobar la eliminación de la toxicidad, se han realizado bioensayos de toxicidad del agua sintética y efluentes del Ensayo 2, comparando la eliminación de la toxicidad en los sistemas MFC y MEC en condiciones de baja y alta carga orgánica. Se ha utilizado el

organismo *Raphidocelis subcapitata* como bioindicador, una microalga. Los tests de inhibición del crecimiento de las algas se han realizado siguiendo el sistema OECD TG201 (OECD, 2011), empleando los mismos equipos que en estudios anteriores (González-Pleiter, 2013). El bioindicador y medio de cultivo fueron adquiridos en MicroBio Test Inc. (Bélgica). Se han realizado 5 réplicas de cada ensayo.

3.8. Puesta en marcha de reactores

En todos los ensayos, de forma previa a la introducción de cualquiera de los dos tóxicos, se ha favorecido la adecuación y el crecimiento del cultivo anaerobio y la biopelícula durante 72 horas. Esto se ha realizado mediante la extracción y sustitución de 20 mL del fango anaerobio granular del día

anterior por fango anaerobio granular fresco con 10 mL de agua sintética sin tóxicos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos llevados a cabo.

4.1. Resistencia metabólica del cultivo

Para evaluar la resistencia metabólica de los fangos granulares anaerobios utilizados a cada uno de los tóxicos empleados se han tenido en cuenta dos parámetros: la degradación de acetato, como indicador de la actividad microbiana, y la degradación de los tóxicos, partiendo de dos concentraciones de tóxicos distintas. En la siguiente figura se puede observar la degradación de cada compuesto:

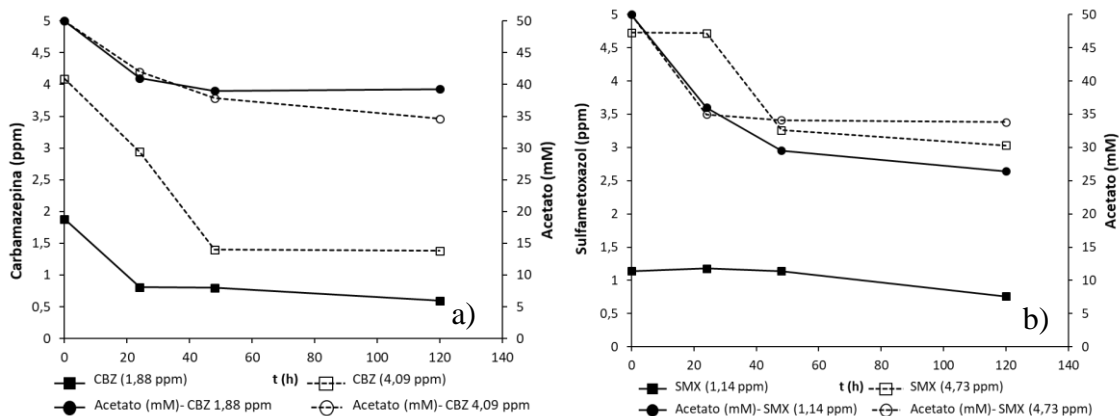


Figura 11. Degradación de acetato, CBZ (a) y SMX (b) respecto al tiempo de operación en dos concentraciones de cada tóxico distintas.

La degradación de acetato no ha superado el 50% en ninguno de los casos a las 120 horas,

por lo que la actividad microbiana sí se muestra inhibida por la presencia de los

tóxicos, tanto en concentraciones bajas como en concentraciones altas. Esta inhibición es clara atendiendo a la alta concentración de materia orgánica disponible de ser oxidada por la población microbiana durante todo el ensayo. Las variaciones en el porcentaje de eliminación de acetato en los ensayos realizados con ambos tóxicos por separado, y a diferentes concentraciones, no indica un cambio sustancial de esta inhibición en el inóculo microbiológico.

En cuanto a la degradación de los tóxicos, se puede separar la actividad en dos regiones diferenciadas. Una primera región entre las 0 y las 48 horas, en la que la degradación de los tóxicos, a excepción de la SMX a baja concentración, aumenta con el tiempo. Este aumento en el consumo de los tóxicos es más pronunciado a altas concentraciones iniciales, alcanzándose una eliminación del 66% de CBZ y 31% de SMX, mientras que la eliminación de los tóxicos en esa primera región es menos pronunciada cuando la concentración inicial de los tóxicos es menor, alcanzándose una eliminación del 57% de CBZ y un porcentaje despreciable en el caso de la SMX. La mayor eliminación coincide con el periodo de actividad de la población microbiológica, tal y como se puede observar en la figura 12, franja en la que se produce la eliminación más importante de acetato.

La segunda región puede observarse después de las 48 h, donde la eliminación tanto de los tóxicos como del acetato se mantiene prácticamente inalterada, indicando

claramente la inhibición de la población, incapaz de oxidar la materia orgánica aportada por el acetato ni la base orgánica que compone los tóxicos farmacéuticos evaluados.

De igual manera es reseñable la diferencia observada en la eliminación de CBZ y SMX. Atendiendo a los resultados, la CBZ es más sensible de ser eliminada que el SMX. Este efecto de resistencia a la eliminación del SMX puede ser debido a la alta capacidad de este tóxico a generar cambios en la composición microbiana del medio (inóculo anaerobio), favoreciendo la actividad de los microorganismos resistentes a este antibiótico (Espejo, 2016).

Atendiendo a los resultados obtenidos, para un tratamiento adecuado de aguas con elevadas concentraciones de tóxicos, sería necesario llevar a cabo un tratamiento más eficaz que el realizado convencionalmente en las digestiones anaerobias, tecnología que se ha replicado en este ensayo a escala de laboratorio.

4.2. Capacidad de tratamiento de tecnologías MFC y MEC

Se ha comprobado la eficacia en la degradación simultánea de acetato y de los dos tóxicos estudiados en dos reactores basados en tecnologías electroquímicas microbianas, utilizando un sistema MFC y un sistema MEC con el objetivo de comparar la capacidad de degradación que ofrece cada sistema. Durante el Ensayo 2 se ha trabajado incrementando los valores de carga orgánica con el paso del

tiempo, aumentando la concentración de acetato y SMX. Los resultados obtenidos se pueden observar en la siguiente figura:

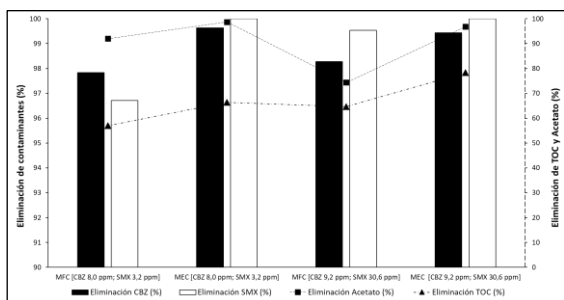


Figura 12. Degradación de acetato, TOC, CBZ y SMX en los sistemas MFC y MEC. Concentraciones teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).

La degradación de cada uno de los parámetros analizados ha sido en todos los casos mayor en el sistema MEC que en MFC, lo que indica que es un sistema más eficaz en la capacidad de depuración de agua residual en las condiciones operacionales evaluadas.

La mayor capacidad de depuración observada por el sistema MEC, respecto a la MFC, se comprueba desde el punto de vista de la eliminación de los tóxicos evaluados, y de la materia orgánica eliminada. El ensayo, a su vez, consistía en replicar la depuración del agua residual con 2 concentraciones distintas de los tóxicos estudiados.

En cuanto a la eliminación de CBZ y SMX, se observaron altas tasas de eliminación en la MFC independientemente de la concentración inicial de los mismos. En este sentido, se

alcanzó una eliminación del 97.8% y del 98.3% de la CBZ, a baja y alta concentración, respectivamente. De igual manera, se alcanzaron altas eliminaciones de SMX, 96.7% y 99.5% en baja y alta concentración, respectivamente. Sin embargo, estas tasas de eliminación se mejoraron sensiblemente en el sistema MEC, bajo la aplicación de un potencial externo sobre la superficie del ánodo. En este sistema se alcanzó la eliminación total de SMX, independientemente de la concentración inicial, y valores de eliminación superiores al 99,0% de CBZ. Esta mejora en el rendimiento de eliminación con el sistema MEC supone una gran ventaja operativa debido a la alta toxicidad de los tóxicos evaluados, incluso a muy bajas concentraciones.

De igual manera, se monitorizó la eliminación de acetato como marcador de la actividad microbológica del cultivo y para evaluar la capacidad de depuración de materia orgánica en aguas residuales de ambos sistemas. En ambas tecnologías se observaron tasas de eliminación muy altas, por encima del 85%, sin embargo, el uso de la tecnología MEC ha favorecido la depuración del agua, ya que la polarización del ánodo favorece el aumento de la actividad microbológica del inóculo inicial. Atendiendo a esto, la eliminación de acetato en las celdas MEC superó en ambos casos el 99%.

Sin embargo, a pesar de los buenos datos presentados hasta el momento, la eliminación de TOC no seguía la tendencia de los

anteriores parámetros. La medida de TOC indica la cantidad de carbono orgánico disuelto en el agua residual y es un fiel indicativo de la depuración final de dicho efluente. Atendiendo a esto, la eliminación de TOC fue notablemente baja en ambas tecnologías, con medias del 61% de eliminación en MFC y 72% en la MEC, lo que supone una mejora del tratamiento de depuración por encima del 10% respecto a la tecnología MFC. Estos bajos resultados están directamente relacionados con la baja biodegradabilidad de los tóxicos utilizados. La alta eliminación de los tóxicos no es real, ya que estos compuestos se descomponen formando intermedios que no alcanzan la mineralización global de los compuestos. Atendiendo a esto, se alcanza una mayor depuración (hasta mineralización) tratando el agua residual en una celda MEC.

Un estudio previo comparando la capacidad de estas dos tecnologías en la eliminación de carbono orgánico y nitrógeno obtuvo resultados similares entre los dos sistemas en la eliminación de carbono, con una eficacia total, pero en la eliminación de nitrógeno se obtuvieron mejores resultados con MFC (Hussain et al., 2016). En otro estudio que comparaba estas tecnologías para eliminación de nitrógeno amoniacal y TOC derivado de la silvicultura, también se obtuvieron resultados ligeramente mejores en la MFC (Mook et al., 2012). Sin embargo, estos estudios usaban aguas sintéticas, las cuales no presentaban sustancias antropogénicas o CE. En otro estudio comparando la eficacia de

degradación de acetato y distintos CE, con una concentración de 1 ppm cada uno y un 5% de agua residual, en dos sistemas bioelectroquímicos, MEC y MFC, ambos de un solo compartimento, se obtuvo una eliminación de acetato del 97% y 98% respectivamente (Werner et al., 2015), lo que indica que la actividad microbiana no era inhibida en ninguno de los dos sistemas por la presencia de los CE. Sin embargo, el funcionamiento del sistema MEC estimula el metabolismo oxidativo de las bacterias electroactivas, aumentando la velocidad de degradación del sustrato y de sustancias orgánicas complejas (Hua et al., 2019). Esto explica que se hayan obtenido mejores resultados de degradación y de actividad microbiana en MEC que en MFC.

Una vez se ha demostrado que la tecnología MEC es más eficaz en la eliminación de tóxicos que la MFC, se ha realizado un análisis electroquímico para observar las diferencias en las etapas de distinta carga orgánica, como se muestra en la siguiente figura.

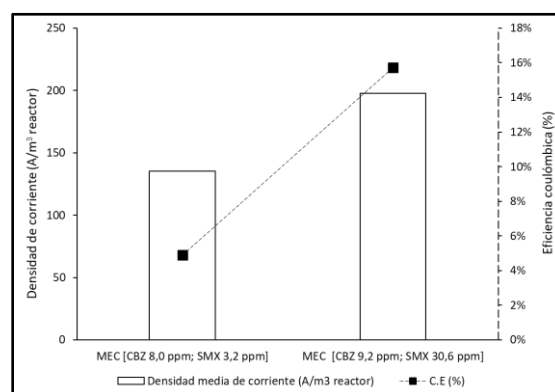


Figura 13. Comparación de la densidad de corriente y EC del sistema MEC en las distintas etapas de carga orgánica. Concentraciones

teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica: Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).

Se observó un incremento tanto de la densidad de corriente como de la EC cuando se aumentó la concentración de acetato y de SMX en el medio.

Ese incremento de densidad de corriente y de EC no es estrictamente proporcional al aumento de concentración de acetato. La falta de linealidad está fuertemente influenciada por las distintas resistencias internas que puede presentar el sistema, las cuales son difíciles de calcular debido al carácter multiparamétrico de la tecnología. El aumento de densidad de corriente observado a mayor concentración de acetato en el medio se debe a una mayor disponibilidad de la fuente principal de electrones, que es la propia materia orgánica contenida en el agua residual, lo que indica que el sistema estaba fuertemente limitado por la baja disponibilidad de materia orgánica biodegradable (acetato), que influye en un aumento considerable de la resistencia interna del sistema. Estos resultados suponen una ventaja competitiva de la tecnología ya que es capaz de alcanzar altas tasas de eliminación de materia orgánica y tóxicos con aguas residuales muy poco cargadas orgánicamente y muy cargadas orgánicamente, incluso mejorando la eficiencia eléctrica del sistema cuando dicho agua tiene altas concentraciones de materia orgánica disuelta.

En la siguiente figura se presentan los resultados de las voltametrías cíclicas realizadas.

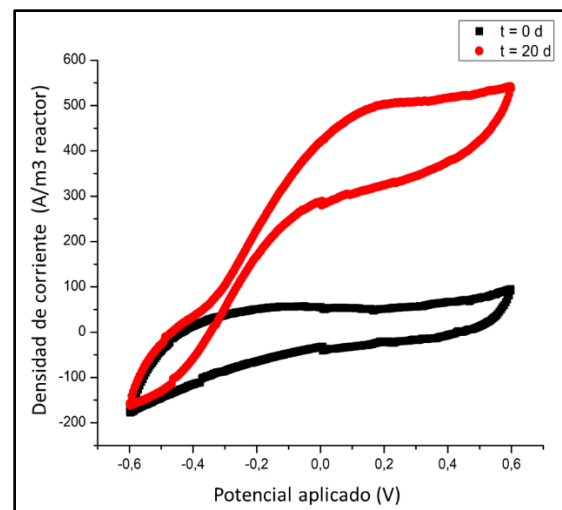


Figura 14. Voltamogramas del primer y último día de la MEC del Ensayo 2.

Los voltamogramas obtenidos el día 0 y el día 20 tenían una forma muy diferente entre ellos. En el primer día la variación de la densidad de corriente es menor que a los 20 días, teniendo una variación absoluta de 280 A m^{-3} desde la polarización más negativa a la más positiva. A los 20 días, al final del ensayo, las variaciones de densidad difieren del valor menor al mayor unos 730 A m^{-3} . En ambos casos, el valor más alto se obtiene en la polarización más positiva (+0,6V). Sin embargo, la forma de la curva del aumento es diferente de un voltamograma al otro. En el caso de los 20 días, el aumento de la densidad de corriente registrada se da hasta el potencial 0,2 V, creciendo a un ritmo menor o manteniéndose similar hasta los 0,6V. En el caso del voltamograma del inicio del ensayo, el aumento de la densidad de corriente se da hasta los -0,1 V, siendo desde ese potencial una curva ligeramente descendente hasta los

0,2 V, donde vuelve a ser ligeramente ascendente.

Los valores superiores de variación absoluta de densidad de corriente en el caso de los 20 días se deben al aumento de la actividad catalítica del sistema, debida a su vez al aumento de sustrato y al desarrollo del cultivo microbiano.

En cuanto a la reducción de la toxicidad, los resultados del bioensayo comparando la toxicidad del influente con el efluente a alta y baja concentración de acetato y SMX son los siguientes:

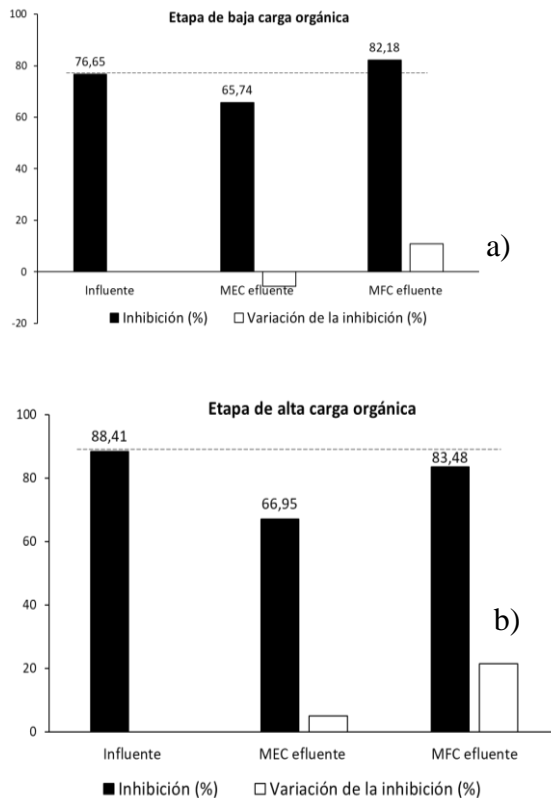


Figura 15. Inhibición del crecimiento de *Raphidocelis subcapitata* en el influente y efluente de baja (a) y alta (b) carga orgánica en los sistemas MFC y MEC. Concentraciones teóricas: Baja carga orgánica: Acetato (50 mM), CBZ (10 ppm), SMX (5 ppm); Alta carga orgánica:

Acetato (200 mM y 300 mM), CBZ (10 ppm), SMX (30 ppm).

Los resultados de toxicidad obtenidos son acordes a los resultados de los ensayos de eficacia de degradación. La toxicidad del influente ha sido casi un 12,00% mayor en el influente con mayor carga orgánica, con un efecto inhibitorio del 88,41%, comparado con el influente de baja carga orgánica, con un valor del 76,65% de inhibición. Este ligero aumento de la toxicidad inicial del agua residual a tratar está directamente relacionado con una mayor concentración de materia orgánica.

En cuanto a la comparación de los sistemas, MEC ha conseguido reducir la toxicidad del influente hasta tener un efecto inhibitorio del 67,0% en el peor de los casos, consiguiendo en la etapa de baja carga orgánica un valor del 65,7%. Estos datos reflejan un comportamiento homogéneo del sistema aunque haya variado la concentración de tóxicos. A pesar del alto valor de inhibición, es importante desde el punto de vista tecnológico esta homogeneidad de resultados en la tecnología, ya que indica la gran robustez de la misma.

El sistema MFC, en cambio, ha aumentado la toxicidad del agua sintética en la etapa de baja carga orgánica hasta un efecto inhibitorio del 82%. Este aumento se debe a la presencia de los productos intermedios de la degradación de los tóxicos. Durante el tratamiento de aguas residuales dopadas con contaminantes emergentes, es muy común el aumento de la toxicidad en el efluente debido a la presencia

de intermedios de reacción que en muchas ocasiones tienen una toxicidad asociada muy superior a la del tóxico originario. Atendiendo a los resultados obtenidos, es lo que ocurre en el efluente de la MFC.

En la etapa de alta concentración de acetato y SMX, el efecto inhibitorio se ha reducido hasta un 83,5%. Sin embargo, es un valor muy superior, mayor del 15,0%, al obtenido en el tratamiento con una MEC. Este hecho indica la gran mejora competitiva que supone el aporte de un potencial sobre el ánodo, que favorece una mayor degradación de los tóxicos presentes en el agua residual, alcanzando una mayor tasa de mineralización global de los contaminantes, lo que se traduce directamente sobre el porcentaje de inhibición de los efluentes obtenidos.

A pesar de haber obtenido una disminución de la toxicidad respecto al influente, los valores obtenidos en el efluente han tenido en todos los casos un efecto ecotoxicológico elevado, por lo que estos sistemas deben ser modificados para poder afirmar que son capaces de eliminar eficazmente los tóxicos utilizados.

Estudios previos ya habían conseguido la degradación de CE mediante tecnologías electroquímicas. En uno de ellos, mediante una biopelícula anódica microbiana con una polarización de 0,2 mV, se comprobó a los 3 y 7 días la capacidad de eliminación de distintas sulfonamidas, la familia de antibióticos de la que forma parte SMX. Ningún compuesto fue degradado en más de un 50% al tercer día, pero todos se iban degradando con el paso del tiempo, alcanzando

valores de degradación superiores a los 7 días. El SMX fue degradado en un 40% al tercer día, y fue el único que tuvo una eliminación completa a los 7 días. Las concentraciones usadas en el estudio fueron de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Harnisch et al., 2013), muy inferiores a las empleadas en este trabajo, lo que facilita una mayor degradación. En el estudio citado previamente (Werner et al., 2015) que empleaba una mezcla de tóxicos, entre ellos CBZ y SMX, SMX fue eliminado por completo usando tanto MFC como MEC, y la eliminación de CBZ fue aproximadamente del 80% en ambos sistemas, teniendo una ligera mayor eficacia MEC. El resto de las sustancias usadas en el estudio fueron degradadas en general con igual o mayor eficacia en MEC, obteniendo una degradación mayor del 50% en la mayor parte de ellas, con alguna excepción como el DEET (insecticida) o la primidona, un anticonvulsivo. La corriente obtenida en el sistema MEC fue mayor durante todo el proceso que la de MFC.

En vista a estos resultados, el sistema MEC tiene una mayor capacidad de degradación de CE que el sistema MFC. Sin embargo, las mejoras competitivas observadas por la tecnología ME-FBR, su mayor capacidad de tratamiento (en caudal de agua tratada) respecto a la tecnología MEC convencional y su mayor facilidad para un escalado posterior, motivaron la optimización de esta tecnología con este tipo de aguas residuales dopadas con tóxicos farmacéuticos.

4.3. Capacidad de tratamiento y optimización de ME-FBR

Para determinar la capacidad máxima de degradación de la materia orgánica del ME-FBR se han evaluado distintas polarizaciones, utilizando primero el ánodo como electrodo de trabajo y posteriormente el cátodo, aplicando un potencial negativo sobre la superficie del electrodo anódico. Se ha medido la evolución de los mismos parámetros del agua (concentraciones de CBZ, SMX, acetato y TOC) y del funcionamiento eléctrico del sistema medidos en el Ensayo 2 (cronoamperometrías y voltametrías cíclicas), midiendo en este caso también la concentración de distintos iones en el medio (Cl^- , PO_4^- , SO_4^- , NH_4^+ , K^+ y Ca^{2+}) con el fin de poder monitorizar de manera más exacta las distintas reacciones, de origen bioelectroquímico y no bioelectroquímico, que pueden producirse en el interior de este tipo de reactores.

Se ha trabajado con un solo reactor, variando cada siete días la polarización y controlando diariamente la evolución del pH del alimento y del efluente para comprobar el buen funcionamiento del sistema. La siguiente figura recoge los distintos potenciales aplicados a lo largo de los días y la evolución del pH tanto del alimento, como del efluente.

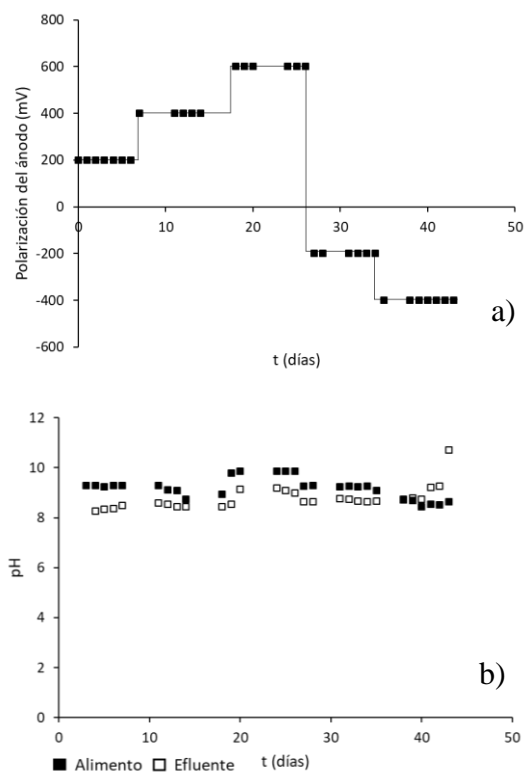


Figura 16. Variación de la polarización del ánodo (a) y del pH del alimento y efluente (b) respecto al tiempo.

