

Libros de **Cátedra**

Modelos de dispersión y distribución de contaminantes en el ambiente

Laura Andrea Massolo (coordinadora)

FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS

e
exactas


EDITORIAL DE LA UNLP



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

MODELOS DE DISPERSIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES EN EL AMBIENTE

Laura Andrea Massolo
(coordinadora)

Facultad de Ciencias Exactas



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



Índice

Capítulo 1

Introducción al modelado ambiental _____ 4

Laura Massolo y Germán Castagnasso

Capítulo 2

Herramientas aplicadas a modelos multimediales _____ 18

Germán Castagnasso y Laura Massolo

Capítulo 3

Modelado de la especiación química de cationes en aguas superficiales _____ 35

Andrés Porta

Capítulo 4

Modelos de dispersión de contaminantes en aire _____ 54

Laura Massolo y Germán Castagnasso

Capítulo 5

Modelos numéricos aplicados _____ 76

Micaela B. Del Sole y Erica Yanina Sánchez

Capítulo 6

Modelos utilizados en emergencias _____ 94

Karina B. Balbi

Los autores _____ 109

CAPÍTULO 1

Introducción al modelado ambiental

Laura Massolo y German Castagnasso

Resumen: En este capítulo se desarrollará una introducción al tema explicando el uso y la importancia de los modelos de dispersión y distribución de contaminantes en los distintos compartimentos ambientales como así también su relevancia en el estudio de impactos ambientales y análisis de riesgo.

Introducción

El cambio climático ahora es reconocido como una prioridad global y requiere de acciones internacionales para garantizar que nuestro planeta siga siendo habitable, dichas acciones requieren de una apropiada interpretación, seguimiento y predicción, siendo el modelado ambiental una herramienta fundamental para lograrlo.

Actualmente sigue en aumento el número de productos químicos que se desarrollan y vuelcan en la economía global y por consiguiente en el ambiente. Paralelamente los desarrollos tecnológicos nos permiten medir concentraciones ambientales a niveles de picogramos (10^{-12} pg). Los enormes avances en toxicología nos revelan efectos cada vez más detallados de los productos químicos sobre los organismos, lo que nos incluye a los seres humanos en un mismo ambiente. La explosión de la tecnología de la información ha revolucionado el acceso a los datos sobre los sistemas ambientales y las propiedades fisicoquímicas que los definen.

Más que nunca necesitamos modelos que proporcionen una interpretación de la dispersión, distribución y destino químico en nuestro ambiente que nos permitan guiar los esfuerzos en el estudio, la regulación y la remediación.

Las sustancias liberadas al ambiente se dispersan y distribuyen transportadas por el viento o el caudal del río por distintos fenómenos como dispersión, difusión, advección. Según su afinidad con cada compartimento/subcompartimento se reparten según las leyes de la física y la química. También sufren transformaciones químicas (degradación, generación, especiación) con distintas velocidades y pueden bioacumularse.

En función de su afinidad por las distintas fases (aire, agua (superficial - subterránea), suelos, sedimentos, plantas, etc.) los productos químicos se reparten y si se establece la situación de equilibrio termodinámico se pueden definir constantes específicas, o coeficientes de reparto, K , que dependen de la sustancia y las propiedades de las fases. Estos coeficientes de reparto pueden calcularse mediante parámetros termodinámicos de cada sustancia. En tal sentido, K_{AW} se relaciona con

la presión de vapor, la constante de Henry y la solubilidad en agua; K_{ow} con la solubilidad en agua y en octanol, K_{oc} (partición entre agua y suelo o sedimento) con la solubilidad en agua y la afinidad por la fracción de carbono en suelo o sedimentos; K_{OA} con la presión de vapor y la afinidad por octanol.

Los modelos de dispersión y distribución de contaminantes simulan estos repartos y la dispersión en aire con el fin de establecer las máximas concentraciones del contaminante en cuestión en los distintos compartimentos. En tal sentido resultan una herramienta sumamente útil tanto en el ámbito público como privado para evaluaciones de impacto ambiental, análisis de riesgo, elaboración y seguimiento de planes de gestión ambiental, requerimientos regulatorios, entre otros. Dentro de la oferta de modelos disponibles podemos encontrar modelos a escala local, regional y global de distinto grado de complejidad.

Definición del modelado

De manera general, podemos definir a un modelo como una reproducción artificial y simplificada de un sistema complejo bajo análisis, que permite observar y estimar el comportamiento de los componentes de interés en función de los parámetros que lo caracterizan y de los datos que le son incorporados. La razón básica de usar un modelo es que su respuesta es más fácil de obtener y estudiar que la respuesta del sistema real. En tal sentido, los modelos ambientales tienen por objeto la predicción de comportamiento de un contaminante en el ambiente. Son ampliamente utilizados para evaluar el impacto de los contaminantes emitidos por diversas fuentes sobre distintos compartimentos. Para poder realizar una aplicación exitosa de los mismos, es necesario comprender conceptos básicos sobre propiedades fisicoquímicas de los compartimentos, de meteorología, topografía, áreas de sensibilidad como así también las ecuaciones que los gobiernan.

Las administraciones públicas cada vez más utilizan los modelos de dispersión y distribución de contaminantes como herramienta fundamental para la toma de decisiones relacionada con el lineamiento de políticas ambientales, en la definición de objetivos y metas, y en la evaluación de planes, programas o proyectos. En tal sentido, se utilizan para evaluar la viabilidad de los proyectos de instalaciones potencialmente generadoras de contaminantes ambientales, evaluar instalaciones en actividad, otorgar licencias de emisión y establecer las medidas correctoras y/o mitigadoras que sean necesarias. También son utilizados por consultoras privadas y empresas y en numerosos proyectos de investigación y transferencia.

Se puede encontrar información sobre el uso de modelos en la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, Air Quality Dispersion Modeling, 2022), CEMC de la Universidad de Trent, Canada (Trent, 2022), el Ministerio de Ambiente de la Provincia de Buenos Aires (PBA, 2022). Asimismo, la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural perteneciente al Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA) del Gobierno de España, elaboró un documento donde analiza las limitaciones y fortalezas de diversos softwares para el estudio del transporte y destino de contaminantes en diferentes matrices como suelo, agua (superficial y subterránea) y atmósfera.

Exactitud y complejidad de los modelos

Una exactitud mayor (una descripción del sistema mucho más próxima a la realidad que se intenta explicar/interpretar) exige una complejidad superior. Una mayor complejidad implica una capacidad descriptiva y predictiva mayor, mecanismos más refinados con un incremento en las variables (parámetros), en la cantidad y calidad de datos necesarios. La mayor complejidad está asociada también con un aumento en la incertidumbre total del modelo

Sin embargo, no es posible continuamente ganar en la exactitud aumentando la complejidad de los modelos. Por lo tanto, a no ser que el tiempo y los recursos disponibles sean infinitos, un compromiso en términos de complejidad es necesario para alcanzar un nivel óptimo de incertidumbre.

Selección y desarrollo del modelo

A partir de la elaboración del modelo conceptual (reconocimiento y análisis del problema o situación en estudio) se desarrolla o selecciona el “modelo apropiado” que mejor represente al modelo conceptual. Elaborar un modelo de un sistema en estudio es un modo habitual en las ciencias exactas y naturales para parametrizar y explicar su funcionamiento. Es decir, establecer las relaciones y procesos que allí se dan en términos cuantitativos, y a partir de éstos, establecer una formulación matemática que permita extrapolar esta explicación en el tiempo y el espacio, en distintas condiciones operativas y de este modo conocer cuál puede ser su comportamiento en diversos escenarios de interés.

Se debe seleccionar un conjunto de supuestos que sea lo suficientemente detallada para resultar útil y fiel descriptor de la realidad mientras que evite una descripción tan compleja que resulte difícil de interpretar. Debe haber un compromiso entre la complejidad de los datos de entrada, el costo computacional, el nivel descriptivo y la incertidumbre de los resultados. Por lo tanto, se recomienda utilizar sólo el detalle mínimo necesario considerando los procesos relevantes que controlan la distribución del contaminante y que permita describir cuantitativamente su destino final con un error menor al aceptado.

Objetivos del modelado ambiental

- Ganar un mejor entendimiento de los procesos ambientales
- Determinar concentraciones de sustancias químicas en los diversos compartimentos de un ecosistema, para usar en evaluación de exposición, impactos y riesgos
- Predecir concentraciones ambientales futuras
- Satisfacer requerimientos regulatorios relacionados a emisiones, descargas y transferencia
- Usar hipótesis de testeo relacionadas a procesos, alternativas de control de contaminantes
- Generar datos para pos-procesamiento: comunicación, visualización y animación

Variables a considerar en la elaboración del modelo conceptual

El alcance del modelo conceptual debe ser aquel que se ajuste mejor a las necesidades del proyecto sin consumir recursos innecesariamente. Si resulta muy simplificado pierde robustez, derivando en un riesgo sobreestimado o subestimado, y la necesidad de repetir el proceso. Por otro lado, un modelo conceptual demasiado complejo puede exigir datos difíciles de procesar y consume más recursos. Por lo tanto, es importante reconocer las distintas variables involucradas con las fuentes de contaminación, los vectores y los receptores de mayor relevancia como así también identificar aquellas variables que pueden considerarse despreciables para nuestro sistema. En la figura 1.1 podemos ver algunos ejemplos de las variables mencionadas.

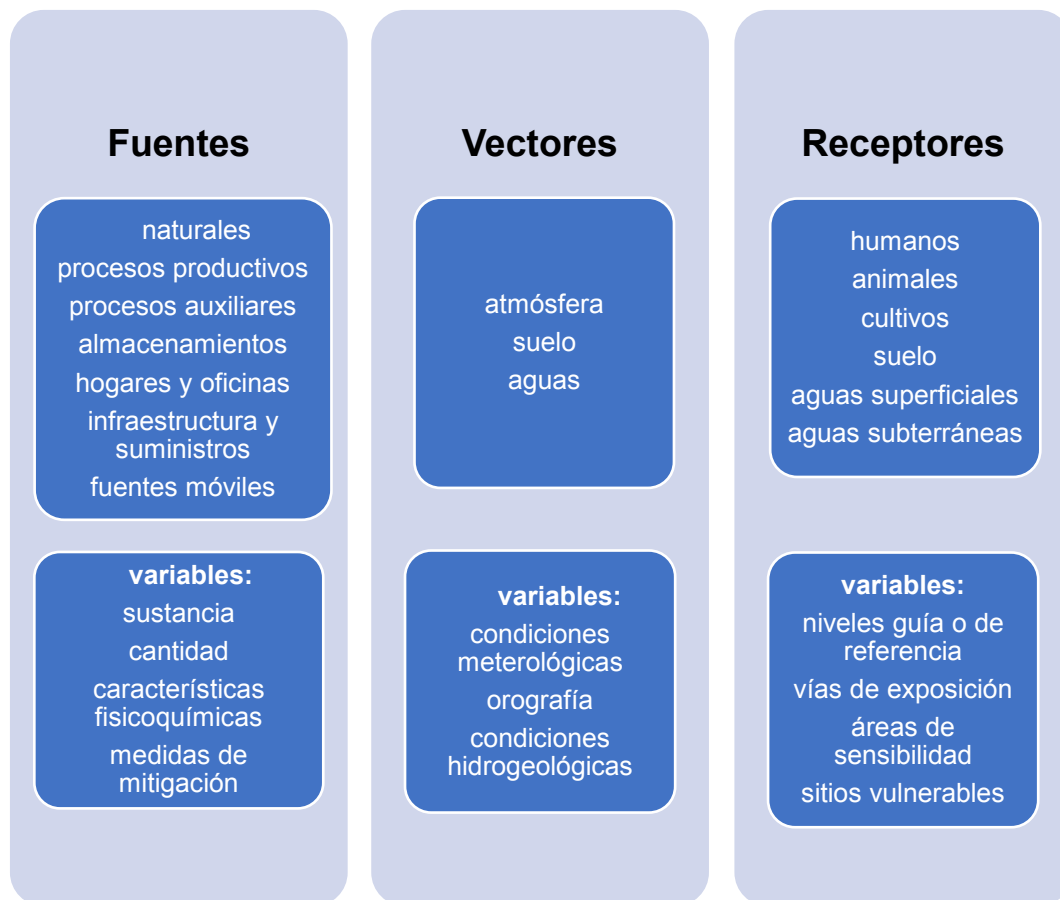


Figura 1.1: Ejemplo de fuentes, vectores y receptores y sus variables involucradas

Selección del modelo apropiado

La oferta de modelos que se puede encontrar en el mercado actual es muy numerosa y variada en cuanto a su tipología. Por lo tanto, su elección es un compromiso entre la complejidad de los datos de entrada, el costo computacional, el nivel descriptivo y la incertidumbre de los resultados.

Una clasificación simple en cuanto a grado de complejidad y formulación matemática es agruparlos en analíticos y numéricos, siendo estos últimos más precisos y de mayor complejidad.

En muchos casos, la ausencia o dificultad de obtención de los datos de entrada es el criterio básico de decisión para el uso de modelos analíticos sencillos ya que de nada sirve usar un modelo más sofisticado si no tenemos datos para su alimentación y debemos realizar demasiadas suposiciones que nos llevarán indefectiblemente a cometer errores.

A continuación, haremos una breve descripción de ambos tipos de modelos:

Modelos analíticos

Este tipo de modelos son útiles para una primera aproximación al problema enfocado a la toma de decisiones. Generalmente las ecuaciones consideradas permiten la obtención de un resultado de manera simple y rápida. Permiten simulaciones de una dimensión o dos dimensiones y son, razonablemente exigentes en cuanto a la necesidad de datos de entrada. Aunque son modelos fáciles de usar y que no requieren de paquetes de datos de entrada complejos, éstos se basan en hipótesis de partida, en ocasiones, muy simplificadas. No se aconsejan para condiciones atmosféricas muy estables, terrenos complejos, mezclas de compuestos con reacciones químicas. En la tabla 1.1 se muestran ventajas y desventajas del uso de este tipo de modelos.

MODELOS ANALÍTICOS	
ventajas	desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • fórmulas sencillas • cálculos rápidos • uso libre o económicos • uso intuitivo • entorno amigable 	<ul style="list-style-type: none"> • solo aplicable a sistemas sencillos • la mayoría incluyen muchas suposiciones • no necesitan gran cantidad de datos de alimentación • resultados conservadores

Tabla 1.1: ventajas y desventajas de los modelos analíticos

Modelos numéricos

Los modelos numéricos suelen utilizarse para modelos conceptuales complejos. Surgen de la resolución de las ecuaciones gobernantes mediante el uso de métodos numéricos tales como

diferencias finitas, elementos y volúmenes finitos. Requieren la adquisición específica de un gran conjunto de datos de entrada complejos en cuanto a facilidad de obtención o procesamiento previo, con una amplia cobertura espacial y temporal de los distintos procesos que tienen lugar. Permiten simulaciones en tres dimensiones (3D).

Estos modelos dan un resultado más ajustado a la realidad que los modelos analíticos, pero son más complicados y requieren más tiempo para su correcta aplicación. Requieren de un análisis más exhaustivo en la fase inicial de desarrollo del modelo conceptual, que generalmente requiere de un usuario experto. En la tabla 1.2 se muestran ventajas y desventajas del uso de este tipo de modelos.

MODELOS NUMÉRICOS	
ventajas	desventajas
<ul style="list-style-type: none"> •aplicables a sistemas complejos •resultados con alto grado de confianza 	<ul style="list-style-type: none"> •requieren gran cantidad de datos de entrada •generalmente requieren licencia para su uso •requieren datos y conocimiento de climatología, topografía hidrogeología, entre otros •el proceso no es muy intuitivo por lo cual requieren operadores calificados •la confiabilidad de los resultados dependen de los datos de entrada

Tabla 1.2: ventajas y desventajas de los modelos numéricos.

Enfoques de modelado

Modelos multimediales

Los modelos multimediales son desarrollos basados en el concepto de fugacidad, un criterio de equilibrio que ha demostrado ser un método muy conveniente y elegante para calcular la partición del equilibrio de un compuesto químico entre distintos compartimientos ambientales o multimedia de un entorno. Se ha utilizado ampliamente y con éxito en los cálculos de procesamiento del destino de productos químicos en el ambiente.

En la propuesta de los modelos multimediales el ambiente es considerado conformado por compartimientos homogéneos (subsistemas, fases) que intercambian materia y energía entre sí, dando lugar a 4 modelos básicos de complejidad creciente, en función de las propiedades consideradas en cada compartimento y sus interfases, el tipo de interacción que regula el intercambio (equilibrio/estado estacionario / estado no estacionario) y si se trata de un sistema abierto o cerrado. Figura 1.2

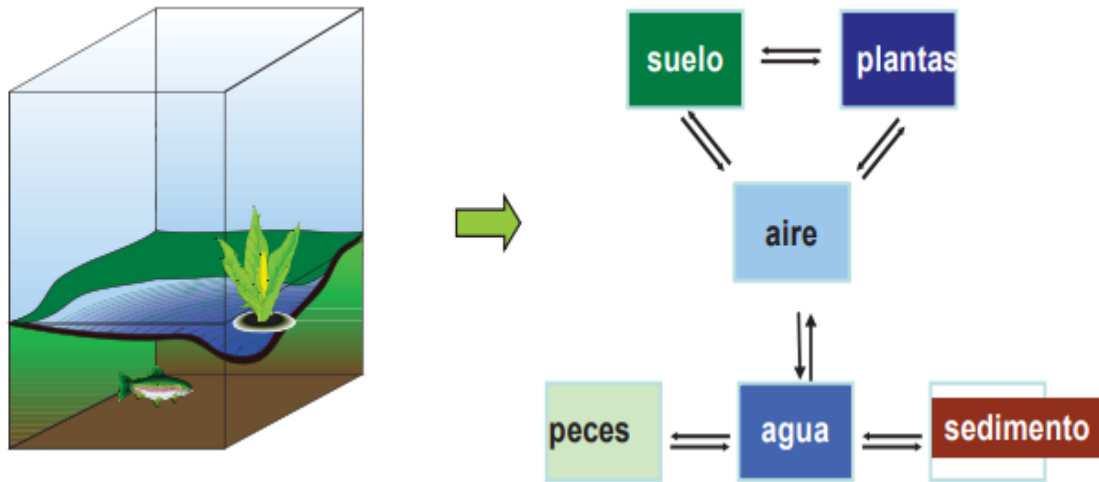


Figura 1.2 Esquema de seis compartimentos simples en equilibrio, con las interacciones entre ellos.

La fase puede ser continua (aire, agua) o partículas que no están en contacto, pero residentes en una misma fase: material particulado (aerosoles), o la biota en el agua. Las fases pueden ser químicamente similares, pero diferentes físicamente, por ejemplo, la troposfera o inferior de la atmósfera, y la estratosfera o en la alta atmósfera. Es conveniente agrupar a toda la biota junta dentro de cada fase. Si los compartimentos están en contacto la sustancia química puede migrar entre ellos (aire y agua), en otros que no están en contacto (aire-sedimentos), la transferencia directa no es posible. Algunas fases son accesibles en poco tiempo a la migración de sustancias químicas (aguas superficiales), pero otros sólo son accesibles lentamente (el profundo lago o aguas oceánicas), o efectivamente no del todo (por ejemplo, suelo, profundo o roca) (Massolo, 2015).

Para estimar la distribución de un contaminante liberado en el ambiente entre compartimentos del ecosistema (compartimentalización) debe considerarse:

- Sus parámetros fisicoquímicos específicos que le otorgan mayor o menor afinidad por los distintos compartimentos (aire, agua, suelo, biota) y su concentración o flujo másico de ingreso y de egreso (incluyendo pérdida por degradación, adsorción, complejación, etc.).
- Las dimensiones de los compartimentos en estudios y los valores de las propiedades que determinan la distribución del contaminante en cuestión.
- Todo ellos integrado e enlazado mediante formulaciones matemáticas coherentes y asociadas, de manera de constituir un modelo descriptivo.

Actualmente las simulaciones matemáticas del destino químico son más precisas, completas y confiables. Se ha demostrado que son consistentes con los datos de monitoreo ambiental y han ganado mayor credibilidad como herramientas de apoyo a la toma de decisiones a nivel de gestión. Sin duda, esta tendencia continuará, especialmente a medida que los jóvenes científicos y licenciados ambientales tomen las riendas de la ciencia ambiental y continúen desarrollando nuevos modelos de multimediales.

En este libro, exploraremos el concepto de fugacidad y las ecuaciones que nos permitan explicar y deducir el destino ambiental de distintos productos químicos en el Aire, Agua, Suelo y Sedimentos y los sub-compartimentos asociados, analizaremos los distintos enfoques y presentaremos los principales desarrollos de software en la materia.

Se recomienda al lector realizar un repaso de los principales conceptos asociados a fugacidad descriptos en el capítulo 6 del libro de cátedra Introducción a las herramientas de gestión ambiental (Massolo, 2015).

Modelos de calidad del aire

Los modelos de calidad del aire utilizan técnicas matemáticas y numéricas para simular los procesos físicos y químicos que afectan los contaminantes atmosféricos a medida que se dispersan y reaccionan en el aire. Se basan principalmente en la ejecución de una serie de datos de entradas como ser los registros meteorológicos, información sobre las fuentes de estudio, tasas de emisión y altura de chimenea. Estos modelos están diseñados para caracterizar los contaminantes primarios que se emiten directamente a la atmósfera y, en algunos casos, los contaminantes secundarios que se forman como resultado de reacciones químicas complejas dentro de la atmósfera (US-EPA, 2022).

Los modelos de calidad de aire son utilizados como herramientas para la gestión de la calidad del aire desde el punto de vista regulatorio, dado que son ampliamente utilizados por las agencias ambientales encargadas de identificar las fuentes de contaminación, controlar la emisión atmosférica y ayudar en el diseño de estrategias efectivas para reducir los contaminantes atmosféricos perjudiciales para la salud y el ambiente. Por ejemplo, estos modelos se pueden usar durante el proceso de obtención de licencias ambientales de habilitación para industrias, para verificar que una nueva fuente no exceda los estándares de calidad del aire ambiental o, si es necesario, determinar los requisitos de control adicionales apropiados sobre un generador. Por ejemplo, puede nombrarse el proceso de obtención de la Licencia de Emisiones Gaseosas a la atmósfera (LEGA) que todo generador de emisiones debe solicitar en la provincia de Bs As, cuya autoridad de aplicación es el Ministerio de Ambiente.

Además, los modelos de calidad del aire también se pueden utilizar para predecir futuras concentraciones de contaminantes de múltiples fuentes de generación después de la implementación de un nuevo programa regulatorio, a fin de estimar la efectividad del programa para reducir las exposiciones dañinas para la población y el ambiente.

Los modelos de calidad del aire más utilizados se pueden agrupar como:

Modelos de dispersión

Son modelos que generalmente se usan en el proceso de obtención de Licencias ambientales para estimar la concentración de contaminantes en receptores específicos a nivel del suelo que rodean una fuente de particular.

Estos modelos utilizan formulaciones matemáticas para caracterizar los procesos atmosféricos que dispersan un contaminante emitido por una fuente. Con base en las entradas de emisiones y registros **meteorológicos**, se puede usar un modelo de dispersión para predecir las concentraciones en ubicaciones seleccionadas de receptores a favor del viento. Estos modelos de calidad del aire se utilizan para determinar el cumplimiento de los Estándares Calidad del Aire Ambiental que en el caso de la Provincia de Bs As se encuentran regulados en la Tabla A del Decreto 1074/18 además de otros requisitos normativos, como la Revisión de Nuevas Fuentes de generación. Muchas agencias ambientales a nivel mundial eligen esta estrategia de gestión siendo la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. una de las que más desarrollo han realizado al respecto.

El modelo de dispersión de aire preferido por la EPA de EE. UU y utilizado por muchas agencias ambientales es el denominado AERMOD. El desarrollo de AERMOD comenzó en 1991, basado en las indicaciones de AERMIC (Comité de mejora del modelo regulatorio de la Sociedad Meteorológica Estadounidense / Agencia de Protección Ambiental) que delineó una nueva base para los modelos de calidad del aire en estado estacionario para ser utilizados con fines regulatorios. A partir de diciembre de 2007, AERMOD ha reemplazado a ISC3 entre los modelos recomendados por la EPA de EE. UU. para modelar el impacto de fuentes industriales a nivel del suelo y elevadas en terrenos planos o moderadamente complejos.

Modelos fotoquímicos

Son modelos que se utilizan normalmente en evaluaciones regulatorias o de políticas públicas para simular los impactos de todas las fuentes al estimar las concentraciones de contaminantes y la deposición de estos, considerando a los mismos tanto como inertes o químicamente reactivos en grandes escalas espaciales.

Los modelos fotoquímicos de calidad del aire se han convertido en herramientas ampliamente reconocidas y utilizadas de forma rutinaria para el análisis a nivel regulatorio y para demostrar el grado de cumplimiento mediante la evaluación de la eficacia de las estrategias de control. Estos modelos fotoquímicos son modelos de calidad del aire a gran escala que simulan los cambios en las concentraciones de contaminantes en la atmósfera utilizando un conjunto de ecuaciones matemáticas que caracterizan los procesos químicos y físicos en la atmósfera. Estos modelos se aplican en múltiples escalas espaciales como ser la local, regional, nacional y global.

Hay dos tipos de modelos fotoquímicos de la calidad del aire que se usan comúnmente en las evaluaciones: el modelo de trayectoria lagrangiana que emplea un marco de referencia móvil y el modelo de cuadrícula euleriana que usa un sistema de coordenadas fijo con respecto al suelo.

Los esfuerzos de modelado de generaciones anteriores a menudo adoptaron el enfoque de Lagrange para simular la formación de contaminantes debido a su simplicidad computacional. Sin embargo, la desventaja del enfoque lagrangiano es que los procesos físicos que puede describir son algo incompletos. La mayoría de los modelos fotoquímicos operativos actuales de la calidad del aire han adoptado el modelo de cuadrícula Euleriana tridimensional principalmente

debido a su capacidad para caracterizar mejor y más completamente los procesos físicos en la atmósfera y predecir las concentraciones de especies en todo el dominio del modelo.

Modelos de receptores

Los modelos de receptores son procedimientos matemáticos o estadísticos para identificar y cuantificar las fuentes de contaminantes del aire en una ubicación receptora. A diferencia de los modelos fotoquímicos y de dispersión de la calidad del aire, los modelos de receptores no utilizan emisiones de contaminantes, datos meteorológicos ni mecanismos de transformación química para estimar la contribución de las fuentes a las concentraciones en los receptores.

Los modelos de receptores utilizan las características químicas y físicas de los gases y partículas medidos en la fuente y el receptor para identificar la presencia y cuantificar las contribuciones de la fuente a las concentraciones del receptor. Por lo tanto, estos modelos son un complemento natural de otros modelos de calidad del aire y se utilizan como parte de los esfuerzos regulatorios para identificar las fuentes que contribuyen a los problemas de calidad del aire.

Otros modelos

Uno de los modelos actualmente utilizado de manera gubernamental para el control de la calidad de aire es el denominado CMAQ desarrollado y operado por la EPA de los EEUU cuya sigla se denomina como Sistema de modelado de la calidad del aire comunitario a multiescala.

El CMAQ permite representar de manera integral los procesos más importantes que afectan la calidad del aire y la química atmosférica. Consta de un conjunto de programas para realizar simulaciones de modelos de calidad del aire, combinando el conocimiento actual en ciencia atmosférica, técnicas de computación multiprocesador y un marco de código abierto para brindar estimaciones rápidas y técnicamente sólidas para los compuestos ozono, material particulado, compuestos químicos y predicciones de los procesos de deposición ácida. (Brewer, 2005)

Las simulaciones incluyen como datos de entrada las emisiones provenientes de una amplia gama de fuentes, así como el transporte por el viento y la deposición por eventos de precipitación. El Sistema CMAQ utiliza una extensa base de datos de reacciones químicas atmosféricas para predecir la concentración de compuestos químicos y la pérdida de contaminantes a medida que son transportados por el viento desde sus fuentes de emisión. Además de las especies en fase gaseosa, muchos contaminantes existen parcial o totalmente en forma de partículas en el aire, lo que les da el potencial de interactuar con la radiación solar entrante y las nubes cuyas dinámicas son especialmente complejas (Carlton, 2008).

Un gran desafío para modelos como CMAQ es capturar la variabilidad en las emisiones provocadas por el hombre y los patrones climáticos de un área, región o para todo el mundo. Además de las variaciones en el espacio, los métodos CMAQ tienen que lidiar con las emisiones y los cambios climáticos que ocurren durante décadas, a lo largo de las estaciones e incluso en el transcurso de un día (Ervens, 2015).

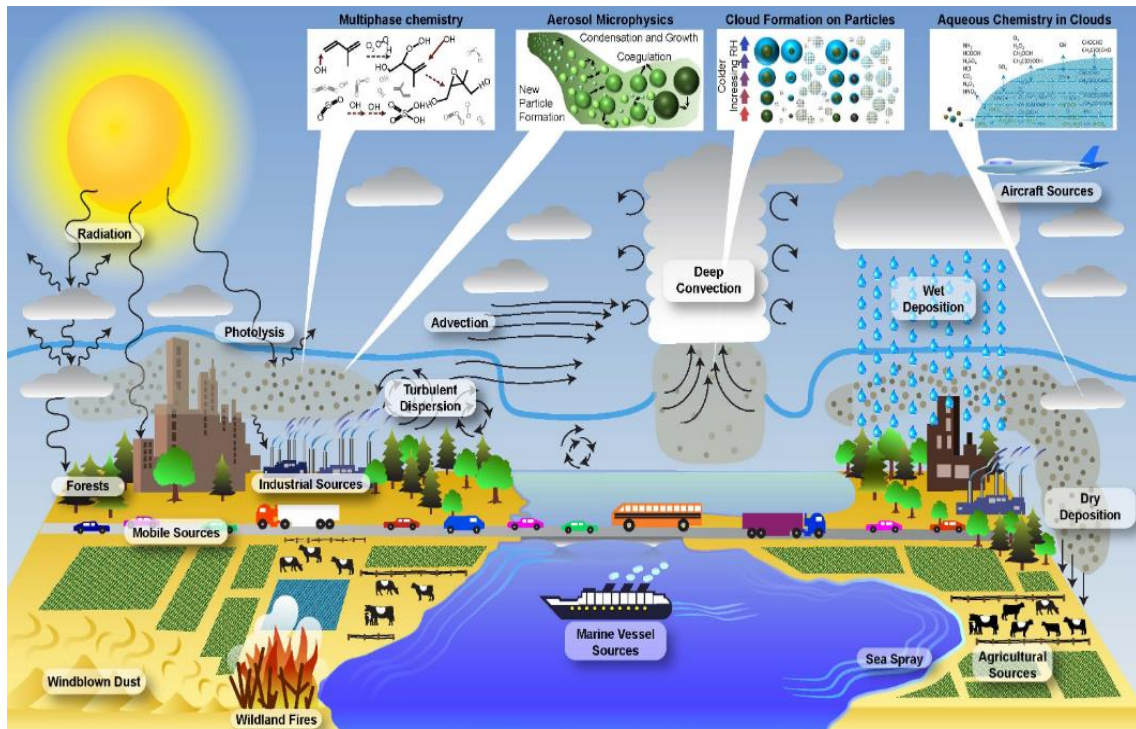


Figura 1.3 Descripción general de los procesos contemplados en el modelo CMAQ Fuente USEPA

El sistema CMAQ simula la química de los contaminantes transportados por el aire con un enfoque semiintegrado. Las reacciones químicas pueden ocurrir completamente en fase gaseosa, completamente en fase de partículas o involucrando compuestos en fase gaseosa en superficies de partículas; los impactos netos de todos estos tipos de reacciones se calculan simultáneamente. Al mismo tiempo, se calculan los efectos de las precipitaciones y la evaporación de compuestos entre la fase gaseosa y cualquier partícula existente. (Hansen, 2003). El papel de las nubes en la química atmosférica también se calcula en forma paralela, ya que la oxidación de parcelas de aire nublado puede producir grandes cantidades de masa de partículas, especialmente a partir de compuestos con azufre o compuestos orgánicos. (Philip, 2014). Los principales módulos de cálculo se pueden resumir como:

- Fotólisis
- Química multifase.
- Microfísica de partículas en el aire.
- Procesos químicos transmitidos por las nubes.

A continuación, ejemplos de salidas graficas para Ozono (Figura 1.4) y PM_{2.5} (Figura 1.5) pronosticada por CMAQ para los EE. UU.: (SCAM USEPA, 2022)

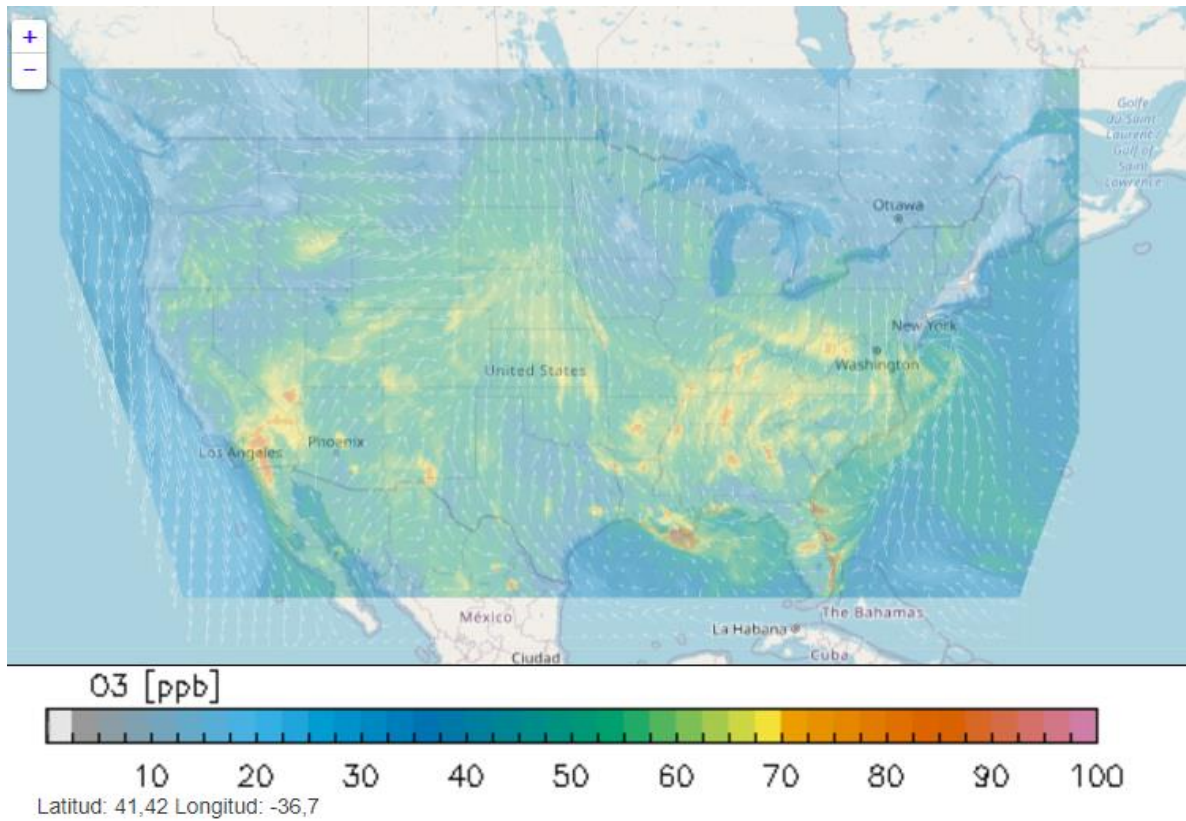


Figura 1.4: La siguiente imagen predeterminada muestra el ozono pronosticado por el modelo entre junio y agosto de 2012 para los Estados Unidos. Luego, los vientos transportan el ozono desde las fuentes de contaminación hasta los lugares a favor del viento. Las flechas blancas representan la dirección y la velocidad del viento en la superficie pronosticadas por el modelo.

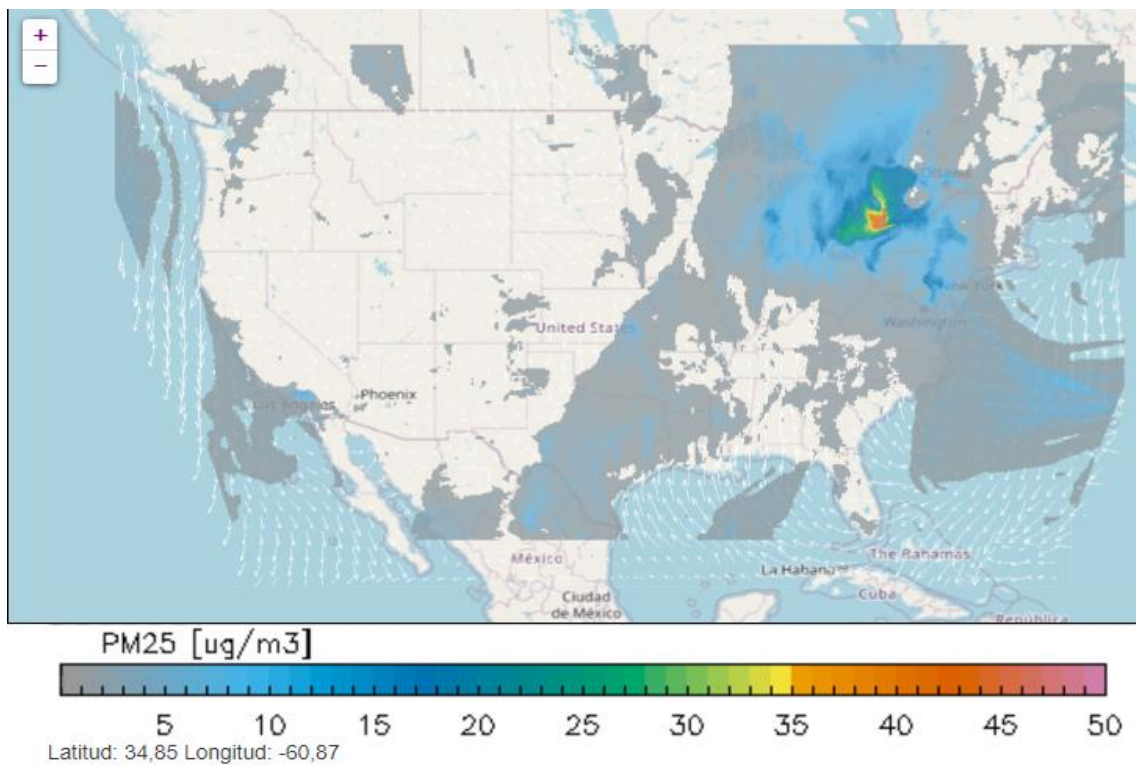


Figura 1.5: La siguiente figura muestra una instantánea pronosticada por el modelo entre junio y agosto de 2012 para la concentración de PM-2.5.

Enfoque para el modelo de calidad del aire de próxima generación

El futuro de los modelos globales de calidad del aire a múltiples escalas, son los enfoques de modelos meteorológicos que incluyen el refinamiento de malla sin fisuras desde escalas globales a locales. Estas estructuras de malla son ideales para el modelado de la calidad del aire, ya que cubren todo el mundo con una malla gruesa, pero pueden resolver áreas de interés a escala regional con una malla mucho más fina. O, un refinamiento adicional a una región local como una ciudad específica o incluso varios centros urbanos donde la calidad del aire sigue siendo un problema de salud. (Pleim J., 2018)

Entre Los modelos de calidad del aire de próxima generación, podemos nombrar al modelo de predicción a través de escalas (MPAS) el cual proporciona una malla de cuadrícula meteorológica computacional. El componente de calidad del aire está en proceso de rediseño del modelo 3D CMAQ actual a un modelo de columna 1D (dimensión vertical solamente) donde MPAS manejará el transporte horizontal de concentraciones químicas. Este diseño resultará en flexibilidad, eficiencia y consistencia (Bullock Jr., 2018) Figura 1.6.

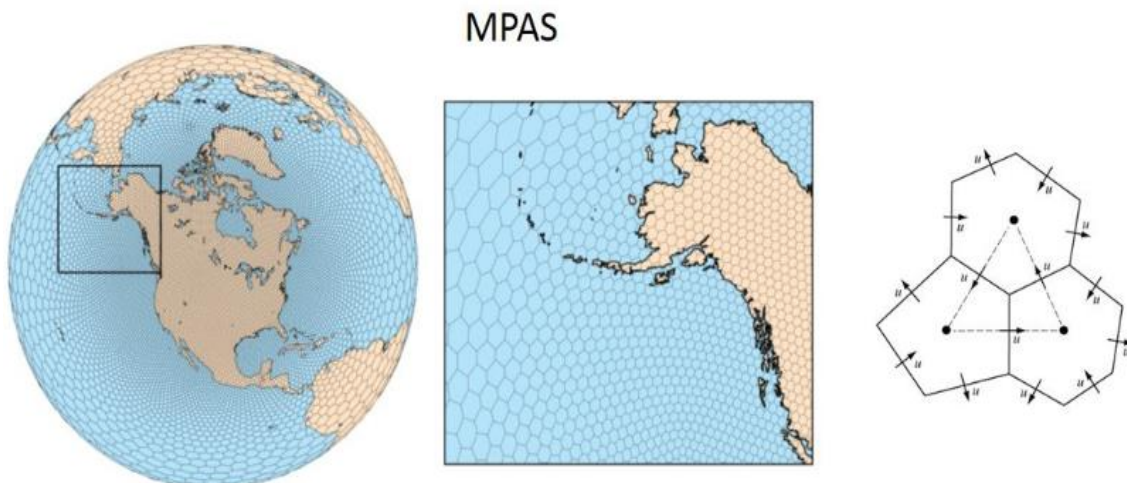


Figura 1.6 Transición de celdas de cuadrícula grandes a escala global a celdas finas a escala urbana

La transición de celdas de cuadrícula grandes a escala global a celdas finas a escala urbana y cercana a la urbana se observa de derecha a izquierda. El tamaño de las celdas de la cuadrícula puede cambiar drásticamente, aunque sin problemas, a lo largo de cientos de kilómetros (centro). Los ángulos, las longitudes de los lados e incluso el número de lados de cada celda de la cuadrícula es variable en toda la cuadrícula del modelo.

Bibliografía

Brewer, P. y. (2005). Trends in speciated fine particulate matter and visibility across monitoring networks in the southeastern United States. *ournal of Air & Waste Management*.

- Bullock Jr., O. F. (2018). Adding four-dimensional data assimilation by analysis nudging to the Model for Prediction Across Scales – Atmosphere (version 4.0). *Geosci. Model Dev.*, 11, 2897–2922, <https://doi.org/10.5194/gmd-11-2897-2018>, 2018.
- Carlton, A. T. (2008). CMAQ model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: comparisons of organic carbon predictions with measurements. *Environmental Science & Technology*, 42, 8798–8802. doi: 10.1021/es801192n.
- CFR US. (2022). PARTE 51 - REQUISITOS PARA LA ELABORACIÓN, ADOPCIÓN Y PRESENTACIÓN DE PLANES DE IMPLEMENTACIÓN. Obtenido de <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C/part-51>
- Ervens, B. (2015). Modeling the processing of aerosol and trace gases in clouds and fogs. *Chemical Reviews*.
- Hansen, D. E. (2003). The southeastern aerosol research and characterization study: Part 1 – overview. *Journal of Air & Waste Management*, 53, 1460–1471. doi: 10.1080/10473289.2003.10466318.
- Massolo, L. A. (2015). *Introducción a las herramientas de Gestión Ambiental*. SEDICI UNLP.
- PBA. (3 de agosto de 2022). *Normativas ambientales*. Obtenido de Ministerio de Ambiente de la Provincia de Buenos Aires: <https://www.ambiente.gba.gob.ar/normativas-provinciales>
- Philip, S. M.-H. (2014). Global chemical composition of ambient fine particulate matter for exposure assessment. *Environmental Science & Technology*, 48(22), 13060–13068. doi: 10.1021/es502965b.
- Pleim J., W. D. (2018). The New Generation of Air Quality Modeling Systems. *EM*.
- SCAM USEPA. (2022). *Animación de las concentraciones de contaminantes pronosticadas por CMAQ en EE. UU.* Obtenido de https://ofmpub.epa.gov/rsig/rsigserver?cmaq_application/public/singlecmaq.html#
- Trent, U. (3 de agosto de 2022). *Canadian Environmental Centre*. Obtenido de Trent University: <https://www.trentu.ca/cemc/>
- USEPA. (23 de julio de 2022). *Air Quality Dispersion Modeling*. Obtenido de Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM): <https://www.epa.gov/scram/air-quality-dispersion-modeling>
- US-EPA. (2022). *Centro de Soporte para el Modelado Atmosférico Regulatorio*. Obtenido de <https://www.epa.gov/scram/air-quality-models>

CAPÍTULO 2

Herramientas aplicadas a modelos multimediales

German Castagnasso y Laura Massolo

Resumen: Partiendo de la Serie LEVEL descrita en el capítulo anterior se presentará una descripción general de las principales herramientas de software desarrolladas para distintos escenarios ambientales, donde se analizarán para cada caso las variables de entrada, la distribución de los contaminantes en los distintos compartimientos ambientales, las salidas obtenidas, su análisis e interpretación en función de las fortalezas y limitaciones de estos aplicadas a la modelación Aire-Agua, Suelo y Sedimentos.

Introducción

Una aplicación exitosa de las estrategias descritas anteriormente para los cálculos utilizando la serie Level I a IV dependerán en gran medida de las preguntas específicas que nos formulemos sobre el destino ambiental de los compuestos a evaluar. En esta sección, proporcionamos una descripción general de varios modelos multimediales que ilustran la variedad de aplicaciones que existen. La mayoría de estos desarrollos se encuentran disponibles como implementaciones de hojas de cálculo en el sitio web del Centro Canadiense de Modelado Ambiental de la Universidad de Trent (Trent University, 2022).

Algunos de los momentos más satisfactorios a la hora de trabajar en modelación ambiental se producen cuando un modelo se ajusta con éxito a los datos experimentales u observaciones efectuadas, y se hace evidente que los importantes procesos de transformación y transporte químico se representan con fidelidad. Aún más satisfactorio es el uso posterior del modelo para predecir el destino químico en situaciones aún no investigadas que conducen a una "validación" gratificante y exitosa. El fracaso del modelo puede ser decepcionante, pero es una demostración positiva de que nuestra comprensión fundamental de los procesos ambientales es defectuosa y es necesario investigar aún más.

El modelo de balance de masa más simple se puede pensar como una "caja" de un compartimento que recibe varias entradas definidas ya sea como un término de emisión o como el producto de un valor D y una fugacidad de un compartimento contiguo. Recordando que D se puede definir como la velocidad de transferencia del compuesto de una fase a otra (sea de ingreso por emisión o advección o de degradación) luego se calculan los diversos valores D para los procesos de salida o pérdida. Luego se deduce la fugacidad en estado estacionario en la que las entradas y las salidas son iguales. También se puede idear una versión de estado no estacionario del modelo. Los ejemplos nuevamente se pueden pensar como una "caja" de suelo a la que se

le aplican agroquímicos con una frecuencia aleatoria, un pez de un solo compartimento con entrada de productos químicos al agua y un balance de masa para el agua de un lago entre otros.

La complejidad se puede aumentar agregando más compartimentos conectados. Por ejemplo, el modelo Quantitative Water, Air, Sediment Interaction (*QWASI*) incluye balances de masa en dos compartimentos (agua y sedimento), definiéndose la concentración en aire. Un río, puerto o estuario se puede tratar como una serie de cajas *QWASI* eulerianas conectadas o usando coordenadas lagrangianas (seguir una parcela de agua a medida que fluye). Se ha diseñado un modelo de planta de tratamiento de aguas residuales (*STP*) y una planta de tratamiento de aguas residuales (*EDAR*) en los que los compartimentos son los tres recipientes principales en el proceso de lodos activados. Esto ilustra que los conceptos de modelado también se pueden aplicar a sistemas de ingeniería. De hecho, estos sistemas suelen ser más fáciles de modelar porque están bien definidos en términos de volúmenes, flujos y otras condiciones operativas, como la temperatura. Los enfoques multicompartimentales se pueden aplicar al destino químico en organismos que van desde plantas hasta humanos y ballenas, conocidos como modelos farmacocinéticos de base fisiológica (*PBPK*) o "toxicocinéticos".

También se pueden ensamblar modelos bastante complejos que contienen múltiples compartimentos, como es el modelo global *GloboPOP* utilizado por ejemplo para determinar el destino global a largo plazo del perfluorooctanoato (*PFO*) para probar las hipótesis de que las emisiones directas de *PFO* pueden explicar los niveles observados en los océanos globales. (Armitage, 2006)

Modelación de los suelos: escorrentía e infiltración

Los productos químicos se encuentran a menudo en los suelos superficiales como resultado de la aplicación deliberada de agroquímicos, barros de aguas residuales, por derrames o fugas inadvertidas. A menudo es útil evaluar el destino probable de la sustancia química, es decir, qué tan rápido es probable que sean las tasas de degradación, volatilización y lixiviación en el agua, y cuánto tiempo le tomará al suelo en "recuperarse" a un nivel determinado o qué nivel es aceptable de contaminación. La persistencia es una característica importante para la selección de determinados agroquímicos. Es posible que se necesiten costosas medidas correctivas, como retirar la primera capa de suelo mediante la excavación, cuando los tiempos de recuperación son inaceptablemente largos para lograr la recuperación esperada.

En el modelo de fugacidad denominado *Soil*, solo se tratan los procesos suelo-aire; no se considera el transporte aire-suelo. Un segundo modelo de fugacidad más complejo, *SoilFug*, fue desarrollado por Di Guardo et al. (1994a), que permite al usuario calcular el destino del plaguicida en un área agrícola definida a lo largo del tiempo con precipitaciones cambiantes. El modelo dio predicciones satisfactorias de la escorrentía de plaguicidas en las regiones agrícolas de Italia y el Reino Unido (Di Guardo et al., 1994a, 1994b).

En el modelo de *Suelo*, se considera que la matriz del suelo ilustrada en la Figura 2.1 consta de cuatro fases: aire intersticial, agua intersticial, materia orgánica y material mineral.

Las fracciones de volumen de aire y agua intersticiales se definen, ya sea por el usuario o por valores predeterminados, al igual que la relación en masa del contenido de carbono orgánico a la masa total del suelo. Cabe destacar que el modelo considera que la materia orgánica para un suelo estándar posee un 56% de carbono orgánico.

Se realizan suposiciones considerando constante la densidad para el aire e equivalente a $1,19 \text{ kg/m}^3$, una densidad para el agua intersticial de 1000 kg/m^3 , que la raíces son parte de la materia orgánica del suelo y con una densidad de 1000 kg/m^3 y finalmente que la materia mineral posee una densidad equivalente a 2500 kg/m^3 , lo que permite calcular las fracciones de masa y volumen de cada fase, y la densidad total del suelo.

Se especifica el área y la profundidad del suelo, lo que permite deducir los volúmenes totales, la masa del suelo y las fases que lo componen. La cantidad de químico presente en el suelo se especifica como una concentración o como una cantidad en unidades de kg por hectárea, que es una unidad conveniente en lo que respecta al uso de agroquímicos.

Se supone que el producto químico se distribuye homogéneamente en todo el volumen del suelo.

Se calculan los valores Z de las fases individuales y luego se deduce el valor Z general del suelo (Z_s). Luego a partir de Z_s y la concentración, se deduce la fugacidad que se utiliza finalmente para calcular las cantidades y la concentración de las fases individuales.

Es recomendable examinar la fugacidad para comprobar que es inferior a la presión de vapor, se producirá la separación de fases del producto químico puro; es decir, se excedió la capacidad de todas las fases para “disolver” el producto químico. Esencialmente, se excede la “solubilidad” de la sustancia química en el suelo. Esto puede ocurrir en suelos muy contaminados que han estado sujetos a derrames o cuando hay una aplicación intensa de un agroquímico.

Este cálculo del comportamiento de partición proporciona una idea de las cantidades presentes en las fases de aire y agua. También muestra hasta qué punto la materia orgánica domina la capacidad de absorción del suelo.

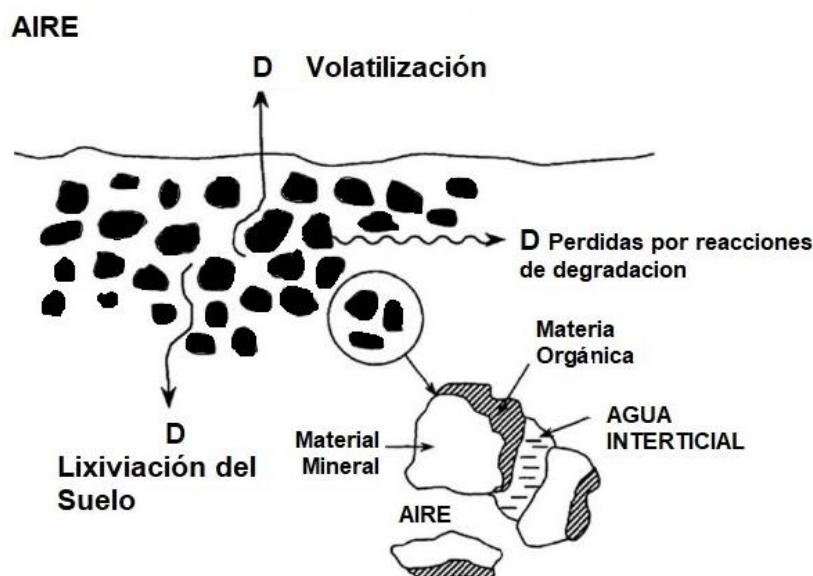


Figura 2.1: Procesos de transformación y transporte de un químico en un suelo superficial (imagen adaptada (Mackay J. M., 2021))

Procesos de pérdida

Se consideran tres procesos de pérdida: pérdidas por reacciones de degradación, salidas por lixiviación y por volatilización, estando cada tasa caracterizada por un valor específico de D.

Se considera una vida media de degradación general τ en horas (h), de la cual se deduce una constante de velocidad general de degradación k en unidades h⁻¹ cuyo valor equivale a $0,693 / \tau$. Luego el valor D para las pérdidas por reacción o degradación $D_{Suelo}^{Degradación}$ se calcula a partir del volumen total del suelo (V_{suelo}) y el valor de Z_{suelo} como:

$$D_{Suelo}^{Degradación} = Ks Vs Zs$$

En principio, si se conoce una constante de velocidad k_i para una fase específica del suelo, el valor D_i específico de la fase puede deducirse como $k_i V_i Z_i$, pero en la práctica es normal informar una constante de velocidad general aplicable a la cantidad total de sustancia química en el suelo. Para toda la matriz del suelo, en caso de que no ocurra ninguna reacción, se debe ingresar un valor arbitrariamente grande para la vida media, como 10^{10} h, para evitar la inestabilidad del modelo debido a operaciones aritméticas con el valor predeterminado de 0.

La tasa de lixiviación del agua se especifica en unidades de mm / día. Esto puede representar el riego o la lluvia que puede anualizarse la tasa a 1 o 2 mm / día. Esta tasa se convierte en una tasa de flujo de agua total $G_{Lixiviación}$ de suelo en unidades de m³/h, que se combina con el valor Z del agua (Z_w) para dar el valor D para la lixiviación ($D_{Lixiviación}$) por advección:

$$D_{Suelo}^{Lixiviación} = G_{Suelo}^{Lixiviación} Z_w$$

Esto supone que la concentración del compuesto químico en el agua que sale del suelo es igual a la del agua en el suelo; es decir, se ha establecido el equilibrio local y no se produce ninguna derivación o "cortocircuito". Se ignora el efecto "solubilizador" de la materia orgánica disuelta o coloidal en el agua del suelo, pero podría incluirse aumentando el valor Z del agua para tener en cuenta esta capacidad adicional.