Se observa que, prácticamente durante toda la operación del reactor ME-FBR, el pH del efluente ha sido menor respecto al pH del alimento (que corresponde al agua residual a tratar). Estos datos reflejan el buen funcionamiento técnico del reactor debido a que los tóxicos evaluados, y el acetato usado como fuente principal de materia orgánica biodegradable, aportan cierta acidez al agua. La eliminación de estos tóxicos del agua residual provoca un aumento en el pH del efluente evidenciando una eliminación de dichos contaminantes del agua residual.

4.3.1. Eliminación de acetato

Como ya se ha comentado anteriormente durante este trabajo de investigación, la degradación de acetato sirve como indicador

de la actividad microbiana del cultivo, ya que es la fuente de carbono más biodegradable del medio. De forma adicional, indica la capacidad y eficiencia de depuración de la tecnología, atendiendo a que las aguas residuales reales siempre tienen una concentración notable de este tipo de compuestos orgánicos que deben ser eliminados en los tratamientos biológicos para su posterior descarga al medio. En la próxima figura se muestra la concentración de acetato en el alimento y efluente y su eliminación durante el tratamiento bioelectroquímico.

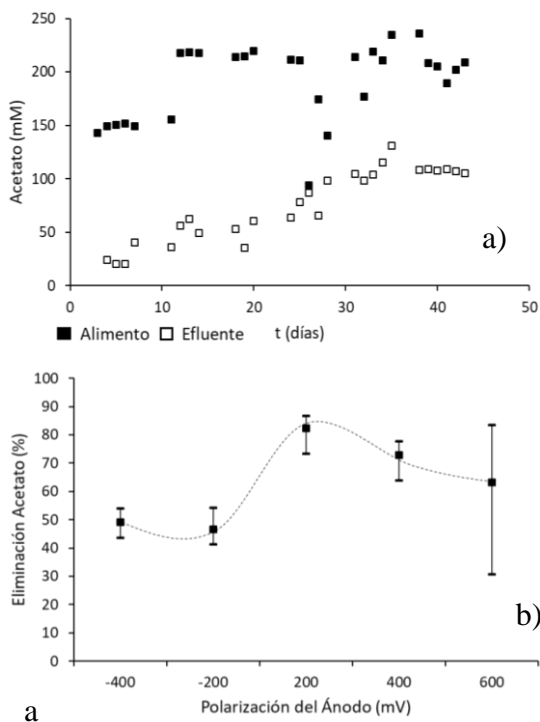


Figura 17. Variación de la concentración de acetato en el alimento y efluente (a) y eliminación de acetato a distintas polarizaciones (b).

Durante la operación del ME-FBR se pudo observar que en todos los días de operación se alcanzó una alta eliminación de acetato, como puede comprobarse en la figura 18.a.

Sin embargo, debido a que se ha estudiado la influencia de la polarización anódica en la eliminación de materia orgánica, es más interesante los resultados mostrados en la figura 18.b. En esta figura se pueden ver dos comportamientos completamente diferenciados. Un primer comportamiento cuando el ánodo fue polarizado con valores positivos y un segundo comportamiento cuando el ánodo se polarizaba con valores negativos. Se observó claramente que la eliminación de materia orgánica estaba favorecida bajo polarizaciones positivas. Esta polarización positiva aumenta el metabolismo oxidativo de las bacterias electrogénicas y favorece la transferencia de electrones desde el medio hasta el electrodo, aumentando la velocidad de eliminación del acetato. Se observó que a una polarización de +200 mV se alcanzaba el máximo de eliminación de acetato, un 80%, disminuyendo progresivamente a polarizaciones mayores. Un aumento de la polarización provoca un aumento de la permeabilidad en la membrana de los microorganismos electrogénicos, provocando una mayor inhibición de estos debido a la presencia de los tóxicos farmacéuticos en dicho agua (Quejigo et al., 2019).

Las polarizaciones negativas aplicadas sobre el electrodo anódico, -200 mV y -400 mV, provocaron una disminución drástica en la capacidad de depuración del sistema, alcanzándose valores del 45% y 50%, respectivamente. Atendiendo a estos resultados, se estableció que una polarización de +200 mV era la óptima para alcanzar el

máximo de depuración de materia orgánica biodegradable utilizando el reactor ME-FBR.

4.3.2. Eliminación de tóxicos

Sin embargo, además de la capacidad de tratamiento de la materia orgánica (detallada en la anterior figura), se evaluó la capacidad del sistema bioelectroquímico en la eliminación de los tóxicos de origen farmacéutico, CBZ y SMX. En la siguiente gráfica se observa la disparidad en la concentración inicial de tóxico medido en el influente. Estos cambios son debidos a la naturaleza apolar de estas sustancias, lo que ha dificultado su disolución homogénea en el medio.

A continuación, se presentan las concentraciones de CBZ y SMX medidas durante el ensayo en el agua sintética y en el efluente del reactor.

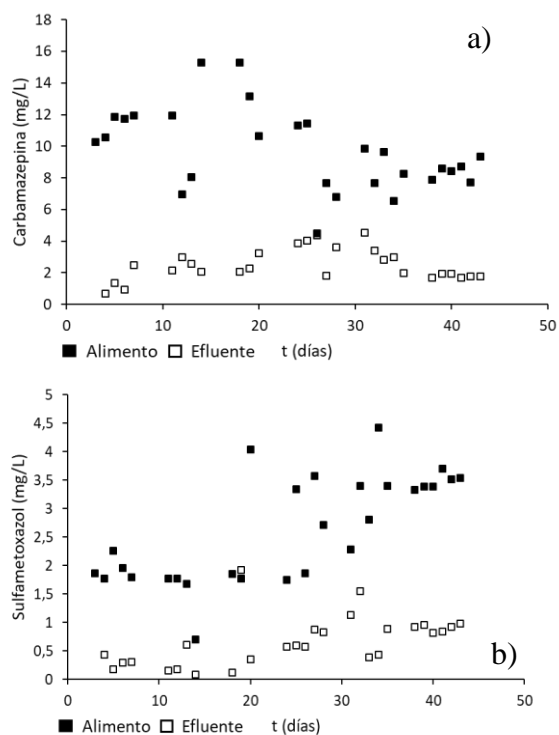


Figura 18. Concentración de CBZ (a) y SMX (b) en alimento y

efluente a lo largo del ensayo.

A partir de estos datos se ha calculado la eficacia de eliminación de estos compuestos a distintos potenciales, así como la velocidad de eliminación.

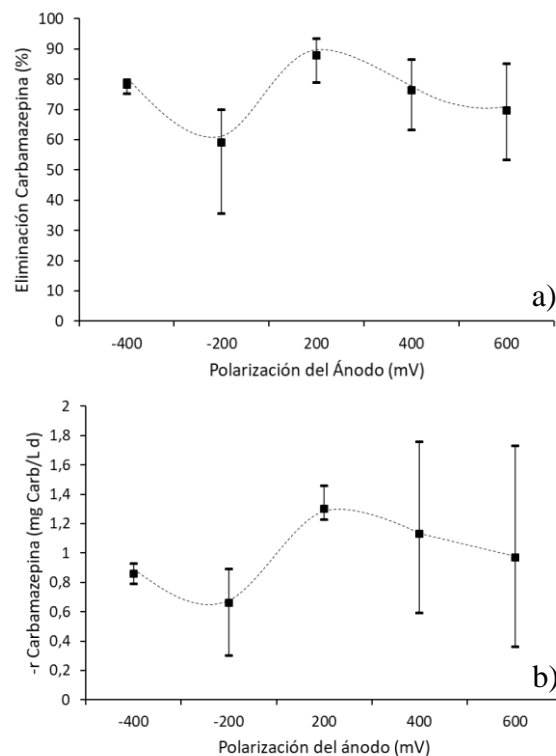


Figura 19. Eficacia (a) y velocidad de eliminación (b) de CBZ a distintos potenciales.

La degradación de CBZ ha sido superior en el potencial +200 mV, potencial en el que se alcanzó el máximo valor de eliminación de acetato, alcanzando un 90% de degradación en este punto. Analizando el resto de las polarizaciones evaluadas, se puede comprobar como el porcentaje de eliminación de CBZ es próximo al 60%, lo que supone una disminución en la eficiencia de eliminación del tóxico de aproximadamente un 30%.

Con la polarización de -400 mV se ha conseguido una mayor eficacia que con las polarizaciones positivas a +400 mV y +600

mV, pero la polarización -200 mV ha resultado ser la menos eficaz. Finalmente, siguiendo la tendencia de los resultados obtenidos, se observó que la velocidad de eliminación de CBZ se maximizaba bajo una polarización de +200 mV.

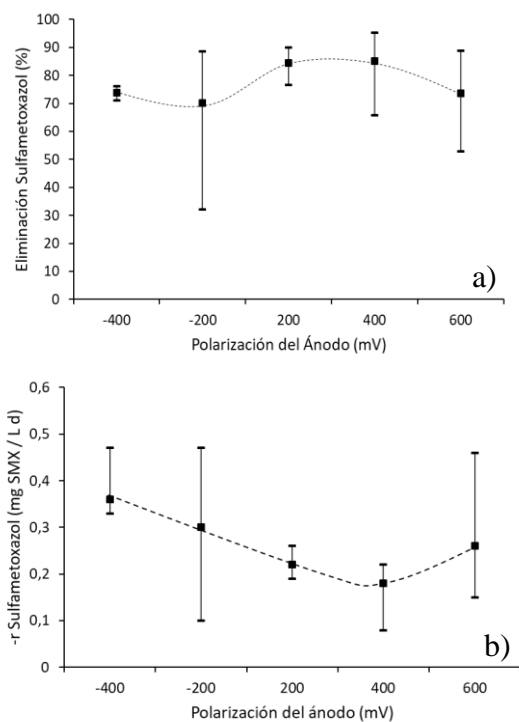


Figura 20. Eficacia (a) y velocidad de eliminación (b) de SMX a distintos potenciales.

En el caso del SMX, la curva de eficacia de eliminación es mucho más homogénea que la del acetato o CBZ, indicando que, en el caso del SMX, la influencia de la polarización externa es menor respecto a los anteriores contaminantes. Todas las polarizaciones aplicadas han obtenido una eficacia de degradación superior al 70%, y en este caso, las polarizaciones que mejores resultados han obtenido han sido +200 mV y +400 mV, alcanzando una eficacia mayor del 80%.

En la velocidad de eliminación se han obtenido resultados aparentemente confusos,

ya que las menores tasas diarias de degradación se dan en las polarizaciones que mayor eficacia de degradación han obtenido. Sin embargo, atendiendo a la variabilidad de los resultados (representados por las barras en la figura 20.b) se puede explicar este fenómeno. Otro factor que provoca estos resultados es la variabilidad de concentraciones de SMX medidas en el influente, las cuales han aumentado con el tiempo (como se puede observar en la figura 18.b), por lo que la eliminación de masa del sistema ha sido mayor en términos absolutos en los últimos ensayos, mientras que la eliminación en términos porcentuales ha sido mayor en las dos primeras polarizaciones.

Atendiendo a estos resultados, y en concordancia con los resultados obtenidos en el ME-FBR, una polarización aplicada de +200 mV maximiza significativamente la eliminación de las tres sustancias evaluadas (acetato, CBZ y SMX). Adicionalmente, y siendo un factor de gran importancia a la hora de evaluar la tecnología, se observa mayor robustez de la tecnología aplicando dicho potencial, tal y como puede comprobarse en las barras de error. Esa variabilidad en los resultados obtenidos en la eliminación de compuestos se minimiza radicalmente bajo la operación del ME-FBR a +200 mV.

4.3.3. Eliminación de TOC

A pesar de los buenos resultados preliminares obtenidos en la operación del ME-FBR, es necesaria la monitorización del TOC, tal y como se expresó durante el Ensayo 2. Esta medida de TOC indica de forma concreta la

extensión de la reacción oxidativa por parte de las poblaciones bioelectrogénicas. Atendiendo a esto, una mayor eliminación de TOC significa una mayor mineralización global de la mezcla de contaminantes en el agua residual. En la siguiente figura se muestran las concentraciones de TOC a lo largo del ensayo.

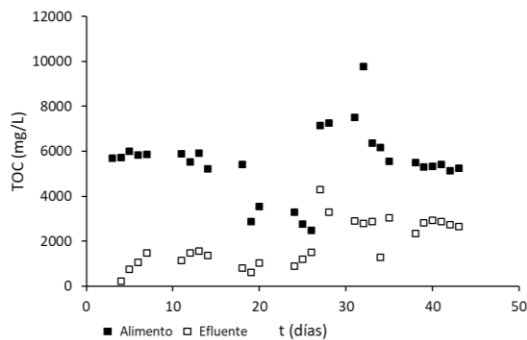


Figura 21. Concentraciones de TOC en el influente y efluente durante el ensayo.

A partir de estos datos se ha obtenido la eficacia de degradación y la tasa diaria de eliminación de TOC en los distintos potenciales aplicados.

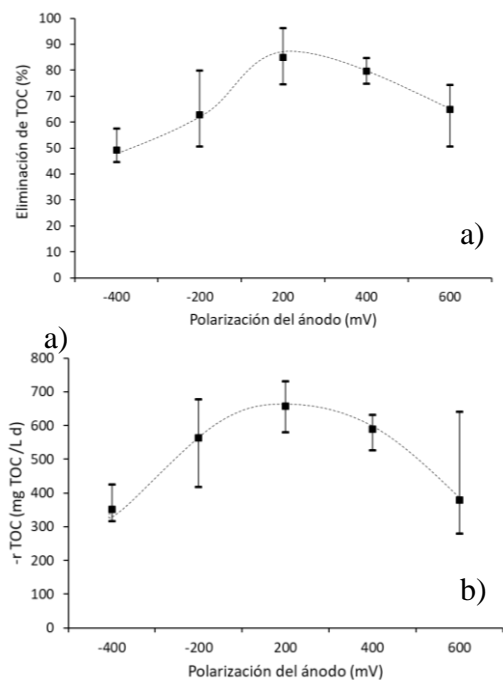


Figura 22. Variación de la eficacia de degradación (a) y de la velocidad de eliminación b) de TOC a distintos potenciales aplicados.

Las curvas de velocidad y eficacia de degradación de TOC tienen un comportamiento similar respecto a la variación de la polarización, resultando el potencial de +200 mV el más adecuado para la mineralización de la materia orgánica del medio (acetato y tóxicos). A medida que el potencial se ha alejado de este valor, la eficacia y velocidad de degradación ha disminuido de forma similar tanto hacia polarizaciones más positivas como polarizaciones negativas.

Es importante remarcar las altas eliminaciones de TOC obtenidas en la tecnología ME-FBR a un potencial de +200 mV, siendo del 85%. Este resultado se puede comparar con las tecnologías convencionales evaluadas durante este trabajo, en el que se observó una eliminación de TOC del 61% en MFC y del 72% en una MEC convencional. Tal y como se comentó en ese momento, las ventajas competitivas presentadas por los reactores ME-FBR favorecen una mayor mineralización de los tóxicos presentes en el agua residual, incrementando esta tasa de eliminación en un 13%. Debido a la situación sanitaria no se pudieron realizar los últimos test de ecotoxicidad, sin embargo, atendiendo a estos resultados, la ecotoxicidad del efluente ME-FBR a +200 mV es sensible de ser notablemente menor que los obtenidos en los tratamientos electroquímicos convencionales.

4.3.4. Eliminación de nutrientes

Adicionalmente, se han monitorizado las concentraciones de distintos aniones y cationes en el alimento y efluente durante el ensayo, siendo algunos de ellos nutrientes de cierta preocupación ambiental cuando se encuentran en altas concentraciones, como sulfato, fosfato o amonio. A continuación, se presenta la eliminación de estas sustancias en el efluente respecto al agua sintética durante el ensayo.

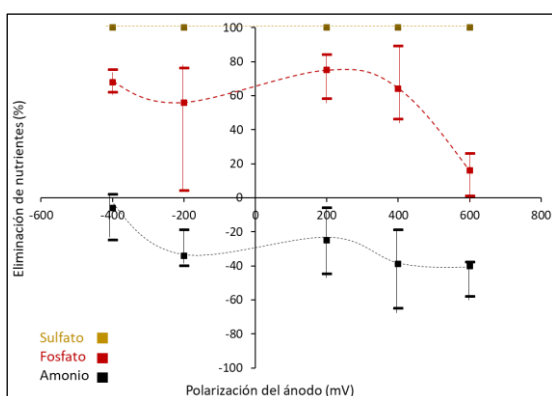


Figura 23. Eliminación de sulfato, fosfato y amonio a distintas polarizaciones.

El ion sulfato ha sido eliminado por completo en todas polarizaciones. Este hecho indica que la concentración de sulfatos en aguas residuales es fácilmente eliminada por esta tecnología electroquímica microbiana.

En cuanto a la concentración de fosfato, se observó una degradación máxima del 80% cuando se aplicó un potencial de +200 mV sobre el potencial del ánodo, disminuyendo esta eficacia ligeramente en otros potenciales (alcanzando en todos los casos un 60%) y descendiendo a valores del 20% en el potencial +600 mV. Esta disminución en la eficiencia de eliminación de fosfato a altos

potenciales está íntimamente relacionada con la problemática descrita acerca de la permeabilidad de las membranas microbianas a estos potenciales, afectando no solo a la degradación de tóxicos, sino también de los nutrientes contenidos en el agua residual.

Finalmente, el ion amonio no ha visto su concentración disminuida, si no que esta ha aumentado, observándose una mayor concentración en el efluente que en el agua sintética de alimentación. El aumento de la concentración de amonio puede deberse a haber trabajado en condiciones anaerobias degradando dos tóxicos con varios átomos de nitrógeno en sus moléculas y presencia de aminas, que al degradar el tóxico pueden ser liberadas en forma de amonio, aumentando por tanto su concentración en el efluente.

Este estudio de la eliminación de nutrientes en el agua residual tiene relevancia con el objetivo de observar la capacidad de esta tecnología en este ámbito. La necesidad viene determinada por la presencia de concentraciones relativamente altas de estos nutrientes en las aguas residuales reales, por tanto, la evaluación de la capacidad de este tratamiento sirve para estudiar su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales procedente de industrias y EDAR reales.

4.3.5. Corriente generada

La corriente generada por el ME-FBR se debe a la degradación de sustancias por parte de los microorganismos, que ceden los electrones al ánodo y son recogidos y conducidos por el

colector anódico hacia el circuito externo. Por tanto, la corriente es un indicador de degradación de materia orgánica, y por tanto de los tóxicos del sistema. Este parámetro se ha medido de forma continua durante todo el ensayo. En la siguiente figura se presenta este parámetro normalizado por unidad de volumen.

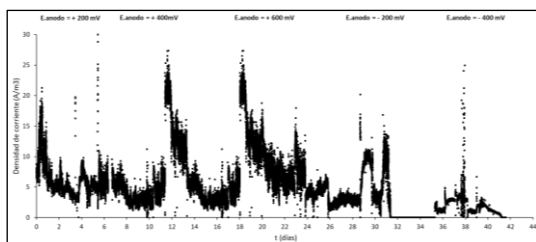


Figura 24. Variación de la densidad de corriente durante el ensayo

A pesar de haberse dado mayores eficacias de degradación de todos los parámetros en el potencial +200 mV, los valores de densidad de corriente obtenidos en los potenciales +400 mV y +600 mV son mayores que los del potencial +200 mV. Esto podría deberse a que algunos parámetros del agua sintética, como es el caso del acetato o del SMX, fueron menores durante los días en los que el reactor trabajó con el potencial +200 mV, observándose una menor cantidad de materia orgánica en el sistema susceptible de ser degradada.

De igual manera, a +200 mV, la presencia de materia orgánica residual es menor respecto al resto de polarizaciones, por tanto, el sistema y los microorganismos electrogénicos, se encuentran limitados por la falta de esta materia orgánica necesaria para la cesión de electrones al medio (que se traducen

posteriormente en la densidad de corriente obtenida).

La densidad de corriente obtenida en valores negativos de potencial es menor que la obtenida en valores positivos, por lo que el sistema tiene una mejor interacción microorganismos electrogénicos-ánodo electroconductor cuando la polarización aplicada es positiva sobre la superficie del ánodo.

Finalmente, es importante indicar que la forma de la cronoamperometría, con altos picos y profundos valles, es característica del modo de operación semicontinuo.

4.3.6. Voltametrías cíclicas

Para tener más información sobre el funcionamiento del sistema se han realizado voltametrías cíclicas sobre el ME-FBR después de haber aplicado durante una semana los potenciales +200 mV, +400 mV, +600 mV y -200 mV. Como se detalló en el apartado 3.5.2. esta medida se realizó en un rango de polarizaciones de -600 mV a +600 mV, con una variación de potencial de 0,005 V s⁻¹. En la siguiente figura se presentan los correspondientes voltamogramas.

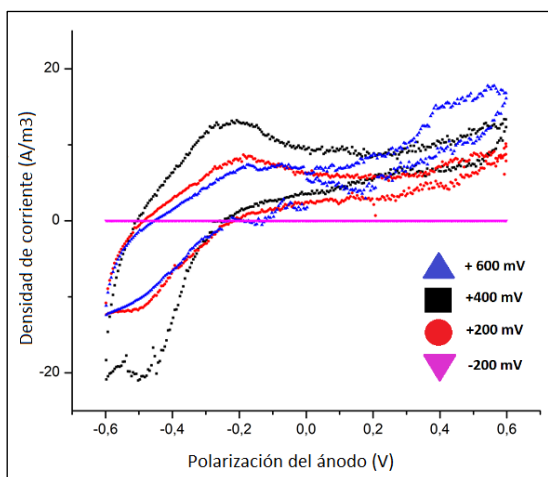


Figura 25. Voltamogramas realizados sobre el ME-FBR.

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento parecido del sistema en cuanto a valores absolutos de densidad de corriente entre el voltamograma de los potenciales positivos, mientras que la polarización negativa ha tenido valores de densidad de corriente inapreciables. En todos los voltamogramas de los potenciales positivos se han obtenido mayores densidades derivadas de fenómenos de oxidación, habiendo una ligera simetría entre la oxidación y la reducción, lo que indica que algunas de las reacciones producidas han sido ligeramente reversibles. El voltamograma realizado tras haber operado con el potencial +400 mV presenta sus mayores valores de densidad de corriente en el potencial -200 mV y +600 mV llevando a cabo reacciones de oxidación, y los valores negativos más altos de densidad de corriente, generados por reacciones de reducción, se han dado en el potencial -500 mV. En el caso del voltamograma tras operar con el potencial +600 mV, los mayores valores de densidad de corriente derivada de reacciones de oxidación

se han producido en el potencial +600 mV, y los derivados de reacciones de reducción en el potencial -600 mV. Tras aplicar el potencial +200 mV, se han obtenido unas densidades de corriente menores que las obtenidas en los otros potenciales positivos, habiendo un máximo al potencial -200 mV y otro al potencial +600 mV.

En comparación con la MEC empleada en el Ensayo 2, los valores de densidad de corriente obtenidos en ME-FBR han sido mucho menores. Esto se debe a que la separación entre el electrodo de trabajo y el medidor de corriente ha sido mayor en este sistema, aumentando la resistencia interna.