La volatilización se trata utilizando el enfoque sugerido por Jury et al. (1983) en el cual se deducen tres valores de D contribuyentes, un valor D para la capa límite del aire, $D_{Suelo-Aire}^{Volatilización}$, que se deduce como el producto del área A, un coeficiente de transferencia de masa $K_{suelo-aire}^{Volatilización}$ y el valor Z del aire, es decir:

$$D_{Suelo-Aire}^{Volatilización} = K_{suelo-aire}^{Volatilización} A Z_a$$

Jury et al. (1983) sugirió que la $K_{suelo-aire}^{Volatilización}$ se calcule como la relación entre la difusividad molecular de la sustancia química en el aire B (siendo 0,43 m²/ día o 0,018 m²/ h para un valor

típico) y un espesor de capa límite de aire Y_a de 4,75 mm (0,00475 m); por lo tanto, K_v es típicamente 3,77 m / h. Se puede seleccionar otro valor de $K_{suelo-aire}^{Volatilización}$ para reflejar diferentes condiciones micrometeorológicas. Usando el enfoque de Jury, se obtiene:

$$D_{suelo-Aire}^{Volatilización} = \frac{Ba A Za}{Y_a}$$

Un valor D de difusión de aire de poro caracteriza la tasa de transferencia de vapor químico a través del suelo en la fase de aire intersticial.

Podemos utilizar la ecuación de Millington-Quirk para deducir una difusividad efectiva Bea a partir de la difusividad molecular Ba de la fase de aire de los poros, a saber:

$$Bea = \frac{Ba V_a^f}{(V_a^f + V_w^f)^2}$$

donde V_a^f es la fracción volumétrica del aire intersticial y V_w^f es la fracción volumétrica del agua intersticial. Si V_w^f es pequeño, esto se reduce a una dependencia de V_a^f a la potencia 1.33. Se debe especificar una longitud de camino de difusión Y , que es la distancia vertical desde la posición del químico de interés hasta la superficie del suelo; es decir, no es la distancia más larga o "tortuosa". Entonces el valor D para la difusión del aire de poro intersticial, nos queda como:

$$D_{suelo-A}^{Poro} = \frac{Bea A Za}{Y}$$

Se usa un enfoque similar para calcular el valor D para la difusión química en la fase de agua de poro en el suelo, excepto que se usa la difusividad molecular en el agua B_w (suponiendo un valor de $4,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{ día}$), y la fracción de volumen de agua y el valor Z que se utilizan, a saber:

$$D_{suelo-W}^{Poro} = \frac{Bew A Zw}{Y} \quad \text{donde,} \quad Bew = \frac{Bw V_w^f}{(V_a^f + V_w^f)^2}$$

Dado que los valores D de difusión $D_{suelo-A}^{Poro}$ y $D_{suelo-W}^{Poro}$ se aplican en paralelo, el valor D total para la transferencia química desde el suelo a granel a la superficie del suelo es $D_{suelo-A}^{Poro} + D_{suelo-W}^{Poro}$. El valor D de la capa límite luego se aplica en serie, de modo que el valor D de la volatilización general o total, D_{suelo}^{Total} , se da como se observa en la Figura 2.2 y se puede expresar como:

$$\frac{1}{D_{suelo}^{Total-Volatilización}} = \frac{1}{D_{suelo-Aire}^{Volatilización}} + \frac{1}{(D_{suelo-A}^{Poro} + D_{suelo-W}^{Poro})}$$

Esta ecuación es un buen ejemplo de la forma en que se combinan los procesos de difusión en serie y en paralelo para obtener un valor D general para el transporte. Los valores D del proceso paralelo se suman y los valores D que se encuentran en serie se combinan en una suma de fracciones.

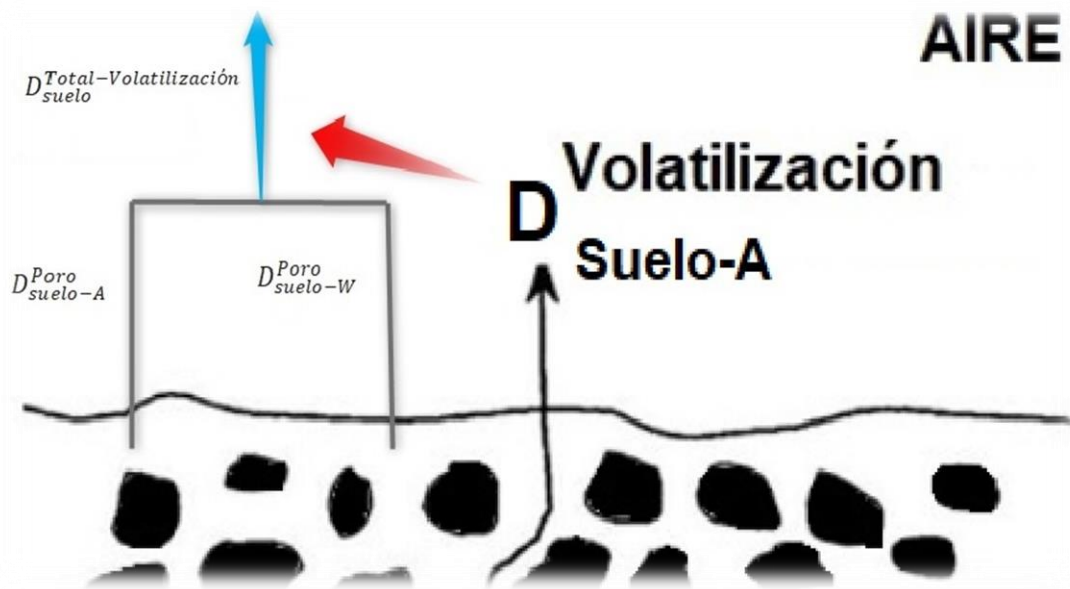


Figura 2.2: Tasas de transporte asociadas a las pérdidas por vaporización contemplando el aire y agua del poro intersticial del suelo

La selección de la longitud del camino de difusión Y implica aplicar un elemento de criterio situacional. Si, por ejemplo, el producto químico se distribuye por igual en los 20 cm superiores del suelo, puede ser más apropiado como primera estimación utilizar un valor promedio de 10 cm para Y . Esto subestimaría en gran medida la tasa de volatilización de la sustancia química en la superficie. Dado que la tasa es inversamente proporcional a Y , es más apropiado utilizar un valor único de Y estimado como el promedio entre dos profundidades Y_1 y Y_2 , luego utilizar la media logarítmica de Y_1 y Y_2 , es decir, $(Y_1 - Y_2) / \ln(Y_1/Y_2)$. Desafortunadamente, no se puede usar un valor cero (superficial) de Y al calcular la media logarítmica. Para productos químicos entre profundidades de 1 y 10 cm, se utiliza una profundidad media logarítmica de 3,9 cm siendo más apropiada que la media aritmética de 5,5 cm.

También puede ser útil considerar capas de suelo por separado, por ejemplo, 2 a 4 cm y 4 a 6 cm, y calcular tasas de volatilización separadas para cada una. El químico que se encuentre presente a mayores profundidades se volatilizará más lentamente, dejando al químico restante más susceptible a otros procesos de eliminación. Es aceptable especificar una Y media de, digamos, 10 cm para examinar el destino de la sustancia química en la región de 2 cm de profundidad de 9 a 11 cm. Este problema de profundidad es irrelevante para la reacción o la lixiviación, pero se debe tener en cuenta que, si el suelo se trata como capas separadas, la tasa de lixiviación se aplica al suelo total, no a cada capa de forma independiente. La tasa total de remoción química o pérdidas es entonces $D^{total}_{suelo} \times f_{sistema}$ donde el valor D total es:

$$D_{suelo}^{total} = D_{suelo}^{Total-Volatilización} + D_{Suelo}^{Degradacion} + D_{Suelo}^{Lixiviación}$$

siendo las tasas individuales de remoción:

$$D_{suelo}^{Total-Volatilización} \times f_{sis},$$

$$D_{Suelo}^{Degradacion} \times f_{sis}$$

$$D_{Suelo}^{Lixiviación} \times f_{sis}.$$

Luego la constante de velocidad global está dada por:

$$K_{suelo}^{total} = \frac{D_{suelo}^{total}}{Vt Zs}$$

Aquí, el denominador es la suma de los productos $V_i Z_i$ de los componentes individuales del suelo, y la vida media general es

$$\tau_{suelo}^{total} = \frac{0.693}{K_{suelo}^{total}} = \frac{0.693 Vt Zs}{D_{suelo}^{total}}$$

Luego la vida media τ_i atribuible a cada proceso individualmente será:

$$\tau_{suelo}^i = \frac{0.693}{K_{suelo}^i} = \frac{0.693 Vt Zs}{D_{suelo}^i}$$

Entonces:

$$\frac{1}{\tau_{suelo}^{Total}} = \frac{1}{\tau_{suelo}^{Volatilización}} + \frac{1}{\tau_{suelo}^{Lixiviación}} + \frac{1}{\tau_{suelo}^{Degradación}}$$

Es esclarecedor calcular las tasas de cada proceso, los porcentajes y las vidas medias individuales. Como puede notarse las vidas medias más cortas dominan el proceso. La situación que se simula es esencialmente la descomposición de primer orden de un químico en el suelo por tres procesos simultáneos, por lo que la cantidad restante de una cantidad inicial M en moles en cualquier momento t (h) será:

$$Mt = Mo \exp \left(-\frac{D_{suelo}^{total} t}{Vt Zs} \right) = Mo \exp (-K_{suelo}^{total} t)$$

Esta relación relativamente simple se puede utilizar para evaluar el potencial de volatilización o de contaminación del agua subterránea. Este cálculo Implícita la suposición de que la concentración química en el aire y en el agua de lixiviación entrante es cero. De no ser así, deberá incluirse la correspondiente corrección. En principio, es posible estimar las tasas de deposición atmosférica y acoplar estos procesos a los de destino del suelo en un modelo de intercambio aire-suelo más completo. Puede resultar deseable segmentar el suelo en múltiples capas, especialmente si la evaporación o si es importante la vía entrada atmosférica. Ejemplos pueden ser considerados la deposición tanto seca como húmeda de distintos contaminantes atmosféricos o el cálculo de las tasas de entrada de agroquímicos por cosecha, entre otros.

A continuación, una salida grafica del modelo Soil versión 3.00 utilizando como químico el compuesto Clorpirifos para una plantación de papas. El modelo Soil está disponible en el sitio web de CEMC como un modelo gratuito (Trent University, 2022).

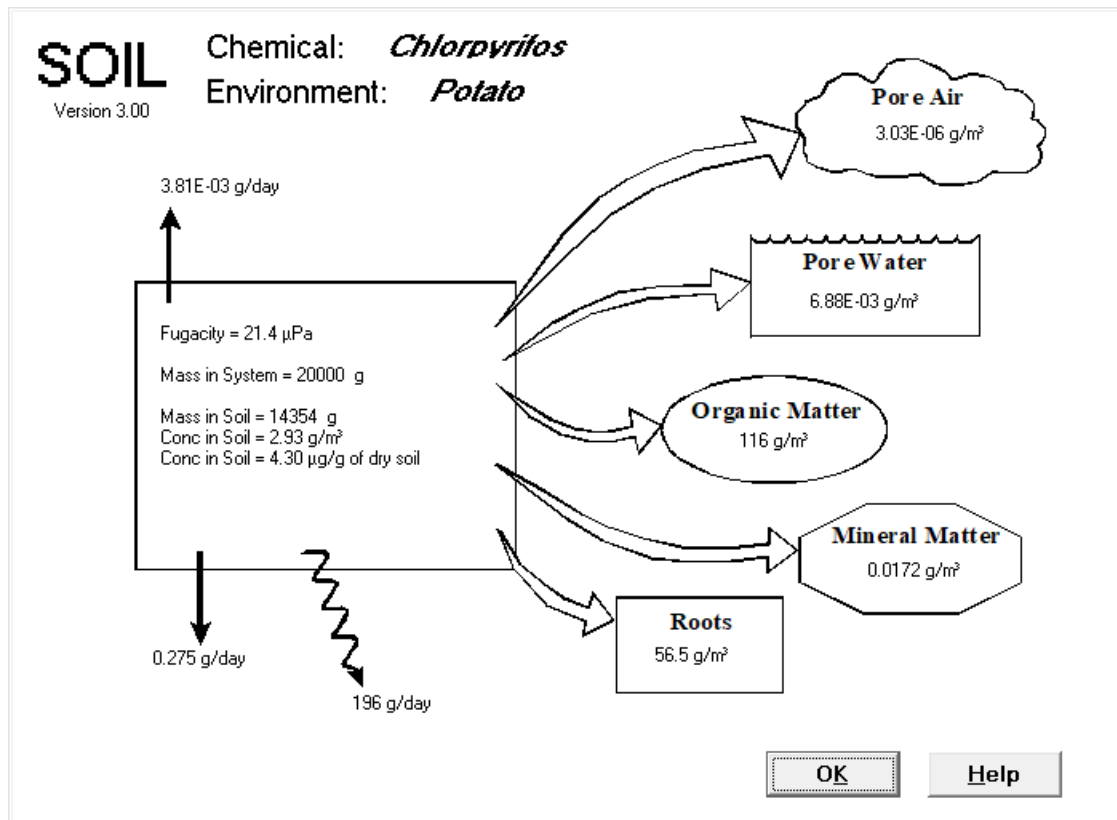


Figura 2.3: Salida resumen modelo Soil V3.0 se observan la distribución en la matriz suelo considerando el aire y agua de poro, la materia orgánica, la mineral, y las raíces como los subcompartimientos dentro del sistema.

Modelación AIRE-AGUA

Los cálculos del proceso de intercambio aire-agua son útiles al estimar la pérdida de los compuestos químicos de interés en lagunas, tanques abiertos, cuerpos de agua y piletas de tratamiento; para estimar las tasas de deposición de contaminantes atmosféricos; y para interpretar

las concentraciones observadas en el aire y el agua estableciendo la dirección y la tasa de transferencia de estas. La complejidad de los diversos procesos y las propiedades fisicoquímicas muy variables de los productos químicos de interés conducen a situaciones en las que el comportamiento químico no es necesariamente obvio de forma intuitiva.

El modelo simple que se deriva aquí proporciona un método racional para estimar las características del intercambio y explorar la sensibilidad de los resultados a los valores asumidos de los diversos parámetros químicos y ambientales.

Una aplicación del concepto de fugacidad para dilucidar el intercambio químico en el sistema aire-agua es el de Jantunen y Bidleman (1996). Se analizaron muestras de aire y agua superficial de los mares de Bering y Chukchi (entre Alaska y Rusia) para detectar α -hexaclorociclohexano (α -HCH) durante un período de varios años, y se dedujeron las proporciones de fugacidades en aire a agua utilizando la constante de la ley de Henry para agua de mar a la temperatura adecuada. Inicialmente, a mediados de la década de 1980, esta relación era superior a 1, lo que indicaba que el océano estaba absorbiendo el α -HCH. Esto concuerda con que la fuente de α -HCH es la evaporación del Lindano luego de su aplicación en el Sudeste Asiático, India y China, con el transporte atmosférico subsiguiente. Más tarde, a mediados de la década de 1990, después de que se redujo considerablemente el uso de Lindano, el índice de fugacidad se redujo a menos de 1 (debido a la disminución de la fugacidad en el aire) y comenzó la volatilización neta de α -HCH. Esencialmente, el océano actuó primero como una “esponja” o sumidero, absorbiendo el α -HCH, luego desorbió el α -HCH en respuesta a los cambios en la concentración en el aire. La interpretación de los datos utilizando la relación de fugacidad ilustró esto claramente. Es un ejemplo para seguir en los casos en que exista duda sobre la dirección del transporte neto de sustancias químicas entre el aire y el agua (Mackay J. M., 2021).

La situación tratada aquí, y el modelo Air-Water resultante, se basan en gran medida en el estudio del intercambio aire-agua realizado por Mackay et al. (1986), como se muestra en la Figura 2.4.

El concepto básico es que, si se conocen las concentraciones de una sustancia química en el aire y en el agua, la dirección neta del movimiento químico y su distribución relativa a los diferentes modos de transferencia puede calcularse de manera instantánea. Dado que el modelo solo se centra en las tasas instantáneas de transferencia entre el agua y el aire, no se necesitan los volúmenes de los dos compartimentos. Las tasas de transferencia se pueden comparar sobre la base del flujo o "tasa por 1 m² de área de contacto de la interfaz aire-agua", como se ilustra a continuación. El modelo asume fases estáticas bien mezcladas de aire que contiene aerosoles y agua que contiene partículas en suspensión. Los procesos de transporte entre el aire y el agua que se incluyen son la deposición por lluvia, la deposición de partículas húmedas y secas y el intercambio de difusión aire-agua. Estos están mediados por la transferencia de difusión de aerosol-aire, lluvia-aire y partículas suspendidas-agua. El resultado general es una medida de las tasas relativas de los diversos contribuyentes a una tasa general de transferencia aire-agua.

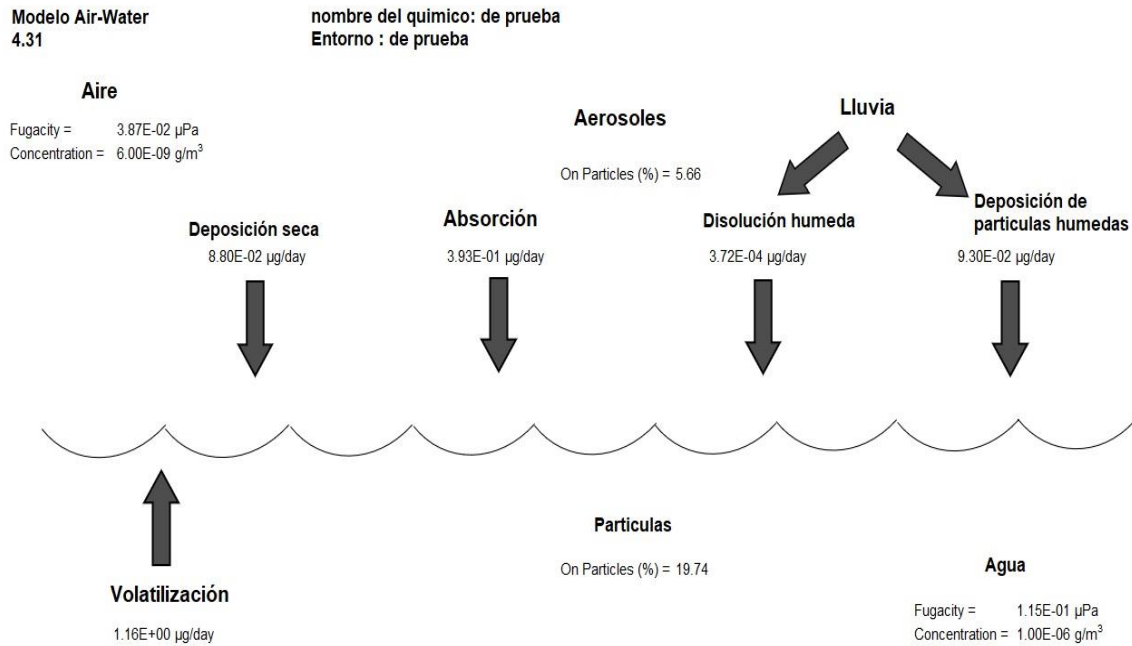


Figura 2.4 Diagrama de salida del modelo Air-Water del CEMC de acceso gratuito donde se observa los principales mecanismos de distribución incluidos valores ilustrativos de fugacidad y tasas de transferencia.

El modelo Air-Water está disponible como un programa de hoja de cálculo de Excel en el sitio del Centro Canadiense de Modelado Ambiental (CEMC) <http://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models>. Los cálculos se llevan a cabo como se describe anteriormente, y las muestras de sustancias químicas y las propiedades del aire y el agua se incluyen en las hojas de la base de datos de sustancias químicas y ambientales, incluidas los casos de prueba.

Modelación de los Sedimentos

El intercambio de sustancias químicas en la interfase sedimento-agua puede ser importante para la estimación de:

- (1) las tasas de acumulación o liberación de los sedimentos,
- (2) la concentración de sustancias químicas en los organismos que viven en la región bentónica o se alimentan de ella,
- (3) qué procesos de transferencia son los más importantes en una situación dada, y
- (4) los tiempos probables de recuperación en el caso de contaminación por sedimentos "in situ".

La complejidad del sistema y las diferentes propiedades de los compuestos químicos de posible preocupación e interés ambiental, conducen a una situación en la que el comportamiento de un compuesto químico específico no es necesariamente predecible de forma intuitiva. Esta situación tratada

aquí y el modelo resultante se basan en gran medida en una discusión sobre el intercambio sedimento-agua de Reuber et al. (1987), Eisenreich (1987), Diamond et al. (1990), y en parte en un informe de Formica et al. (1988) y la obra de DiToro (2001). En la figura 2.5 se representa un resumen.

Dentro de las consideraciones generales del cuerpo de agua tenemos la definición del área y la profundidad (y por lo tanto el volumen) de la fase del agua, asumiendo que el agua está bien mezclada. Se considera además que el agua contiene material particulado en suspensión, que puede contener el material mineral o inorgánico y el orgánico. Se define la concentración del material en suspensión en mg / litros o gramos / m³, así como su contenido de carbono orgánico como una fracción de masa (gramos de carbono orgánico por gramos de partículas secas). Las fracciones de volumen se calculan de forma similar a las del intercambio aire-agua.

La fase correspondiente al sedimento se trata de manera similar, tiene la misma área, una profundidad definida, bien mezclada y con una concentración específica de sólidos y de agua intersticial o de poro.

Se especifican las tasas de deposición, resuspensión y enterramiento de sedimentos, así como las tasas de reacción de primer orden en la fase sedimentaria. Se tiene en cuenta la infiltración de agua subterránea a través del sedimento en cualquier dirección vertical. Los contenidos de lípidos de los organismos presentes en el agua y el sedimento se especifican para cálculos de bioconcentración ilustrativos posteriores.

La distribución de partición de equilibrio se calcula usando valores Z para las fases de agua y sedimento usando concentraciones específicas del químico expresadas en gramos / m³ o mg / litro en el agua y mg / gramos de sólidos de sedimento seco, en el sedimento.

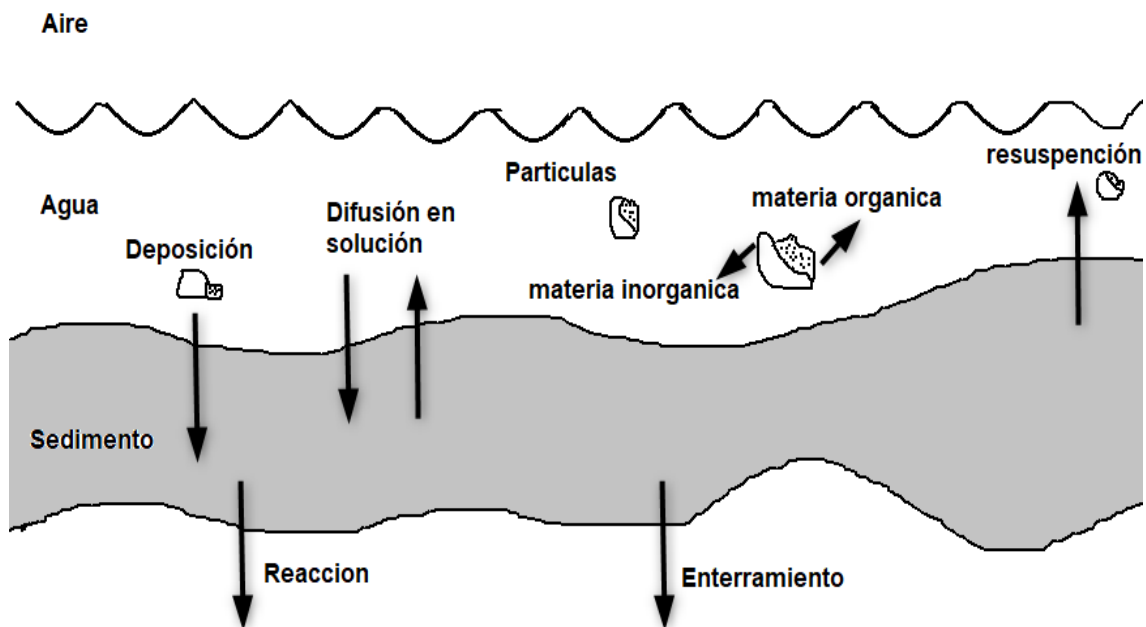


Figura 2.5: Esquema general de los principales procesos de intercambio sedimento agua

Como no se tiene ninguna fase de aire en el cálculo, la presión de vapor no es necesario considerarla. Cuando se utiliza una presión de vapor arbitraria se obtienen resultados de concentración idénticas, pero no así de fugacidad. Esta conveniencia surge del hecho de que todos

los valores Z, aparecen eventualmente como proporciones en los cálculos subsiguientes, y una elección arbitraria de fugacidad no cambia tales proporciones. El único punto en el que la fugacidad absoluta se vuelve necesaria en los cálculos utilizados en los modelos multimediales es en la determinación de las presiones de vapor y otras propiedades de la fase gaseosa. Es sobre la base de este hecho que Mackay y Diamond (1989), propusieron el concepto de equivalencia.

Luego para considerar los valores de Z para la Biota (solo de manera ilustrativa) se pueden deducir tanto para el agua como para los sedimentos como:

$$Z_{Biota} = K_{Biota-W} Z_W$$

donde el factor de bioconcentración (BCF) $K_{Biota-W}$ se estima a partir del producto de la fracción lipídica L_{Biota} (por ejemplo, utilizando el valor de 0,05) y K_{ow} como:

$$K_{Biota-W} \cong v_L^{f-biota} K_{ow}$$

Considerando las ecuaciones anteriores, estas demuestran que Z_{Biota} es realmente solo la capacidad de fugacidad del octanol, "diluido" por la fracción lipídica, entonces:

$$Z_{Biota} = K_{Biota-W} Z_W \cong (v_L^{f-biota} K_{ow}) Z_W = v_L^{f-biota} \left(\frac{Z_o}{Z_W}\right) Z_W = v_L^{f-biota} Z_o$$

Este enfoque es la forma más común en la que se estiman los valores Z para medios complejos, es decir se supone que están compuestos de materia inorgánica y materia orgánica que está activo en la partición. En general, dicha materia orgánica puede representarse efectivamente mediante la aproximación al octanol. Finalmente hay que tener en cuenta que, en el modelo de sedimentos, la biota se incluye solo con fines ilustrativos y no se incluye en el balance de masa.

Las concentraciones totales y contribuyentes en todas las fases y las fugacidades se pueden deducir sin el uso de un balance de masa. También se pueden deducir las concentraciones correspondientes para la biota residente en agua y sedimentos a partir de los valores Z de la biota.

Se tratan varios procesos de transporte y transformación:

1. Deposición de Sedimentos
2. Re-suspensión de Sedimentos
3. Entierro de Sedimentos
4. Intercambio difusivo de agua entre la columna de agua y el agua intersticial, y
5. Reacciones de degradación de los sedimentos

El riego, es decir, el flujo neto de agua subterránea hacia o desde el sedimento, se puede agregar como un sexto proceso, si es que está presente.

También es de interés calcular el balance de masa total en estado estacionario, que viene dado por:

$$f_w (D_w^{Deposición} + D_{Sedimento-w}^{Difusión}) = f_s (D_{Sedimento}^{Resuspendido} + D_{Sedimento-w}^{Difusión} + D_{Sedimento}^{Enterramiento} + D_{Sedimento}^{Degradación})$$

Pueden deducirse las fugacidades de agua y sedimentos en estado estacionario correspondientes a las fugacidades definidas para los sedimentos y el agua. Los tiempos de respuesta se pueden calcular para cada medio si se conocen los volúmenes.

La expresión de estado estacionario anterior conduce directamente a una declaración de la relación de las dos fugacidades de interés, donde:

$$\frac{f_s}{f_w} = \frac{(D_w^{Deposición} + D_{Sedimento-w}^{Difusión})}{(D_{Sedimento}^{Resuspendido} + D_{Sedimento-w}^{Difusión} + D_{Sedimento}^{Enterramiento} + D_{Sedimento}^{Degradación})}$$

Cabe señalar que, para una sustancia hidrofóbica persistente, es probable que la fugacidad del sedimento en estado estacionario exceda la del agua. Es probable que el principal proceso de pérdida de una sustancia química persistente del sedimento sea $D_{Sedimento}^{Resuspendido}$ que debe ser menor que $D_w^{Deposición}$, porque parte del sedimento es enterrado y el contenido de carbono orgánico del material resuspendido generalmente será menor que el del material depositado debido a la mineralización de del material orgánico.

Tal condición asegura que el denominador en la expresión anterior sea mayor a 1.0 para un compuesto químico persistente bajo tasas típicas de enterramiento. Como resultado, un organismo bentónico que respira parte del agua intersticial del sedimentaria puede alcanzar una mayor fugacidad y concentración que un organismo correspondiente en la columna de agua superior. Este tipo de análisis permiten por ejemplo justificar la necesidad convincente de monitorear los organismos bentónicos, porque es más probable que acumulen concentraciones más altas de contaminantes en sus tejidos.

Estos cálculos de agua y sedimentos pueden ser invaluable para estimar la velocidad a la que están disminuyendo las concentraciones en los sedimentos “in situ”, resultantes de emisiones pasadas o pasivos identificados de sustancias o compuestos persistentes.

Finalmente, el modelo Sediment (version 4.02) está disponible en formato de hoja de cálculo en el sitio web de CEMC. Se solicitan datos de entrada sobre las propiedades del producto químico, las dimensiones y propiedades de los medios y las concentraciones predominantes. Se calculan los valores Z y D, seguidos de las fugacidades y los flujos.

A continuación, un ejemplo de aplicación del modelo Sedimento versión 4.02 utilizado para una sustancia hipotética:

Se considerará que el compuesto hipotético está presente en un cuerpo de agua en una concentración de 1×10^{-4} g / m³ y en el sedimento asociado a una concentración de 10 µg / g de peso de sólidos de sedimento seco. Dadas las siguientes propiedades químicas y ambientales,

se determinarán las fugacidades inicial y estacionaria del compuesto en el agua y sedimento en estado estacionario, la concentración del compuesto en cada uno de los componentes de las fases de agua y sedimento, y la velocidad de transporte y tiempos de vidas medias asociadas para todos los procesos de transporte relevantes.

En la figura 2.7 se observa la carga del compuesto con sus principales las propiedades químicas y en la figura 2.8 las propiedades ambientales, tal como aparecen en las páginas de entrada del modelo de hoja de cálculo Sedimento:

CHEMICAL PROPERTIES Please complete all required fields below
or
Select a chemical from the database:

Chemical Name	Hypothene
CAS	

Molar Mass (g/mol)	300.00
Data Temperature (°C)	25.00
Melting Point (°C)	0.00
Vapor Pressure (Pa)	1.00
Solubility in Water (g/m ³)	1.00
Henry's Law Constant (Pa·m ³ /mol)	300.00
logK _{OW}	6.00
K _{OC}	410000.00
K _{MW} (L/kg)	1.00
Degradation Half-Life (h)	120000.00

References and Notes	

Click **Add to DB** to add this chemical to the Chemical Database

Figura 2.7 Modelo Sedimento, selección de compuesto y principales propiedades fisicoquímicas

ENVIRONMENTAL PROPERTIES

Please complete all fields or select an environment from the database:

Environment Name	Default (Sediment)
------------------	--------------------

System Criteria	
Area (m ²)	1000.00
Water Depth (m)	20.00
Sediment Depth (m)	0.0300
Volume Fraction of Pore Water in Sed.	0.80
Conc. of Susp. Particles in Water (g/m ³)	5.00

Density	
Air (kg/m ³)	1.185
Water (kg/m ³)	1000.00
Organic Matter (kg/m ³)	1000.00
Mineral Matter (kg/m ³)	2500.00

Mass Fractions of Organic Carbon	
Susp. Particles	0.25
Sediment Soils	0.05
Organic Matter	0.56

Transport	
Diffusion Path Length in Sed. (m)	0.0150
Molecular Diffusivity of Chemical in Water (m ² /h)	2.00E-06

Organic Lipid Fraction	
Water Organsims	0.05
Benthic Organsims	0.03

Transfer Fluxes	
Sediment Deposition (g/m ² /day)	3.00
Sediment Resuspension (g/m ² /day)	1.00
Burial (g/m ² /day)	1.50

Additional Comments

Click **Add to DB** to add this environment to the Environment Database

Figura 2.8 Modelo Sedimento, selección del entorno ambiental con sus principales características

Phase Properties

	Z Value	Concentration				Amount			
	mol/m ³ Pa	mol/m ³	g/m ³	µg/g	mol	g	% in System	% in Water	
Bulk Water	5.042E-03	3.333E-07	1.000E-04	1.000E-04	6.667E-03	2.000E+00	1.489	100.000	
Water	3.333E-03	2.204E-07	6.612E-05	6.612E-05	4.408E-03	1.322E+00	0.985	66.116	
Total Susp. Solids	5.116E+02	3.382E-02	1.015E+01	6.777E+00	2.259E-03	6.777E-01	0.505	33.884	
Organic Matter	7.653E+02	5.060E-02	1.518E+01	1.518E+01	2.259E-03	6.777E-01	0.505	33.884	
Mineral Matter	8.333E-03	5.510E-07	1.653E-04	6.612E-05	1.220E-08	3.660E-06	2.725E-06	1.830E-04	

	Z Value	Concentration				Amount			
	mol/m ³ Pa	mol/m ³	g/m ³	µg/g	mol	g	% in System	% in Sed	
Bulk Sediment	3.014E+01	1.470E-02	4.410E+00	3.554E+00	4.410E-01	1.323E+02	98.511	100.000	
Water	3.333E-03	1.626E-06	4.878E-04	4.878E-04	3.902E-05	1.171E-02	8.717E-03	8.849E-03	
Total Sed. Solids	1.507E+02	7.349E-02	2.205E+01	2.778E-01	4.409E-01	1.323E+02	98.502	99.991	
Organic Matter	7.653E+02	3.733E-01	1.120E+02	1.120E+02	4.409E-01	1.323E+02	98.498	99.987	
Mineral Matter	8.333E-03	4.065E-06	1.219E-03	4.878E-04	1.959E-05	5.876E-03	4.376E-03	4.442E-03	

Transfer Rates

	D Value	G Value	Rates		% of Net Deposition
	mol/Pa*h	m ³ /h	mol/h	kg/year	
Diffusion (Water-Sed)	3.180E-04	-	2.103E-08	5.526E-05	0.74
Diffusion (Sed-Water)	3.180E-04	-	1.551E-07	4.077E-04	5.45
Deposition	4.271E-02	8.348E-05	2.824E-06	7.421E-03	99.26
Resuspension	2.847E-03	1.890E-05	1.389E-06	3.650E-03	48.82
Burial	4.271E-03	2.835E-05	2.083E-06	5.475E-03	73.23
Reaction	5.221E-03	-	2.547E-06	6.693E-03	89.52
Water-Sediment Transfer	4.303E-02	-	2.845E-06	7.476E-03	100.00
Sediment-Water Transfer	3.165E-03	-	1.544E-06	4.058E-03	54.28
Sediment Burial and Reaction	9.492E-03	-	4.630E-06	1.217E-02	162.76

Figura 2.9 Resultados en formato tipo tabla

Finalmente, un esquema con los resultados obtenidos Figura 2.10

Sediment Spreadsheet

Chemical Name: Hypothene

Environment: Default (Sediment)

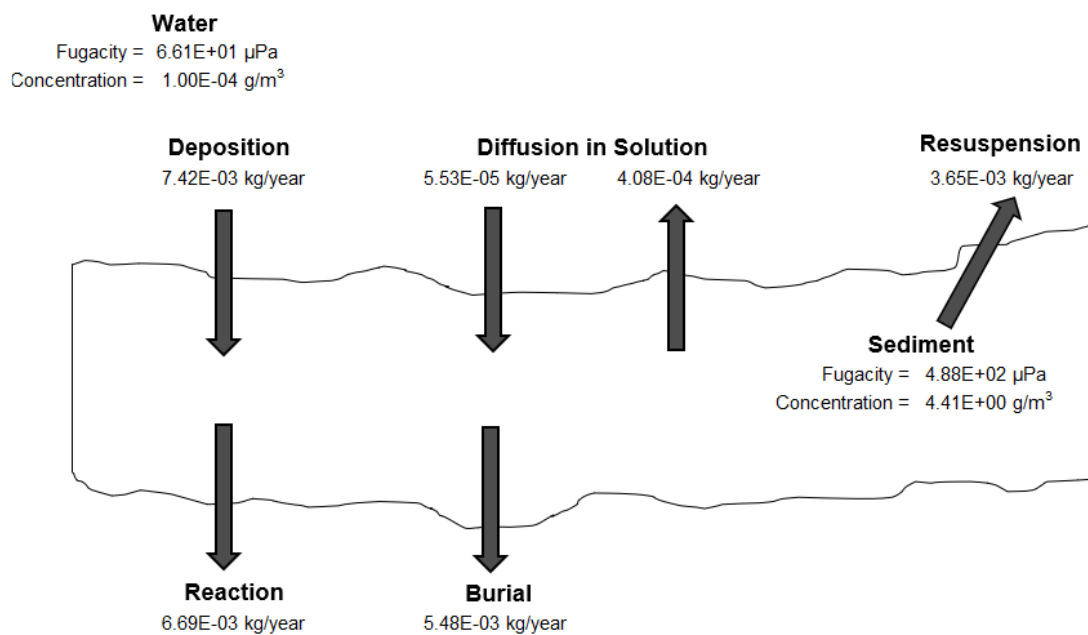


Figura 2.10 Diagrama ilustrativo de los procesos de distribución y transporte de un compuesto hipotético utilizando el modelo Sedimento

Bibliografía

Armitage, J. (2006). Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources. *Environ Sci Technol*.

Massolo, L. (2015). *Introducción a las Herramientas de Gestión Ambiental*. SEDICI UNLP.

Mackay, D. (2001). *The Fugacity Approach - Multimedia Environmental Models Second Edition*. Lewis Publishers.

Mackay, J. M. (2021). *Multimedia environmental models The fugacity approach Third Edition*. Taylor & Francis Group.

Trent University. (2022, Julio). *Recursos de Modelos*. Retrieved from <https://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models>

CAPÍTULO 3

Modelado de la especiación química de cationes en aguas superficiales

Andrés Porta

Resumen: A partir de cuantificar las distintas interacciones específicas entre contaminantes y las matrices ambientales, mediante constantes de estado estacionario o pseudo equilibrio, es posible parametrizar las especies formadas. Estas especies definen las propiedades finales de los contaminantes respecto a distintos fenómenos, por ejemplo, en caso de los metales su biodisponibilidad. En tal sentido modelos como el MINTEQ resultan de gran utilidad para describir dichas propiedades y definir los impactos posibles de su presencia en el ambiente, y por lo tanto definir límites de regulación. En este capítulo se desarrollan las bases de modelos desarrollados para iones metálicos y se brindan ejemplos de aplicación.

Metales en los ambientes acuáticos

El incremento de la concentración de metales en los ambientes acuáticos se asocia a muy diversas actividades antropogénicas, sea por descargas desde fuentes puntuales, como efluentes mineros o plantas de tratamiento de aguas residuales, o bien desde fuentes difusas. Las relaciones entre las fuentes, la exposición de la población y la posible toxicidad de los metales son complejas y varían según los metales, las características del sitio y los diferentes organismos. Si bien muchos metales son esenciales en pequeñas cantidades para el funcionamiento normal de los organismos acuáticos (micronutrientes), incluso éstos suelen ser tóxicos si sus concentraciones exceden ciertos niveles (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020).

Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o µg/día)	As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macronutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Metales pesados no esenciales	Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

Tabla 3.1. Micronutrientes y macronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos

Muchos estudios evidencian como la concentración total de un metal correlaciona, e incluso frecuentemente de modo significativo, con los efectos biológicos observados, pero esto suele depender del diseño del estudio, como ocurre en la comparación de sitios muy contaminados con otros ligeramente contaminados. Por otro lado, dado que generalmente las concentraciones totales de metales en los sedimentos pueden ser varios órdenes de magnitud superiores a las presentes en la fracción acuosa en contacto, cambios muy pequeños en el intercambio de metales desde el sedimento hacia las aguas suprayacentes pueden ejercer efectos biológicos significativos (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018).

Sin embargo, desde hace varias décadas se reconoce que en los ecosistemas acuáticos los metales se distribuyen entre la biota, el agua, las partículas en suspensión, el agua intersticial y la fase sólida de los sedimentos, en función de las propiedades fisicoquímicas de los distintos iones metálicos y las fases mencionadas. Y lograr predecir qué fracción de la concentración total de metales está asociada a cada fase es un desafío, ya que los metales se complejan y/o adsorben en diversos grados con diversas entidades, y por lo tanto sus propiedades, y en particular su toxicidad, cambia rápidamente con las distintas asociaciones (especies) que estos iones metálicos logren conformar. Se define entonces como especiación, al conjunto de las diversas especies químicas en equilibrio, conformadas en estas circunstancias (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020).

En este contexto, en la evaluación de la toxicidad de los metales, conocer su biodisponibilidad, es decir cuánto de ese metal puede ser incorporado por los organismos, y de ese modo interferir en su metabolismo, resulta decisivo, ya que la fracción de metal biodisponible (principalmente cationes metálicos, pero también especies aniónicas y neutras) representa la fracción de metal tóxico (van Leeuwen *et al.*, 2005; Mebane *et al.*, 2020). La biodisponibilidad de los metales es un fenómeno complejo, controlado por muchos procesos. Varios factores, incluidos el pH, el contenido de carbono orgánico, la dureza del agua, la alcalinidad, el oxígeno disuelto y los sulfuros, influyen en la especiación y biodisponibilidad de los metales (Luoma & Rainbow, 2008; van Leeuwen *et al.*, 2005; Garman *et al.*, 2020).

Se han desarrollado muchos métodos y modelos químicos para la evaluación de la biodisponibilidad de metales específicos del sitio en aguas y sedimentos, incluidos métodos de extracción

secuencial, muestreadores pasivos y modelos de ligandos bióticos (BLM) (Paquini *et al.*, 2002; van Leeuwen *et al.*, 2005; Mebane *et al.*, 2020).

Asimismo, se reconocen diversos mecanismos naturales para regular la biodisponibilidad. En los sistemas acuáticos son aquellos que definen la especiación, tales como la asociación de los iones metálicos con aniones inorgánicos (simples y agrupados, incluyendo fases minerales) y orgánicos, en particular con las sustancias húmicas (componentes mayoritarios de la materia orgánica disuelta o MOD), y la interacciones con sólidos en suspensión, sedimento y suelo. Por otro lado, en los organismos también actúan este tipo de mecanismos, sea a nivel intracelular (metalotioneínas y fitoquelatinas, fracciones lisosomales), o extracelular, como ocurre con ciertos mucopolisacáridos exudados, o bien la presencia de sitios extracelulares ricos en grupos –SH (Cobbet & Goldsbrough, 2002; Changa *et al.*, 2008).

Especiación y biodisponibilidad

La especiación de un metal en solución modifica sus propiedades. Al respecto, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) presenta dos definiciones relevantes (Templeton *et al.*, 2000):

Especie química: forma específica de un elemento definido por su composición isotópica, su estado de oxidación y/o estructura compleja o molecular.

Análisis de especiación: actividades de análisis de identificación y/o determinación de una o más especies químicas en una muestra.

Un claro ejemplo, lo presenta el hierro. Mientras que el Fe (II) es soluble en soluciones acuosas naturales, el Fe (III) es prácticamente insoluble, como se ilustra en la figura 3.1. En este caso, el pH es decisivo, incluso considerando la presencia de otros ligandos como Cl^- , F^- y SO_4^{2-}

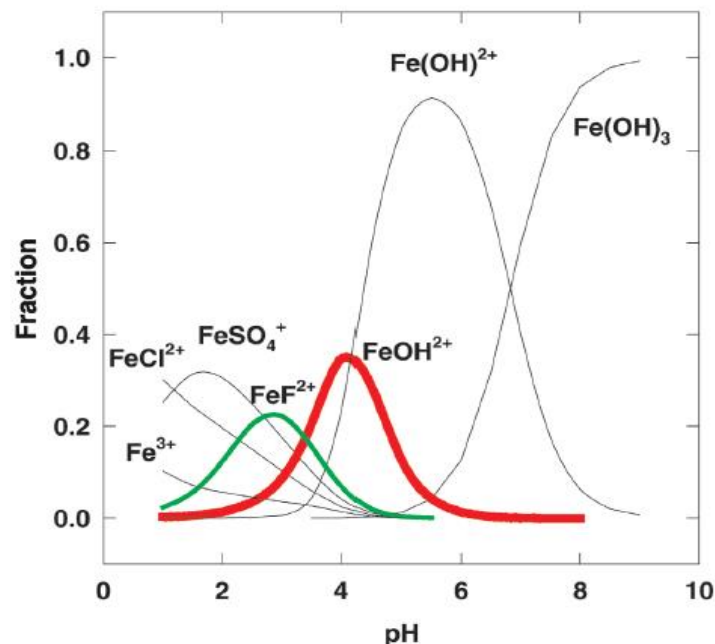


Figura 3.1 Especiación del Fe (III) en función del pH a 25°C.

En la figura 3.2 a se puede observar cómo se modifica la solubilidad de varios iones metálicos con el pH y el Eh (potencial redox), en ausencia de grupos sulfhídrico (-SH) en fase disuelta o sólida. Incluso, es para destacar la importancia de los principales aniones inorgánicos en la solubilidad de los iones metálicos, es decir como los principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados debido a sus respectivos Kps (ver figura 3.2b).

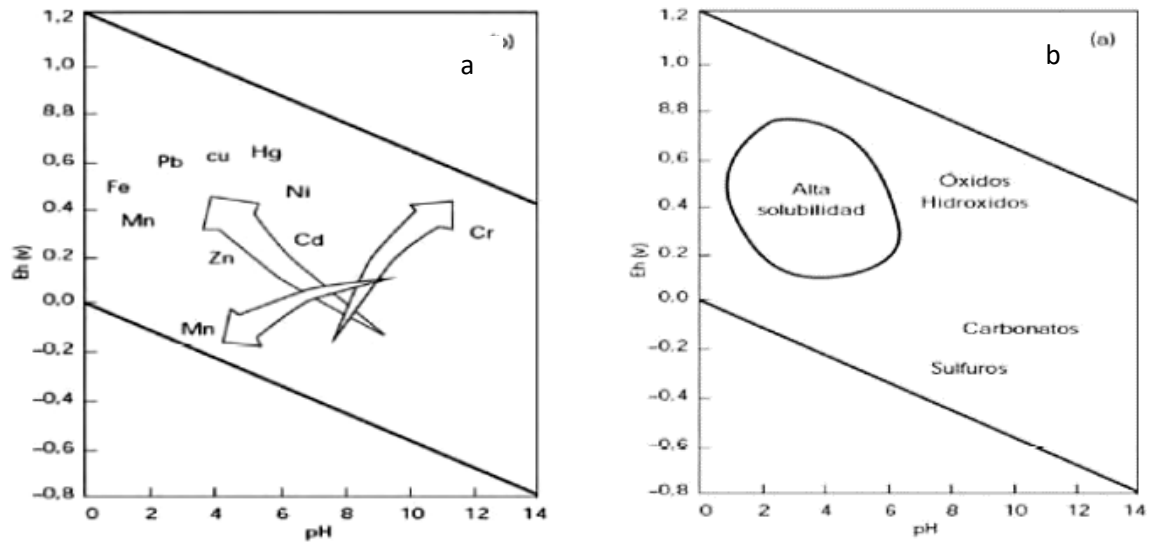


Figura 3.2. a) Solubilidad de varios metales en función de pH y Eh (potencial redox) b) influencia de los minerales en la solubilidad de los metales (modificada de 20)

Los estudios de especiación química requieren por lo tanto el estudio de la asociación de iones con especies disueltas y fase sólida. En tal sentido se analizan las formas acuosas predominantes (en equilibrio), tales como los iones metálicos adsorbidos a partículas (retenido en poro 0.45 mm); iones libres hidratados; complejos inorgánicos simples; complejos orgánicos simples; complejos inorgánicos estables; complejos orgánicos estables; iones adsorbidos por coloides inorgánicos; iones adsorbidos por coloides orgánicos (ver tabla 3.2). También se estudia la distribución geoquímica de especies que predominan en los sedimentos. Con esta información se modela la especiación en función de los equilibrios químicos y del pH, considerando las distintas especies disueltas que los iones pueden formar, es decir, las especies iónicas y/o complejos disueltos que predominan (Sigg & Xue, 1994; Campbell, 1995; Paquin *et al.*, 2002; van Leeuwen *et al.*, 2005).

Fase	Clase	Tamaño
Disuelta	<input type="checkbox"/> Complejos metálicos inorgánicos. <input type="checkbox"/> Complejos metálicos con pequeñas moléculas orgánicas. <input type="checkbox"/> Iones metálicos libres.	0-0.8 nm
Coloidal	<input type="checkbox"/> Metales asociados con especies orgánicas. <input type="checkbox"/> Coloides de óxido de hierro.	0.8-400 nm
Sólidos suspendidos	<input type="checkbox"/> Iones metálicos unidos a carbonatos. <input type="checkbox"/> Iones metálicos adsorbidos o unidos a oxohidróxidos de hierro y manganeso. <input type="checkbox"/> Iones metálicos acomplejados inorgánicamente. <input type="checkbox"/> Iones metálicos adsorbidos o contenidos en las redes de arcilla, arena y cieno.	>400 nm

Tabla 3.2. Clasificación de distintas especies que puede presentar un ion metálico en sistemas acuáticos.

Respecto a la especiación en el suelo, las distintas formas se relacionan de manera determinante con la adsorción de los iones metálicos a las superficies presentes en equilibrio con el agua intersticial presente. Las principales especies se presentan a continuación en la tabla 3.3 junto a su movilidad en esa matriz.

Forma del metal en el suelo	Movilidad-Disponibilidad relativa
Iones simples o complejos en solución	Fácil
Cationes de cambio	Media
Metales quelatados por compuestos orgánicos	Menos disponibles
Metales adsorbidos sobre partículas del suelo	Menos disponibles
Compuestos metálicos precipitados sobre partículas del suelo	Disponibles cuando se disuelve el compuesto
Metales asociados o incorporados a una matriz biológica	Disponibles cuando se descompone
Metal asociado o formando parte de la estructura de un mineral	Disponibles cuando se meteoriza /destruye el mineral

Tabla 3.3. Principales especies predominantes de metales en el suelo y su respectiva movilidad.

En definitiva, puede plantearse un esquema simplificado integrador de estas interacciones descriptas, tal como se presenta en la figura 3.4.

Especiación de metales en ambientes acuáticos

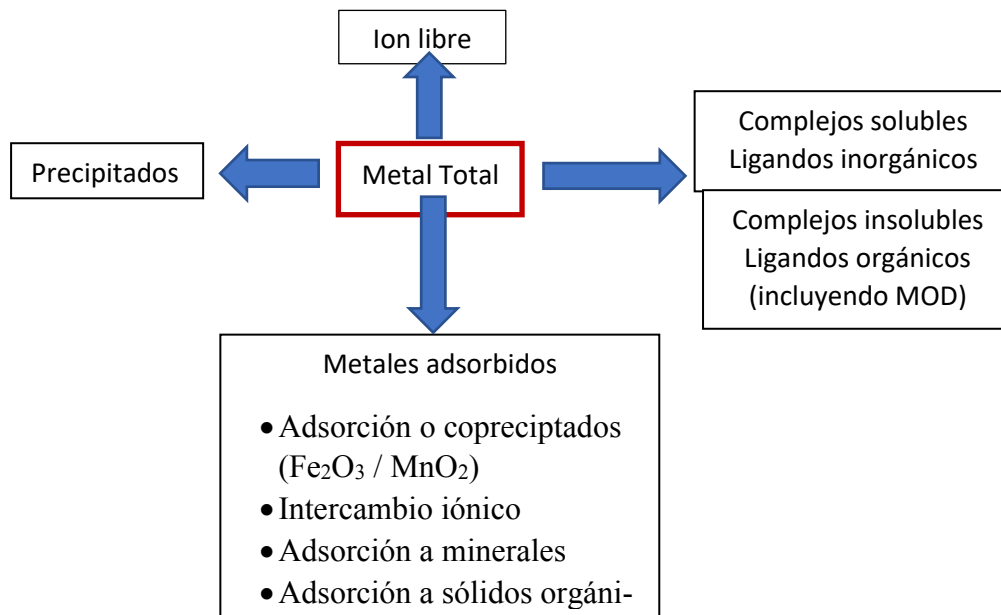


Figura 3.4. Esquema simplificado de las interacciones que definen la especiación de iones metálicos en ambientes acuáticos

En función de estas asociaciones descritas, el cálculo de la especiación de iones metálicos recurre al análisis de los posibles equilibrios de asociación entre éstos y los ligandos presentes, el pH, la solubilidad y el potencial redox; las interacciones de adsorción con la fase sólida presente, y la cinética de cada uno de estos procesos. Con estos datos se plantean las correspondientes ecuaciones, que son las bases para los distintos modelos desarrollados para el cálculo de la especiación de iones metálicos en sistemas acuáticos, y por consiguiente de su biodisponibilidad.

Modelos de especiación de metales

Uno de los primeros modelos para evaluar la biodisponibilidad de metales es el Modelo de actividad de iones libres (FIAM). FIAM establece que los efectos biológicos de los metales surgen de los iones metálicos libres, en lugar de la concentración total. Este modelo no considera la interacción entre los metales y la materia orgánica disuelta, situación crítica en los sistemas de agua dulce. Por otro lado, el modelo *Equilibrium Partitioning* (EqP) caracteriza la biodisponibilidad del metal en sedimentos basado en la distribución del metal entre el sedimento y el agua intersticial, considerando que las concentraciones químicas en el agua intersticial, los sedimentos y los organismos bentónicos se encuentran en un estado de equilibrio. La debilidad de estos modelos radica en suponer continua situación de equilibrio, cuando los sistemas ambientales son intrínsecamente procesos dinámicos (Campbell 1995; van Leeuwen *et al.*, 2005; Väänänen *et al.*, 2018).

En la actualidad existen varios modelos de equilibrio, informatizados, basados en la termodinámica para calcular la especiación de metales (p. ej., MINTEQA2 y PHREEQC), incluyendo la materia orgánica disuelta como ligando relevante, considerando modelos de unión multisitio para

iones metálicos con ácidos húmicos y fúlvicos, entre los que se destacan los modelos WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) y NICA-Donnan (Tipping, 1994; Koopal *et al.*, 2005).

Modelos de biodisponibilidad de metales

La incorporación de la biodisponibilidad del metal como un factor clave para la toxicidad de los metales para los organismos acuáticos (Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020; Mebane *et al.*, 2020) se basa en una destacada cantidad de estudios experimentales que establecieron que la toxicidad podría variar considerablemente según la química del agua, con notable influencia de ciertos factores como la salinidad: pH, dureza (concentración de Ca^{+2} y Mg^{+2}), alcalinidad y MOD, como fue ya señalado. Hoy reconocemos que estos factores reflejan la competencia de los cationes naturales mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+) por la unión de cationes metálicos libres (Me^{n+}) a ligandos presentes en los organismos y la complejación de estos iones Me^{n+} por aniones presentes en el agua (HCO_3^- , Cl^- , MOD). En ambos casos, se reduce la unión del metal a los ligandos presentes en el organismo, situación que ofrece protección (Playle *et al.*, 1993; Sigg & Xue, 1994; van Leeuwen *et al.*, 2005).