4.4. Resultados y discusión general

El elevado número de resultados hace necesario desarrollar un apartado que los trate de forma conjunta.

Los ensayos realizados han permitido reportar la inhibición del metabolismo microbiano a causa de la presencia de CBZ y SMX, así como sus efectos tóxicos sobre microalgas. También han permitido comparar la eficacia de depuración de materia orgánica y tóxicos de los distintos sistemas utilizados.

La siguiente figura resume los resultados obtenidos.

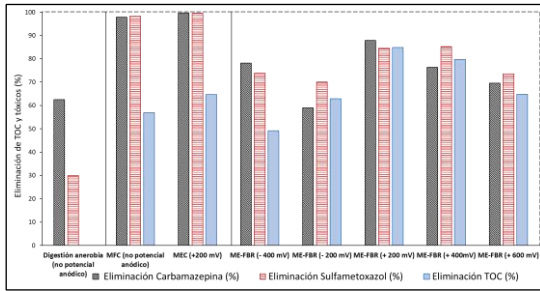


Figura 26. Comparación de los resultados obtenidos.

La eliminación de CBZ y SMX ha sido más eficaz en los sistemas MFC y MEC que en el ME-FBR. La degradación de los tóxicos genera numerosos metabolitos hasta llegar a los productos finales de degradación. Estos productos han resultado ser más tóxicos que los tóxicos iniciales. La eliminación de estos metabolitos se ha cuantificado con el TOC, cuya eliminación ha sido superior en el ME-FBR que en los otros sistemas. Por tanto, se ha obtenido una mayor mineralización de la materia orgánica en el sistema ME-FBR, consiguiendo una depuración más eficaz. En ME-FBR, la polarización anódica +0,2 V ha resultado ser la más eficaz en la degradación de los distintos compuestos, aunque la polarización +0,4 V también ha obtenido buenos resultados, siendo la degradación de SMX ligeramente superior en esta polarización.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La digestión anaerobia convencional no permite la eliminación total de los contaminantes de origen farmacéutico,

provocando la inhibición del inóculo microbiano.

- Las tecnologías electroquímicas microbianas convencionales, MFC y MEC, suponen una mejora competitiva respecto a la digestión anaerobia convencional, alcanzando altos valores de eliminación de tóxicos farmacéuticos (cerca del 100%) y de materia orgánica (entre el 80% y el 98%). Sin embargo, la mineralización total de los contaminantes farmacéuticos no está favorecida.
- La aplicación de un potencial sobre el ánodo (MEC) influye positivamente en la mineralización de los fármacos, incrementando la eficiencia de mineralización en un 10% respecto a la tecnología electroquímica sin polarización (MFC) y disminuyendo la ecotoxicidad del efluente un 20%.
- La polarización del ánodo influye directamente en las tasas de eliminación de tóxicos farmacéuticos y materia orgánica en el tratamiento ME-FBR, alcanzándose un máximo de eliminación de todos los compuestos a +200 mV.
- La tecnología ME-FBR supone una mejora competitiva respecto a las tecnologías convencionales electroquímicas aumentando la mineralización total de los fármacos un 13% respecto a las celdas MEC y un 24% respecto a la tecnología MFC.
- La tecnología ME-FBR, una vez optimizada, tiene altas tasas de eliminación de materia orgánica, un 80% de acetato, que la convierte en una

tecnología competitiva y prometedora para la depuración de aguas residuales con componentes complejos (como los fármacos) desde el punto de vista técnico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253-260.
- Asensio Ramírez, Y. (2018). Optimización y diseño de celdas de combustible microbianas de doble comportamiento alimentadas con Biomasa Algal. (Tesis doctoral, Universidad de Castilla la Mancha) Disponible en: <http://hdl.handle.net/10578/19472>
- Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. 2007. Barcelona.
- Bengoa, E. L., Sanz, M. M., & de Abajo Iglesias, F. J. (2002). Evolución del consumo de antibióticos en España, 1985–2000. *Medicina Clínica*, 118(15), 561-568.
- Berry, G. D., & Aceves, S. M. (2006). La economía del hidrógeno como solución al problema de la estabilización del clima mundial. *Acta Universitaria*, 16(1), 5-14.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- Cheng, D., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Chang, S. W., Nguyen, D. D., ... & Ni, B. (2018). Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: performance and membrane fouling issues. *Bioresource Technology*, 267, 714-724.
- Chiriboga Sisalema, I. J. (2019). Bacterias resistentes a antibióticos en estaciones depuradoras de agua residual. (TFM, Universidad de Alcalá de Henares) Disponible en: <https://ebuah.uah.es/dspace/handle/10017/41790>
- Chonde, A. G. (2014). Microbial fuel cell: a new approach of wastewater treatment with power generation. *International Journal of Chemical, Environmental and Pharmaceutical Research*, 5(1), 8-12.
- DE MEDICAMENTOS, I. D. U. (2015). Utilización de medicamentos antidepresivos en España durante el periodo 2000 - 2013. AEMPS. Disponible en: <https://www.aemps.gob.es/eu/medicamentosUsoHumano/observatorio/docs/antidepresivos-2000-2013.pdf>
- de Vidales, M. J. M., Millán, M., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2017). Irradiated-assisted electrochemical

- processes for the removal of persistent pollutants from real wastewater. *Separation and Purification Technology*, 175, 428-434.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442-448.
- Espejo, M. (2016). Procesos de ozonación fotocatalítica para eliminar contaminantes emergentes de aguas residuales urbanas (Doctoral dissertation, Universidad de Extremadura) Disponible en: <http://hdl.handle.net/10662/4140>
- Focco, M., & Schiavone Cánepa, G. G. (2010). El agua como recurso: preservación ambiental. *Lectura y análisis desde la (s) geografía (s)*, 188-199. Montevideo, Uruguay: ANEP
- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia*, 7(2), 52-73.
- González-Pleiter, M., Gonzalo, S., Rodea-Palomares, I., Leganés, F., Rosal, R., Boltes, K., ... & Fernández-Piñas, F. (2013). Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment. *Water Research*, 47(6), 2050-2064.
- Harnisch, F., Gimkiewicz, C., Bogunovic, B., Kreuzig, R., & Schröder, U. (2013). On the removal of sulfonamides using microbial bioelectrochemical systems. *Electrochemistry Communications*, 26, 77-80.
- Horiguchi, T., Cho, H. S., Shiraishi, H., Kojima, M., Kaya, M., Morita, M., & Shimizu, M. (2001). Contamination by organotin (tributyltin and triphenyltin) compounds from antifouling paints and endocrine disruption in marine gastropods. *Riken Review*, 9-11.
- Hua, T., Li, S., Li, F., Zhou, Q., & Ondon, B. S. (2019). Microbial electrolysis cell as an emerging versatile technology: a review on its potential application, advance and challenge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(6), 1697-1711.
- Hussain, A., Manuel, M., & Tartakovsky, B. (2016). A comparison of simultaneous organic carbon and nitrogen removal in microbial fuel cells and microbial electrolysis cells. *Journal of Environmental Management*, 173, 23-33.
- Joffe, M. (2001). Are problems with male reproductive health caused by endocrine disruption?. *Occupational and Environmental Medicine*, 58(4), 281-281.
- Jury, W. A., & Vaux Jr, H. J. (2007). The emerging global water crisis: managing scarcity and conflict between water users. *Advances in Agronomy*, 95, 1-76.

- Kirschner, E. M. (1997). Boomers quest for agelessness. *Chemical & Engineering News*, 75(9), 19-19.
- Krieg, T., Sydow, A., Schröder, U., Schrader, J., & Holtmann, D. (2014). Reactor concepts for bioelectrochemical syntheses and energy conversion. *Trends in Biotechnology*, 32(12), 645-655.
- Kuzmanović, M., Ginebreda, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2015). Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Science of the Total Environment*, 503, 289-299.
- Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729-15735.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., ... & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. (2016). Four billion people facing severe water scarcity. *Science Advances*, 2(2), e1500323.
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., & Hassan, M. A. (2012). Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review. *Desalination*, 285, 1-13.
- No, O. T. (2011). 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section, 2. OECD Publishing, Paris. doi: 10.1787/9789264069923.
- Parish, E. S., Kodra, E., Steinhäuser, K., & Ganguly, A. R. (2012). Estimating future global per capita water availability based on changes in climate and population. *Computers & Geosciences*, 42, 79-86.
- Pun, Á., Boltes, K., Letón, P., & Esteve-Núñez, A. (2019). Detoxification of wastewater containing pharmaceuticals using horizontal flow bioelectrochemical filter. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100296.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275-285.
- Quejigo, J. R., Tejedor-Sanz, S., Schroll, R., & Esteve-Núñez, A. (2019). Electrodes boost microbial metabolism to mineralize antibiotics in manure. *Bioelectrochemistry*, 128, 283-290.
- Rabaey, K., Angenent, L., Schroder, U., & Keller, J. (Eds.). (2009).

- Bioelectrochemical systems*. London, UK: IWA publishing.
- Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, *43*(15), 3787-3796.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., & Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: from fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, *356*, 225-244.
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, *35*, 109-136.
- Tejedor-Sanz, S., & Esteve-Núñez, A. (2020). Fluidized Bed Electrodes in Microbial Electrochemistry. *Microbial Electrochemical Technologies*, 276-285. Michigan, USA: CRC Press.
- Tejedor-Sanz, S., Ortiz, J. M., & Esteve-Núñez, A. (2017). Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *330*, 1068-1074.
- Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S., & Müller, S. R. (2003). Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*, *37*(6), 1061-1068.
- van der Oost, R., Heida, H., Opperhuizen, A., & Vermeulen, N. P. (1991). Bioaccumulation of organic micropollutants in different aquatic organisms: sublethal toxic effects on fish. *Aquatic toxicology and risk assessment*, *14*, 166-180. ASTM International. doi: 10.1520/STP23571S
- Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, *27*(2), 183-192.
- Wang, L., Liu, W., He, Z., Guo, Z., Zhou, A., & Wang, A. (2017). Cathodic hydrogen recovery and methane conversion using Pt coating 3D nickel foam instead of Pt-carbon cloth in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(31), 19604-19610.
- Werner, C. M., Hoppe-Jones, C., Saikaly, P. E., Logan, B. E., & Amy, G. L. (2015). Attenuation of trace organic compounds (TOrcs) in bioelectrochemical systems. *Water Research*, *73*, 56-67. doi: 10.1016/j.watres.2015.01.013
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, *39*(17), 6649-6663.
- World Health Organization (WHO). WHO World Mental Health Surveys: Global Perspectives on the Epidemiology of Mental Disorders. Cambridge, United

Kingdom: Cambridge University Press, 2008. doi:

10.1176/appi.ajp.2009.09081218

Zwiener, C. F. F. H., & Frimmel, F. H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, 34(6), 1881-1885.

Referencias de Figuras:

Figura 1: Extraída de <https://ourworldindata.org/>. Fuente datos:

Vaclav Smil (2017). Energy Transitions: Global and National Perspectives. & BP Statistical Review of World Energy.

Figura 2: Extraída de <https://www.iagua.es>. Fuente datos: *Scopus 2017-2018*.

Figuras 9 y 10: Elaboradas a partir de imágenes obtenidas de <http://quimicaalkano.com>

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**Contaminación geogénica por arsénico de las aguas
subterráneas de Europa**

*Arsenic geogenic contamination of European
groundwaters*

AUTOR:
María Gabriela Bosio Silvestro

DIRECTOR:
Dr. Javier Lillo (Universidad Rey Juan Carlos)

Alcalá de Henares, 8 de Julio de 2020

ÍNDICE

RESUMEN.....	364
1. INTRODUCCIÓN	364
2. OBJETIVOS	365
3. METODOLOGÍA	366
4. EL ARSÉNICO EN EL MEDIO NATURAL.....	366
4.1. El arsénico en la naturaleza.....	366
4.2. El arsénico en las aguas subterráneas.....	366
4.2.1. Características generales	367
4.2.2. Ocurrencia de arsénico y mecanismos de liberación y movilización	368
5. EL ARSÉNICO EN EUROPA.....	371
5.1. Situación en los países de Europa	371
5.2. Situación en la Cuenca Panónica	376
5.2.1. Aspectos generales	376
5.2.2. Geología e hidrogeología	377
5.2.3. Planicie Húngara	379
5.2.4. Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría.....	385
5.2.5. Norte de Serbia-Vojvodina	389
5.2.6. Este y Norte de Croacia.. ..	391
5.2.7. La extensión regional de los acuíferos	394
5.3. El arsénico en los informes de calidad de agua potable de la Comisión Europea.....	395
6. CONCLUSIONES	399
7. BIBLIOGRAFÍA	401

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa. ..	372
Tabla 2. Concentración de As – Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017) ..	381
Tabla 3. Características geoquímicas y redox - Grupos 1, 2, 3 y 4 – Planicie del O de Rumania y SE de Hungría (Basado en Rowland et al., 2011) ..	385

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As (Adaptado de Lillo, 2008).....	367
Figura 2. Procesos de adsorción, desorción e intercambio iónico	369
Figura 3. Ciclos biogeoquímicos redox de As y Fe (Adaptado de Sun, 2018) ...	371
Figura 4. Ambiente geológico y procesos de liberación de As en aguas subterráneas de Europa (Basado en Herath et al., 2016)	374
Figura 5. Modelización global de As en aguas subterráneas - Europa (Tomado de Amini et al., 2008).....	375
Figura 6. Mapa de áreas de estudios de As en aguas subterráneas - Cuenca Panónica - A: Gran Planicie de Hungría, B: Planicies del Oeste de Rumania, C: Vojvodina (Serbia), D: Osijek (Croacia), E: Vratno (Croacia), F: Kolarec (Croacia), G:	

Banska Bystruca (Eslovaquia), H: Nitra (Eslovaquia).....	376
Figura 7. Características geológicas e hidrogeológicas de la Cuenca Panónica.....	378
Figura 8. Sección hidrogeológica NE-SO - Cuenca Panónica (Basada en UNESCO, 2007).....	379
Figura 9. Distribución del flujo - Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017).....	380
Figura 10. As en aguas subterráneas de la Planicie Húngara: (a) Distribución en profundidad (b) Distribución espacial (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017).....	381
Figura 11. Diagramas pe-pH de aguas subterráneas de la Planicie Húngara: Sistemas (a) As-O-H; (b) Fe-O-OH; (c) Semiquinona- Hidroquinona (Adaptados de Varsányi y Kovács, 2017)....	383
Figura 12. (a) Diagrama pe-pH del Sistema As-O-H, (b) Diagrama As-pe (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017).....	384
Figura 13. Diagrama de Piper - Grupos 1, 2, 3 y 4 (Adaptado de Rowland et al., 2011).....	386
Figura 14. Diagrama de caja - Concentración de As (Adaptado de Rowland et al., 2011).....	387
Figura 15. Mapa de ubicación - Planicie Oeste Rumania-Sureste de Hungría (Adaptado de Rowland et al., 2011).....	388
Figura 16. Voivodina a) Mapa de concentración de As (Tomado de Dimkic et al., 2010) - b) Mapa de pronóstico de As (Tomado de Papic et al., 2012).....	390
Figura 17. Correlación de pozos del sistema de acuíferos aluviales del Rio Drava (Adaptado de UNESCO,2007).....	392
Figura 18. Mapa hidrogeológico y acuíferos transfronterizos regionales de la Cuenca Panónica. HU-5, RO-5: Maros; HU-7, RO-7, RS-7: Duna Tisza- Voivodina-Oeste Rumania (Basado en ICPDR, 2015)	394
Figura 19. Características de los acuíferos transfronterizos de extensión regional de la Cuenca Panónica (Basado en ICPDR, 2015)	395
Figura 20. Tasas de cumplimiento de parámetros químicos - UE 2011- 2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016)	396
Figura 21. Contaminantes de aguas subterráneas que causan un estado químico pobre en al menos cinco Estados Miembros de la Unión Europea (Tomado de EEA, 2018).....	397
Figura 22. Medidas correctivas adoptadas con respecto a parámetros de calidad del agua en Europa - 2011-2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016).....	398

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DMA: Directiva Marco de Agua

EEA: *European Environmental Agency*

ICPDR: *International Commission for
the Protection of the Danube
River*

TOC: *Total Organic Carbon*

RESUMEN

Debido a la relevancia y al interés científico que va cobrando la problemática de la contaminación geogénica por arsénico en el agua subterránea, es que se ha realizado este trabajo final de máster para determinar el estado de conocimiento del tema dentro de Europa.

Para cumplir con el objetivo del estudio se ha revisado la bibliografía científica reciente que analiza zonas afectadas considerando las condiciones hidrogeológicas de los acuíferos, los mecanismos de liberación y acumulación de arsénico y los posibles factores de control.

La presencia de arsénico está relacionada localmente a depósitos minerales y/o procesos geotermales y más regionalmente a condiciones geoquímicas de acuíferos que pueden ser altamente reductoras o bien oxidantes de alto pH.

Los resultados de este trabajo muestran que en Europa hay numerosas zonas afectadas por este problema, siendo la más notable la Cuenca Panónica integrada por Hungría, Rumania, Serbia, Croacia y Eslovaquia, pero también hay otros países como por ejemplo Italia, Turquía, España y Grecia.

Los diversos estudios consultados muestran que la liberación y acumulación de arsénico en la fase acuosa, de extensión regional, depende

de factores como las condiciones redox y pH, el carbono orgánico disuelto, la diversidad microbiana y la disponibilidad de arsénico en los sedimentos de los acuíferos, entre los más importantes.

Se trata de una problemática compleja que requiere ser estudiada desde un enfoque integrado cuando se extiende regionalmente en varios países y que es incorporada en las evaluaciones de calidad de agua potable de la Unión Europea.

1. INTRODUCCIÓN

La Directiva de aguas potables 98/83/CE dispone que esta no debe contener ningún tipo de sustancia que pueda suponer un peligro para la salud humana. En Europa un 50% del agua potable usada para consumo humano procede de formaciones acuíferas (Comisión Europea, 2016), por lo que es importante conocer y estudiar los elementos que se pueden introducir en el agua subterránea. Esta puede estar afectada por dos tipos de contaminación; antropogénica y geogénica, siendo esta última la que procede de fuentes geológicas. La interacción entre el agua subterránea y las rocas o sedimentos del acuífero o conectadas con él, puede originar la presencia de elementos que, incluso en proporciones muy pequeñas, pueden tener un gran impacto y ocasionar serios problemas de salud en las personas produciendo enfermedades muy serias como, por ejemplo, el cáncer.

Dentro de los elementos que más frecuentemente aparecen en el agua subterránea originados por contaminación geogénica, el arsénico y el flúor son los dos más frecuentes y dañinos para la salud (EAWAG, 2017). El arsénico geogénico es un problema global que afecta mundialmente a unos 200 millones de personas tanto en países industrializados como a aquellos en vías de desarrollo. Es a raíz de que se conocieran gravísimos problemas de intoxicación en Asia hace una veintena de años atrás, cuando los gobiernos y las comunidades científicas comenzaron a enfocar su atención a este tema. A nivel europeo se han llevado a cabo numerosos estudios para investigar el problema del arsénico en aguas subterráneas, en particular en países del este como Hungría, Rumania, Serbia y Croacia ya que allí representa una problemática de extensión más regional.

La organización mundial de la salud ha definido el límite de arsénico en agua destinada al consumo humano de forma provisional en 10 µg/l (WHO, 2011), ya que hay una incertidumbre en los efectos producidos a la exposición durante periodos prolongados a bajas concentraciones de arsénico. Este es el límite que se adopta en la Unión Europea, aunque en algunos países ya se ha disminuido como el sector de agua potable holandés, donde la asociación de compañías de agua potable de Países Bajos (Vewin) acordó, en 2015, a bajar voluntariamente el estándar de arsénico en el agua potable a 1 µg/l.

Por lo general, el valor de concentración de fondo para aguas subterráneas es menos de 10 µg/l pero en Europa la ocurrencia de arsénico es muy variable por lo que es importante conocer los factores que pueden incidir en ella, motivo por el cual se planteó este trabajo.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo final es revisar el estado de conocimiento de la contaminación geogénica por arsénico de forma general dentro de Europa. Como objetivos secundarios se plantean:

- a) Identificar cuáles son las regiones europeas donde se han registrado, con datos y/o estudios, problemas de contaminación natural de arsénico en acuíferos y como se contabiliza y gestiona en los planes hidrológicos de la Unión Europea y cuáles son las acciones a tomar en caso de aguas contaminadas.
- b) Estudiar como ejemplo, y con más detalle, Hungría, Rumania, Serbia y Croacia que forman parte de la Cuenca Panónica. Se ha elegido esta área porque representa, dentro de la Unión Europea, una de las regiones donde el problema de contaminación de arsénico tiene una extensión más regional e impacta a una mayor población. Se pretende mejorar el entendimiento del origen, las condiciones geológicas y los factores que controlan la distribución de arsénico natural, así como los principales mecanismos que permiten su liberación y concentración en

cantidades dañinas para la salud humana.

3. METODOLOGÍA

Para cumplir los objetivos de este trabajo se procedió a identificar y revisar bibliografía científica que cubre conceptos fundamentales de la contaminación geogénica por arsénico y también aquella que geográficamente se extiende dentro de Europa, centrándose en la más reciente. Se seleccionaron las publicaciones de mayor interés para los fines de este trabajo, filtrando todo el material relacionado a contaminación antropogénica, lo que no siempre está bien identificado o diferenciado en los trabajos publicados. Se consultaron diferentes páginas webs y bases de datos en internet en las que se tuvo acceso a informes, actas de congresos, mapas que sirvieron para sintetizar e ilustrar la situación actual del estado de conocimiento de esta problemática. Las páginas web consultadas son: <https://geoera.eu>, www.academia.edu, www.eawag.ch, www.eea.europa.eu, www.gapmaps.org, www.hydrology.nl, www.researchgate.net, www.springer.com y www.un-igrac.org.

Dentro de los países de la Cuenca Panónica, se revisaron un mayor número de trabajos para identificar los principales factores y condiciones determinantes para la concentración de arsénico natural en los acuíferos afectados de cara a establecer, aspectos comunes y diferencias de los mecanismos de contaminación.

4. EL ARSÉNICO EN EL MEDIO

NATURAL

4.1. El arsénico en la naturaleza

El arsénico es un metaloide que puede estar presente en la naturaleza como orgánico e inorgánico. El arsénico inorgánico normalmente se combina con uno o más elementos como oxígeno, cloro y azufre mientras que las formas combinadas con carbono constituyen arsénico orgánico. Por lo general las formas orgánicas son menos tóxicas que las inorgánicas (Papic et al., 2012).

Hay un gran número de minerales en los que el arsénico puede estar presente en el medio ambiente, entre los más comunes se mencionan realgar (AsS), orpimento (As₂S₃), arsenolita (As₂O₃), arsenopirita (FeAsS), niccolita (NiAs) y cobaltita (CoAsS). También el arsénico es componente secundario en sulfuros de hierro, plomo y otros metales donde forma parte de la estructura del mineral, como pirita y galena. En óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematita, magnetita y goethita, por ejemplo) y de otros metales como manganeso y aluminio, el arsénico también puede aparecer en su estructura o adsorbido en su superficie. Estos minerales y las rocas que constituyen son las principales fuentes del arsénico que se encuentran dentro de las aguas subterráneas.

4.2. El arsénico en las aguas subterráneas

4.2.1. Características generales

En un acuífero, el arsénico presente es principalmente inorgánico y puede encontrarse disuelto en el agua (como fase acuosa) o bien adsorbido o coprecipitado en la fase sólida. En el agua puede encontrarse formando oxianiones con diferentes estados de oxidación de los cuales los más comunes son el arsénico trivalente As(III) que forma el ion arsenito (AsO_3^{3-}) y el arsénico pentavalente As(V) que forma el ion arsenato (AsO_4^{3-}). De los dos el arsénico trivalente es más peligroso porque es más inestable y más difícilmente adsorbido en las superficies de los minerales.