Pagenkopf (1983) presentó el primer modelo mecanicista, denominado Modelo de interacción de la superficie branquial (GSIM). Este reconoció que los metales podrían unirse a ligandos biológicos en las superficies respiratorias de los organismos expuestos, causando toxicidad. El GSIM postula que la toxicidad correlaciona con la concentración de los iones de metales libres (Me^{n+}) y mediante la especiación de metales traza, su interacción con la superficie branquial y la inhibición competitiva, logró explicar el efecto protector de la dureza del agua. El modelo también reconoce que el pH y la alcalinidad influyen en la especiación de los metales y que los aniones inorgánicos podrían complejar los metales, disminuyendo su biodisponibilidad. A estas reacciones, incluidas las de las branquias, se les asignaron valores de constante de equilibrio condicional ($\log K$) y se asumieron condiciones de estado estacionario, lo que permitió predecir la toxicidad a través del modelo de equilibrio. Más adelante, con los aportes de Playle y colaboradores (1993), Bergman y Dorward-King (1997), se fue perfeccionando el modelo. Finalmente, con la incorporación de los submodelos de interacción entre los metales y la MOD, y las publicaciones históricas de Paquin (2002) y Santore (2002), se logró establecer un marco técnico formal para el Modelo del ligando biótico (BLM) y demostrar su utilidad para predecir la toxicidad aguda de Cu(I) y Ag(I) para peces. En la actualidad se ha demostrado su gran potencia descriptiva y predictiva para la mayoría de los metales y sus efectos en los organismos acuáticos, fundamentalmente en exposición aguda, y en muchos casos exposición crónica (Väänänen *et al.*, 2018; Mebane *et al.*, 2020). Incluso, la US EPA ha incorporado al BLM como sistema de cálculo de la toxicidad con fines regulatorios (US EPA, 2016). En la figura 3.4 se presenta un esquema básico del BLM.

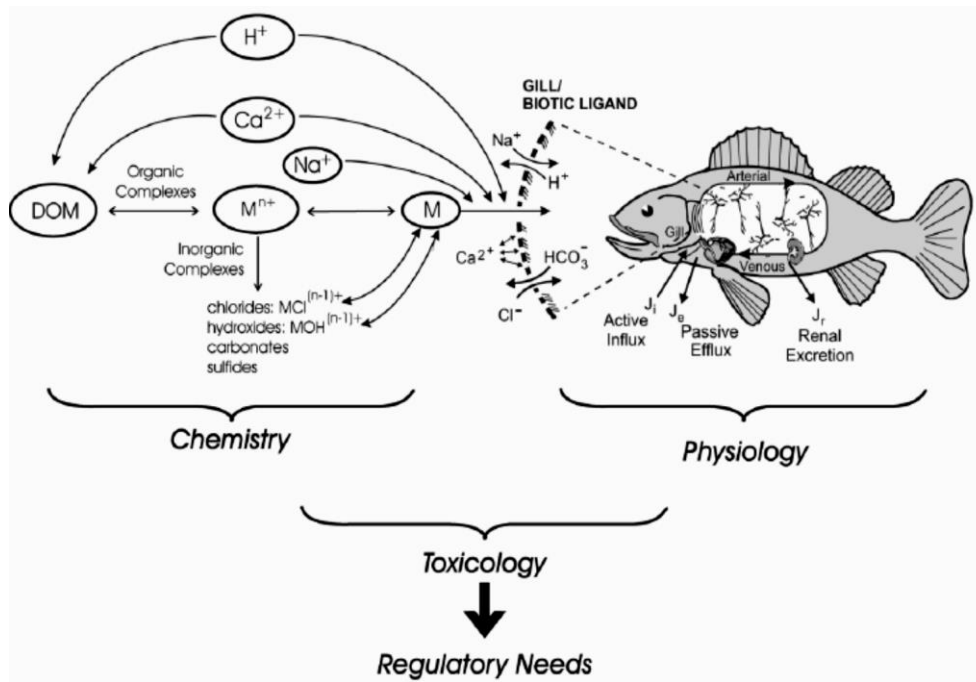


Figura 3.4. Representación de la influencia de la especiación y la biodisponibilidad en el efecto tóxico. (12)

Cálculo de Especiación de Iones Metálicos en Sistemas Naturales

Como se indicó anteriormente en la actualidad existen varios modelos basados en equilibrios termodinámicos, que incluso incorporan la materia orgánica disuelta como ligando relevante, para calcular la especiación de metales en ambientes acuáticos. Entre ellos, el MINTEQA2 es uno de los más utilizados por las agencias de gestión ambiental, por su solidez conceptual, por su robustez demostrada por una gran variedad y cantidad de trabajos experimentales, porque funciona con los parámetros habituales en los estudios de calidad de agua, y además es de acceso libre. Por estas razones, presentamos con mayor detalle su estructura conceptual y funcional, que, por otro lado, son también representativas de los otros modelos vigentes.

Modelo MinteQA2

El MINTEQA2 (<https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model>) es un modelo gratuito de equilibrio químico para el cálculo de especiación de metales, que permite calcular la distribución de masa en equilibrio entre especies disueltas, especies adsorbidas y múltiples fases sólidas en una variedad de condiciones, incluida una fase gaseosa con presiones parciales constantes y el potencial de óxido-reducción (ORP o Eh), para aguas naturales. Se utiliza un conjunto predefinido de componentes que incluye iones libres, complejos neutros y cargados, y combina ecuaciones completas de las reacciones de sorción y complejación, incluyendo la materia orgánica, con menús y opciones fáciles de usar para importar y exportar datos. El MINTEQA2 es un modelo desarrollado por la US EPA.

Para calcular la composición de equilibrio se requieren el análisis químico de la muestra para ser modelada, incluyendo concentraciones disueltas totales para los componentes de interés, además de otras mediciones invariantes que resulten relevantes para el sistema de interés, como pH, Eh, las presiones parciales de uno o más gases y las fases minerales presentes. También alguna de estas variables puede ser estimada por el sistema.

MINTEQA2 cuenta con una extensa base de datos termodinámicos, adecuada para resolver una amplia gama de problemas sin necesidad de constantes de equilibrio adicionales proporcionadas por el usuario. La base de datos estándar se puede modificar fácilmente si se encuentra incompleta o inadecuada para un problema en particular. La naturaleza empírica de los datos de adsorción de metales disponibles refleja el hecho que las fases adsorbentes naturales a menudo se presentan como mezclas de sustancias amorfas impuras que varían ampliamente en su comportamiento químico de un sitio a otro. Por esta razón, los datos de adsorción se dejan a discreción y al conocimiento específico del problema del usuario. Siete modelos de adsorción están disponibles en MINTEQA2 para coincidir con el tipo de datos disponibles para problemas específicos.

La Agencia Ambiental Norteamericana (US EPA) a través de su Centro de Modelado de Evaluación de la Exposición (CEAM) distribuye diversos modelos de simulación y software de base de datos (modelos multimediales), diseñados para cuantificar el movimiento y la concentración de contaminantes presentes tanto en aguas subterráneas como superficiales, y también considerando la cadena alimentaria, todos disponibles para su descarga. Entre estos modelos se encuentra el MINTEQA2 4.03, que operan bajo Windows. (<https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model>).

Otra versión de gran versatilidad y amigable con el usuario es la denominada **Visual MINTEQ** (<http://vminteq.lwr.kth.se/download/>), una aplicación de MINTEQA2 4.0 en Windows, de gran utilidad con fines académicos y de investigación, tiene el potencial de acelerar la gestión de los datos de entrada y de salida. Visual MINTEQ también incluye nuevas opciones para el modelado de adsorción. Puede calcular la especiación de distintos iones de interés ambiental utilizando la base de datos MINTEQA2, actualizada con los datos más recientes del NIST, alcanzando más de 3000 especies acuosas y 600 sólidos. Visual MINTEQ interactúa con Excel para la importación y exportación de datos. Su código, construido originalmente en el software MINTEQA2 de la US EPA, es mantenido por Jon Petter Gustafsson en el KTH Royal Institute of Technology (KTH, Suecia), desde 2000. Se ofrece un curso básico sobre el modelo y sus aplicaciones en internet: https://www.youtube.com/channel/Uck0OcWbAM4eqwiiT_3ELNTg

Aplicación de MINTEQA2

La aplicación de MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) en una determinada situación ambiental requiere cuatro pasos:

1. Plantear las preguntas con precisión, en función del conocimiento de la composición de equilibrio del sistema, y respetando las limitaciones inherentes a los datos específicos del sitio, tales como muestreo incompleto o sustancias analizadas.

2. Completar las pantallas de datos respetando los símbolos, unidades y los formatos en que está programado el sistema, para comprender e interpretar correctamente el sistema de ecuaciones.
3. Cumplimentar todos los pasos requeridos para lograr una adecuada resolución del problema matemático.
4. Interpretar la salida del modelo en términos de la problemática ambiental original.

El primer paso es crítico, requiere conocer los equilibrios y sus parámetros centrales, además de la configuración del modelo, para lo cual, el modelo cuenta con aplicaciones ilustrativas y ayudas. Además, está diseñado para llevar a cabo el paso dos, haciendo preguntas sobre el sistema químico a ser modelado y la construcción de las respuestas.

La tercera etapa se refiere a la ejecución real de MINTEQA2, y es prácticamente automática y no requiere del usuario una vez iniciada. Ocasionalmente, algunos problemas de cálculo pueden requerir ajustes en el archivo de entrada y volver a ejecutar el sistema. La etapa final consiste en el análisis de los datos de salida e interpretar su significado respecto al problema planteado.

Para utilizar MINTEQA2, se debe especificar la **composición química fundamental** y las **limitaciones para el sistema** de interés. Entre las opciones incluidas, se destacan los parámetros generales (fuerza iónica, temperatura, alcalinidad, etc.), la concentración de los componentes de interés, totales y disueltos (<0,45 μm), incluyendo iones mayoritarios (calcio, sodio, carbonatos y bicarbonatos, sulfatos, cloruros, etc.) y minoritarios; restricciones al equilibrio en cuanto al pH, el Eh (potencial redox, y pares redox), además de la composición y las propiedades de la fase sólida, de la fase gaseosa, y de la materia orgánica. Asimismo, debe definirse el modelo de interacción con la fase sólida, incluyendo los mecanismos y la cinética de adsorción y de solubilidad. Finalmente deben especificarse las especies que son excluidas del cálculo del equilibrio.

Interacciones con fase sólida

El modelo proporciona siete modelos de interacción para los iones metálicos con la fase sólida, a seleccionar en función de la situación en estudio y los datos disponibles. Todos incluyen interacciones físicas y químicas para soluto superficial. En general, los equilibrios de adsorción son considerados de modo análogo a los de coordinación en solución, y se escriben como reacciones químicas, independientemente del mecanismo.

Los modelos más complejos que presentan una descripción más precisa y ajustada a la realidad incorporan un **término electrostático adicional**. En estos casos se considera básicamente que el coeficiente de actividad en la solución está compuesto de dos partes, la primera relacionada con interacciones normales ión-ión en la solución (ecuación de Debye-Hückel) y en segundo lugar una contribución de la fase sólida cargada, el potencial electrostático superficial presente (ψ_0), que afecta decisivamente la actividad del ion en solución (Allison *et al.*, 1991; van Hal *et al.*, 1996). Este efecto es representado por el factor de Boltzmann: $e^{-\psi_0 F/RT}$.

Modelo lineal de reparto

Queda definido por una constante K_d , con $C_s = K_d C_d$; $K_d = \frac{[AS]}{\{A\} [S]}$

Es el más simple de los modelos de sorción incluidos en MINTEQA2. Analiza la partición del ion entre la superficie y solución (disuelto), no requiere especificar concentración de sitios de sorción, que se supone ilimitada. Se supone que la sorción se lleva a cabo en sitios específicos, y que el aumento de la concentración de metal en solución (C_d) redundará en un incremento proporcional de la cantidad absorbida (C_s). A representa al metal en solución, AS al adsorbido, S una superficie con sitios en cantidad ilimitada (actividad unitaria).

En la segunda expresión, los corchetes indican concentración, las llaves actividad (γC)

Modelo de adsorción de Langmuir

Este modelo considera un modelo simplificado de la superficie de un sólido, que propone:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción, todas son equivalentes y conforman una monocapa
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (los iones adsorbidos no interactúan entre sí, no se considera efecto de carga).

Se trata de un proceso dinámico de adsorción que se puede plantear como:



k_a : constante de velocidad para la adsorción; k_d : constante de velocidad para la desorción

Por otro lado, para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la *fracción de recubrimiento* θ , considerando que en cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

θ = moléculas adsorbidas (posiciones ocupadas) / posiciones disponibles.

En un instante t se cumple que:

- fracción de posiciones de adsorción ocupadas = $\theta = \frac{[A-S]}{[A] + [A-S]}$
- fracción de posiciones de adsorción libres = $(1 - \theta)$

Y se puede estimar θ , desde la concentración del ion en solución y K_{ads} :

$$K_{ads} = \frac{[A-S]}{\{A\} [S]}; \quad K_{ads} = \frac{\theta}{[A] (1 - \theta)}; \quad \theta = \frac{K_{ads} \{A\}}{1 + K_{ads} \{A\}}$$

Modelo de adsorción de Freundlich

Aquí se asume que la oferta de sitios de sorción es ilimitada y no requiere especificación de concentración de sitios, es decir que la fracción de metales adsorbidos no se ve afectada por la oferta de sitios sin reaccionar. Sin embargo, en este modelo se da cuenta de la disminución de la fracción de metales absorbidos a medida que la concentración total del metal se incrementa, mediante un exponente en la expresión de la isoterma.

Se utiliza la expresión: $K_{ads} = [A - S] / \{A\}^{\#} [S] \cong C_s / C_d^{\#}$

La isoterma de Freundlich es idéntica al modelo de lineal de reparto si # se hace igual a uno.

Modelo de intercambio iónico

Se analiza el proceso que incluye el intercambio de iones de la solución con otros presentes en la superficie sólida. La afinidad relativa por la fase sólida es determinada por la actividad de la solución y las propiedades intrínsecas de los iones.

En MINTEQA2 se asume que el sitio en la superficie está ocupada inicialmente por un ion intercambiable que puede ser reemplazado por los iones presentes en la solución, según:



M₁ es el ion inicialmente presente en el sitio de intercambio SOH, M₂ es el ion de reemplazo que se adsorberá y SOH-M₁ y SOH-M₂ son sitios superficiales ocupados por los respectivos iones.

Estas K adimensionales son llamadas a veces “coeficientes de selectividad”, se puede escribir en términos de concentraciones mediante la sustitución de la actividad de cada soluto en la ecuación, por el producto de la concentración y el coeficiente de actividad. Si M₁ y M₂ son de carga igual, los coeficientes de actividad se cancelan.

La estequiometría de reacción está relacionada con la carga de iones. Por ejemplo, un ion Ca²⁺ puede sustituir a dos iones Na⁺ y por lo tanto ocupan dos sitios. Los coeficientes de selectividad para la mayoría de los iones mayoritarios, tales como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, se pueden derivar de la literatura, no es el caso de los metales traza. El suelo, el sedimento, la arcilla, o la materia orgánica también son caracterizados por una capacidad total de intercambio catiónico, CIC (mili equivalentes de iones intercambiables/g sólido).

Modelos electrostáticos en MINTEQA2

Los cuatro modelos de adsorción discutidos anteriormente no consideran las influencias de las superficies cargadas en la solución y su interacción con los iones disueltos. Esto ocurre también con muchas partículas coloidales, con una carga superficial significativa. Los potenciales electrostáticos asociados con estas superficies se incorporan en los modelos de adsorción electrostática mediante la inclusión de términos específicos en las ecuaciones de acción de masas, que modifican las actividades de los iones que se acercan a las superficies cargadas, considerando el trabajo eléctrico necesario para penetrar la zona de potenciales electrostáticos (Ψ) que se extienden alejándose de la superficie. Varios modelos dan cuenta de estos efectos, para analizarlos en detalle se puede recurrir a varios trabajos de referencia donde se los compara (Davies & Kent, 1990; Goldberg, 1995; van Hal *et al.*, 1996).

Sintéticamente, se describen a continuación las tres opciones de modelos de complejación de superficies proporcionadas en MINTEQA2: los modelos de capacitancia constante, de capa difusa y de triple capa. Estos tres modelos tratan la adsorción como una reacción de formación de complejos superficiales, gobernada por una ecuación de acción de masas, pero con los coeficientes de actividad tratados como términos de interacción electrostática. Cada uno de ellos

considera los potenciales electrostáticos en la superficie cargada con distintas estrategias, según las cargas presentes y los parámetros del modelo electrostático utilizado.

Los modelos disponibles en MINTEQA2 se desarrollaron a partir de estudios de reacciones superficiales en sistemas de óxidos amorfos de metales, sistemas de arcillas y materiales húmicos, e incluso en sistemas acuáticos enriquecidos con cationes metálicos. Fueron validados con datos de campo (Davies & Kent, 1990; Dzombak & Morel, 1990). Los tres modelos propuestos tratan las reacciones superficiales de H^+ , OH^- y los iones de metales traza como reacciones de complejación, análogas a la formación de complejos en solución.

En los tres modelos se supone que una carga (σ) asociada con la superficie está equilibrada por una carga (σ_d), asociada con una capa difusa de contraiones. Los iones adsorbidos definen el valor de σ , y determinan los gradientes de potencial eléctrico (Ψ). De este modo gobiernan las distribuciones de contraiones en la capa difusa.

De acuerdo con el principio de electroneutralidad, estas cargas son tales que $\sigma + \sigma_d = 0$. Esta situación se representa en la figura 3.5.

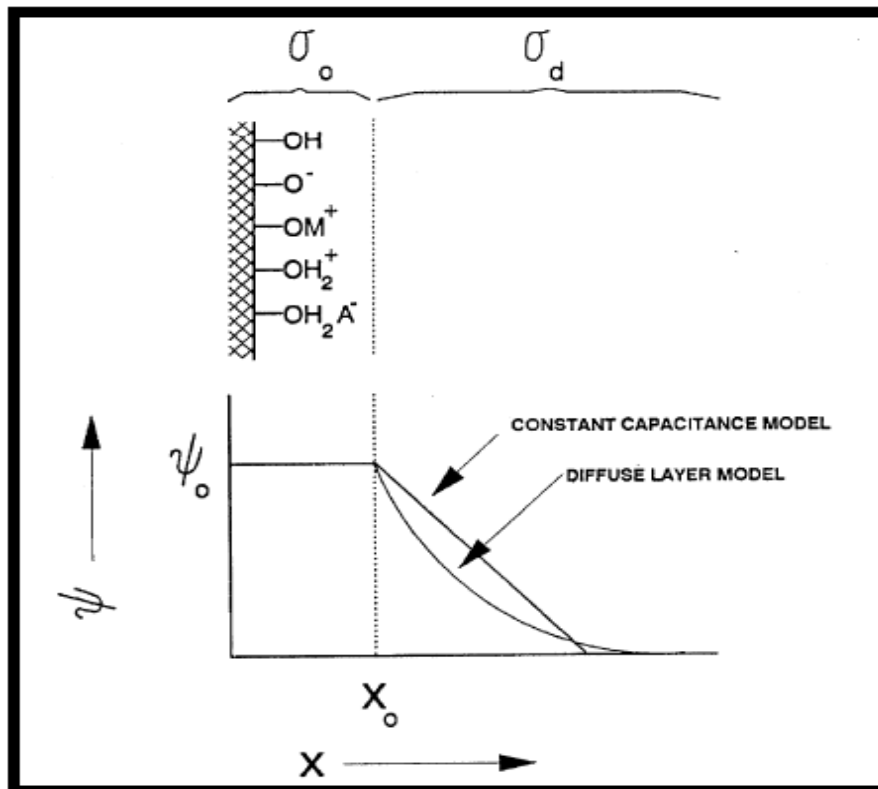


Figura 3.5. Representación esquemática de las relaciones de potencial / carga superficial utilizadas en los modelos de capa difusa y de capacitancia constante.

Sin embargo, en el **modelo de triple capa**, la carga neta debida a la adsorción es la suma de las cargas asociadas a dos planos de adsorción en lugar de uno. El más interno de los dos planos (el plano “o”) adsorbe específicamente H^+ y OH^- y se caracteriza por la carga σ_o . El otro plano (β -plano) tiene carga σ_β resultante de la adsorción de otros iones. Entonces, para el modelo de

triple capa, la carga superficial neta está dada por $\sigma = \sigma_o + \sigma_\beta$ y está balanceada por la carga en la capa difusa tal que $\sigma + \sigma_d = 0$. Esta situación se representa en la figura 3.6.

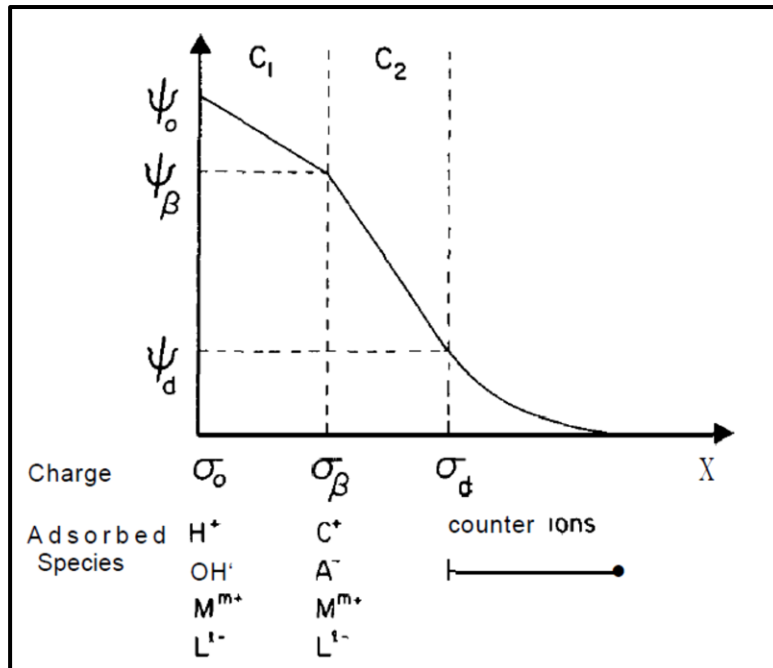


Figura 3.6. Representación esquemática de las relaciones de potencial / carga superficial utilizadas en el modelo de la triple capa.

Como se ha señalado, las actividades de los iones en solución y en particular de los cercanos a la superficie están influenciadas por Ψ . La diferencia de actividad entre los iones cercanos y los lejanos es el resultado del trabajo eléctrico requerido para mover los iones a través del gradiente de Ψ entre la superficie y el seno de la solución. El cambio de actividad entre estas zonas está relacionado con la carga iónica (z) y Ψ , y se puede expresar mediante la expresión exponencial de Boltzmann:

$$\{X_s^z\} = \{X^z\} [e^{-z\Psi/RT}]^z$$

Con:

z = carga del ion X ;

$\{X_s^z\}$ = actividad del ion X con carga z cercano a la superficie (s);

$\{X^z\}$ = actividad del ion X con carga z en el seno de la solución;

$e^{-z\Psi/RT}$ = factor de Boltzmann;

F = constante de Faraday;

R = constante de gases ideales;

T = temperatura absoluta

Este algoritmo general es similar para los tres modelos electrostáticos. Los detalles específicos para cada modelo se analizan luego por separado. Como se mencionó anteriormente, para

los modelos de capacitancia constante y capa difusa, solo hay una capa o plano dentro del cual los iones adsorbidos específicamente definen la carga superficial σ . En consecuencia, ese plano se conoce comúnmente como el plano “o”, mientras que su carga superficial y su potencial se denotan σ_o y Ψ_o , respectivamente. Del mismo modo, se denominan σ_d y Ψ_d para sus contrapartes en la capa difusa.

Señalamos, sin embargo, que el plano “o” se define de manera diferente en el modelo de triple capa y los parámetros subíndices con “o” en ese modelo no deben considerarse equivalentes a los parámetros del plano “o” de los dos modelos anteriores. Además, con respecto a los modelos de capacitancia constante y capa difusa, podemos referirnos a σ_o y Ψ_o como carga “superficial” y potencial “superficial”. Esto no es cierto para el modelo de triple capa porque hay dos planos (“o” y “ β ”) asociados con la superficie. Así, la carga al comienzo de la capa difusa se define en términos de $\sigma_o + \sigma_\beta$.

Modelo de capacitancia constante

El modelo de adsorción por capacitancia constante emplea un término de capacidad en la representación del campo electrostático asociado con la superficie adsorbente (Goldberg, 1995). La capacidad (C) relaciona la densidad de carga superficial (σ_o) con el potencial eléctrico superficial (Ψ_o).

Con su único plano de carga, el modelo de capacitancia constante requiere una sola densidad de capacitancia expresada en faradios por metro cuadrado (faradios/m²). Los parámetros de entrada necesarios incluyen la concentración del adsorbente, su capacitancia (faradios/m²), su superficie específica (m²/g), y la concentración de los sitios de adsorción (moles /litro). Pueden ser definidas hasta dos tipos de sitios disponibles donde ocurren las reacciones. En la práctica, un valor óptimo se utiliza para la superficie de cada mineral particular, por ejemplo, para goethita: C=1.8 faradios/m² y para óxido de aluminio C=1.06 faradios/m².

Modelo de Capa Difusa

El MINTEQA2 incluye también reacciones de adsorción que se comportan de acuerdo con el modelo de doble capa difusa (Dzombak (1990)). Se plantea que la carga superficial σ_o cuenta con dos aportes, correspondientes a la capa interna y la capa externa. Se cuenta con bases de datos predefinidas de reacciones de sorción, por ejemplo, para óxido férrico hidratado y goethita para este modelo.

Se asumen tres condiciones básicas en este modelo:

- Los complejos de la superficie presentan una zona interna (inner-sphere) inerte, poco reactiva (enlaces covalentes o iónicos); y una zona externa (outer-sphere) conformada por pares iónicos
- Los complejos no superficiales o externos se forman con los iones presente en solución (electrolito de fondo) en la zona difusa.
- La superficie está representada por dos planos cargados: zona interna, conformada por los óxidos/hidróxidos (s) y zona externa (a)

En la figura 3.7 se representa esta distribución en los planos referidos

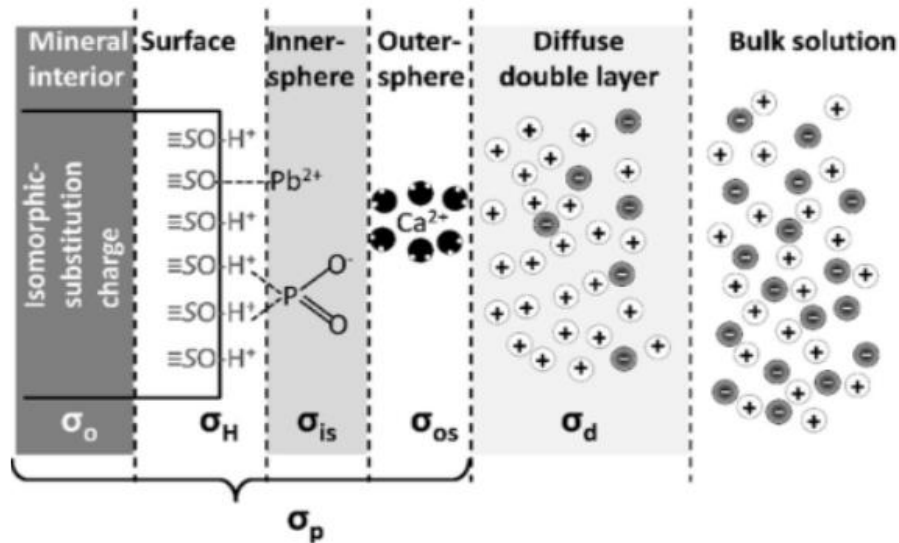


Figura 3.7. Representación de adsorción de iones como complejos de zona interna y externa en una superficie mineral. Los iones en la capa doble difusa están hidratados (no se muestran las moléculas de agua). Se muestran los componentes de la carga superficial σ_o , correspondiendo σ_H a los ligandos de superficie, σ_{is} a los complejos de zona interna y σ_{os} a los de zona externa. Se cumple que $\sigma_o = \sigma_p = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$. La carga correspondiente a la capa difusa se representa por σ_d .

Modelo de Triple Capa

El modelo de triple capa para la interfaz de óxido-solución fue desarrollado como una extensión del modelo de sitio de unión y modificado para incluir el centro de la esfera de complejos superficiales (Davies & Kent, 1990; Sverjensky, 2001).

Los supuestos del modelo de triple capa son:

- H^+ y OH^- forma complejos de superficie de esfera interna, o plano O
- Las reacciones de adsorción de iones forman complejos de superficie de esfera externa o de esfera interna, o plano β
- Los complejos de superficie de esfera externa, plano d, son formado con iones del electrolito de fondo,
- La superficie queda representada por tres planos O, β y d, con cargas σ_o , σ_{β} y σ_d , respectivamente.

El modelo propone que los protones y los hidróxidos se adsorben en el plano O, mientras que los iones metálicos del electrolito (Me^{n+}) y el ligando (L^{n-}) se adsorben en el plano β . La distancia más cercana de aproximación de los contraiones está definida por el plano d. Las tres capas de potencial están separadas por regiones intermedias dieléctricas, y se modelan como un capacitor de placas paralelas de capacitancias C_1 y C_2 (ver figura 3.8)

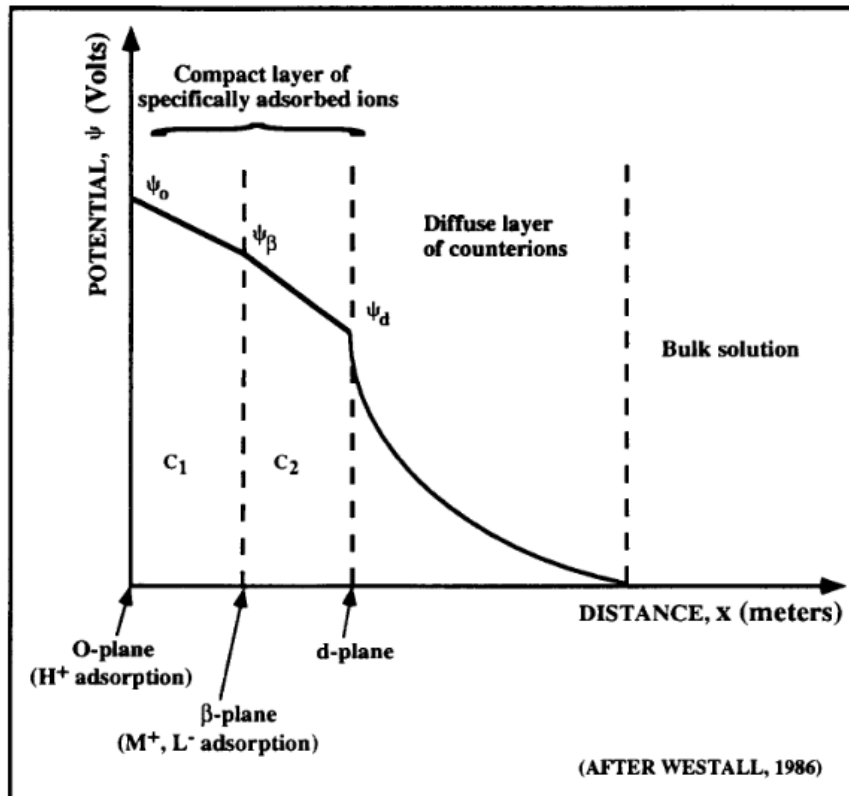


Figura 3.8. Representación del modelo de triple capa, que muestra para la interfaz fase sólida-solución tres planos O , β y d .

Bibliografía

- Allison J.D., DS. Brown, K.J. Novo-Gradac, 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Modeling Community of Practice, US EPA. <https://www.epa.gov/ceam/minteqa2prodefa2-geographical-assessment-model-environmental-systems-version-30-users-manual>.
- Bergman, H.L., and E.J. Dorward-King, eds., 1997. Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection: Priorities for Research and Implementation, Proceedings of the Pellston Workshop on Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection, February 10-14, 1996, Pensacola, Florida, SETAC Press.
- Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester, pp. 45–102
- Changa J.H., H. Hocheng, H.Y. Chang, A. Shih, 2008. Metal removal rate of Thiobacillus thiooxidans without pre-secreted metabolite. J. Materials Processing Technology, 201: 560–564. Doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.171
- Cobbet C., Goldsbrough P., 2002. Phytochelatins and Metallothioneins: Roles in Heavy Metal Detoxification and Homeostasis Annual Review of Plant Biology, 53:159-182. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135154>

- Davis J.A., Kent D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella Jr., M.F., White, A.F. (Eds.), *Mineral–Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, vol. 23. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 177–260
- Dzombak D.A., F.M.M. Morel, 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, NY, pp. 416. ISBN: 978-0-471-63731-8
- Garman E., J.S. Meyer, C.M. Bergeron, T.A. Blewett, W.H. Clements, M.C. Elias, K.J. Farley, F. Gissi, A.C. Ryan, 2020. Validation of Bioavailability-Based Toxicity Models for Metals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 39(1): 101–117. doi:10.1002/etc.4563
- Goldberg S., 1995. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, Soil Science Society of America, Special Publication, 42, 75-95.
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., van Riemsdijk W.H., 2005. Ion binding to natural organic matter. General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.* 265 (1–3), 40–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.050>.
- Luoma S., Rainbow P., 2008. *Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management*. Cambridge University Press, New York. ISBN : 9780521860574
- Mebane C.A., Chowdhury M.J., De Schamphelaere K.A.C. Lofts S., Paquin P.R., Santore R.C., Wood C.M., 2020. Metal Bioavailability Models: Current Status, Lessons Learned, Considerations for Regulatory Use, and the Path Forward. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 39(1): 60–84. DOI: 10.1002/etc.4560
- Pagenkopf, G.K., 1983. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 17 (6), 342–347. <http://dx.doi.org/10.1021/es00112a007>.
- Paquin P.R., J.W. Gorsuch, S. Apte, G.E. Batley, K.C. Bowles, P.G.C. Campbell, Ch.G. Delos, D.M. Di Toro, R.L. Dwyer, F. Galvez, R.W. Gensemer, G.G. Goss, Ch. Hostrand, C.R. Janssen, J.C. McGeer, R.B. Naddy, R.C. Playle, R.C. Santore, U. Schneider, W.A. Stubblefield, C.M. Wood, K.B. Wu, 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Review. Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, 133(1-2): 3-35. doi: 10.1016/s1532-0456(02)00112-6.
- Playle, R.C., D.G. Dixon and K. Burnison, 1993. "Copper and Cadmium Binding to Fish Gills: Estimates of Metal-Gill Stability Constants and Modeling of Metal Accumulation," *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50: 2678-2687.
- Santore, R.C., Ryan, A.C., 2015. Development and application of a multimetal multibiotic ligand model for assessing aquatic toxicity of metal mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (4), 777–787. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.2869>.
- Sigg, L., Xue, H. (1994). Metal Speciation: Concepts, Analysis and Effects. In: Bidoglio, G., Stumm, W. (eds) *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*. EU-ROCOURSES, vol 5. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4_7

- Sverjensky D.A., 2001. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide– electrolyte–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3643–3655.
- Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L., Muntau H., Van Leeuwen H.P., & Łobiński R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC Recommendations 2000. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 8, pp. 1453–1470, 2000.
- Tipping, E., 1994. WHAM: A Chemical-Equilibrium Model and Computer Code for Waters, Sediments, and Soils Incorporating: A Discrete Site Electrostatic Model of Ion-Binding by Humic Substances. *Computers & Geosciences*, 2, 973-1023. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0098-3004(94)90038-8)
- US EPA, 2016. Water Quality Standards Academy Biotic Ligand Model and Copper Criteria March 2016 Office of Science and Technology Office of Water US Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/wqs-tech/copper-biotic-ligand-model> (Acceso julio 2022)
- Väänänen K., Leppänen M.T., Chenc X.P., Akkanen J., 2018. Review. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 430–446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.064>
- van Hal R.E.G., J.C.T. Eijkel, P.Bergveld, 1996. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 69(1-3): 31-62. December 1996, Pages 31-62
- van Leeuwen H.P., R.M. Town, J. Buffle, R.F.M.J. Cleven, W. Davison, J. Puy, W.H. van Riemsdijk, L. Sigg, 2005. Critical Review. Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(22): 8545–8556. <https://doi.org/10.1021/es050404x>.

CAPÍTULO 4

Modelos de dispersión de contaminantes en aire

Laura Massolo y German Castagnasso

Resumen: Los modelos de dispersión de contaminantes en aire son ampliamente utilizados para evaluar el impacto de los contaminantes emitidos por diversas fuentes sobre la calidad del aire. En esta sección se hará una descripción de las ecuaciones que gobiernan el uso de modelos de dispersión de contaminantes en aire. Se explicarán conceptos básicos de meteorología y de la dispersión de los contaminantes en dicho compartimento, así como también las características del medio emisor y receptor.

Introducción

Los modelos de dispersión de contaminantes en aire consisten en la representación matemática de los procesos de transporte, transformación y remoción de los contaminantes emitidos por una determinada fuente permitiendo observar y estimar concentraciones en un receptor seleccionado viento abajo (USEPA, Air Quality Dispersion Modeling, 2022). En tal sentido, son ampliamente utilizados para evaluar el impacto de los contaminantes emitidos por diversas fuentes sobre la calidad del aire. Para poder realizar una aplicación exitosa de los mismos, es necesario comprender conceptos básicos de meteorología, topografía, áreas de sensibilidad como así también las ecuaciones que los gobiernan. En este capítulo, proporcionamos una descripción general de estos conceptos.

En primer lugar, debemos definir que entendemos por contaminación del aire. De las diferentes definiciones que se pueden encontrar en la bibliografía citaremos en este libro la que da en Argentina la Provincia de Buenos Aires en su Decreto 1074/18: “Presencia en la atmósfera exterior de uno o más contaminantes o sus combinaciones, en concentración y con tal duración y frecuencia de ocurrencia que puedan afectar a la propiedad, a la vida humana, animal, o vegetal, que interfiera el goce de la vida o el ejercicio de actividades”

En ese contexto, para evaluar cuál es el aporte de las emisiones de contaminantes atmosféricos de las fuentes en los sitios receptores de interés podemos seguir distintos caminos como se muestra en la figura 6.1.

Los monitoreos en calidad de aire son una medida directa del impacto de los contaminantes. Entre estos, las estaciones de monitoreo continuo serían de elección para tener una media precisa y sostenida en el tiempo sobre todo para aquellos contaminantes con límites de legislación anuales, pero no siempre es posible contar con dichas mediciones debido a sus extremados

costos de adquisición y mantenimiento. Para contaminantes con límites de legislación más cortos, por ejemplo 24 horas, se puede recurrir a monitoreos manuales, pero también tienen sus dificultades a la hora de instalar un equipo en un sitio sin medidas de seguridad y además captan las emisiones de un contaminante determinado de distintos generadores a la vez por lo cual permiten dilucidar cual o cuales son los mayores aportes sobre la calidad del aire. En tal sentido, vemos que la aplicación de modelos de dispersión de contaminantes resulta una herramienta sumamente útil para la evaluación del impacto de las emisiones sobre la calidad del aire provenientes de distintos generadores, permitiendo discriminar la procedencia de los mismos como así también evaluar largos periodos de tiempo a partir de mediciones en conductos de emisión o sectores areales y/o volumétricos.

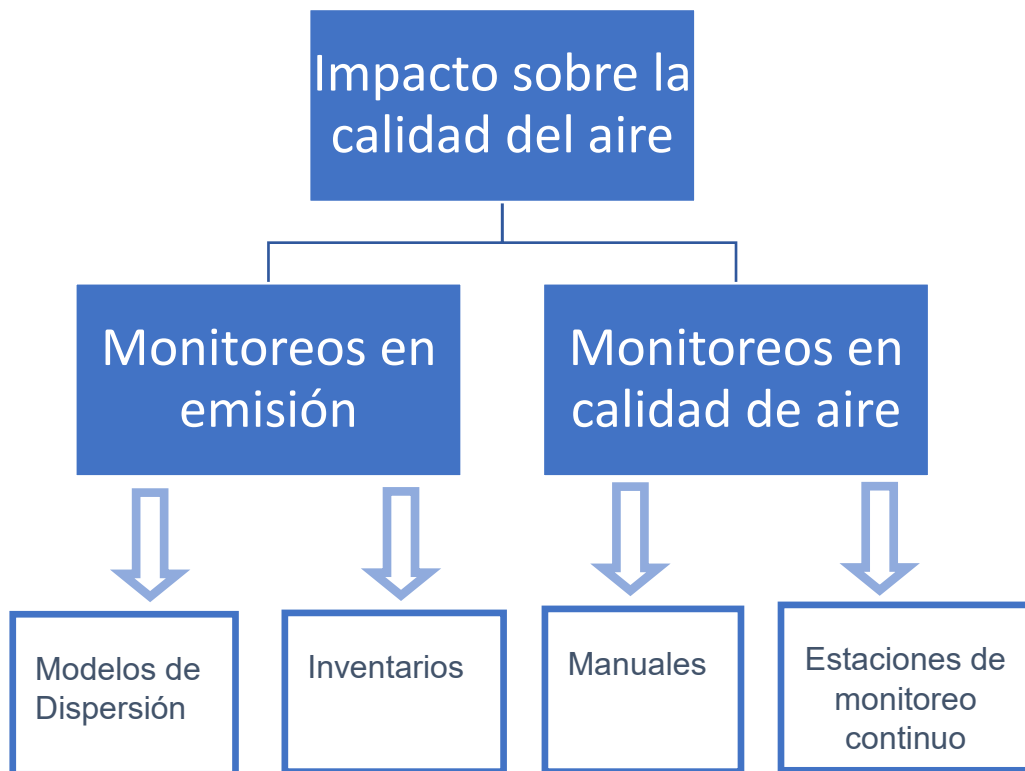


Figura 4.1: Evaluación del impacto sobre la calidad del aire

Dispersión de contaminantes en aire

Una vez que los contaminantes se vierten a la atmósfera tiene lugar su dispersión. Influye en forma decisiva en los niveles de inmisión y por lo tanto en el grado de contaminación a que se ven sometidos los componentes de la biosfera. En la atmósfera se producen reacciones fotoquímicas, generación de radicales libres y agentes oxidantes que van a contribuir en la formación de ozono y compuestos orgánicos volátiles en presencia de óxidos de nitrógeno como así también la formación de ácido sulfúrico y ácido nítrico que contribuyen a la lluvia ácida. También es importante tener en cuenta el grado de estabilidad atmosférica y los fenómenos de inversión térmica.

En tal sentido a la hora de evaluar la dispersión de los contaminantes y su impacto hay que tener en cuenta tres componentes clave como se muestra en la figura 6.2:

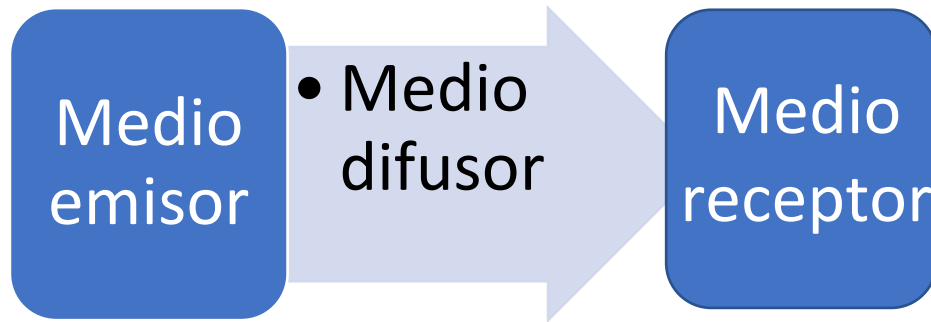


Figura 4.2: componentes clave en la evaluación del impacto sobre la calidad del aire

Medio emisor

Las emisiones de contaminantes a la atmósfera pueden provenir de fuentes fijas y/o móviles. En primer lugar, debemos definir qué tipo de emisiones queremos modelar ya que existen diversos modelos dependiendo que se trate de fuentes fijas o móviles y para ambos casos debemos conocer una serie de datos que servirán de alimentación al modelo.

En el caso de fuentes fijas un resumen de los datos requeridos según los distintos tipos de fuentes se muestra en la figura 4.1.

Tipo de emisiones	Datos de emisión	Otras variables
<ul style="list-style-type: none"> • Puntuales • Difusas • Fugitivas • Areales 	<ul style="list-style-type: none"> • Lecturas directas • Medidas indirectas • Medidas teóricas 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de salida • Caudal de emisión • Velocidad de salida

Tabla 4.1: resumen de datos requeridos para fuentes fijas según el tipo de fuente

Medio difusor

Se entiende por medio difusor a la atmósfera en la cual se dispersan los contaminantes en función de la velocidad y dirección del viento como así también de los distintos tipos de atmósfera. Cabe aclarar que siempre que hablamos de atmósfera en este capítulo nos referimos a zonas de la tropósfera que es la capa de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre.

En tal sentido, podemos encontrar distintos tipos de estabilidad atmosférica enumeradas en la figura 6.3 según las clases de estabilidad propuestas por Pasguill y Gifford que describiremos más adelante.

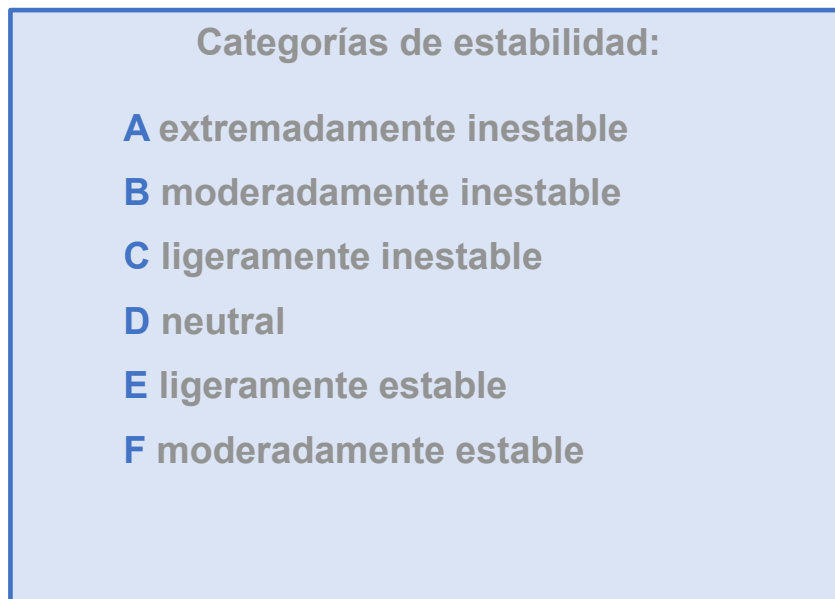


Figura 4.3: categorías de estabilidad atmosférica

Medio receptor

El medio receptor está definido por el sitio donde se encuentran los valores máximos de contaminantes a nivel del suelo provenientes de una o varias fuentes estudiadas luego de su dispersión en la atmósfera.

En la tabla 6.2 se resumen algunos conceptos a tener en cuenta de este medio referido al entorno a estudiar y la posible presencia de áreas de sensibilidad.

Entorno a estudiar	Áreas de sensibilidad
<ul style="list-style-type: none"> • Urbano • Rural • Radio de cobertura • Altura 	<ul style="list-style-type: none"> • Escuelas • Hospitales • Residencias de ancianos • Sitios de vulnerabilidad

Tabla 4.2: resumen de datos requeridos del medio receptor

Fenómenos que inciden en la dispersión de contaminantes

Los principales factores que influyen en la dispersión de los contaminantes son los climáticos y topográficos. Dentro de los climáticos podemos mencionar velocidad y dirección del viento, temperatura y humedad relativa, radiación solar, nubosidad. Dentro de los topográficos tendremos en cuenta la presencia de espejos de agua, montañas y laderas, edificios cercanos, entre otros (Ayllon, 2003).

Factores climáticos

Los datos meteorológicos utilizados en los modelos de dispersión de contaminantes corresponden a datos de superficie y datos de altura. Estos últimos podrán requerirse o no dependiendo del tipo y la complejidad del modelo utilizado. Ambos datos juegan un papel importante ya que afectan la dispersión de los contaminantes y por ende la concentración de los mismos en los receptores de interés.

Los datos de superficie se miden directamente con distintos instrumentos a nivel de la superficie terrestre e incluyen temperatura, dirección y velocidad del viento, cobertura de nubes, visibilidad, punto de rocío y cantidad de precipitación. Los datos de altura se miden en las capas verticales de la atmósfera (USEPA, Air Modeling - Observational Meteorological Data, 2022).

Haremos una breve descripción de alguno de ellos y su influencia en las clases de estabilidad atmosférica

Viento

El viento es el elemento básico en la circulación general de la atmósfera. Es el movimiento del aire en la atmósfera, que se desplaza desde las zonas de altas presiones a las de bajas presiones. En la zona cercana a la superficie terrestre, la velocidad del viento aumenta con la

altura mientras que la carga de fricción disminuye. Esa variación normalmente tiene un perfil logarítmico interesando conocer su velocidad media. La turbulencia atmosférica hace que la velocidad del viento pueda cambiar muy rápidamente. Debe tratarse como un vector por lo cual debemos conocer su magnitud, dirección y sentido. La velocidad se mide con un anemómetro, habitualmente en m/s o km/h. La dirección se mide mediante una veleta

Las diferentes zonas geográficas están sometidas a algún viento predominante. En tal sentido, la rosa de los vientos es una herramienta utilizada para conocer la dirección, frecuencia e intensidad del viento. Se realiza haciendo un tratamiento estadístico de los datos teniendo en cuenta datos de 5 o más años. Nos va a proporcionar información desde donde sopla el viento y va a ser representativa de cada lugar geográfico. En la figura 6.4 se muestra un ejemplo de una rosa de los vientos en donde se pueden visualizar la frecuencia dada en porcentajes, la velocidad en m/s y la dirección predominante del viento. Hay distintos programas para confeccionar rosas de los vientos, algunos de ellos se pueden descargar gratuitamente de sitios web como ser el WRplot mediante el cual fue confeccionada la siguiente rosa de vientos para la ciudad de Mar del Plata periodo 2017.

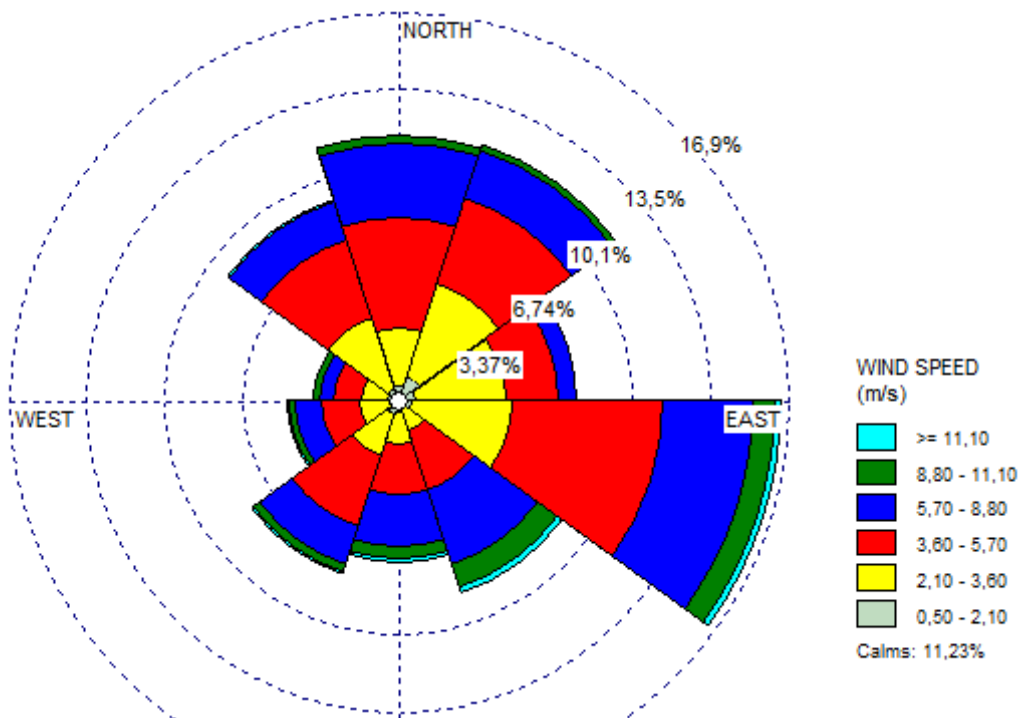


Figura 4.4: Diagrama de la rosa de los vientos.

Temperatura

La temperatura sufre el fenómeno de estratificación atmosférica en las distintas capas de la atmósfera. En la troposfera, en una situación cercana al estado adiabático la temperatura disminuye con la altura a medida que se asciende a razón de 10°C por Km pero en situaciones normales la turbulencia de la atmósfera generará distintos estados de estratificación atmosférica. Esta estratificación atmosférica cambia a lo largo del día porque la atmósfera es variable

y por lo tanto su temperatura vertical. Condiciones atmosféricas inestables favorecen la mezcla y por lo tanto la dispersión de los contaminantes mientras que condiciones estables generan el efecto contrario.

En condiciones de viento calma y el fenómeno de inversión térmica que en el invierno puede persistir durante gran parte del día; los contaminantes emitidos en la capa invertida quedan atrapados, se acumulan y dispersan lentamente (García M, 2014).

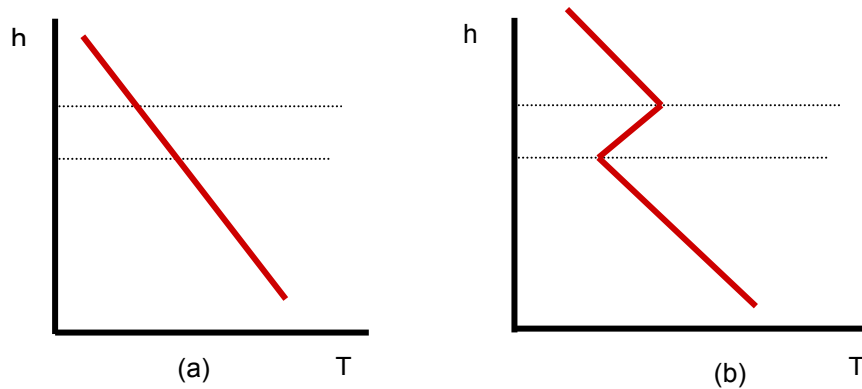


Figura 4.5: variación de la temperatura con la altura (a) condiciones normales, (b) inversión térmica

Nubosidad

La nubosidad es la fracción del cielo cubierta por nubes observada en un lugar determinado. Se mide en octavos. Va desde 0/8 hasta 8/8 dividiendo el cielo en 8 partes:

- 0/8 indica un cielo completamente despejado
- 4/8 la mitad del cielo cubierto
- 8/8 para un cielo completamente cubierto.

Clases de estabilidad atmosférica

Como mencionamos anteriormente, la capacidad de dispersión o dilución de los contaminantes es función de la turbulencia que, bien de origen térmico como mecánico, posibilita una mayor o menor dispersión, Para definir de manera operativa esta capacidad es útil trabajar con el concepto de estabilidad atmosférica y su definición cualitativa como es el de categoría de estabilidad (Pasquill, 1962) (Pasquill F, 1983).

Pasquill y Gifford definieron seis categorías de estabilidad atmosférica en función de distintos parámetros, principalmente la velocidad del viento, nubosidad y flujo neto de radiación solar que llega a la tierra. El método permite asociar a cualquier situación atmosférica, alguna de las seis categorías como se muestra en la tabla 6.3 de la A a la F en donde A corresponde a una atmósfera muy inestable, B moderadamente inestable, C levemente inestable, D neutra, E levemente estable y F estable (Resolución 559/19, 2022).

Velocidad del viento a 10 m del suelo	Insolación (*)			Noche (**)	
	Fuerte	Moderada	Ligera	Cobertura nubosa	Cobertura nubosa
				>4/8	<3/8
<2	A	A-B	B	-	-
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

*Las unidades de radiación solar se expresan en cal/cm² (Langley) o en Wh/m², donde 1 cal/cm² = 0,0116 kWh/m²
 **La noche se define como el período desde una hora después de la puesta del sol, hasta una hora antes de la salida de este. (Porta, 2016)

Tabla 4.3: Categorías de estabilidad de Pasquill y Gifford

Las categorías de estabilidad de Pasquill- Gifford aunque presentan las desventajas de cualquier tratamiento discontinuo de un fenómeno natural, siguen utilizándose profusamente dado que hay un gran número de correlaciones de parámetros atmosféricos basados en ellas, y son una solución de compromiso cuando no se dispone de sistemas de medida que proporcionen información más concreta sobre estos parámetros (por ejemplo, la turbulencia atmosférica).