El arsenato tiende a predominar en las aguas superficiales que son más oxigenadas. Según Herath et al., (2016), esto ocurre porque el arsenito (que es más abundante en aguas profundas) se vuelve inestable en presencia de oxígeno y se transforma a arsenato. Si además de oxígeno están presentes otros compuestos como óxidos e hidróxidos de hierro,

manganeso, aluminio o bacterias aeróbicas, la transformación es más rápida. La lentitud de las reacciones redox puede hacer mantener la forma trivalente del arsénico cerca de la superficie (Lillo, 2008).

La movilidad del As(III) y As(V) está controlada por el pH, potencial redox (Eh), materia orgánica disuelta y la presencia de absorbentes como óxidos e hidróxidos de hierro (Fe(III)), aluminio (Al(III)), manganeso (Mn(III,IV)), sustancias húmicas y minerales de arcillas (Herath et al., 2016). Una característica singular del arsénico es su sensibilidad a moverse a valores de pH típicos de las aguas subterráneas (6.5-8.5) bajo condiciones oxidantes y reductoras (Smedley, 2006).

Si se considera únicamente la relación de los compuestos de arsénico con el pH y potencial redox del medio acuoso en el que se encuentra, existen diferentes especies acuosas de arsénico (figura 1, Lillo, 2008):

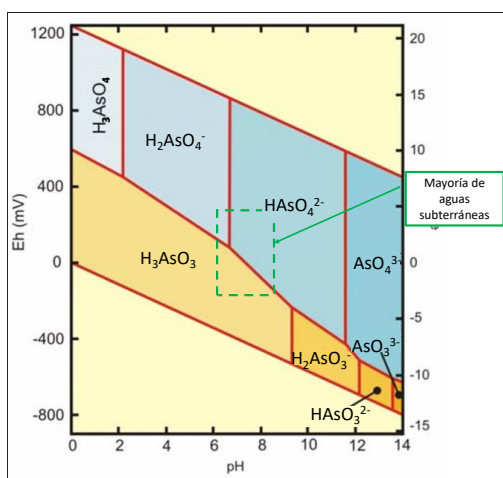


Figura 134. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As (Adaptado de Lillo, 2008)

- En condiciones de medio oxidante el arsénico pentavalente es la especie predominante. A pH muy ácido aparecerá como H_3AsO_4 (por debajo de 2) o como H_2AsO_4^- a pH ácido (rango: 2-7) mientras que en condiciones básicas va a predominar el HAsO_4^{2-} (rango: 7-12 de forma aproximada) o el AsO_4^{3-} para condiciones básicas extremas (valores superiores a 12).
- En condiciones reductoras el H_3AsO_3 será el compuesto dominante para pH ácidos e intermedios (hasta 9.5) a valores más básicos las formas presentes serán H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y el AsO_3^{3-} .

4.2.2. Ocurrencia de arsénico y mecanismos de liberación y movilización

La ocurrencia natural de arsénico normalmente afecta a grandes extensiones de terreno a diferencia de la antropogénica que tiende a ser más intensa pero localizada (Smedley and Kinniburgh, 2001). La contaminación geogénica por arsénico de las aguas subterráneas puede estar asociada a diferentes ambientes geológicos (Smedley, 2008):

- Áreas donde existen mineralizaciones de sulfuros
- Ambientes geotermales
- Áreas donde hay acuíferos de extensión regional cuyos sedimentos no necesariamente presentan altas

concentraciones de arsénico. El origen del mismo se asocia a unas determinadas condiciones hidrogeoquímicas que permiten su liberación y concentración en el agua subterránea. Estas pueden estar relacionadas, por ejemplo, a variaciones del nivel de agua del acuífero que pueden dar lugar a condiciones altamente reductoras o a condiciones oxidantes. Esta es la contaminación que parece ser más seria y más extendida. Las interacciones sólido-solución pueden permitir la movilización y acumulación del arsénico en las aguas subterráneas, en condiciones físico-químicas favorables (Smedley and Kinniburgh, 2001). Estas interacciones pueden ser:

- a. Adsorción - desorción (figura 2): La adsorción es la transferencia de moléculas o elementos de la fase líquida a la fase sólida mediante su unión a la superficie de minerales o rocas. La desorción es el proceso inverso. Estos procesos se describen mediante isothermas de adsorción y dependen de pH, reacciones redox, cambios de la estructura cristalina de la fase sólida (Lillo, 2008).

El intercambio iónico también involucra transferencia de masa entre fase líquida y sólida, pero en este caso

hay rivalidad entre iones por los sitios de adsorción.

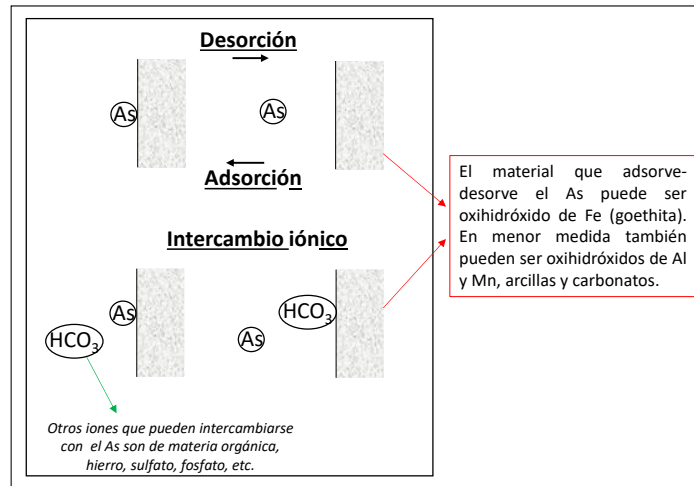


Figura 135. Procesos de adsorción, desorción e intercambio iónico

b. Coprecipitación - disolución: Implica la formación de una nueva fase mineral a partir de los elementos presentes en la fase acuosa y es muy lento. Los elementos constituyentes menores se incorporan al mineral que se forma, por ejemplo, el arsénico que coprecipita con la pirita. En la práctica, la adsorción y la coprecipitación tienen lugar al mismo tiempo (WHO, 2001). El proceso inverso a la coprecipitación es la disolución, en ese caso el mineral se destruye y el arsénico se libera. Estos procesos dependen de la fisicoquímica de la solución, pH, temperatura, condiciones redox y concentración de especies acuosas (Lillo, 2008), y pueden estar facilitados por microorganismos.

Bajo determinadas condiciones geoquímicas e hidrogeológicas, los procesos de desorción y disolución antes mencionados van a generar

mecanismos de liberación del arsénico al agua subterránea, los que se discuten a continuación en base a diversas publicaciones (Smedley y Kinniburgh, 2001; Hernández García y Fernández Ruiz, 2002; Lillo, 2008; Smedley, 2008; Amini et al., 2009).

Oxidación de sulfuros

- Ocurre donde existen mineralizaciones de sulfuros que durante la meteorización pueden liberar, por oxidación, el arsénico asociado a su composición química.
- El hierro disuelto por este mecanismo tiende a precipitar nuevamente como óxidos, sulfatos y otros compuestos en los que el arsénico es coprecipitado o adsorbido, por lo que queda nuevamente incorporado en la fase mineral.

Desorción en condiciones oxidantes alcalinas

- Ocurre en condiciones oxidantes con pH

lo suficientemente elevado (>8.5) como para permitir la desorción del As(V) que podría estar pobremente adherido a la superficie de óxidos de hierro y otros metales, y por lo tanto ser bastante móvil.

- Las condiciones oxidantes alcalinas ocurren en regiones áridas y semiáridas: poco drenadas, con alta evaporación asociada con aumento de salinidad que tienden a elevar el pH junto con la meteorización e intercambio iónico.
- Se liberan altas concentraciones de carbono orgánico disuelto. También se liberan muchos oxianiones como fosfatos, vanadatos, molibdatos, etc.
- Es un mecanismo muy efectivo de liberación del arsénico al agua, en el que se observa una correlación entre el arsénico y el pH de la fase acuosa.

Desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos en condiciones reductoras

- Bajo condiciones reductoras en sedimentos deltaicos o aluviales se produce la liberación del arsénico adsorbido en los óxidos de Fe(III) del acuífero. Se produce el paso de As(V) adsorbido en condiciones oxidantes a As(III) que se adhiere más débilmente a la superficie de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. El Carbono orgánico disuelto y las bacterias anaeróbicas pueden tener un papel importante en este proceso.
- Posteriormente ocurre la desorción y disolución, con pH cercano al valor neutro.

- Las condiciones reductoras se asocian a un rápido enterramiento de los sedimentos que son típicamente poco drenados, y ricos en materia orgánica, lo que los hace tener alta actividad microbiana y baja concentración de oxígeno.
- En zonas reductoras con alta concentración de sulfatos, el arsénico disuelto podría ser bajo debido a la reducción microbiana del sulfato y la subsecuente precipitación de sulfuros de As.
- La disolución y desorción de arsénico en condiciones reductoras de acuífero es un mecanismo muy importante de movilización de este elemento.

Sun, (2018) resume el ciclo redox del arsénico y el hierro (figura 3) mencionado en los dos mecanismos anteriores. La reducción microbiana del arsenato As(V) a arsenito As(III) y los óxidos e hidróxidos férricos a Fe(II) solubles son considerados los procesos dominantes de movilización de arsénico en subsuelo. Si las condiciones oxidantes son restauradas, el arsénico puede ser inmovilizado mediante la formación de As(V) y óxidos e hidróxidos férricos. El As(V) está más fuertemente adsorbido que el As(III) en condiciones neutras a otros óxidos metálicos. La oxidación puede producirse por el oxígeno, pero puede ser acelerada por Fe(III), óxidos de Mn, minerales de arcillas, microorganismos (Herath et al., 2016).

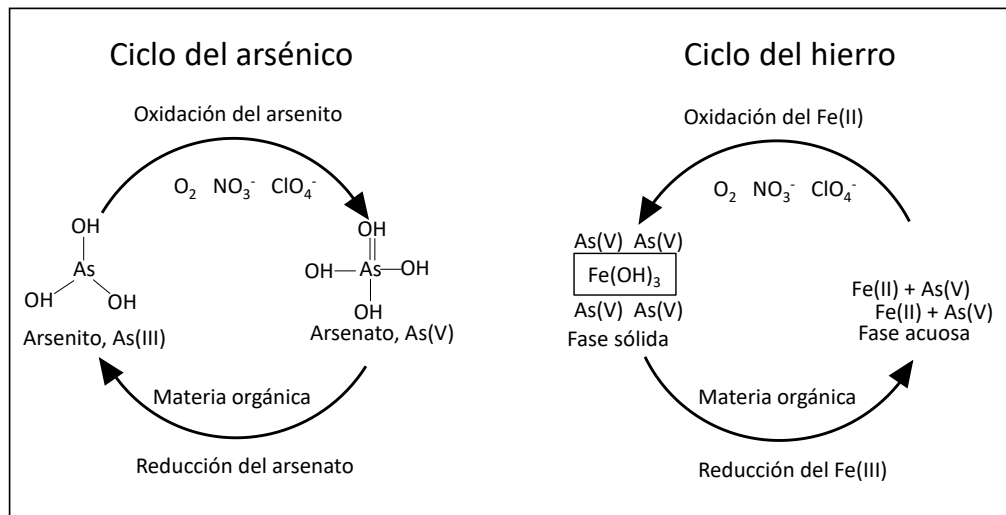


Figura 136. Ciclos biogeoquímicos redox de As y Fe (Adaptado de Sun, 2018)

Otros procesos de liberación de arsénico son la desorción por reducción de la superficie específica o por reducción de la carga específica de la fase sólida (Lillo, 2008).

Procesos geotermales

- Si en la profundidad de zonas geotermales, se encuentran asociaciones minerales caracterizadas por sulfuros y elementos traza como el arsénico (Baba, 2018), los fluidos hidrotermales ascendentes, enriquecidos en estos elementos, podrán llevarlos a la superficie y en su camino contaminar acuíferos someros al mezclarse sus aguas.

- En este caso, el origen del arsénico se considera externo al acuífero.

5. EL ARSÉNICO EN EUROPA

5.1. Situación en los países de Europa

Los países de la Unión Europea deben cumplir con la Directiva 98/83/CE, que establece que los niveles de arsénico en las aguas potables deben ser inferiores a 10 µg/l. Dentro de Europa hay un gran número de países donde se han registrado valores de arsénico en aguas subterráneas superiores a este límite, ejemplos de los cuales se resumen en la tabla 1.

Tabla 48. Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa.

Región de Europa	País	Área		Conc As (µg/l)	Origen-Proceso que moviliza el As		Referencias	
B a l c á n i c a	Grecia (Área Norte)	Macedonia Central		30-4500	Predomina As(V)	Fluidos geotermales que transportan As (además de K, Mn, Fe) lixiviado de rocas ígneas	Katsoyiannis et al., 2014	
		Aksios, Strymonas y Nestos		15-100	Predomina As(III)	Disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn en depósitos aluviales		
	Turquía	Área Oeste - Anatolia	Pozos geotermales profundos	30-1100	Predomina As(III)	Aguas geotermales. La alta temperatura, presión y largo tiempo de residencia producen disolución de As en aguas geotermales profundas que ascienden y contaminan a aguas someras	Bundschuh et al., 2013	
			Hot springs	60-1500	Predomina As(V)			
		Hamambogazi (Usak)		6936	s.d.			Baba, 2018
	Macedonia	Montanas de Kozuf		26.4	Asociado a la mineralogía existente de orpimento, realgar, arsenopirita, lorandita		Medunic et al., 2019	
	Rumania	Planicies del Oeste		0.4-95	Disolución y desorción reductiva de oxihidróxidos y óxidos de Fe y/o minerales de arcilla. Principalmente As procedente de cuencas aluviales. Más localmente asociado a la desorción alcalina, al origen geotermal y a procesos de oxidación por cambios del nivel piezométrico		Lindberg et al., 2006	
				0.5-240			Rowland et al., 2011	
	Croacia	Este de Croacia	Osijek	240 (10-358)			Romic et al., 2010	
			Vratno y Kolarec	0.1-25.4			Kisic et al., 2018	
	Serbia	Norte de Serbia	Vojvodina	0-217			Papic et al., 2012	
				183 (22-344)			Dimkic et al., 2010	
E s t e	Hungría	Gran Planicie de Hungría		0-210			Rowland et al., 2011	
				0-180			Varsányi y Kovács, 2006; Varsányi y Kovács, 2017	
	Eslovaquia	s.d.		37-39			s.d.	Lindberg et al., 2006 en Rowland et al., 2011
	Republica Checa	Bohemia Central		255-1690			Disolución asociada a procesos de meteorización en condiciones oxidantes	Medunic et al., 2019
O e s t e	Irlanda	Todo el país		<0.2-234			Asociado a formaciones metasedimentarias del Silúrico y del Carbónico	McGrory et al., 2017; Medunic et al., 2019
	Islandia	s.d.		0.03-10			De origen geotermal	Arnorrsson, 2003 en Smedley y Kinniburgh, 2005

s.d.: sin dato

Región de Europa	País	Área		Conc As (µg/l)	Origen-Proceso que moviliza el As	Referencias	
I b é r i c a	España	Cuenca del Duero		> 40	Asociado a fluidos hidrotermales de temperatura moderada que fluyen desde fallas principales del basamento	Giménez Forcada et al., 2018	
				40,8 (0,4-613,4)	Desorción a partir de óxidos e hidróxidos de Mn y de Fe y materia orgánica en condiciones oxidantes alcalinas. Intercambio iónico entre aniones de As y HCO ₃ ⁻ . El As procede de las facies arcillosas Zaratán del Mioceno Medio y otros niveles del Cretácico tardío al Mioceno	Cama et al. 2010, Gómez et al., 2006	
		Castilla-León		> 10	Procede de la meteorización de granitos y mineralizaciones asociadas, pizarras, cuarcitas, esquistos-grauvacas del Sistema Central	Cama et al. 2010	
		Acuífero Terciario de Madrid		> 10	Desorción de arcillas y oxihidróxidos de Fe y Al. Oxidación de sulfuros por fluctuación del nivel freático. Origen As: relleno de cuenca procedente de rocas metamórficas circundantes	Hernández García y Fernández Ruiz, 2002	
		Caldes de Malavella (Barcelona)		< 200	Asociado a fluidos hidrotermales que producen lixiviación de minerales con As en rocas graníticas	Cama et al., 2010	
I t á l i c a	Italia	Llanura aluvial veneciana		s.d.	Disolución y desorción reductiva e intercambio iónico asociada a cambios redox	Dalla Libera et al., 2019	
		Etna		2.8 (0.1-21)	Geotermal, predomina As(III)	Desorción de oxi-hidróxidos de Fe, a mayor pH mayor As en solución. Temperatura ambiente	Aiuppaa et al., 2003
		Vesubio		8.3 (0.9-92)			
		Vulcano Island		37 (0.6-134)	Disolución del As a partir de las rocas del entorno, por la alta temperatura.		
		Phlegrean Fields		743 (1-6940)			
		Stromboli		45 (11-79)	s.d.		
C e n t r o	Alemania	Norte de Baviera		10-150	Asociado a mineralizaciones en areniscas	Nordstrom, 2002	
	Francia	Altos Pirineos, Vosges, L'Állier, borde oeste de Morvan, Puy de Dome		17-50	Disolución de óxidos de Fe por meteorización de rocas ígneas y metamórficas. También asociado a fuentes geotermales	Smedley y Kinniburgh, 2005; Blard, 2005	
	Países Bajos	s.d.		0.1-70	Disolución reductiva de óxidos e hidróxidos de Fe y reducción de As(V) a As(III)	Ahmad et al., 2020	
N o r t e	Finlandia	s.d.		10.5 (0-1040)	Asociado a mineralizaciones de Au y de As (arsenopirita, FeAsS)	Karro y Lahermo, 1999	
	Dinamarca	s.d.		10-30	Asociado a condiciones reductoras	Jessen et al., 2005	
	Noruega	Iddefjord (Noruega SE)	Basamento granítico	0.05-15.5	Asociado a condiciones alcalinas	Frengstad et al., 2002	
	Suecia	Suecia Central	Västerbotten	300	Oxidación de sulfuros y reducción de hidróxidos de Fe	Bhattacharya et al., 2010	

s.d.: sin dato

En algunos países, la información encontrada está relacionada con contaminación de arsénico principalmente antropogénico y por eso no están incluidos en la tabla. Ese es el caso de Portugal, Reino Unido y Austria. Esto no es excluyente de que los países que si están incluidos en la tabla tengan a la vez problemas de contaminación de arsénico antropogénico (asociado a minería, riego, fertilizantes, etc.) en otras áreas. Tampoco están incluidos en la tabla los países para los cuales la bibliografía es muy pobre o inexistente, ya sea porque no existen casos de contaminación por arsénico,

porque las publicaciones no están accesibles o no se han realizado. Entre estos países se encuentran Estonia, Lituania, Letonia, Ucrania, Bulgaria, Bielorrusia, Moldavia, Polonia.

En la figura 4 se agrupan los diferentes países de Europa de acuerdo al ambiente geológico y los procesos principales de movilización de arsénico mencionados en el apartado anterior. Hay que tener en cuenta que hay países que caen en más de una categoría como Grecia e Italia, por ejemplo.

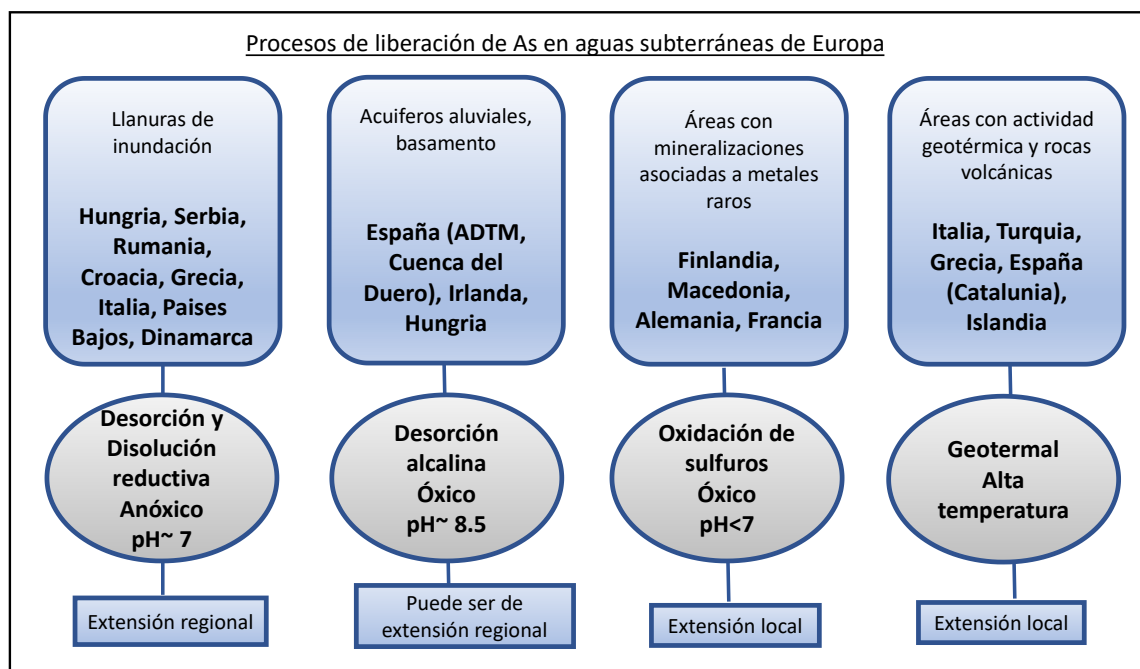


Figura 137. Ambiente geológico y procesos de liberación de As en aguas subterráneas de Europa (Basado en Herath et al., 2016)

A pesar de la dificultad para representar la gran variabilidad que la concentración de arsénico tiene en las aguas subterráneas, existen mapas de probabilidad de contaminación a nivel global como el realizado por Amini et al. (2008) que ha sido

descargado de la página web de GAPMAPS (plataforma de cartografía y de información dedicada a la contaminación geogénica del agua subterránea cuya web es <https://www.gapmaps.org/Home/Public>). Un detalle de este mapa para el continente

Europeo está representado en la figura 5. El mapa es un modelo geoestadístico que utiliza una importante base de datos (20000 datos) y mapas físicos con características del suelo, geología, clima y topografía de todo el mundo para modelizar la presencia de arsénico en aguas subterráneas relacionada a condiciones altamente reductoras o bien a condiciones oxidantes de alto pH de acuerdo a como lo

definen Smedley y Kinniburgh, (2001). Se usan variables como la relación evapotranspiración/precipitación (ET/P), condiciones de drenaje y contenido de carbono orgánico en el suelo. El modelo representa la probabilidad de que la concentración de arsénico pueda exceder el límite establecido por la WHO (10 µg/l).