Capa de mezcla

La capa de mezcla puede interpretarse como el espesor de la atmósfera en que se dispersan (se mezclan) los contaminantes. Corresponde a la capa más baja de la atmósfera y está influenciada por parámetros atmosféricos entre los cuales podemos mencionar:

- Magnitud y dirección del viento
- Temperatura
- Presión
- Radiación solar
- Turbulencia (movimientos complejos donde intervienen la mayor parte de los parámetros anteriores)

Es importante determinar su altura ya que de ella dependerá el grado de dispersión de los contaminantes en un lugar geográfico determinado y a distintas horas del día. Por lo tanto, la caracterización de la capa límite atmosférica se considera un insumo muy importante para la aplicación de modelos de dispersión de contaminantes haciendo que su importancia trascienda la aplicación netamente en el ámbito científico para convertirse en un problema estrechamente relacionado con la gestión ambiental (Zhang, 2014)

Para el cálculo de la altura de capa de mezcla se pueden utilizar distintas metodologías:

- Determinación basada en los datos correspondientes a los perfiles de temperatura en función de la altura que se miden a través de radio sondeo
- Utilización de ceilómetros
- Radar perfilador de vientos
- Radiómetro microondas
- Cálculos mediante fórmulas matemáticas (cuando no existen datos de estaciones de altura)

Cálculo mediante radio sondeo

Los sistemas de radio sondeos están compuestos por un conjunto de sensores e instrumentación electrónica llamada radiosonda que se sujeta a un globo de helio. Toma medidas de presión, temperatura, humedad de la atmósfera y geolocalización a medida que este asciende, conformando perfiles de alta resolución (Mejía, 2015).

En muchas ocasiones resulta difícil obtener datos de radio sondeo sobre todo cuando es necesario contar con datos oficiales de un determinado país o provincia. Existen redes de datos de distintos lugares del mundo que se pueden consultar en sitios web. Un ejemplo es *The Integrated Global Radiosonde Archive (IGRA)*. La misma consta de observaciones de radiosondas de más de 2.800 estaciones distribuidas globalmente. Los datos más antiguos datan de 1905 y los datos más recientes están disponibles casi en tiempo real desde unas 800 estaciones en todo el mundo (NOAA, 2022).

Cálculo mediante fórmulas matemáticas: en base a la velocidad de fricción, parámetro de Coriolis y longitud de Monin Obukhov (Resolución 559/19, 2022)

Se utilizan las siguientes expresiones según los casos:

- Para condiciones atmosféricas estables $h = \alpha u / f$
- Para condiciones atmosféricas inestables $h = (\alpha u / f) - (u / [f L])^{1/2}$

donde:

h = altura de la capa de mezcla.

u = velocidad de fricción = $(0,4 u_{ref}) / \ln (z_{ref} / z_0)$

u_{ref} y z_{ref} = velocidad y altura de medición del viento

L = longitud de Monin-Obukhov.

α = parámetro igual a 0,35

f = valor absoluto del parámetro de Coriolis = $2 \omega \sin \varphi$

ω = velocidad de rotación terrestre

φ = latitud del lugar

Factores topográficos

Es importante tener en cuenta los factores topográficos ya que los rasgos del terreno afectan sobre todo el flujo del aire relativamente cercano a la superficie terrestre. Entre ellos cabe mencionar el efecto del mar, montañas y laderas y efectos urbanos.

Efecto del mar: durante el día la tierra está más caliente que el agua y durante la noche sucede lo contrario. Por lo tanto, el flujo de aire se moverá desde la tierra hacia el mar durante el día y desde el mar hacia la tierra durante la noche.

Efecto de montañas y laderas: durante la noche los cerros y montañas producen flujos de vientos descendentes porque el aire es más frío en grandes elevaciones. Durante el día sucede lo contrario.

Efectos urbanos: Cuando el sol se pone, el área urbana continúa irradiando calor desde los edificios, las superficies pavimentadas, etc. El aire que este complejo urbano calienta asciende y crea un domo sobre la ciudad. Este fenómeno se llama *efecto de la isla calórica*. La ciudad emite calor durante toda la noche.

Modelos de dispersión de contaminantes en aire

Los modelos de dispersión de contaminantes en aire son una representación matemática de los procesos de transporte, transformación y remoción de los contaminantes del aire. Permiten calcular el impacto de las emisiones sobre la calidad del aire.

El modelo elegido deberá predecir con certeza las concentraciones que resultarían de las emisiones de contaminantes durante un tiempo estipulado de acuerdo con las condiciones meteorológicas reinantes y los factores topográficos del sitio estudiado.

Objetivos de la aplicación de modelos de dispersión de contaminantes en aire

Los modelos de dispersión de contaminantes en aire son una herramienta de gestión ambiental útil para el análisis y estudio de distintas situaciones tales como:

- Evaluaciones de impacto ambiental
- Estudio de emisiones y calidad del aire provenientes de un determinado generador
- Identificación de focos de emisión y potenciales problemas
- Localización de áreas sensibles y áreas contaminadas como herramientas para el ordenamiento territorial.
- Cálculo de alturas de chimenea para mejorar la dispersión de los contaminantes
- Elaboración de inventarios de emisiones.
- Diseño de planes de acción y planificación de medidas de mitigación.

Los organismos de gestión cada vez más utilizan los modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos para evaluar la viabilidad de los proyectos de instalaciones potencialmente generadoras de contaminantes de la atmósfera, evaluar instalaciones en actividad, otorgar licencias de emisión y establecer las medidas correctoras que sean necesarias. También son utilizados por

consultoras privadas y empresas y en numerosos proyectos de investigación en el marco de los objetivos enunciados anteriormente.

Clasificación de modelos de dispersión de contaminantes en aire

Se pueden clasificar en dos grandes grupos: matemáticos y físicos como se muestra en la figura 4.6

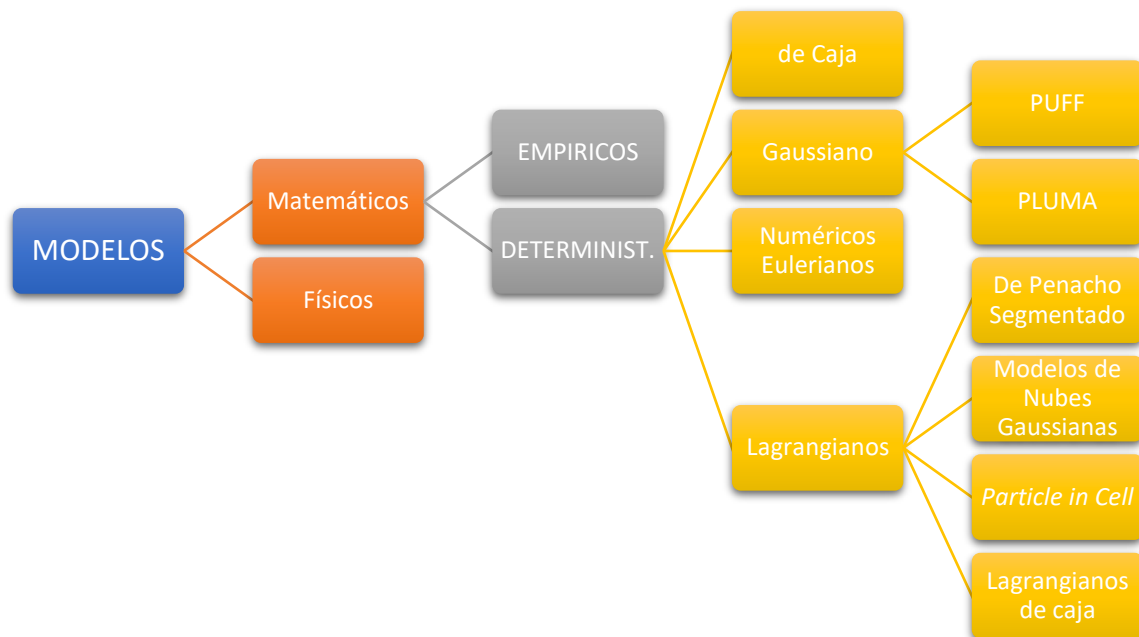


Figura 4.6: clasificación de modelos de dispersión de contaminantes en aire

Modelos físicos

Consisten en representaciones a pequeña escala de la dispersión atmosférica. Un ejemplo de los mismos, es el túnel del viento que consiste en una herramienta experimental para estudiar los efectos del flujo de aire sobre objetos o cuerpos.

El objetivo principal de un túnel de viento es recrear de la manera más parecida a la realidad las condiciones de viento sobre la superficie terrestre, o sea la baja capa límite atmosférica, que es de tipo turbulenta, cuando sopla el viento.

En este tipo de túneles se puede estudiar qué pasa cuando el viento golpea sobre diferentes cuerpos, como rotores de generadores eólicos, edificios, aviones, puentes grúas, o cualquier tipo de estructura. Cuantos mayores sean las dimensiones del túnel, mejor se recrearán las turbulencias relacionadas con la realidad.

Consiste en una de las mejores técnicas y la más aproximada a la realidad, sin embargo, es poco utilizada por los recursos necesarios para ejecutar este tipo de modelos. Además, cabe destacar que los modelos matemáticos poseen una mayor versatilidad.

Modelos matemáticos

Están constituidos por un conjunto de ecuaciones algebraicas y/o diferenciales, que describen los aspectos físicos y químicos de la situación a evaluar. En algunos casos tienen una solución analítica y en otros casos hay que recurrir a una solución numérica en elementos finitos. Dentro de ellos, los modelos determinísticos tratan de establecer alguna formulación matemática que describa el transporte y dispersión de los contaminantes en el aire relacionando las emisiones con los niveles de inmisión (Porta, 2016).

Podemos hacer la siguiente clasificación:

- **Modelos de caja:** asume que los contaminantes emitidos a la atmósfera se mezclan uniformemente e instantáneamente en un volumen o caja de aire de dimensiones finitas (celda única).
- **Modelos gaussianos:** consideran que la pluma emitida sigue una distribución gaussiana perpendicular al movimiento convectivo principal. Son los más utilizados para resolver problemas locales.
- **Modelos lagrangianos:** los contaminantes están representados por elementos de tamaño diverso (nubes, segmentos o partículas), que son transportados y dispersados por el viento de una forma independiente. Utilizan coordenadas de Lagrange ligadas a la trayectoria
- **Modelos eulerianos:** utilizan un sistema de referencia absoluto y tratan de estimar la dispersión referida a este sistema mediante distintas soluciones de integración numérica

El modelo de elección dependerá del escenario a modelar ya que un modelo podría funcionar mejor que otro para un determinado estudio, sin embargo, los resultados se pueden invertir en un escenario diferente. Por lo tanto, la elección del modelo depende del entorno, el tipo de fuentes de emisión y del tiempo requerido.

Modelos gaussianos

A pesar del gran número de hipótesis simplificadoras que conducen a la ecuación Gaussiana y a las limitaciones inherentes de estos modelos, ellos son útiles si se desea conocer la distribución probabilística de las concentraciones en un determinado lugar, causadas por una determinada fuente y modulada su distribución por las condiciones meteorológicas predominantes. Son

los modelos más utilizados en la gestión de la contaminación del aire por su simpleza y cortos tiempos de ejecución comparado con otros modelos más sofisticados.

Ecuación gaussiana

La concentración de la pluma, en cada distancia vientos abajo, posee una distribución Gaussiana o normal independiente horizontal y verticalmente como se muestra en la figura 6.7. En dicha figura podemos observar parámetros como la altura efectiva de la chimenea (H_{ef}) que se define como la altura media del transporte de la pluma; H_s , como la altura de emisión, ΔH como la elevación de la pluma, Q es el caudal másico y u es la velocidad del viento

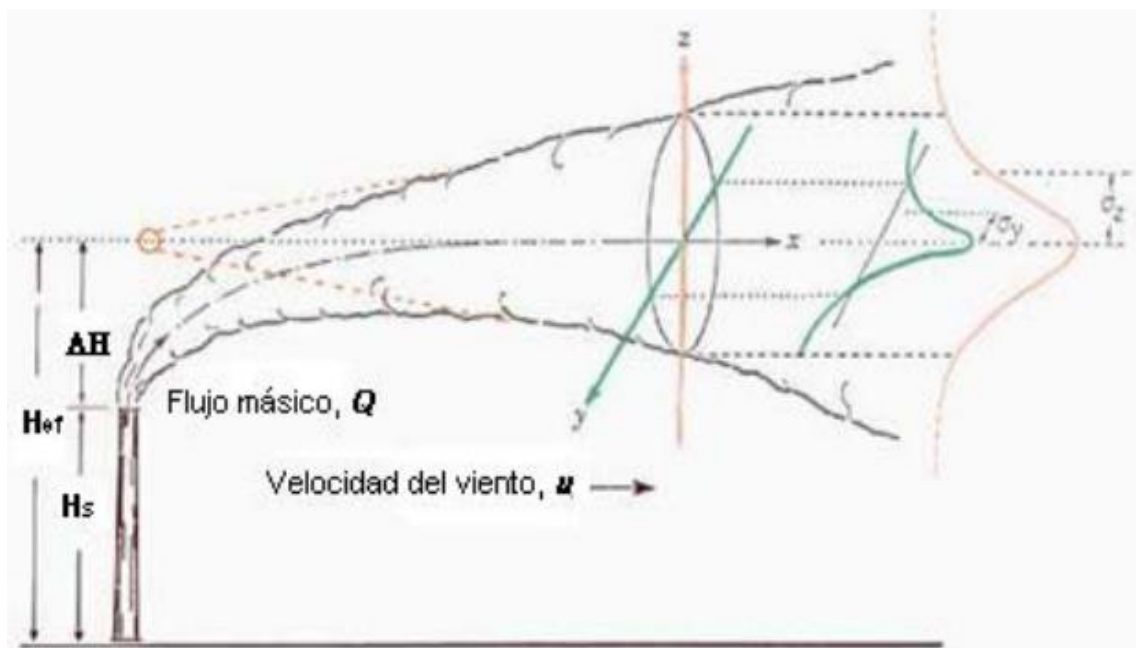


Figura 4.7: Esquema de una pluma gaussiana

Los modelos gaussianos se basan en hipótesis relativamente sencillas:

- Gases no reactivos. Aerosoles $<20 \mu\text{m}$
- Dispersión isotrópica
- Dispersión pasiva
- Fuente puntual
- Terreno plano
- Condiciones estacionarias.
- El vector velocidad del viento es constante en magnitud y dirección.
- Los parámetros de dispersión se asumen independientes de la altura.

La ecuación matemática asociada al modelo gaussiano asumiendo que el suelo no es un sumidero, sino que refleja los contaminantes que llegan, tiene la siguiente expresión:

$$C_{(x,y,z)} = \frac{Q}{2\pi u_s \sigma_y \sigma_z} e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)} \left\{ e^{-\left(\frac{(z-H_{ef})^2}{2\sigma_z^2}\right)} + e^{-\left(\frac{(z+H_{ef})^2}{2\sigma_z^2}\right)} \right\}$$

Donde:

C: concentración del contaminante [g/m³]

x: distancia del receptor a sotavento [m] → Indirectamente en los coef. dispersión.

y: distancia del receptor, perpendicular al eje de simetría de la pluma [m]

z: altura del receptor [m]

Q: tasa de emisión [g/s]

u: velocidad del viento a la altura de la emisión [m/s]

H_{ef}: altura efectiva de la chimenea [m]

σ_y, σ_z: coeficientes de dispersión lateral y vertical

Velocidad del viento a la altura de emisión

El viento varía significativamente con la altura en la zona cercana a la superficie terrestre lo cual está relacionado con la fricción. Cualquier obstáculo como árboles o arbustos tendrán una influencia significativa.

Para calcular la velocidad del viento a la altura de emisión se utiliza la ley de potencias para ajustar la velocidad del viento de referencia U_{ref} observada a una altura de medición referencia Z_{ref} hasta la altura de emisión h_s de acuerdo a la siguiente expresión:

$$U = U_{ref} \left(\frac{h_s}{Z_{ref}} \right)^p$$

Donde p es el exponente del perfil del viento.

Los valores de p pueden calcularse en función de la clase de estabilidad atmosférica y de la rugosidad dada por el entorno urbano o rural según lo expresado en la tabla 6.4

Clase de Estabilidad	p	
	Rural	Urbano
A	0,07	0,15
B	0,07	0,15
C	0,10	0,20
D	0,15	0,25
E	0,35	0,30
F	0,55	0,30

Tabla 4.4: valor de p expresando el exponente del perfil del viento.

Altura efectiva de la chimenea

Los gases calientes que salen de chimeneas, hornos y de otros procesos de combustión tienden a elevarse por efecto del empuje térmico, originando un aumento de la altura efectiva del penacho H_{ef} . Es necesario que esta sobreelevación sea suficiente para que los contaminantes sean dispersados. La elevación del penacho Δh se define como la diferencia entre la altura de la línea central final del penacho y la altura inicial de la fuente. Esta elevación está originada por la fuerza ascensional y el impulso vertical del efluente.

La altura efectiva del penacho se calcula según la siguiente ecuación:

$$H_{efec} = H_{chim} + \Delta h$$

Para calcular la altura del penacho existen diversas ecuaciones. Entre las mismas se puede utilizar las ecuaciones de Holland:

Donde:

$$\Delta H = \frac{v_s \cdot d_s}{u_s} \cdot \left[1.5 + 2.68 \cdot 10^{-3} \cdot P_a \cdot \left(\frac{T_s - T_a}{T_s} \right) \cdot d_s \right]$$

v_s : velocidad de salida de los gases [m/s]

d_s : diámetro de la chimenea [m]

u_s : velocidad del viento a la altura de la emisión [m/s]

P_a : presión atmosférica [hPa]

T_s : temperatura de salida de los gases [K]

T_a : temperatura ambiente [K]

Coefficientes de dispersión

Los coeficientes de dispersión se definen como las desviaciones estándar vertical y horizontal, que determinan la forma de la curva de Gauss y dependen de la estabilidad atmosférica. En cada categoría de estabilidad atmosférica, se utiliza una función de variación de σ_y con la distancia a la fuente emisora y otra función para σ_z .

Aplicaciones de modelos gaussianos

Existen dos opciones básicas, de acuerdo al criterio de la Agencia Ambiental de Estados Unidos USEPA, modalidad de *screening* o barrido y modelación detallada (USEPA, Air Quality Dispersion Modeling, 2022)

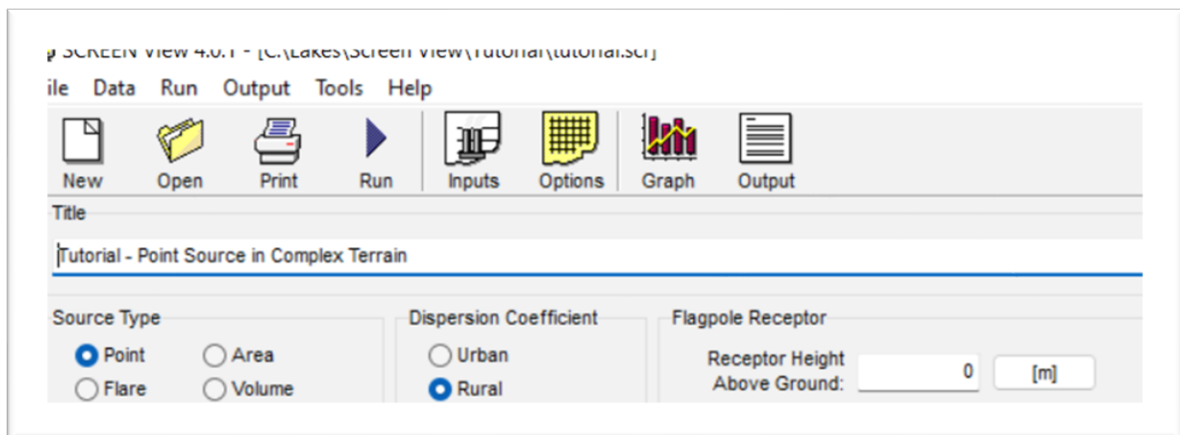
Modelación mediante modalidad screening

Daremos un ejemplo de ejecución utilizando el modelo de versión gratuita *Screen View* (Lakes ambiental, s.f.):

1. Apertura del modelo SCREEN VIEW V4.0.1 versión para Windows:



2. Selección de tipo de fuente a modelar como Puntual, Areal, volumétrica o de tipo Antorcha. Selección de tipo de coeficiente de dispersión (Urbano o Rural) y altura de receptor.



3. Selección de Parámetros de emisión de la fuente puntual

Point Source Parameters

Emission Rate:	100	[g/s]
Stack Height:	100	[m]
Stack Inside Diameter:	2.5	[m]
Stack Gas Exit:	Velocity	25 [m/s]
Stack Gas Exit Temperature:	450	[K]
Ambient Air Temperature (default 293 K):	293	[K]

4. Opciones de selección de Terreno (simple, complejo o mixto) , plano o elevado .

Terrain Options

Simple Terrain
 Complex Terrain
 Complex + Simple Terrain

Flat Terrain
 Elevated Terrain

Choose At Least One Option

Automated Distances
 Discrete Distances

Options

Fumigation
 Building Downwash

Meteorology
 Complex Terrain
 Automated Distances
 Discrete Distances
 Downwash
 Fumigation

Diagram: Complex, Elevated, Stack, Stack Height

5. Selección de matriz meteorológica como meteorología completa, selección de una clase de estabilidad predeterminada o selección de clase de estabilidad incluyendo la selección de la velocidad del viento. Además de incluir el cálculo de la altura de capa mezcla y definición de la altura del anemómetro sobre el cual fueran realizadas las determinaciones de la velocidad del viento para el caso de análisis.

Meteorology for Simple Terrain Screening

Full Meteorology (All Stability Classes and Wind Speeds)
 Single Stability Class
 Single Stability Class and Wind Speed

Stability Class: A - Very Unstable

10-Meters Wind Speed: [] [m/s]

Wind Speed Range: 1.0 to 3.00 [m/s]

Non-Regulatory Options

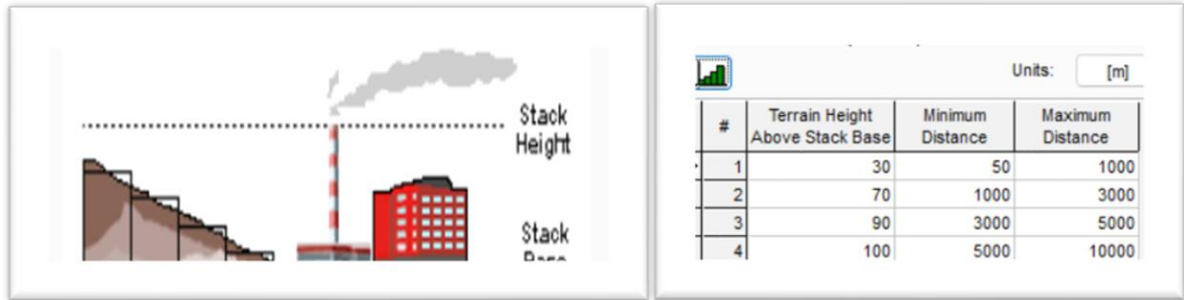
Brode 2 Mixing Height ?

No
 Yes

Anemometer Height

Default 10.00 [m]
 Specify [] [m]

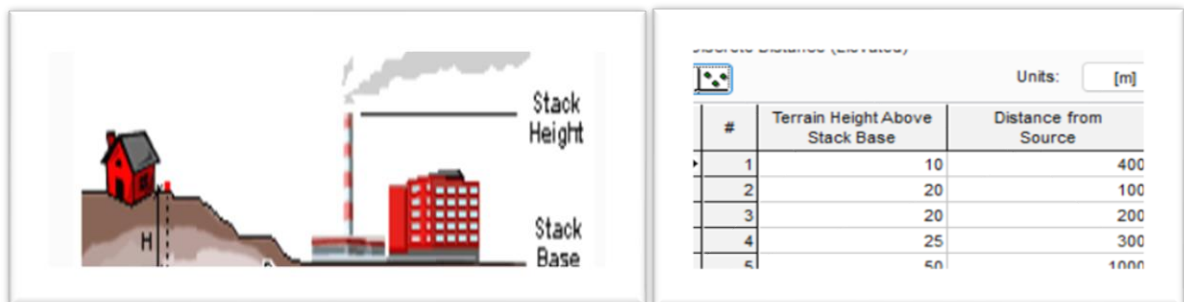
6. Selección de grilla de cálculo para distancias automáticas mediante rango.



The diagram shows a stack on a slope with labels for 'Stack Height' and 'Stack Base'. The table below defines the calculation grid:

#	Terrain Height Above Stack Base	Minimum Distance	Maximum Distance
1	30	50	1000
2	70	1000	3000
3	90	3000	5000
4	100	5000	10000

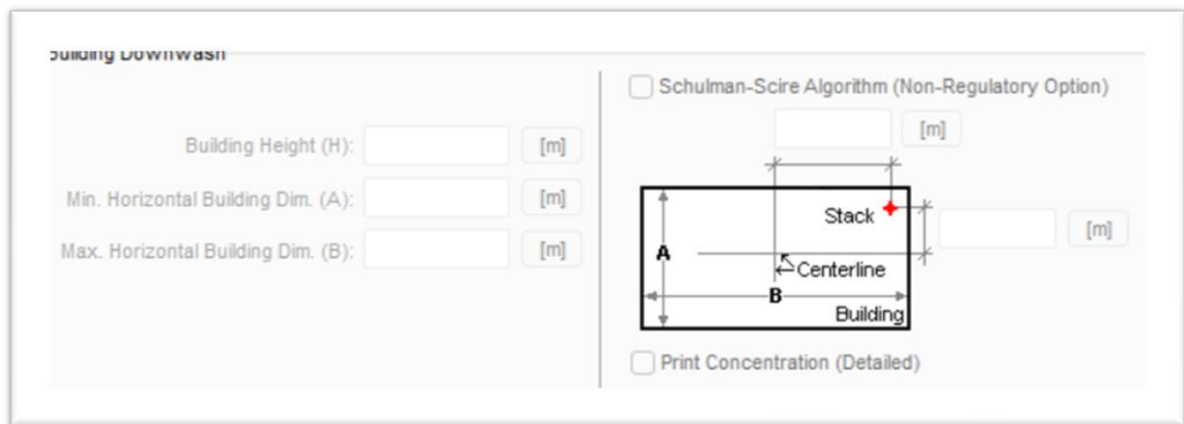
7. Selección de uso discreto de distancias específicas a seleccionar para terreno tanto plano como elevado (opción adecuada para receptores críticos):



The diagram shows a house on a slope with labels for 'Stack Height' and 'Stack Base'. The table below defines the discrete distance selection:

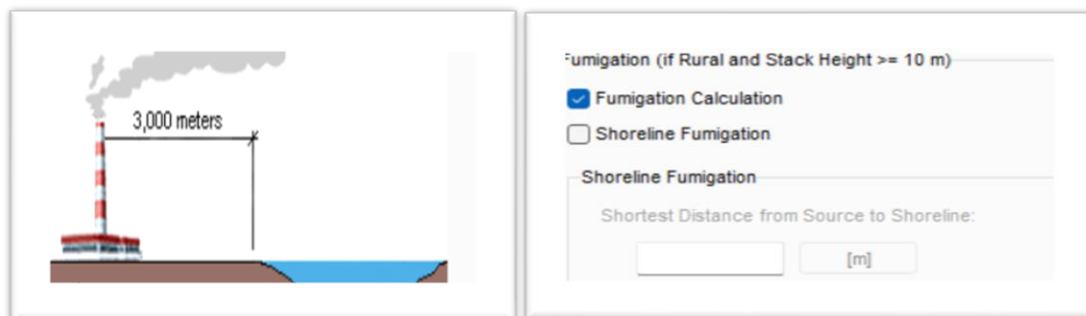
#	Terrain Height Above Stack Base	Distance from Source
1	10	400
2	20	100
3	20	200
4	25	300
5	50	1000

8. Opción para considerar el efecto de los edificios cercanos:



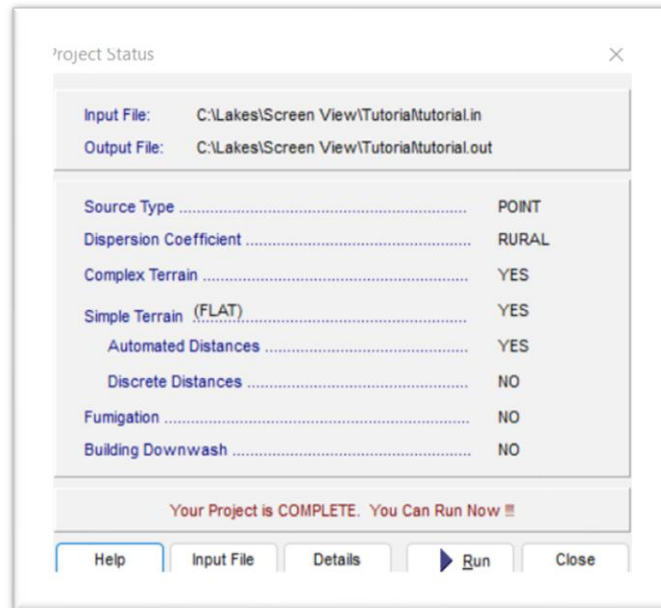
The screenshot shows the 'Building Downwash' settings interface. It includes input fields for Building Height (H), Min. Horizontal Building Dim. (A), and Max. Horizontal Building Dim. (B). There is a checkbox for 'Schulman-Scire Algorithm (Non-Regulatory Option)' and a checkbox for 'Print Concentration (Detailed)'. A diagram illustrates the building geometry with labels for 'Stack', 'Centerline', and 'Building'.