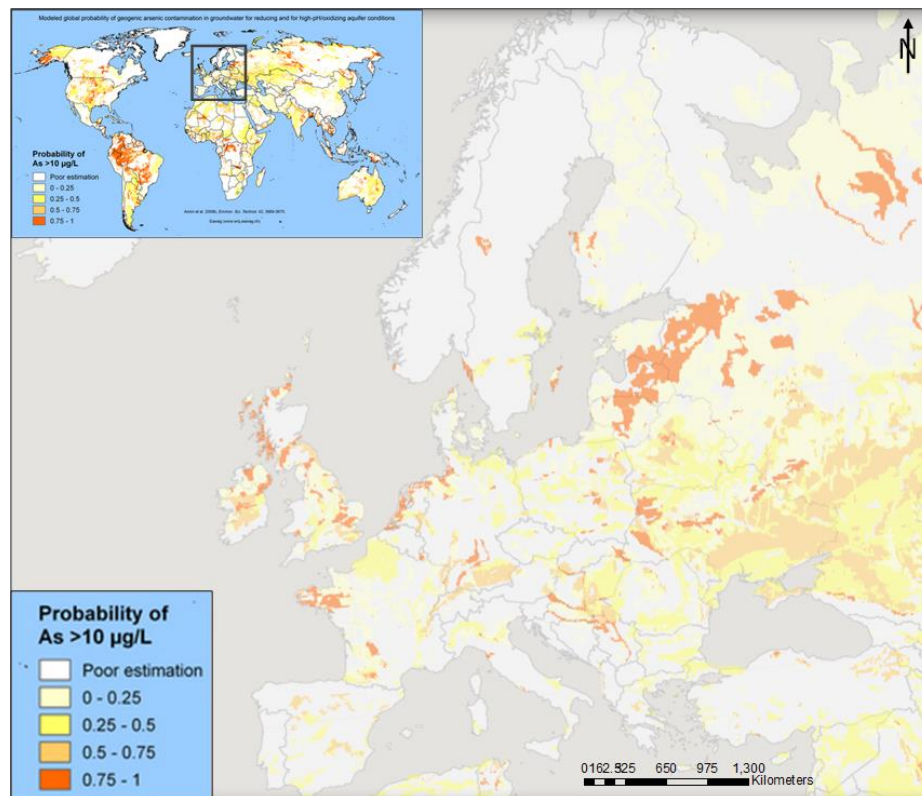


Figura 138. Modelización global de As en aguas subterráneas - Europa (Tomado de Amini et al., 2008)

En el modelo desarrollado hay una importante incertidumbre asociada debida, precisamente, a la simplificación de las condiciones del entorno. A pesar de ello, el modelo fue capaz de predecir en un porcentaje moderado a alto (68- 77%) la variación real en zonas donde fue testeado con datos reales.

En el mapa de la figura 5, se pueden observar las zonas de Europa con probabilidades más

altas de superar el valor límite de As, las cuales son conocidas por sus problemas de arsénico. Este es el caso de Grecia, Hungría, Rumania, Serbia, Eslovaquia y otros países de Europa del Este, también se distinguen Países Bajos, Francia, España, Alemania e Irlanda.

De todas las áreas problemáticas se ha elegido la región de la Cuenca Panónica, para analizar

con más detenimiento el origen probable del arsénico natural y los factores que controlan su movilidad y concentración en las aguas subterráneas.

5.2. Situación en la Cuenca Panónica

5.2.1. Aspectos generales

La Cuenca Panónica es el área de Europa que, a día de hoy, presenta el mayor problema de

contaminación natural de arsénico debido a la extensión geográfica del área contaminada y al gran número de personas afectadas. Se encuentra ubicada en el centro-este de Europa y se extiende en los siguientes países: Hungría, Rumania, Croacia, Serbia y Eslovaquia (figura 6), donde el agua subterránea es la principal fuente de agua potable.

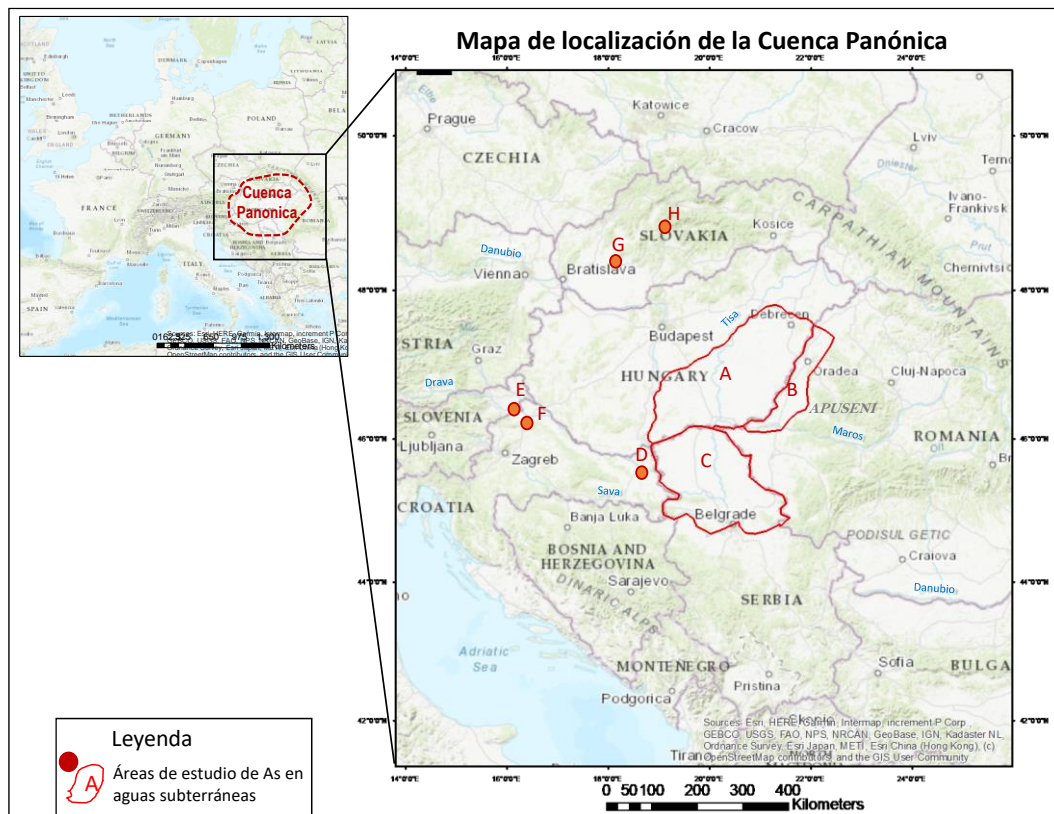


Figura 139. Mapa de áreas de estudios de As en aguas subterráneas - Cuenca Panónica - A: Gran Planicie de Hungría, B: Planicies del Oeste de Rumania, C: Vojvodina (Serbia), D: Osijek (Croacia), E: Vratno (Croacia), F: Kolarec (Croacia), G: Banská Bystrica (Eslovaquia), H: Nitra (Eslovaquia)

En Hungría aproximadamente unas 500.000 personas están afectadas por problemas de concentración de As superior a 10 $\mu\text{g/l}$, llegando a tener valores de 180 $\mu\text{g/l}$ (Varsányi y Kovács, 2006) o 210 $\mu\text{g/l}$ (Rowland et al.,

2011). Esto ocurre fundamentalmente en la parte sureste de la Gran Planicie de Hungría (área A de la figura 6) donde la población afectada se distribuye en 5 ciudades y decenas de poblaciones.

En Rumania, el área conocida como Planicies del Oeste (en parte cubierta por la zona B de la figura 6) que forma parte de la Cuenca Panónica, presenta concentraciones de arsénico en aguas subterráneas que oscilan entre 0,5 a 240 $\mu\text{g/l}$ (Rowland et al., 2011). En esta área el número de personas afectadas por los problemas de aguas contaminadas asciende a 50.000.

Vojvodina es un área que se encuentra ubicada en el norte de Serbia formando parte del sureste de la Cuenca Panónica (localización C en la figura 6). Más de 2 millones de personas usan en Vojvodina las aguas subterráneas como fuente de agua potable en consumo doméstico o industrial. De ellas unas 600.000 personas aproximadamente están expuestas a niveles de concentración de As que superan el valor límite establecido de 10 $\mu\text{g/l}$ registrándose valores de 217 $\mu\text{g/l}$ (Papic et al., 2012) o incluso 344 $\mu\text{g/l}$ (Dimkic et al., 2011). Se menciona en particular Sudotika que es una ciudad al norte de esta área (población 140,000) donde parte del suministro de agua potable se obtiene a partir de 13 fuentes de aguas subterráneas cuyo valor medio de arsénico de 110 $\mu\text{g/l}$.

Al este de Croacia y formando parte del oeste de la Cuenca Panónica, existen dos áreas llamadas Vukovar-Srijem y Osijek-Baranja donde las aguas subterráneas pueden tener valores de concentración de As anormalmente elevados. La ciudad de Osijek en particular (localización D en la figura 6), está provista de

agua a partir del campo Vinogradi (suministro para 120.000 personas) donde el valor medio de arsénico es de 240 $\mu\text{g/l}$. También en el distrito de Koprivnica-Križevci (Norte de Croacia) existen 2 ciudades, Vratno y Kolarec (localizaciones E y F de la figura 6) que presentan valores de arsénico que pueden alcanzar los 25,4 $\mu\text{g/l}$. En este país el número de habitantes afectados es de aproximadamente 200000 personas.

Finalmente, en Eslovaquia, en los distritos de Banska Bystrica y Nitra (localizaciones G y H respectivamente en la figura 6) han sido registrados valores de concentración de arsénico en las aguas subterráneas de 37 a 39 $\mu\text{g/l}$, pero no se ha reportado la población afectada (Lindberg et al., 2006).

5.2.2. Geología e hidrogeología

La Cuenca Panónica es una planicie con una elevación media de 150 metros rodeada por montañas representadas por los Cárpatos al norte y este, las Dináridas al sur y los Alpes al oeste. Los principales ríos que la recorren son el Danubio, Tiza, Koros, Maros, Drava y Sava.

Los depósitos sedimentarios de la Cuenca Panónica presentan espesores que varían desde 3 hasta 8 km en las partes más potentes, para el Neógeno y Cuaternario. Son depósitos heterogéneos, de gran complejidad, y representan en el Neógeno ambientes marino someros a lacustres de aguas salobres y deltaico/fluvial que evolucionan a ambientes

fluviales en el Cuaternario. La serie neógena presenta abundantes arcillas, especialmente en la parte superior (Plioceno), mientras que los materiales cuaternarios están formados por gravas, arenas de grano fino con limos y arcillas procedentes de áreas elevadas aledañas y del reciclado y la redistribución de los depósitos neógenos. Existe una gran variedad de minerales de Fe (oxihidróxidos, sulfuros, carbonatos) que, por lo general, mantienen formas pobremente cristalizadas (goethita y limonita) en el Cuaternario y Plioceno superior, y son reemplazados por carbonatos (siderita) en el Plioceno Inferior (Rowland et al., 2011).

Desde el punto de vista hidrogeológico, dentro de la cuenca se identifican tres sistemas de flujo; uno regional en los niveles del límite entre el Panoniano (Mioceno Superior) y el Plioceno, otro local en los niveles superiores

de la cuenca y finalmente, otro intermedio que conecta a los dos primeros sistemas de flujo y que tiene lugar en los materiales cuaternarios. En la región también existen aguas de origen geotermal (Cohut y Bendea, 1999 en Rowland et al., 2011) que se sitúan en el oeste de Rumania, sureste de Hungría y el norte de Serbia. Generalmente, se originan en los sedimentos del Panoniano Superior y ascienden afectando a los acuíferos superiores. Además del agua termal también hay interacción de agua marina fósil, de superficie, y de lluvia dando lugar a una hidrogeología compleja.

Las principales características geológicas e hidrogeológicas están resumidas en el cuadro de la figura 7 y en la sección hidrogeológica de la figura 8, que no está representada a escala.

EDAD		AMBIENTE SEDIMENTARIO	HIDROQUÍMICA	FLUJOS	
Cuaternario	Holoceno	Fluvial-Llanura de inundación	Ca/Mg(HCO ₃) ₂ y NaHCO ₃	Flujo local	
	Pleistoceno			Flujo intermedio	
Neógeno	Plioceno superior	Pontian	NaHCO ₃	Flujo regional	
					Mioceno superior
	Panoniense	Ilirio	Lacustre de aguas salobres		
	Marino somero	Aguas termales			

Figura 140. Características geológicas e hidrogeológicas de la Cuenca Panónica

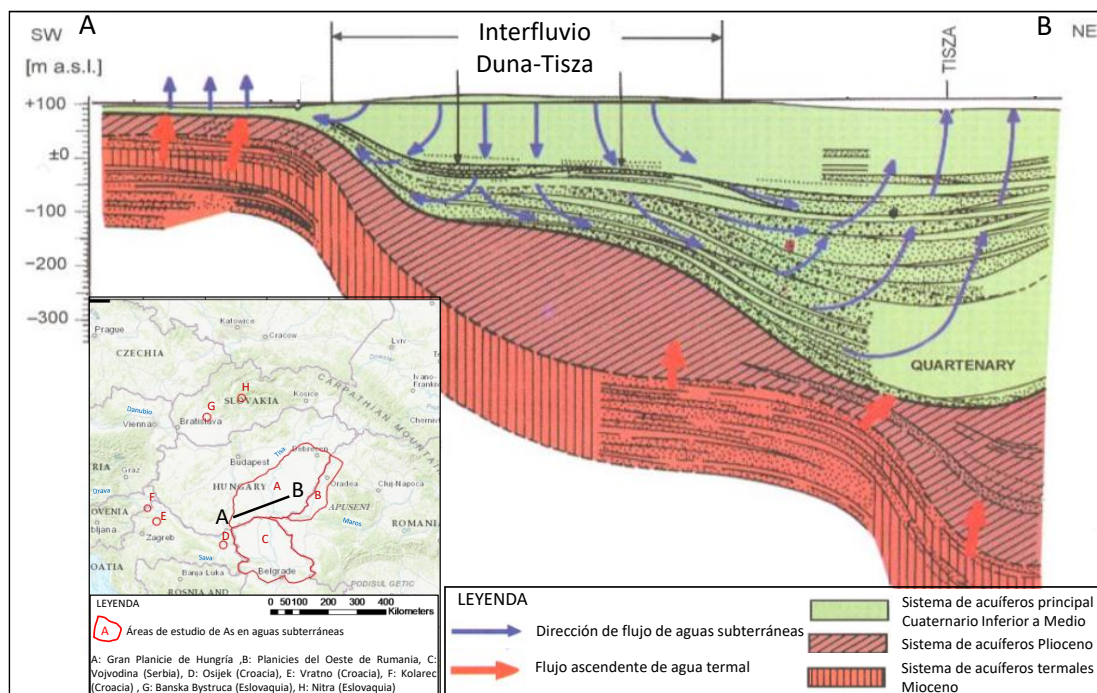


Figura 141. Sección hidrogeológica NE-SO - Cuenca Panónica (Basada en UNESCO, 2007)

A continuación, se describen las características y procesos de acuíferos en las regiones húngaras, rumanas, serbias y croatas de la Cuenca Panónica afectados por concentraciones de arsénico que superan el límite establecido de 10 µg/l.

5.2.3. Planicie Húngara

Varsányi y Kovács, (2017) han estudiado la distribución de arsénico en la Planicie Húngara (Área A de la figura 6) en muestras

de sedimentos y aguas subterráneas en los 2500 m superiores de la secuencia sedimentaria. Previamente, Varsányi y Kovács, (2006) ya habían estudiado esta área, pero en un intervalo menor que se extendía hasta 500 m de profundidad. Los acuíferos analizados corresponden al Mioceno Superior, Plioceno y Cuaternario. El área de estudio (figura 9), con una extensión de 25000 km², cubrió el Interfluvio Duna-Tisza y sur de la región de Tisza, la Subcuenca de Koros y el Abanico aluvial del Río Maros.

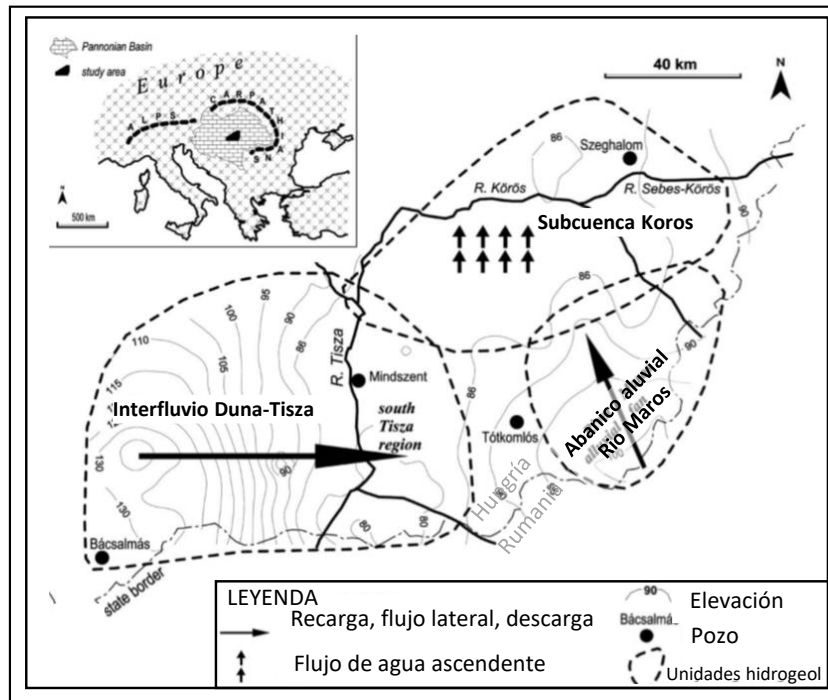


Figura 142. Distribución del flujo - Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

El número de muestras de aguas subterráneas analizadas por Varsányi y Kovács, (2017) es de 250, que fueron recogidas en pozos productores entre los años 1992 y 2015. Se realizaron mediciones in situ (pH, redox, conductividad, temperatura) y mediciones de laboratorio de iones, elementos traza, alcalinidad, TOC, potencial redox y componentes orgánicos.

Geoquímica de las aguas subterráneas

Los principales tipos hidroquímicos de aguas subterráneas encontrados son Ca/Mg (HCO_3)₂, NaHCO_3 , y NaCl . En las aguas del Cuaternario los cationes principales son Ca^{2+} y Mg^{2+} o Na^+ y el anión principal es el HCO_3^- , y en las aguas de los sedimentos del Plioceno hasta el Mioceno tardío el catión principal Mioceno tardío el catión principal es el Na^+ y el anión principal el HCO_3^- aunque el Cl^- predomina en algunas muestras con

concentraciones variables, lo que sugiere una diversidad en la calidad química del agua. La concentración de SO_4^{2-} es baja en general. La concentración de componentes orgánicos presenta gran variabilidad, pero predominan ácidos húmicos disueltos en acuíferos cuaternarios. El rango de alcalinidad aumenta es el Na^+ y el anión principal el HCO_3^- aunque el Cl^- predomina en algunas muestras con concentraciones variables, lo que sugiere una diversidad en la calidad química del agua. La concentración de SO_4^{2-} es baja en general. La concentración de componentes orgánicos presenta gran variabilidad, pero predominan ácidos húmicos disueltos en acuíferos cuaternarios. El rango de alcalinidad aumenta con la profundidad.

La variación de la concentración de arsénico en profundidad y lateralmente está resumida en la tabla 2 y figuras 10.a y 10.b (Varsányi y

Kovács, 2017). Se puede observar que las concentraciones más altas de arsénico (de hasta 180 $\mu\text{g/l}$) se encuentran en muestras de acuíferos del Cuaternario del Valle de Koros y abanico aluvial del Rio Maros. Otras muestras

de acuíferos del Cuaternario, Plioceno y Mioceno presentan rangos variables, pero con concentraciones más bajas que este primer conjunto del Cuaternario mencionado.

Tabla 49. Concentración de As – Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

Edades de acuíferos	Interfluvio Duna-Tisza y Sur del Valle de		Abanico Aluvial del Rio Maros		Valle Koros		Area por encima del basamento	
	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)
Cuaternario	138	0-170	40	1.5-180	33	8-180	3	11.6-28.6
Plioceno	14	1.3-30.9			10	1.2-94.7	4	0-64.9
Mioceno Superior	31	0.5-68.4			9	4.8-59.5	8	3.6-69.3

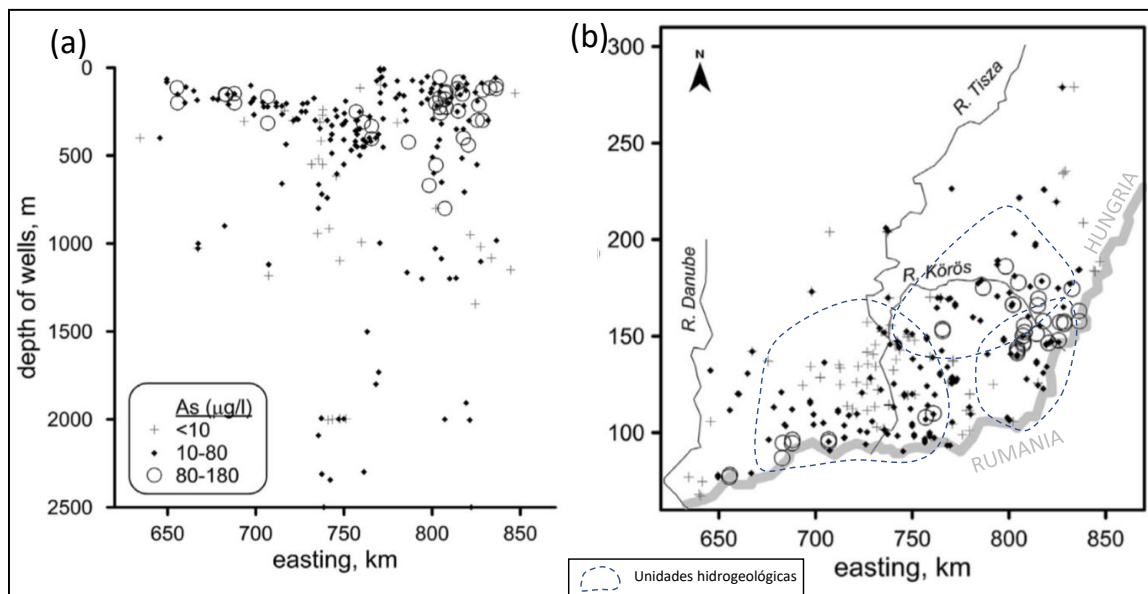


Figura 143. As en aguas subterráneas de la Planicie Húngara: (a) Distribución en profundidad (b) Distribución espacial (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

Procesos de movilización de arsénico y factores de control

De acuerdo a Varsányi y Kovács, (2006), en ambientes fluviales la meteorización de las rocas y sedimentos es la primera fuente del arsénico que está disuelto en el agua subterránea. Durante la meteorización el As

entra a la fase acuosa del río como arsenato y lo mismo ocurre con el Fe, el cual posteriormente formará oxihidróxidos de Fe (en forma de agregados o como recubrimiento de otros minerales) en los que el As es adsorbido o coprecipitado. Allí el arsénico permanecerá inmóvil hasta que se produzca un

cambio de las condiciones que lo mantienen estable como, por ejemplo, el paso a condiciones reductoras (la materia orgánica podría actuar como agente reductor). Bajo esas condiciones se produciría la liberación de arsénico por disolución reductiva microbiana de los oxihidróxidos de Fe (Varsányi y Kovács, 2006). En condiciones reductoras, el arsénico también pasa a estar más débilmente adsorbido en la superficie de los sólidos (por transformación de As(V) a As(III)) y se facilitaría la desorción del mismo (Lillo, 2008). Aunque la disolución y desorción reductiva son dos procesos diferentes que afectan a los oxihidróxidos, pueden ocurrir simultáneamente en el acuífero.

Según Varsányi y Kovács (2006), un aumento significativo en la relación As/Fe en el agua subterránea del área de estudio relativa a los sedimentos sugiere que no es un simple proceso de disolución o de desorción de oxihidróxidos de Fe, sino que hay procesos adicionales. Breit et al. (2004) en Varsányi y Kovács (2006) señalaron la existencia de otros minerales de Fe autigénicos que precipitan mediados por reacciones microbianas, que también influyen en la concentración de As disuelto. Este es el caso de la siderita, que precipita incorporando Fe pero que contiene menos As que los oxihidróxidos de Fe(III). El incremento de arsénico también podría deberse en parte a que el proceso de desorción (que solo libera arsénico) es más eficiente que el de disolución reductiva (donde se libera Fe y As) de acuerdo al modelo planteado por Gómez et al. (2008).

De acuerdo a la bibliografía consultada, los factores más importantes de control en la movilización y acumulación de As en el agua subterránea son las condiciones redox y de pH, la materia orgánica sedimentaria y la actividad microbiana. La cantidad de arsénico presente en los sedimentos que forman el acuífero y la presencia de minerales de Fe, Al, Mn también tendrán un impacto importante en estos procesos. Las interrelaciones existentes entre todos los factores mencionados pueden ser complejas y variables. Bauer y Blodau, (2006) identificaron una competencia entre As y aniones orgánicos por los sitios de sorción en los minerales como óxidos e hidróxidos de Fe, lo cual podría representar un mecanismo adicional de movilización y liberación de As. Estos autores también observaron una correlación significativa entre el Fe y el Carbono orgánico indicando que la materia orgánica estaría asociada a los oxihidróxidos de Fe, y por tanto el As estaría unido tanto a los oxihidróxidos de Fe y a la materia orgánica sedimentaria.

Varsányi y Kovács, (2006) establecen que los factores y procesos movilizadores de As dependen de las características hidrogeológicas de la cuenca. Estos autores analizaron la relación del arsénico con otros componentes disueltos en el agua subterránea y vieron que la proporción de minerales de Fe, de materia orgánica y la concentración de materiales húmicos disueltos, influyen en la movilización y acumulación de arsénico de manera distinta en las zonas de recarga y en las de descarga. Según los autores, en las áreas de recarga, existirían condiciones de pH con

valores cercanos al neutro (7.6), donde ocurriría la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe mediada por microorganismos en la que la materia orgánica podría actuar como agente reductor. Por otro lado, en las áreas de descarga existirían condiciones de pH más alcalinas (valores de 7.8 a 8.1) por la presencia de aguas de mayor tiempo de residencia, mayor recorrido de flujo y con mayor cantidad de ácidos húmicos (que generan radicales OH⁻). Aquí la movilización del arsénico se produciría por desorción alcalina en mayor medida que por disolución.

Para comprender mejor los procesos movilizadores de arsénico, Varsányi y Kovács, (2017) plotearon las muestras de la Planicie Húngara en los diagramas de estabilidad pe-pH de los sistemas As-O-H, Fe-CO₂-H₂O y de unos compuestos orgánicos llamados semiquinonas-hidroquinonas que están presentes en las sustancias húmicas.

Ellos observaron que la mayor parte de las muestras del Cuaternario y Plioceno aparecen en estos gráficos en el campo de estabilidad del HAsO₄²⁻, del FeOOH y de la semiquinona (Q³⁻) (figura 11.a, 11.b y 11.c respectivamente) y que estaban agrupadas a lo largo de una línea de pendiente similar a los límites redox entre HAsO₄²⁻ y H₃AsO₃ y de las especies semiquinona (Q³⁻) e hidroquinona (H₂Q²⁻) indicando reacciones redox en equilibrio entre estos componentes. Los autores proponen a partir de su análisis, la existencia de complejos formados por sustancias húmicas, hierro y arsénico que podrían permanecer estables en el agua subterránea aumentando la solubilidad de los mismos. Esta última conclusión de los autores es, en cierta forma, contradictoria con el hecho de que las muestras se encuentran en el campo de estabilidad de FeOOH, porque podría ocurrir la coprecipitación y adsorción del arsénico en esta fase sólida.

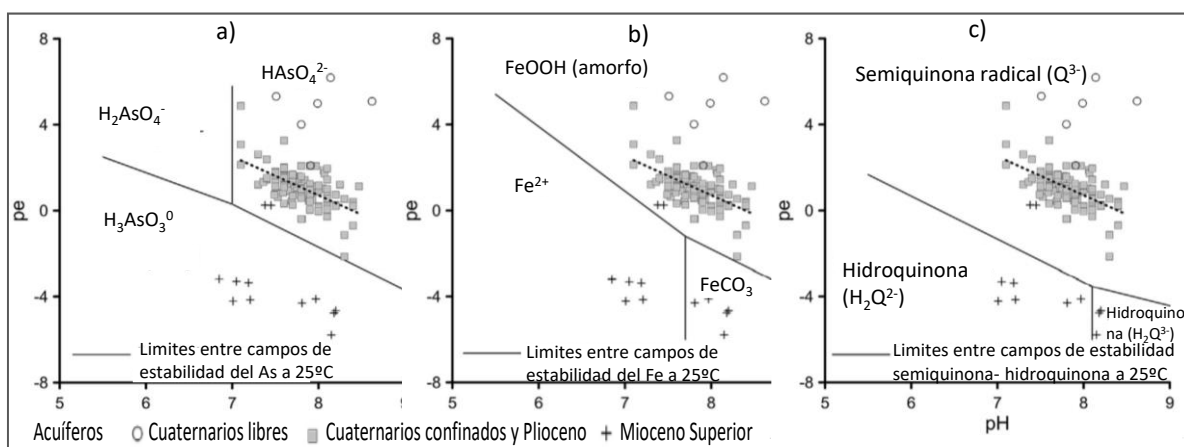


Figura 144. Diagramas pe-pH de aguas subterráneas de la Planicie Húngara: Sistemas (a) As-O-H; (b) Fe-O-OH; (c) Semiquinona-Hidroquinona (Adaptados de Varsányi y Kovács, 2017).

Centrándose en el diagrama pe-pH del sistema As-O-H (figura 12.a), se identifican tres grupos de muestras:

- Grupo a: presenta el valor más positivo de pe (condiciones oxidantes) abarcando las muestras de aguas subterráneas principalmente de los acuíferos libres del Cuaternario. Están localizadas en el campo de estabilidad de HAsO_4^{2-} .
- Grupo b: es la parte predominante de muestras de acuíferos confinados

Según los autores, los procesos movilizados variarían en función de la ubicación dentro del diagrama pe-pH. Así, por ejemplo, en las muestras de los acuíferos del Mioceno Superior (grupo c) predominaría el proceso de disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe. En las muestras del Cuaternario y del Plioceno, donde las condiciones son más oxidantes (grupo b) o altamente oxidantes (grupo c), la desorción de HAsO_4^{2-} a partir de

Cuaternarios y Pliocenos donde hay una correlación inversa entre pe y pH. Están localizados en el campo de estabilidad de HAsO_4^{2-} al igual que el grupo a.

- Grupo c: Presenta valores negativos de pe (condiciones altamente reductoras) del Mioceno Superior que están localizados en el campo de estabilidad de H_3AsO_3 .

los minerales de Fe, a valores de pH comprendidos entre 7 y 8.5, sería el proceso movilizador de arsénico.

Para el grupo b, se podría considerar además el proceso de formación de complejos de sustancias húmicas, Fe y As que permanecerían estables en la fase acuosa permitiendo su concentración en el agua subterránea.

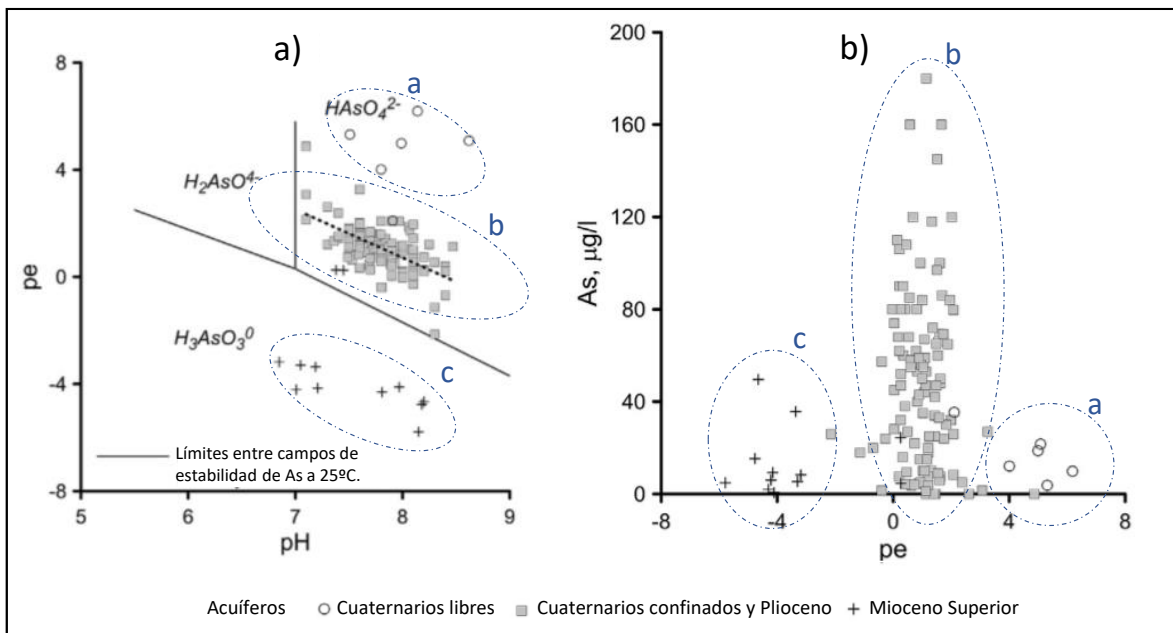


Figura 145. (a) Diagrama pe-pH del Sistema As-O-H, (b) Diagrama As-pe (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

El rango más amplio de concentraciones de As se midió en las muestras de agua de los acuíferos cuaternarios en el Interfluvio Duna-Tisza y sur de la región de Tisza y el Valle de Koros, siendo la distribución espacial muy variable, incluso en muestras de aguas subterráneas con condiciones similares de pH-pe (figura 12.b). Esto hace pensar que la variación espacial está relacionada a otro aspecto diferente de las condiciones redox o del tipo de reacción química, que para Varsányi y Kovács, (2017) corresponde a la disponibilidad de As en los sedimentos. El análisis geoquímico de estos, muestra que tienen una importante variación del valor de As de tipo errática. Zonas con bajos valores de As pueden estar asociados al agotamiento de este elemento de los sedimentos, debido una movilización diagenética postdeposicional que puede generar la disolución del As(III) y su migración hacia una capa más superficial donde, por oxidación, ocurre la adsorción o la coprecipitación con FeOOH.

5.2.4. Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría

Las aguas subterráneas del Oeste de Rumania y el Sureste de Hungría, entre el Río Tisza y las sierras de Apuseni (Área B y parte de A de la figura 6) fueron analizadas por Rowland et al. (2011). La parte húngara del área de estudio se superpone parcialmente con la analizada por Varsányi y Kovács, (2017). Para el análisis se utilizaron 73 muestras tomadas desde el Mioceno Superior hasta el Cuaternario, en un rango de profundidades entre 0 y 3000 m de profundidad que incluyen muestras procedentes de pozos excavados abiertos (hasta 4 m), pozos con bombas (hasta 200 m), pozos artesianos (hasta 800 m) y pozos termales (hasta 3000 m). Las muestras se tomaron desde diciembre de 2007 y mayo/junio de 2008.

Geoquímica de las aguas subterráneas

Rowland et al. (2011) identificaron 4 tipos de aguas subterráneas cuyas características geoquímicas se describen en la tabla 3:

Tabla 50. Características geoquímicas y redox - Grupos 1, 2, 3 y 4 – Planicie del O de Rumania y SE de Hungría (Basado en Rowland et al., 2011)

Grupo	Geoquímica	Características redox	Arsénico (µg/L)
1	NaHCO ₃	CH ₄ elevado, S(tot) ausente	123 (23.4-208)
2	Ca/MgHCO ₃ a NaHCO ₃	CH ₄ bajo, S(tot) moderado	11.5 (0.5-58)
3	Ca/MgHCO ₃	Elevado K, NO ₃ , S(tot) y Cl	1 (0.5-2.1)
4	NaHCO ₃ a Na-Cl	Elevado Li, Si, NH ₄ , B, Cl y Na. Bajo δ ⁷ Li	33.1 (0.5-240)

En la figura 13 se observa el diagrama de Piper con las muestras de los cuatro grupos de aguas representadas.

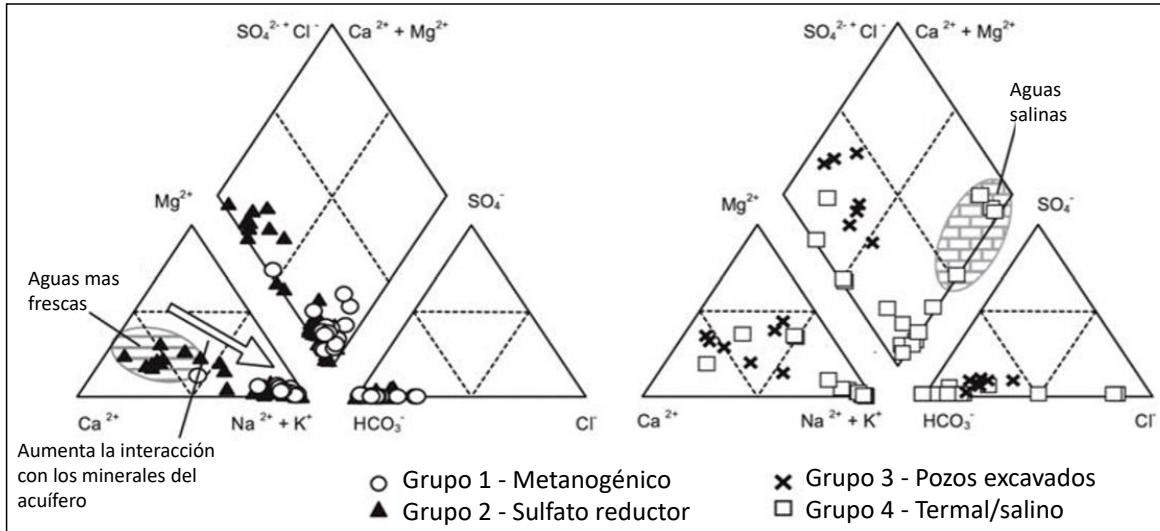


Figura 146. Diagrama de Piper - Grupos 1, 2, 3 y 4 (Adaptado de Rowland et al., 2011)

La clasificación geoquímica de las aguas permite definir las como bicarbonatadas cálcico-magnésicas (con mayor contenido de calcio que de magnesio) que corresponden a aguas más diluídas y otras bicarbonatadas con mayor tiempo de residencia que están enriquecidas en iones de sodio que corresponden a las muestras obtenidas en los pozos a mayor profundidad, lo que se interpreta como representativas de flujo regional de la cuenca. También se ven en algunas muestras, la existencia de aguas de carácter salino pertenecientes al grupo 4. El grupo 3, procedente de pozos someros, corresponde a aguas subterráneas bicarbonatadas cálcico-magnésicas con alto contenido de iones como por ejemplo Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} . Representarían un flujo local con poco

tiempo de residencia donde las aguas estarían contaminadas por desechos de origen humano y animal.

Si bien el valor de arsénico de las muestras está resumido en la tabla 3, es interesante observar el diagrama de caja de la figura 14 que da una idea de donde se concentra la mayor parte de las muestras. Se puede ver, por ejemplo, que el grupo 1 presenta la mayor concentración de arsénico entre 80 y 180 $\mu\text{g/l}$ (comparable al grupo de muestras de Varsányi y Kovács, 2017, de la figura 10 con rango de As entre 80-180 $\mu\text{g/l}$) mientras que el grupo 4 presenta un rango amplio, pero la mayor parte de los valores están concentrados entre 0 y 20 $\mu\text{g/l}$.

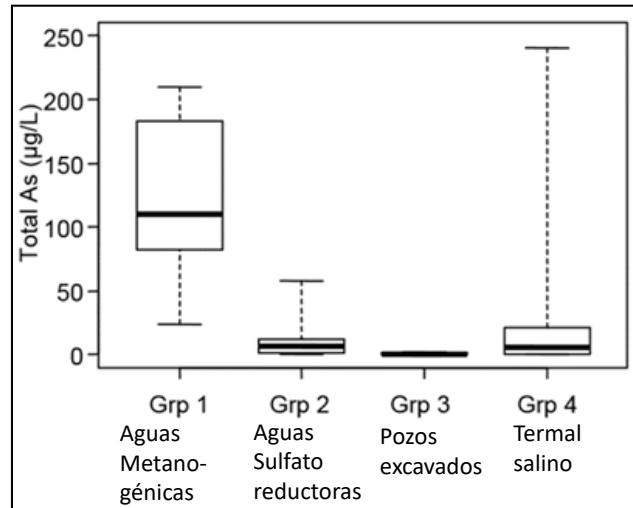


Figura 147. Diagrama de caja - Concentración de As (Adaptado de Rowland et al., 2011)

Los grupos 1 y 2 son aguas subterráneas en condiciones reductoras que presentan rangos similares de concentración de Fe indicando que la reducción del mismo ocurre en ambos grupos de forma similar. Sin embargo, cada uno de ellos presenta características diferentes:

Grupo 1: aguas con elevado contenido de As dominadas por metanogénesis.

Grupo 2: aguas dominadas por reducción de SO_4^{2-} , donde los valores de As son menores.

En ambos grupos predomina la forma As(III). En el grupo 3, donde el muestreo es a partir de pozos excavados, la geoquímica está influenciada por agua de lluvia y contaminación superficial con bajo contenido de As.

En el grupo 4 la correlación positiva entre δ^7Li y As(tot) indicaría que el arsénico no

procede de las fuentes geotermales (Rowland et al., 2011) que influyen sus aguas. En otras áreas del mundo donde existen acuíferos profundos con arsénico, como por ejemplo México, este procede del agua de mar contenida en los sedimentos (Birkle et al, 2010 en Varsányi y Kovács, 2017) lo que podría ocurrir en el grupo 4.

La distribución espacial de los distintos grupos se representa en la figura 15. El grupo 1 y 2 de Rowland et al. (2011) en la Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría parecen tener continuidad lateral con las muestras enriquecidas en arsénico de Varsányi y Kovács, (2017) de la Subcuenca de Koros y Maros, aunque en las primeras predomina el As(III) mientras que en las segundas lo hace el As(V).

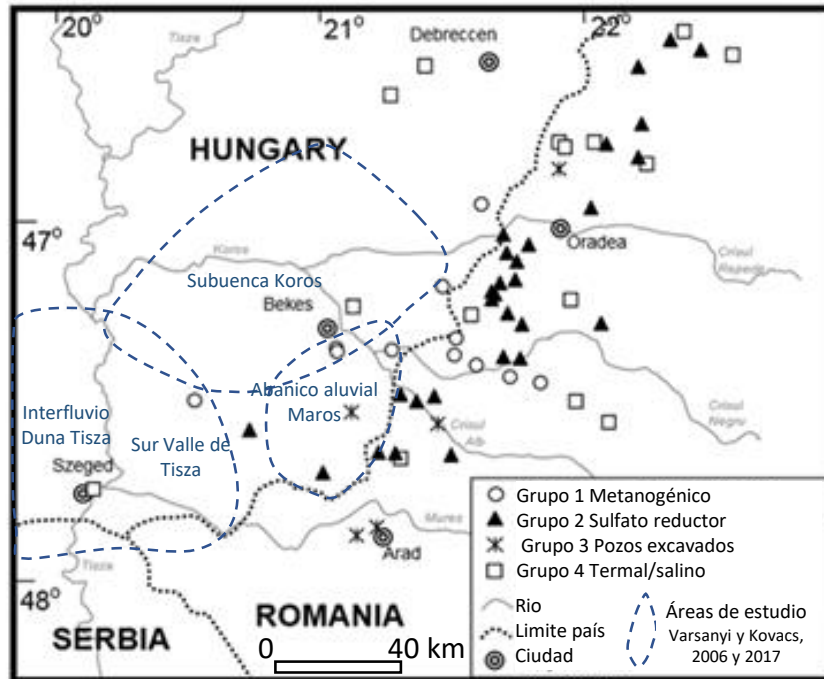


Figura 148. Mapa de ubicación - Planicie Oeste Rumania-Sureste de Hungría (Adaptado de Rowland et al., 2011)

Procesos de movilización de As y factores de control.

Según Rowland et al. (2011), las condiciones reductoras del grupo 1 y 2, la predominancia de As(III) y los óxidos de Fe, sugieren que la disolución reductiva de óxidos que contienen As en los sedimentos del acuífero, producido por microorganismos, cumple un papel fundamental en la movilización de As a la fase acuosa.

De acuerdo a Rowland et al. (2011), el control de los procesos redox lo tendría la presencia de SO_4^{2-} ya que la reducción del mismo va a liberar S^{2-} , el cual va a remover As de la fase acuosa para formar sulfuros donde este elemento está incorporado. De acuerdo a Sela-Adler et al., (2017), la presencia de carbono va a afectar la cantidad de sulfuro presente disponible para hacer precipitar o adsorber al

arsénico. Esto es porque en presencia del carbono, se va a producir la metanogénesis, proceso que va a coexistir y competir con la reducción de sulfatos. Aunque la reducción de sulfatos tiene condiciones favorables y puede inhibir la metanogénesis, la eficiencia de ambos procesos va a verse reducida. Esto es lo que ocurre en el grupo 1 de acuerdo a Rowland et al. (2011), donde no todo el As liberado por disolución reductiva puede ser removido de la fase acuosa, lo que permite incrementar su concentración hasta los valores observados. En el grupo 2, el sulfato se encuentra en cantidades al límite de detección, con lo cual el azufre medido en las muestras de agua está presente como H_2S originado a partir de la reducción del sulfato. El ion S^{2-} (procedente del H_2S) es el que removería el arsénico de la fase acuosa por precipitación de sulfuros de arsénico o coprecipitación en sulfuros de

hierro, proceso que estaría ocurriendo en el presente dando lugar a las menores concentraciones de arsénico total encontradas en el grupo 2.

5.2.5. Norte de Serbia-Vojvodina

Vojvodina forma parte del sureste de la Cuenca Panónica y comprende tres áreas geográficas que son Backa, Banat y Srem (Área C de la figura 6) donde las aguas subterráneas se utilizan para el suministro de agua potable. Los acuíferos se encuentran a profundidades entre 20 a 320 m y pueden relacionarse con depósitos aluviales cuaternarios del Holoceno y Pleistoceno Superior, depósitos del denominado Complejo BWC (*Basic Water-Bearing Complex*) y acuíferos del Plioceno formados por depósitos de areniscas fluviales de grano fino a medio.

Papic et al. (2012) estudiaron las tres áreas geográficas principales (cubriendo una extensión de 21506 km²) basándose en 470 muestras obtenidas entre 2004 y 2009, procedentes de pozos que abastecen de agua a la población. Dimkic et al. (2010) realizaron estudios para definir la estrategia de gestión en el tratamiento de las aguas de esta zona. Estos estudios demostraron que los mayores problemas de arsénico se registran en Banat y Backa cuyas características se describen a continuación en base a los datos publicados.

Geoquímica y características redox

En la zona de Banat las aguas son de tipo NaHCO₃, con contenidos de Ca²⁺ y Mg²⁺

bajas. El agua es de tendencia alcalina, con valores de pH 7.4-8.9. Las concentraciones de sulfatos, cloruros y fluoruros son bajas y se observa una alta concentración de sustancias orgánicas de ocurrencia natural, ácidos húmicos y fúlvicos que se mantienen en el sistema debido a la ausencia de oxígeno y bacterias que puedan intervenir en su transformación.

En Banat, el contenido de arsénico varía geográficamente:

- Banat Norte: Los valores máximos superan 50 µg/l.
- Banat Centro: El valor medio es de 50 µg/l, valor máximo es 217 µg/l.
- Banat Sur: Los valores medios (en pozos individuales) varían entre 0.7 y 25.6.

En Banat Sur disminuye el nivel de arsénico, pero dan problemas otros elementos del agua como el Fe y Mn, y el NH₄.

En la zona de Backa las aguas son de tipo NaHCO₃ excepto en el acuífero Cuaternario de Backa Norte, donde son de tipo Ca/Mg(HCO₃)₂.

La concentración media de arsénico en Backa es de 48 µg/l:

- Backa Norte: Valor medio de arsénico 110 µg/l.
- Backa Oeste: Valores medios (de pozos individuales) entre 4 y 183.3 µg/l.
- Backa Sur: Valores medios (de pozos individuales) entre 48.8 y superior a 200 µg/l.

Backa Norte se caracteriza por la presencia de NH_4^+ , la ausencia de nitratos mientras que Backa Oeste presenta alta concentración de hierro y ausencia de manganeso, nitrito y nitrato. No se dispone de información sobre concentración de iones en Backa Sur.

Los datos de concentración de As de pozos públicos de abastecimiento (figura 16a) muestran que la distribución espacial del mismo es muy variable, y que los niveles pueden variar significativamente dentro del mismo acuífero a distancias pequeñas. A pesar

de esta heterogeneidad, el mapa de distribución generado por Dimkic et al. (2010) permite concluir que los mayores valores de concentración se encuentran en Banat Central y Backa Norte y Sur. Por otro lado, la distribución en profundidad es también muy variable. Así, en el oeste y sur de Backa, las concentraciones más elevadas se registran a distintas profundidades comprendidas dentro del BWC y el Plioceno; mientras que en el sur de Banat se encuentran generalmente a profundidades más someras dentro del BWC.

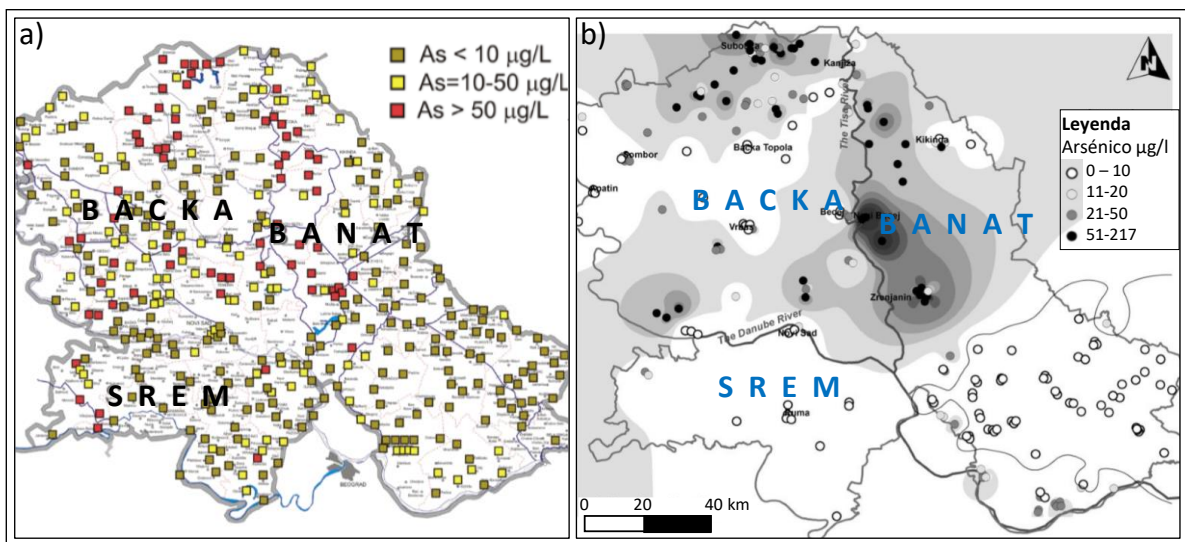


Figura 149. Vojvodina a) Mapa de concentración de As (Tomado de Dimkic et al., 2010) - b) Mapa de pronóstico de As (Tomado de Pasic et al., 2012)

Origen y procesos de movilización del arsénico

De acuerdo a Dimkic et al. (2010), los acuíferos más profundos que proporcionan el agua potable en Vojvodina (BWC y Plioceno) están protegidos de contaminación antrópica por las secuencias de acuíferos cuaternarios someros con intercalaciones de capas de arcillas, que previenen que los contaminantes

se infiltren de la superficie hasta ellos. Los pozos que perforan estos acuíferos someros no han detectado concentraciones elevadas de arsénico, con lo que el origen del mismo en los acuíferos más profundos es indudablemente geológico.

Pasic et al. (2012) establecen que la movilización del arsénico y elevada

concentración en el agua subterránea de Vojvodina, se ve favorecida por el medio reductor en el que se encuentra. En la mayor parte del área de estudio existen niveles de arcillas de espesor variable, que no permiten el ingreso de oxígeno a los acuíferos, los que se caracterizan por alta concentración de hierro, manganeso y amonio, la presencia de sustancias orgánicas y bajas concentraciones de sulfato. En estas condiciones, los procesos de disolución y desorción reductiva previamente mencionados en Hungría y Rumania, podrían ser los responsables de la presencia de arsénico en el agua subterránea. No hay datos sobre la geoquímica de los sedimentos de esta área, pero la liberación de arsénico podría ocurrir a partir de minerales de Fe y Mn debido a la abundancia de estos en las muestras de agua.

La presencia de aguas de tipo NaHCO_3 y su tendencia alcalina, permitiría inferir que están asociadas a flujos regionales donde hay mayor tiempo de residencia.

Las concentraciones elevadas de arsénico natural podrían estar condicionadas por problemas de sobreexplotación de los acuíferos. De acuerdo a Djuric et al. (2007) la sobreexplotación y el hecho de que la recarga de los acuíferos es muy lenta ha resultado en un agotamiento y descenso del nivel

piezométrico que puede alcanzar 20-30 m. Otros efectos negativos son la declinación de los niveles de producción, subsidencia local y empeoramiento de la calidad del agua subterránea en los pozos de suministro (Papic et al., 2012). Entre los problemas de calidad, se encuentran los elevados niveles de amonio, metano y boro, junto con las concentraciones de arsénico natural, además de la gran concentración de materia orgánica.

5.2.6. Este y Norte de Croacia

En Croacia se han llevado a cabo diversos estudios para determinar la extensión del problema del arsénico; entre ellos se mencionan a Habuda-Stanic et al. (2007); Romic et al. (2010); Ujevic Bosnjak et al. (2013) y Kisic et al. (2018). Estos autores centraron sus estudios en el este del país, en el área del Vinogradi; y en el norte, en el distrito de Koprivnica-Krizevci.

Los acuíferos estudiados están formados por materiales terciarios y cuaternarios, y presentan espesores más potentes, con predominio de granulometrías finas hacia el SE, mientras que los espesores disminuyen y las granulometrías aumentan hacia el NO (figura 17).

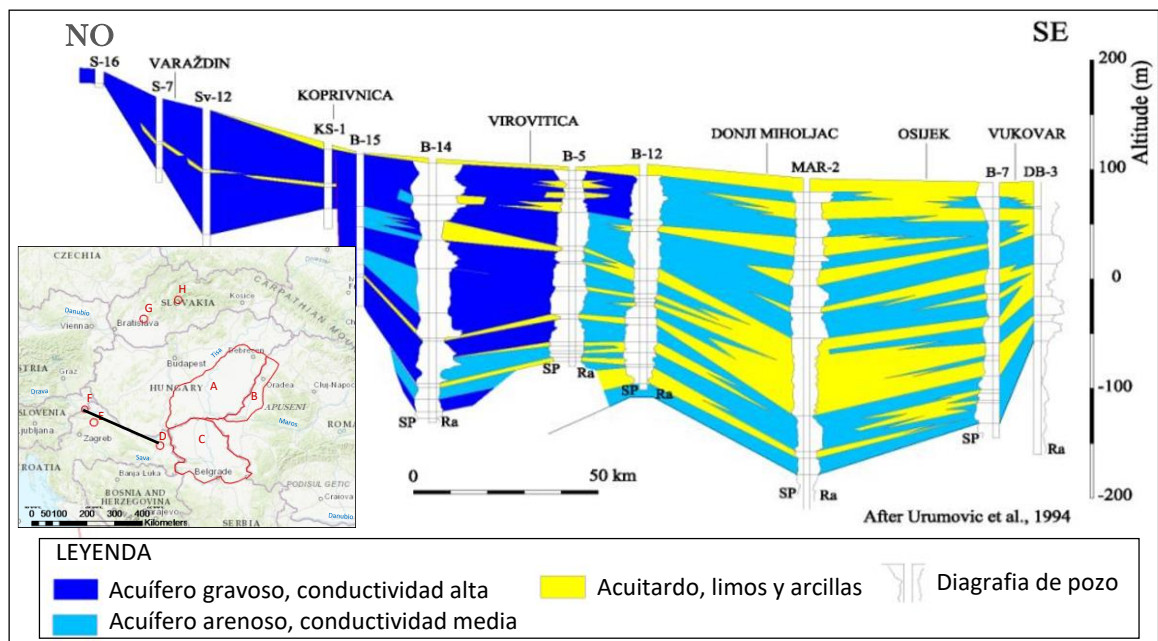


Figura 150. Correlación de pozos del sistema de acuíferos aluviales del Río Drava (Adaptado de UNESCO,2007)

La concentración de arsénico en los acuíferos variará de acuerdo a esta distribución granulométrica, siendo mayor al SE, donde predominan materiales más finos.

Aguas del Campo Vinogradi

Romic et al. (2010) estudiaron las aguas subterráneas del campo Vinogradi (localización D en la figura 6) a través de muestras tomadas durante una década (desde 1998 hasta 2007) en 18 pozos de agua y 12 piezómetros con rangos de profundidades entre 40 y 170 m.

La hidroquímica de las aguas subterráneas es similar a la observada en otras partes de la Cuenca Panónica. Son aguas típicamente ricas en Fe, carbono orgánico y HCO_3^- con As(III) dominante. La media de la concentración de arsénico total es de 240 $\mu\text{g/l}$, con un valor máximo en pozo de 358 $\mu\text{g/l}$. De acuerdo a Romic et al. (2010):

- Las aguas someras (de menos de 50 m de profundidad) tienen concentraciones de arsénico inferiores a 44 $\mu\text{g/l}$, con un valor medio de 27 $\mu\text{g/l}$
- Las aguas profundas (profundidad mayor de 50 m) tienen concentraciones de arsénico que varían entre 70 y 322 $\mu\text{g/l}$, con un valor medio de 205 $\mu\text{g/l}$.

Según este estudio, la dependencia del arsénico con la profundidad sugiere un origen geogénico, lo que además está soportado por la falta de fuentes industriales en la región, declarada como área protegida durante las últimas dos décadas. Además, la concentración de cloruros, sulfatos y nitratos, que son compuestos que pueden relacionarse a actividades antropogénicas, son bajas.

Romic et al. (2010) identificaron variaciones estacionales de la concentración de As durante un periodo de 1 año, con las máximas

concentraciones de arsénico detectadas durante el verano, coincidiendo con los valores más altos de extracción que producen el descenso del nivel de agua y la consecuente oxidación de minerales de sulfuros con As. Este proceso también puede estar influenciado por las fluctuaciones del nivel de agua asociadas a ciclos hidrológicos naturales (Schreiber et al., 2000 en Romić et al., 2010).

Ujević Bosnjak et al. (2013) obtuvieron las siguientes conclusiones en cuanto al origen y procesos de liberación de arsénico en esta zona del este de Croacia:

- Los sedimentos del Pleistoceno medio y superior serían la fuente principal de arsénico, ya que estos materiales presentan una elevada concentración de ese elemento ligado a hidróxidos amorfos de Fe y Mn. Esto se alinea solo en parte con los resultados de Romić et al. (2010) quien encontró una correlación de arsénico positiva con el Fe, pero negativa con el Mn.
- La disolución reductiva de hidróxidos y óxidos de Fe origina la liberación de arsénico al agua subterránea, dadas las condiciones generales anóxicas y reductoras de estas. La formación secundaria de sulfuros en los cuales el As podría ser coprecipitado, reduciría su concentración en el agua.
- En las zonas con mayor tiempo de residencia de las aguas, una desorción de hidróxidos y óxidos de Fe dependiente del pH podría ocurrir. Nuevamente, el estudio de Romić et al. (2010) no soportaría esta

conclusión ya que la correlación encontrada entre el arsénico y pH es negativa.

Además del proceso de disolución reductiva considerado por Ujević Bosnjak et al. (2013), la liberación de arsénico también podría deberse a la desorción a partir de las arcillas, muy abundantes en esta parte de la cuenca, que se produce por los cambios de pH, normalmente cuando cambia a condiciones más alcalinas.

Otros aspectos particulares encontradas por Romić et al. (2010) son la ausencia de correlación lineal significativa entre As y materia orgánica, y entre As y HCO_3^- , a diferencia de lo establecido en otros lugares de la Cuenca Panónica e incluso de Croacia.

Aguas del área Koprivnica-Križevci

Kisić et al. (2018) han realizado un estudio centrado en las aguas subterráneas del distrito de Koprivnica-Križevci situado en el norte de Croacia, en base a 208 muestras de aguas subterráneas tomadas en 12 localizaciones durante el periodo 2009-2012, cuatro veces al año. Las concentraciones de arsénico son en general bajas, pero en dos localidades particulares; Vratno y Kolarec (localización E y F de la figura 6) se observó un incremento por encima del valor permitido, siendo las concentraciones medias de 25,4 $\mu\text{g/l}$ y 18,8 $\mu\text{g/l}$, respectivamente, con un alto grado de variabilidad espacial en los valores medidos. Los resultados obtenidos muestran que el arsénico está asociado al hierro en la mayoría

de las muestras, y que su distribución varía en función de la mineralogía y las condiciones hidrogeológicas y geoquímicas del acuífero. Por ejemplo, la concentración de arsénico aumenta en aquellas muestras en las que se encuentran presentes iones de silicato y bicarbonato lo cual podría ser porque estos iones son competidores con el arsénico por los sitios de adsorción en la fase sólida. Por lo tanto, se asume que en Vratno y Kolarec, el proceso de disolución y desorción en condiciones reductoras de acuífero es el responsable de la liberación de arsénico, pero además la presencia de silicatos y carbonatos disminuyen la tasa de adsorción de arsénico por intercambio iónico. La variación de la concentración de arsénico en las muestras a lo largo del periodo de análisis también permite

inferir a los autores del trabajo, una posible relación con la tasa de evaporación.

5.2.7. La extensión regional de los acuíferos

Se ha tratado el problema del arsénico en las aguas subterráneas de los países que forman parte de la Cuenca Panónica por separado ya que los estudios se realizan puntualmente dentro de cada país o región. A fin de tener una visión más integrada del problema se muestra en la figura 18 el mapa hidrogeológico de Europa que ha sido descargado de la página web de GeoERA Groundwater (https://data.geus.dk/egdi/?mapname=egdi_geoera_hover).

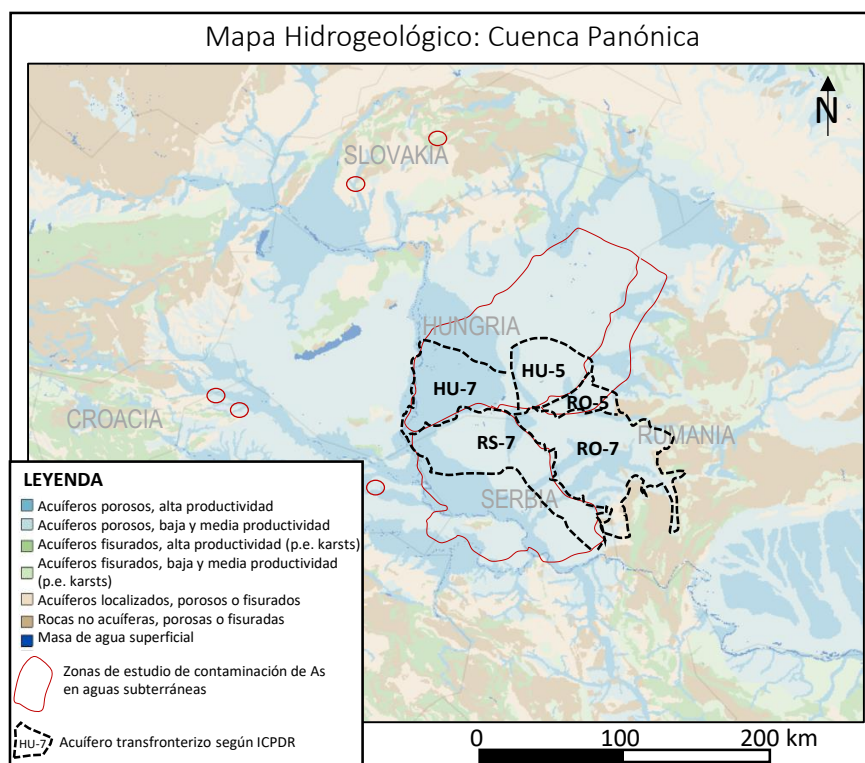


Figura 151. Figura 18. Mapa hidrogeológico y acuíferos transfronterizos regionales de la Cuenca Panónica. HU-5, RO-5: Maros; HU-7, RO-7, RS-7: Duna Tisza-Vojvodina-Oeste Rumania (Basado en ICPDR, 2015)

Aquí se pueden observar los sistemas de acuíferos dominantes en la Cuenca Panónica que son depósitos detríticos de porosidad primaria (de colores azules en el mapa) de extensión regional y transfronterizos. Ese es el caso, por ejemplo, del sistema de acuíferos de Maros o el de Duna Tisza-Vojvodina-Oeste de Rumania que han sido definidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Río Danubio

(ICPDR, 2015) y aparecen representados en el mapa de la figura 18 (como HU-5/RO-5 y HU-7/RO-7/RS-7 respectivamente) en líneas de punto de color negro, divididos en función del país donde se encuentran. La figura 19 resume algunas de las características de estos acuíferos, que son considerados de importancia a nivel de cuenca ya que su extensión supera los 4000 km².

Código ICPDR	Sistema de Acuíferos	Edad	Área (km ²)	Acuífero confinado	Uso principal
HU-5	Maros	Pleistoceno-Holoceno	4.989	No	Agua potable, riego, industria
RO-5			2.227	Si	
HU-7	Duna Tisza-Vojvodina-Oeste Rumania	Panoniano Superior-Pleistoceno Inferior	7.098	No	Agua potable, riego, agricultura, industria
RO-7			11.355	Si	
RS-7			10.506	Si	

Figura 152. Características de los acuíferos transfronterizos de extensión regional de la Cuenca Panónica (Basado en ICPDR, 2015)

Estos acuíferos se destinan, en más del 75%, a agua potable de uso doméstico (UNESCO, 2007), aunque también hay otros usos como riego, agricultura y uso industrial. Tal como se describió anteriormente, presentan problemas de contaminación geogénica por arsénico y otros elementos asociados, empeoramiento de calidad por la sobreexplotación a la cual están sometidos y contaminación por fuentes difusas para los más someros. El reconocimiento del carácter transfronterizo de estos acuíferos incide en la importancia de la realización de estudios integrados que permitan optimizar la utilización de sus aguas, y así asegurar la sostenibilidad de los mismos.

5.3. El arsénico en los informes de calidad de agua potable de la Comisión Europea

El arsénico es uno de los parámetros químicos establecidos por la Directiva 98/83/CE sobre el agua destinada a consumo humano. A fin de evaluar la calidad de la misma, los Estados miembros generan informes basados en un número muy elevado de muestras de aguas crudas (que en promedio están representadas por aguas subterráneas en un 50%) procedentes de zonas de abastecimiento de aguas, que luego son sintetizados por la Unión para analizar la tasa de cumplimiento a la norma establecida. Estas síntesis se publican cada tres años, siendo la última disponible en la página medioambiental de la comisión europea, la de 2016 que corresponde al periodo 2011-2013 (<https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/reports/ES.pdf>). Es importante mencionar que las muestras de agua proceden

de abastecimientos mayores (presas o depósitos) cuyo volumen es superior a 1000 m³/día o abastecen a más de 5000 habitantes. A las zonas con un volumen inferior, llamados abastecimientos menores, no es obligatorio incluirlas en el reporte, aunque si deben cumplir con la misma directiva.

Un Estado miembro cumple la Directiva en lo concerniente al parámetro en cuestión si el 99% del total de análisis efectuados en un determinado año respeta la norma especificada. De acuerdo a la síntesis publicada, el arsénico es el parámetro que presenta una menor tasa de cumplimiento con un 98,83 % (figura 20).

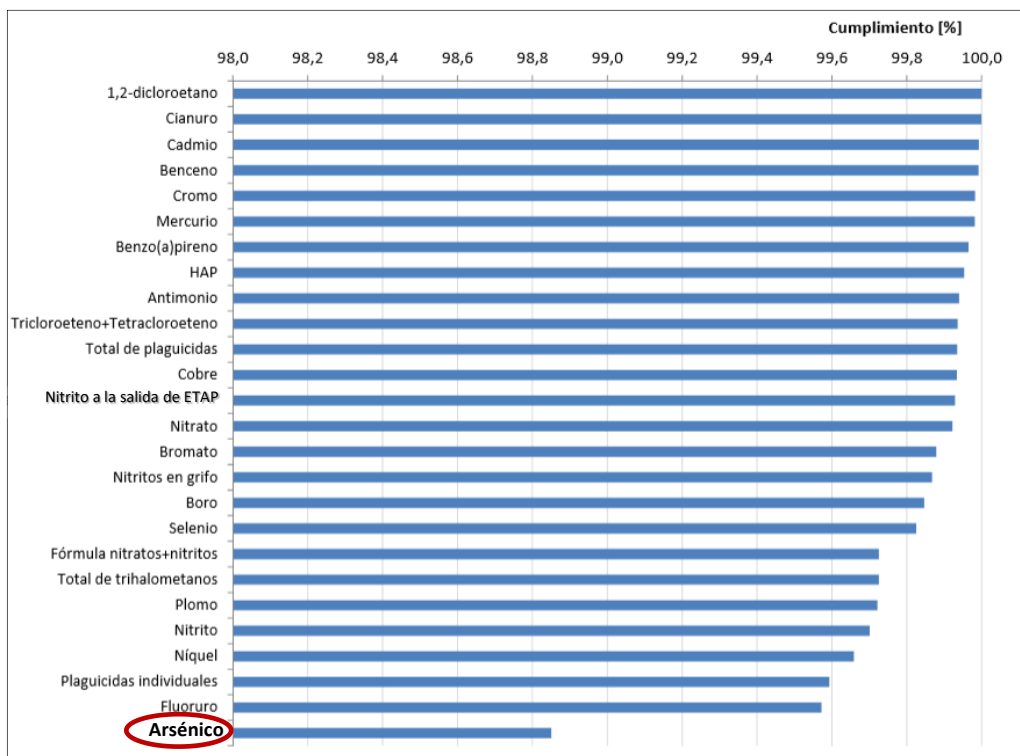


Figura 153. Tasas de cumplimiento de parámetros químicos - UE 2011-2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016)

El número de análisis en los que el As superó los valores paramétricos previstos en la Directiva sobre el agua potable en la UE entre los años 2011 y 2013, corresponde a 3100 aproximadamente.

contaminante que está reportado por más de 5 miembros de la Unión Europea como causante de problemas en aquellas masas de agua subterráneas que no se encuentran en buen estado químico y afectando a un 2% de estas (figura 21).

De acuerdo al *European Waters Assessment of Status and Pressures*, (2018), el arsénico es un

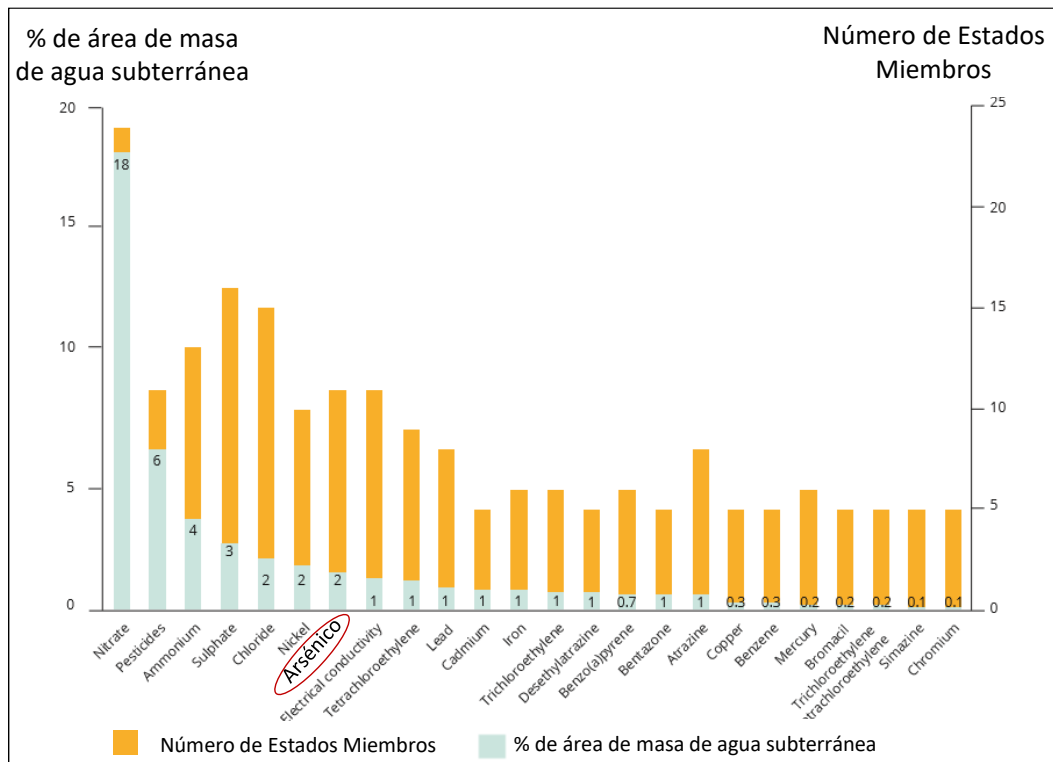


Figura 154. Contaminantes de aguas subterráneas que causan un estado químico pobre en al menos cinco Estados Miembros de la Unión Europea (Tomado de EEA, 2018)

De acuerdo al informe de la Comisión Europea de 2016, la tasa de incumplimiento de arsénico se debe principalmente a la concentración de fondo de origen geológico que puede encontrarse en Hungría o Italia. De acuerdo a los informes del *European Topic Centre* correspondientes al periodo 2011-2013 (https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/reporting_en.html):

- El As representó en las zonas de abastecimientos mayores de Hungría, en 2011 y 2012, el parámetro químico con mayor incumplimiento respecto al valor de la directiva y fue el tercer parámetro en incumplimiento en 2013.
- Rumania también reporta problemas de arsénico en este informe, pero en

este caso es el parámetro con menos incumplimiento de todos. Hay que tener en cuenta que, los abastecimientos que no están incluidos en el informe (menores) representan un 18 % de abastecimiento a la población rumana y es agua que procede de acuíferos en su mayor parte.

- Italia incumplió el valor de la directiva en relación al As en los años 2011 y 2013 mientras que otros países que también han superado el umbral permitido por la Directiva europea, son Dinamarca en 2011, 2012 y 2013 y Austria en 2013, pero este último, como ya se mencionó, es principalmente arsénico

antropogénico. Vale mencionar que, en estos dos últimos países, la fuente de agua potable corresponde en un 100 % a las aguas subterráneas.

Los informes de Croacia y Serbia sobre la calidad de sus aguas potables respecto a la normativa 98/87/CE, no están disponibles para el periodo 2011-2013 ya que Croacia ingresa a la Comunidad Europea recién en 2013 mientras que Serbia no forma parte de la misma. Es importante mencionar que existe la Comisión Internacional del Río Danubio (ICDR), formada por los países por los que atraviesa este río (entre los que se encuentran Serbia y Croacia) que implementan la DMA incluso sin ser todos miembros de la Unión europea.

El incumplimiento de la directiva puede llevar a restringir la utilización de un número de zonas de abastecimiento de agua en ese país (como ocurrió entre 2011 y 2013 en Hungría) o incluso prohibirlas. Las causas más frecuentes de incumplimiento del As están relacionadas con la captación en más de un 75% de los casos, esto se refiere a la naturaleza del acuífero y los materiales que lo constituyen.

Las medidas correctivas adoptadas corresponden a establecer o mejorar los procesos de tratamiento, tomar medidas para sustituir la fuente de abastecimiento o eliminar o mitigar la causa y también notificar o prevenir a los consumidores del problema y/o prohibir su consumo (figura 22).

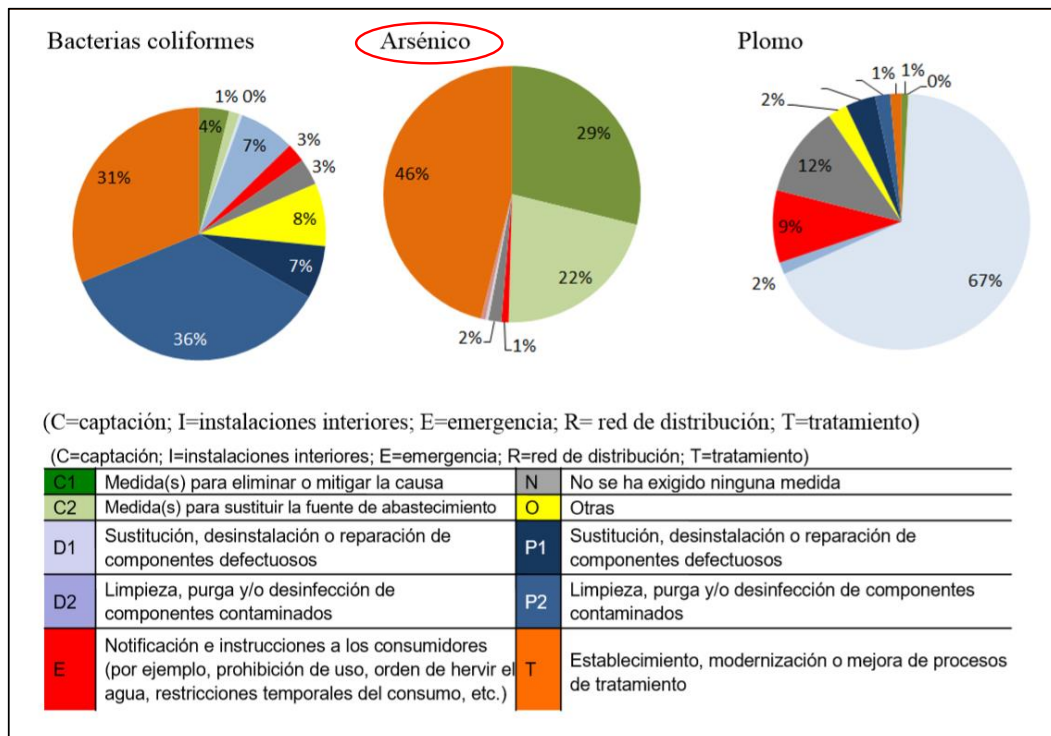


Figura 155. Medidas correctivas adoptadas con respecto a parámetros de calidad del agua en Europa - 2011-2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016)

Entre los procesos de tratamiento se encuentran los métodos tradicionales cuya eficiencia está demostrada pero que requieren una cierta supervisión técnica como la oxidación combinada con coagulación-floculación, sedimentación y filtración, adsorción en lecho y procesos de membranas. Luego existen otros métodos alternativos, como por ejemplo aquellos basados en la radiación solar, que son de coste no muy elevado y que se utilizan cada vez más en zonas rurales o poco urbanizadas (Herrera et al., 2013). Todos los métodos mencionados requieren extraer el agua y tener que hacer el tratamiento en superficie, pero existen aquellos que son *in situ* entre los que se mencionan las técnicas de oxidación química, biorremediación y barreras reactivas permeables (Cortina et al., 2010).

En Europa, las plantas de tratamiento convencional de arsénico se encuentran instaladas en diversos países, entre ellos se mencionan los Países Bajos que han incrementado la eficiencia de tratamiento de sus plantas para lograr resultados de concentraciones de arsénico inferiores a 1 $\mu\text{g/l}$. Uno de los grandes desafíos en esta región (y que se repite en otros países) es tener que tratar aguas con variaciones de concentración de arsénico que pueden darse en pozos cercanos (a menos de 100 metros de distancia) que pueden oscilar desde menos de 0,1 $\mu\text{g/l}$ hasta más de 30 $\mu\text{g/l}$ (Van der Wens y Ahmad, 2018). En oposición a la eficiencia de las plantas de los Países Bajos, se

encuentran otros países como Croacia donde los tratamientos logran extraer el 85% del arsénico presente, pero los valores remanentes de este elemento aún pueden alcanzar hasta 40 $\mu\text{g/l}$ (Hering et al., 2017). Otra zona con tratamientos insuficientes es el norte de Serbia (Vojvodina), donde solo el 40% del total de agua contaminada es tratada para eliminar arsénico y otros elementos como Mn y Fe, el resto es simplemente desinfectada antes de pasar a la red de suministro (Djuric et al., 2007).

De acuerdo a Hering et al. (2017), la disponibilidad de información relacionada a la efectividad de los tratamientos para eliminar o reducir el arsénico, es bastante limitada, por lo que sería beneficioso la existencia de bases de datos comunes que permitieran intercambiar experiencias y conocimientos sobre estos aspectos tecnológicos.

6. CONCLUSIONES

Son numerosos los países de Europa que han reportado la ocurrencia de aguas subterráneas con concentraciones de arsénico natural muy superior a 10 $\mu\text{g/l}$ lo que representa un problema ambiental significativo. Además, las aguas con contaminación geogénica de arsénico suelen estar enriquecidas en otros elementos que afectan su calidad como amonio, boro, hierro, manganeso, entre otros.

Los procesos que liberan y acumulan arsénico natural en las aguas subterráneas de Europa en concentraciones elevadas, pueden estar

asociados localmente a procesos geotermales y a mineralizaciones, donde se produce la oxidación de sulfuros, por ejemplo, en zonas donde desciende el nivel piezométrico estacionalmente. Más regionalmente, existen mecanismos que permiten su acumulación en la fase acuosa, incluso cuando la fase sólida no contiene valores elevados de este elemento. Estos pueden ser la disolución y desorción reductiva de As adsorbido o coprecipitado en minerales como oxihidróxidos de Fe y de otros metales como Mn y Al, y la desorción alcalina de estos minerales en condiciones oxidantes. En la Cuenca Panónica son importantes, la disolución y desorción reductiva asociadas en gran medida a los minerales de hierro, aunque la desorción alcalina también ocurre en las áreas de descarga en aguas de mayor tiempo de residencia con pH más elevados. Este último proceso de desorción en condiciones oxidantes, ha sido propuesto, para explicar la liberación de arsénico a partir de FeOOH con valores de pH comprendidos entre 7 y 8.5.

La liberación de arsénico está controlada por el potencial redox, las condiciones de pH, la actividad microbiana, la materia orgánica, la geoquímica del agua, entre los factores más importantes. Dependiendo de las condiciones hidrogeológicas algunos toman más importancia que otros, esto hace que su correlación no siempre sea clara y bien definida. Para condiciones redox y de pH similares, la concentración de arsénico puede variar dentro de un rango importante a cortas distancias, por ejemplo, en los acuíferos del

Cuaternario de la Planicie Húngara, con lo que se asumen otros factores de control como la cantidad de arsénico disponible en los sedimentos.

La parte móvil del arsénico está asociada al Fe y a la materia orgánica principalmente, por esta razón el comportamiento de estos elementos estará relacionado entre sí. Los minerales de hierro son muy abundantes en la Cuenca Panónica y tienen gran capacidad de adsorción de arsénico. La reducción microbiana del As(V) a As(III) y del Fe(III) a Fe(II) en oxihidróxidos son procesos que están asociados y que pueden producir la desorción del As. La disolución de esos minerales también puede ocurrir en condiciones reductoras, en cuyo caso se liberaría Fe y As a la fase acuosa. Una particularidad que se ha observado en la Planicie Húngara es el aumento de la relación As/Fe en las aguas subterráneas respecto a los sedimentos, como consecuencia de la precipitación de minerales autigénicos como la siderita, donde se incorpora más Fe que As, o por una mayor tasa de desorción de arsénico respecto a la disolución.

Respecto a la relación de arsénico y materia orgánica, esta última puede actuar como agente reductor y por lo tanto controlar las condiciones redox. Además, los ácidos húmicos compiten con el As por los sitios de sorción de óxidos e hidróxidos de Fe, lo que puede movilizar y liberar el As a la fase acuosa por intercambio iónico, proceso que es favorecido por los cambios de pH. También

los ácidos húmicos pueden formar compuestos estables con el arsénico y el hierro en la fase acuosa que pueden mantener concentraciones elevadas de los mismos en el agua subterránea.

La cantidad de carbono presente en el acuífero puede condicionar la cantidad de sulfuro disponible para hacer precipitar el As en forma de pirita u otros minerales y así reducir su concentración en el agua. Esto es porque bacterias metanogénicas y sulfato reductoras compiten entre sí y reducen la eficiencia de sus procesos, como, por ejemplo, en la Planicie Sureste Húngara y Oeste Rumana.

La cantidad de arsénico ya presente en las aguas subterráneas puede aumentar aún más como consecuencia de las variaciones estacionales naturales del nivel piezométrico y/o la sobreexplotación. En este último caso, habría una componente antropogénica que agudiza un problema originalmente geogénico (por ejemplo, en Serbia).

Hay que resaltar la importancia de los estudios integrados que permitan construir modelos de extensión regional. Esto es fundamental para poder realizar una adecuada gestión de los recursos hídricos que son transfronterizos, como los de la Cuenca Panónica. Estos acuíferos pueden ser explotados con diferentes regímenes o ser destinados a diversos usos a un lado y a otro de las fronteras de los países. Es necesario un enfoque integrado de gestión para que el proceso sea eficiente, para asegurar la sostenibilidad de los

mismos y no empeorar problemas de calidad que puedan tener como la contaminación geogénica de arsénico.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad A., Van der Wens P., Baken K., De Waal L., Bhattacharya P., Stuyfzand P. (2020). Arsenic reduction to $<1\mu\text{g/l}$ in Dutch drinking water. *Environment International*, 134, Pág. 1-9.
- Aiuppaa A., D'Alessandro W., Federicob C., Palumboc B., Valenzaa M. (2003). The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Applied geochemistry* 18, 1283–1296.
- Amini M., Abbaspour K. C., Berg M., Winkel L., Hug S. J., Hoehn E., Yang H., Johnson C. A. (2008). Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 42(10), 3669–3675.
- Baba A. (2018). Naturally occurring arsenic in geothermal systems in Turkey. *Environmental Arsenic in a Changing World*. Zhu, Guo, Bhattacharya, Ahmad, Bundschuh y Naidu (Eds).
- Bauer M., Blodau C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of The Total Environment*. Volume 354, Issues 2–3, Pág. 179-190.
- Bhattacharya P., Jacks G., Bromssen M. (2010). Arsenic in Swedish groundwater Mobility and risk for

- naturally elevated concentrations: Final Report. Stockholm, Universitets service AB.
- Blard S. (2005). Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, fluor et plomb. Synthèse technique. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Paris
- Bundschuh J., Maity J. P., Nath B., Baba A., Gunduz O., Kulp T., Jean J-S., Kar S., Yang H-J, Tseng Y-T., Bhattacharya P., Chen C-Y. (2013). Naturally occurring arsenic in terrestrial geothermal systems of Western Anatolia, Turkey: Potential role in contamination of freshwaters resources.
- Cama J., Rovira M., Ávila P., Pereira M., Asta M., Grandia F., Martinez-Llado X., Álvarez-Ayuso E. (2010). Distribución de arsénico en la región Ibérica. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Capítulo 6. Pág. 95-136.
- Comisión Europea. (2016). Informe de la Comisión. Informe de síntesis sobre la calidad del agua potable en la Unión en el que se examinan los informes de los Estados miembros correspondientes al período 2011-2013, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 13, apartado 5, de la Directiva 98/83/CE. Accesible en la web: (<https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/reports/ES.pdf>)
- Cortina J. L., Fiuza A., Silva A., Litter M. (2010). Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Capítulo 7. Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Editors: M.I. Litter, A.M. Sancha, A.M. Ingallinella.
- Dalla Libera N., Pedretti D., Fabbri P., Tateo F., Mason L., Piccinini L. (2019). Assessing of arsenic controlling factors in the alluvial aquifer nearby Venice lagoon (NE, Italy). Geophysical Research Abstracts Vol. 21.
- Dimkic M., Djuric D., Josipovic J., Jevtic G. (2010). Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study. International Conference "Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions" (ISARM2010). Pág. 1-6
- Directiva 98/83/CE del Consejo del 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Diario oficial de las Comunidades Europeas. Accesible en la web: <https://boe.es/doue/1998/330/L00032-00054.pdf>
- Djuric D., Josipovic J., Jevtic G., Slimak T., Pusic M. (2007). Groundwater Management in Vojvodina. Water Practice & Technology. Vol 2, N° 3.
- EAWAG. (2017). Geogenic Contamination Handbook. Switzerland.

- European Environment Agency (2018). European Waters Assessment of status and pressures 2018. Accesible en la web: <https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water>.
- Frengstad B. (2002). Groundwater quality of crystalline bedrock aquifer in Norway. Department of Geology and Mineral Resources Engineering. The Norwegian University of Science and Technology.
- Giménez Forcada E., Fernández Fernández A., García Rodríguez M., Gómez Ortiz D., Kohfahl C., López Banut T., Moro Benito T., Rey Moral M. C. Timon Sánchez S., Vega Alegre M., Smedley P. (2016). Identificación de factores geológicos que controlan la distribución de arsénico y otros elementos traza asociados en las masas de agua del sur de la Cuenca del Duero (Proyecto Hidrogeotox). Las aguas subterráneas y la planificación hidrológica. Congreso hispano-luso. Madrid.
- Gómez J., Lillo J., Sahun B. (2006). Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environ Geol.* 50: 1151–1170.
- Habuda-Stanic M., Kules M., Kalajdzic B., Romic Z. (2007). Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210 (2007) 157–162.
- Herath I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J. P., Bhattacharya P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Curr Pollution Rep*, 2: 68-89.
- Hernandez García, M., Fernández Ruiz L. (2002). Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín geológico y minero*, 113 (2): Pág. 119-130.
- Herrera T., Leal L., Miranda S., Benavidez A., Domínguez M. (2013). Arsénico en agua: Presencia, cuantificación analítica y mitigación. Centro de Investigación en Materiales Avanzados Chihuahua, México.
- ICPDR. (2015). The Danube River Basin District Management Plan. Part A – Basin-wide overview. Disponible en la web: <https://www.icpdr.org/main/management-plans-danube-river-basin-published>.
- Jessen S., Larsen F., Bender Koch C., Arvin E. (2005). Sorption and desorption of arsenic to ferrihydrite in a sand filter. *Environmental Science & Technology*. Volume: 39, Issue: 20, Pag. 8045-8051.
- Karro E. and Lahermo P. (1999). Occurrence and chemical characteristics of groundwater in precambrian bedrock in Finland. Geological Survey of

- Finland. Special Paper 27. Pág. 85–96.
- Katsoyiannis, I., Mitrakas, M., Anastasios, Z. (2014). Arsenic occurrence in Europe: emphasis in Greece and description of the applied full-scale treatment plants. *Desalination and water treatment*. Pág. 1-4.
- Kisic I., Nemicic-Jurec J., Basic F., Zgorelec Z. (2018). The origin of arsenic in soils and groundwater of the Pannonian Part of Croacia. *The Holistic Approach to Environment* 8. Pág. 23-36.
- Lillo, J. (2008). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Accesible en: https://www.researchgate.net/publication/266597632_Peligros_geoquimicos_Arsenico_de_origen_natural_en_las_aguas.
- Lindberg A., Goessler W., Gurzau E., Koppova K., Rudnai P., Kumar R., Fletcher T., Leonardi G., Slotova K., Gheorghiu E., Vahter M. (2006). Arsenic exposure in Hungary, Romania and Slovakia. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 203-208.
- McGrory R., Brown C., Bargary N., Hunter N., Williams, Mannix A., Zhang C., Henry T., Dalya E., Nicholas S., Petrunica B., Lee M., Morrison L. (2017). Arsenic contamination of drinking water in Ireland: A spatial analysis of occurrence and potential risk. *Science of the Total Environment* 579. Pág. 1863–1875.
- Medunić, G., Fiket, Z., Ivanić, M. (2019) Arsenic Contamination Status in Europe, Australia, and Other Parts of the World. *Arsenic in drinking water and food*. Pág. 183-233.
- Nordstrom K. (2002). Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science*. Vol 296. Pág. 2143-2145.
- Papic P., Cuk, M. Todorovic M., Stojkovic J., Hajdin B., Atanackovic N., Polomic D. (2012). Arsenic in tap water of Serbia's south Pannonian Basin and arsenic risk assessment, *Pol. J. Environ. Stud.* 21 1783–1790.
- Romic Z., Habuda-Stanic M., Kalajdzic B, Kules M. (2010). Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Applied Geochemistry* 26. Pág. 37-44.
- Rowland H., Omoregie E., Millot R., Jiminez C., Mertens J., Baciú C., Stephan J., Berg M. (2011). Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry*, Elsevier, 1-17.
- Smedley P., Kinniburgh D. (2001). Source and behaviour of arsenic in natural waters *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water*. Chapter 1.

- Smedley, P., Kinniburgh, D. (2005). Arsenic in groundwater and the environment. British geological survey.
- Smedley, P L. (2008). Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers. In: Arsenic in Groundwater: A World Problem. Appelo, C A J (editor). Pág. 4–32.
- Sun, W. (2018). Elevated oxidizing compounds influencing the biochemistry of arsenic in subsurface environments. Environmental Arsenic in a Changing World. Pag. 99-101.
- Ujevic Bosnjak M., Casiot C., Duic Z., Fazinic S., Halamic J., Sipos L., Santo V., Dadic Z. (2013). Sediment characterization and its implications for arsenic mobilization in deep aquifers of eastern Croatia. Journal of Geochemical Exploration. Volumes 126–127, Pág. 55-66.
- UNECE (2007). Transboundary Groundwaters in South-Eastern Europe. Accesible en la web: www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/blanks/assessment/gw_see_1.pdf.
- UNESCO. (2007). Transboundary Aquifers in Hungary Ministry of Environment and water. Paris.
- Van der Wens P., Ahmad A. (2018). Integrating arsenic in water safety planning in the Netherlands. Environmental arsenic in a changing world. Pág. 618-619.
- Varsányi I., Kovács L. (2006). Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. Applied geochemistry, Volume 21, Pág. 949-963.
- Varsányi I., Kovács L. (2017). Distribution of dissolved arsenic in a sedimentary environment from the near-surface to a depth of 2500 m, and factors controlling distribution, Applied Geochemistry, Volume 80, Pág. 168-175.
- Webster J., Nordstrom K. (2003). Geothermal arsenic. En Welch A. and Stollenwerk K. (Eds) Arsenic in groundwater. Chapter 4, Pág. 101-125.
- WHO (2011) Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. ISBN 978 92 4 154815

Editores:

Universidad de Alcalá

Universidad Rey Juan Carlos

Diseño y maquetación: IMDEA Agua

ISBN: 978-84-09-38096-1