9. Opción para considerar el efecto tipo fumigación que genera un cuerpo de agua cercano a la fuente de emisión sobre la pluma del contaminante

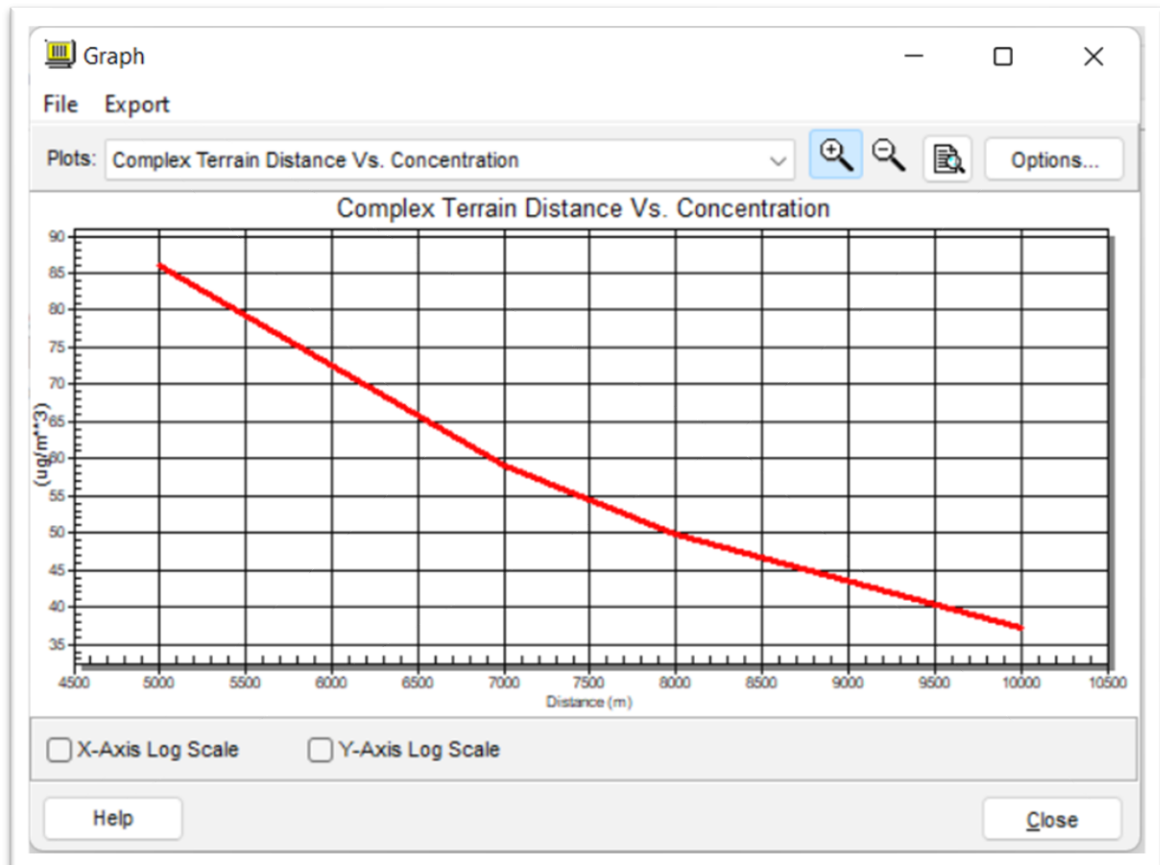


The diagram shows a stack emitting a plume towards a body of water, with a distance of 3,000 meters indicated. The settings interface includes a checkbox for 'Fumigation Calculation' (checked) and a checkbox for 'Shoreline Fumigation'. There is an input field for 'Shortest Distance from Source to Shoreline'.

10. Al finalizar la carga de los datos correspondientes a la fuente de estudio se presenta un resumen del proyecto para la revisión final previa a la “corrida” del modelo:



11. Visualización de los resultados, a) opción grafica donde se observa en un gráfico tipo cartesiano la concentración del compuesto en microgramos sobre metro cubico versus la distancia a la fuente de emisión y b) en un archivo tipo .txt para la visualización de la grilla de cálculo e identificación del punto determinado correspondiente a la máxima concentración hallada:




```

*** SCREEN AUTOMATED DISTANCES ***
*****
*** TERRAIN HEIGHT OF 0. M ABOVE STACK BASE USED FOR FOLLOWING DISTANCES ***

```

DIST (M)	CONC (UG/M**3)	STAB	U10M (M/S)	USTK (M/S)	MIX HT (M)	PLUME HT (M)	SIGMA Y (M)	SIGMA Z (M)	DWASH
100.	0.000	1	1.0	1.2	722.4	721.43	50.58	45.07	NO
200.	0.1518E-04	5	1.0	2.2	10000.0	216.16	35.17	33.77	NO
300.	0.6031E-03	1	3.0	3.5	960.0	307.14	77.67	55.98	NO
400.	0.6848	1	3.0	3.5	960.0	307.14	99.45	79.75	NO
500.	16.20	1	3.0	3.5	960.0	307.14	120.51	112.68	NO
600.	64.48	1	3.0	3.5	960.0	307.14	141.00	161.00	NO
700.	96.05	1	3.0	3.5	960.0	307.14	161.03	219.64	NO
800.	138.2	1	1.5	1.8	515.3	514.29	206.01	305.21	NO
900.	170.1	1	1.5	1.8	515.3	514.29	224.01	381.93	NO
1000.	177.0	1	1.5	1.8	515.3	514.29	239.94	469.03	NO
1100.	170.7	1	1.5	1.8	515.3	514.29	256.00	567.77	NO
1200.	161.4	1	1.5	1.8	515.3	514.29	272.15	678.00	NO
1300.	152.4	1	1.5	1.8	515.3	514.29	288.35	799.64	NO
1400.	144.2	1	1.5	1.8	515.3	514.29	304.57	932.68	NO
1500.	136.9	1	1.5	1.8	515.3	514.29	320.79	1077.12	NO
1600.	130.4	1	1.5	1.8	515.3	514.29	336.99	1233.00	NO
1700.	124.6	1	1.0	1.2	722.4	721.43	377.15	1406.59	NO
1800.	119.8	1	1.0	1.2	722.4	721.43	392.31	1584.77	NO
1900.	115.3	1	1.0	1.2	722.4	721.43	407.50	1774.63	NO
2000.	111.2	1	1.0	1.2	722.4	721.43	422.71	1976.21	NO
2100.	107.3	1	1.0	1.2	722.4	721.43	437.94	2189.55	NO
2200.	103.7	1	1.0	1.2	722.4	721.43	453.17	2414.69	NO
2300.	100.3	1	1.0	1.2	722.4	721.43	468.40	2651.68	NO
2400.	97.19	1	1.0	1.2	722.4	721.43	483.62	2900.57	NO
2500.	94.23	1	1.0	1.2	722.4	721.43	498.82	3161.39	NO
2600.	91.44	1	1.0	1.2	722.4	721.43	514.00	3434.20	NO
2700.	88.82	1	1.0	1.2	722.4	721.43	529.17	3719.05	NO
2800.	89.02	2	1.5	1.8	515.3	514.29	402.80	358.33	NO
2900.	89.57	2	1.5	1.8	515.3	514.29	414.41	370.89	NO
3000.	89.73	2	1.5	1.8	515.3	514.29	425.99	383.54	NO
3500.	86.49	2	1.5	1.8	515.3	514.29	483.54	447.95	NO
4000.	80.09	2	1.5	1.8	515.3	514.29	540.43	514.01	NO
4500.	73.35	2	1.5	1.8	515.3	514.29	596.68	581.37	NO
5000.	68.41	2	1.0	1.2	722.4	721.43	665.59	663.15	NO
5500.	64.49	2	1.0	1.2	722.4	721.43	719.59	731.25	NO
6000.	65.34	3	1.5	1.9	487.6	486.63	531.59	333.64	NO
6500.	65.17	3	1.5	1.9	487.6	486.63	569.39	356.30	NO
7000.	64.13	3	1.5	1.9	487.6	486.63	606.95	378.95	NO
7500.	62.51	3	1.5	1.9	487.6	486.63	644.27	401.60	NO
8000.	60.55	3	1.5	1.9	487.6	486.63	681.36	424.22	NO
8500.	58.41	3	1.5	1.9	487.6	486.63	718.22	446.81	NO
9000.	56.21	3	1.5	1.9	487.6	486.63	754.87	469.36	NO
9500.	54.03	3	1.5	1.9	487.6	486.63	791.30	491.87	NO
10000.	51.92	3	1.5	1.9	487.6	486.63	827.54	514.33	NO

MAXIMUM 1-HR CONCENTRATION AT OR BEYOND 100. M:

Modelación mediante modalidad detallada

Entre las distintas ofertas de este tipo de modelos, cabe destacar el modelo AERMOD utilizado como preferencial por la Agencia Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y utilizado por muchas agencias ambientales. Puede simular simultáneamente muchas fuentes con diferentes formas, en el suelo o elevadas, flotantes o no flotantes, que emiten uno o más contaminantes. Es capaz de dar cuenta de la estructura vertical no homogénea de la capa límite (también mediante el uso de un perfil vertical de variables meteorológicas).

El AERMOD se compone de diferentes módulos:

- El módulo de dispersión atmosférica (a su vez llamado AERMOD).
- El procesador de terreno AERMAP, que se utiliza en presencia de terreno complejo para evaluar la escala de altura de cada receptor.
- El procesador meteorológico AERMET, que se utiliza para preparar la entrada para las simulaciones con el módulo de dispersión.
- El módulo AERSURFACE se puede utilizar para determinar los parámetros geofísicos (longitud de rugosidad, albedo, relación de Bowen) que se ingresarán en AERMET.

El modelo AERMOD se encuentra incluido en LA *Guía sobre modelos de calidad del aire* (publicada como Apéndice W del 40 Código Federal de Regulaciones CFR Parte 51) y es utilizada

tanto por la EPA, como otras agencias de calidad del aire federales, estatales, territoriales y locales, y la industria tanto en los EEUU como el resto del mundo para preparar y revisar nuevos permisos de fuentes, modificaciones de licencias de fuentes, presentaciones y revisiones de programas de mejoras de emisiones, conformidad y otras evaluaciones de la calidad del aire requeridas por la agencias regulatorias. (CFR US., 2022)

A continuación, podemos ver un ejemplo de un gráfico obtenido sobre un mapa obtenido de Google Earth utilizando el modelo AERMOD con datos supuestos de una zona determinada.



Figura 4.8 Salida grafica mediante líneas de isoconcentracion

Bibliografía

- Ayllon, T. (2003). *Elementos de meteorología y climatología segunda edición*. Trillas México: Editorial Trilla SA ISBN 968-24-6725-X.
- CFR US. (2022). *REQUISITOS PARA LA ELABORACIÓN, ADOPCIÓN Y PRESENTACIÓN DE PLANES DE IMPLEMENTACIÓN*. Obtenido de <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-1/subchapter-C/part-51>
- García M, R. H. (2014). Comportamiento de los vientos dominantes y su influencia en la contaminación atmosférica en la zona metropolitana de Guadalajara, Jalisco, México. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, ISSN 2334-2501.
- Lakes ambiental. (s.f.). *SCREEN VIEW*. Obtenido de <https://www.weblakes.com/software/freeware/screen-view/>
- Mejía, L. H. (2015). *Caracterización de la capa límite atmosférica en el valle de Alburá a partir de sensores remotos y radiosondeos*. Obtenido de Universidad Nacional de Colombia:

<https://www.metropol.gov.co/ambiental/calidad-del-aire/Biblioteca-aire/Investigacion-SIATA/Tesis-Caraterizacion-Capa-Limite.pdf>

- NOAA. (25 de julio de 2022). *The Integrated Global Radiosonde Archive (IGRA)*. Obtenido de National Centers for Environmental information. National Oceanic and Atmospheric Administration: <https://www.ncei.noaa.gov/products/weather-balloon/integrated-global-radiosonde-archive>
- Paquill. (1962). *Atmospheric diffusion*. Londres: Van Nostrand.
- Pasquill F, S. F. (1983). *Atmospheric diffusion*. Nueva York: Wiley.
- Porta, S. C. (2016). *Calidad del aire Monitoreo y modelado de contaminantes atmosféricos. Efectos en la salud pública*. La Plata: Edulp.
- Resolución 559/19. (25 de julio de 2022). *Normas Gobierno de la Provincia de Buenos Aires*. Obtenido de <https://normas.gba.gob.ar/documentos/0X8EDOUd.pdf>
- USEPA. (23 de julio de 2022). *Air Modeling - Observational Meteorological Data*. Obtenido de Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM): <https://www.epa.gov/scram/air-modeling-observational-meteorological-data>
- USEPA. (23 de julio de 2022). *Air Quality Dispersion Modeling*. Obtenido de Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM): <https://www.epa.gov/scram/air-quality-dispersion-modeling>
- Zhang, Y. Z. (2014). Diurnal variations of the planetary boundary layer height estimated from intensive radiosonde observations over Yichang, China. *Science China Technological Sciences*, 57(11):2172–.

CAPÍTULO 5

Modelos numéricos aplicados

Micaela B. Del Sole y Erica Y. Sanchez

En este capítulo se abordará el modelado numérico desde la concepción de modelado CFD (*Computational Fluid Dynamics*), asumiendo que una descripción detallada de la fluidodinámica atmosférica aporta una mejor comprensión de la dinámica del contaminante a escalas iguales o menores a las locales. En este capítulo se facilitan los conceptos para comprender qué es el modelado CFD y cómo trabaja, así como también la descripción de los pasos necesarios para desarrollar un proyecto eficiente, tomando como base cursos de entrenamiento de modelado CFD de la compañía ESSS (Engineering Simulation and Scientific Software), proveedora de las licencias ANSYS CFD (ESSS, 2022).

Se comienza aquí con el desarrollo de un marco teórico que introducirá a casos de estudio de dispersión de contaminantes, como así también a los softwares más utilizados.

CFD

La dinámica de los fluidos computacional, CFD (*Computational Fluid Dynamics*), es la ciencia que predice el movimiento de los fluidos, la transferencia de calor y masa, las reacciones químicas y otros fenómenos relacionados. Para predecir esos fenómenos, CFD resuelve las ecuaciones de conservación de masa, energía y momento. Dada la complejidad de los sistemas de ecuaciones que representan a los fenómenos, es necesario aplicar métodos numéricos para encontrar una solución. Entre ellos se destacan las diferencias finitas, elementos finitos o volúmenes finitos. Su resolución se ejecuta en computadoras con capacidad para realizar un gran número de cálculos por unidad de tiempo. Como resultado, se puede obtener información acerca de la dinámica del fluido, tal como la distribución de presiones, velocidad y temperatura, fuerzas actuantes (sustentación, arrastre), distribución de fases múltiples (gas-líquido, gas-sólido), especies (reacciones, combustión, contaminación), entre otras.

¿Cómo trabaja CFD?

Para realizar un modelado CFD, es necesario comenzar por la discretización del dominio, esto implica representar el espacio continuo en un conjunto finito de celdas o volúmenes de control (Fig. 5.1). En cada una de las celdas se resolverán cada una de las ecuaciones involu-

cradas en el sistema que representa a los fenómenos (Ec. 1). Para ello, estas ecuaciones diferenciales parciales deben ser discretizadas en un conjunto de ecuaciones algebraicas, que luego serán resueltas numéricamente para representar el campo de soluciones.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \oint_A \rho \phi V \cdot dA = \oint_A \Gamma \cdot \nabla \phi \cdot dA + \int_V S \cdot \phi dV \quad \text{Ec. 1}$$

En el lado izquierdo de la Ec.1 se encuentra al primer término que representa a la componente no estacionaria del sistema, que incluye a la variable tiempo, y al segundo término que describe a los fenómenos convectivos. Del lado derecho de la Ec.1 se halla el componente de difusión seguido del término que representa la fuente de emisión.

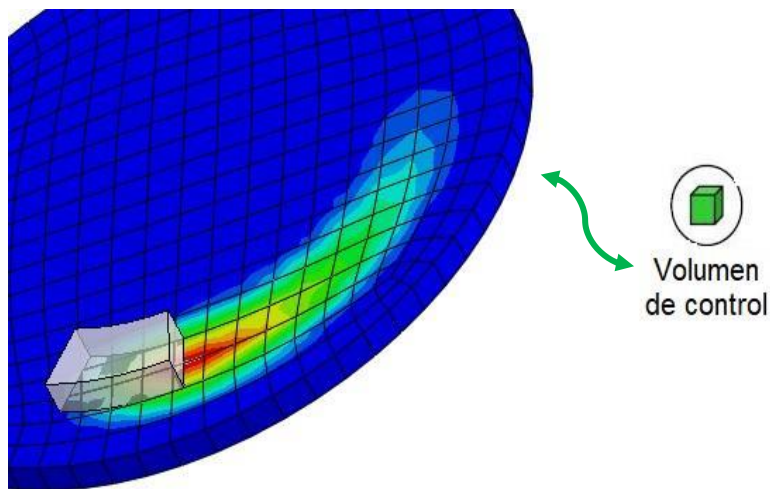


Fig.5.1. Discretización del dominio en volúmenes de control.

Lo interesante de un proyecto de simulación CFD, es que todos siguen la misma secuencia de pasos que va desde la planificación inicial hasta el análisis de los resultados.

Paso 1- Identificación del problema

- Definir los objetivos
- Identificación del dominio

Paso 2- Preprocesamiento

- Geometría
- Mallado
- Física del modelo
- Configuración del *solver*

Paso 3- Procesamiento

- Cálculo de la solución

Paso 4- Postprocesamiento

- Análisis de resultados

Paso 5- Actualización/ajuste del modelado

Paso 1- Identificación del problema

Un ejercicio para **definir los objetivos** del modelado y comenzar a evaluar la validez de tu hipótesis inicial, consta en buscar respuestas a las siguientes preguntas:

¿Qué resultado estás buscando? ¿Cómo y para qué lo vas a utilizar? ¿Qué simplificaciones podés asumir en tu modelado respecto al sistema real? ¿Qué modelos físicos necesitas incluir en tu análisis? ¿Contás con toda la información necesaria para ejecutar el modelado CFD? ¿Qué grado de exactitud precisas en tu cálculo? ¿Qué tan rápido necesitas tu resultado? ¿Es el modelado CFD la herramienta adecuada para aplicar?

Definidos los objetivos, es necesario a continuación **identificar el dominio de modelado**. Esto implica limitar el dominio de interés como parte de un gran sistema, y que pueda dar respuesta a los objetivos. El desafío pretende elegir y reunir la información sobre las condiciones de contorno del dominio seleccionado.

Paso 2- Preprocesamiento

En este paso, es necesario obtener la región fluida de la representación a partir de una **geometría** de modelado. Para ello, puede que ya contemos con un modelo CAD (computer-aided design) o un diseño asistido por computadora, o en su defecto necesitamos utilizar un diseñador para crear la geometría sólida y a partir de ahí elaborar un recinto para aislar el fluido, o ejecutar una extracción de la región fluida interior a un sólido (Fig. 5.2). Recordemos que la simplificación de una geometría puede implicar la remoción de algunos detalles, como puntas o filos, que dificulten alcanzar un buen mallado. Asimismo, resulta importante evaluar si es necesario dividir el dominio en subdominios para adecuar a las condiciones de contorno existentes.



Fig.5.2. Geometría de una zona mixta industrial-residencial.

A continuación, se procede a **diseñar y a crear la malla**, cuyo procedimiento consiste en discretizar el dominio de la región fluida. Para ello, una pregunta a responderse es qué grado de resolución de malla es requerida en cada región del dominio. Si logramos predecir cuáles serán

las regiones en las que se manifiesten los mayores gradientes de las variables de interés, tendremos formulada parte de la respuesta debido a que estos cambios deben ser bien descritos por el modelado, y por tanto también por una buena malla. Otra cuestión por considerar en el mallado es el tipo de elemento a utilizar, entendiendo que siempre se priorizará el uso de aquellos que generen menor difusión numérica en la adaptación de los elementos a las formas geométricas. Si hablamos de elementos volumétricos, los hexaedros se prefieren frente a los tetraedros siempre que se puedan aplicar ya que las mallas con elementos hexaédricos son estructuradas y pueden alinearse al fenómeno físico, asimismo requieren de menos elementos y convergen rápidamente a una solución con buena precisión. En tal sentido estas mallas se vuelven muy eficientes. Si, por lo contrario, nos encontramos con una geometría compleja, no tendremos más opción que trabajar con elementos tetraédricos ya que permiten una buena adaptación a la geometría, y resultan simples para alcanzar una buena calidad de malla (Fig.5.3).

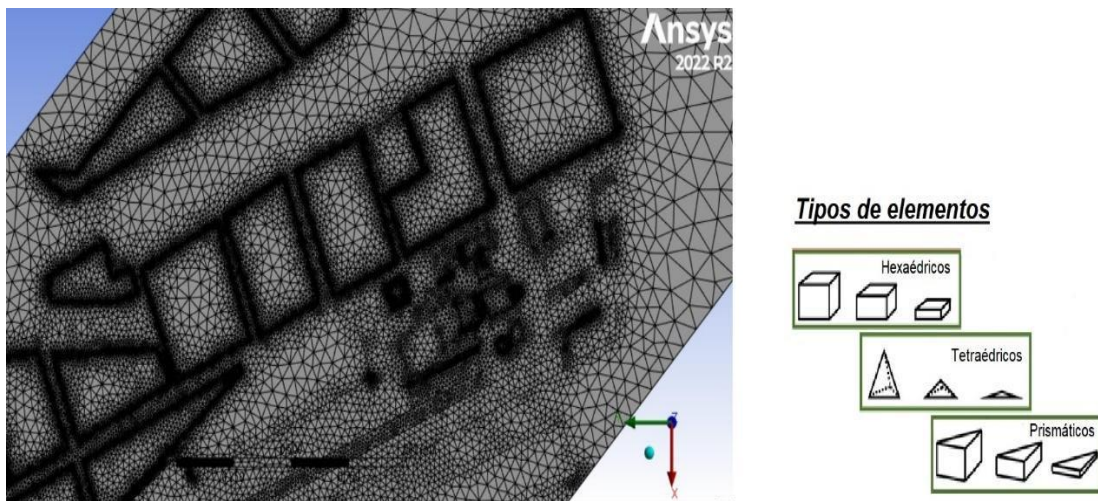


Fig.5.3. Vista de abajo de malla de recinto (Fig.5.2) y tipos de elementos que pueden utilizarse.

En este punto, resulta necesario evaluar si los recursos computacionales con los que contamos son suficientes para ejecutar los cálculos. En tal sentido, será una limitante la cantidad de celdas de la malla y los modelos físicos que utilizaremos.

Tener en cuenta que la calidad del mallado es de suma importancia para alcanzar una buena solución. En este contexto, se deben cuidar la densidad de las celdas, la relación de volumen y dimensiones en celdas adyacentes, el tipo de elementos a usar, el mallado en la capa límite y el refinamiento adaptativo de acuerdo con las soluciones preliminares.

La última tarea dentro de la etapa del preprocesamiento es la **configuración del solver**. Aquí, se definen y se le indica al software las propiedades de los materiales (fluidos, sólidos o mixtos) que se utilizan en el sistema de modelado, las ecuaciones de los modelos físicos apropiados (turbulencia, especies, etc.), las condiciones operativas y de contorno, los valores iniciales o una solución previa, y los monitores de convergencia.

Las condiciones de contorno aseguran que la solución de las ecuaciones de conservación sea única y correspondiente a la situación física de la cual se obtuvieron dichas condiciones. En nuestro sistema de análisis, se debe especificar al menos una condición en algún punto para cada variable a resolver, por tanto, los límites del sistema deben extenderse hasta donde se tenga información real de las variables (caudales, presiones, temperaturas). Asimismo, las condiciones de entrada y de salida deben posicionarse en regiones en donde no existan fuertes gradientes de las variables, tanto en la dirección normal como en la tangencial a la superficie (Fig. 5.4).

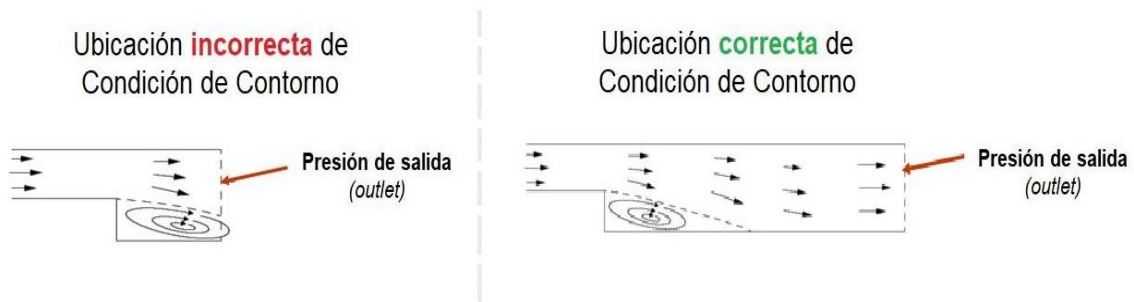


Fig.5.4. Selección de localización de las condiciones de contorno.

Paso 3- Procesamiento

En los modelos numéricos, las ecuaciones diferenciales son reducidas a elemento algebraicos, donde $[A]$ es la matriz que contiene las constantes de los modelos que se han de implementar, y ya han sido especificadas, $[\phi]$ es la matriz de variables y $[b]$ es la matriz que contiene las condiciones de contorno. Idealmente $[A] \cdot [\phi] - [b] = 0$, en la resolución numérica $[A] \cdot [\phi] - [b] = R$. En el **cálculo de la solución**, las ecuaciones de conservación discretizadas son resueltas iterativamente en cada celda, hasta alcanzar la convergencia. Dicho en otras palabras, los cálculos se ejecutan hasta que los cambios en los valores estimados de las variables son despreciables entre una iteración y la siguiente. Una forma simple de cuantificar dichos cambios, entre iteración e iteración, es a través del monitoreo de los residuos que nos permiten evaluar el balance global (Fig. 5.5). Entendemos que una solución con mayor precisión se asocia a residuos que tienden a cero. En tal sentido, es necesario poner atención a los factores que influyen sobre la precisión de la solución convergente. Entre ellos podemos destacar a la representación y a la precisión de los modelos físicos con el sistema real, a las suposiciones o hipótesis simplificadoras realizadas, a la resolución e independencia de la malla, y a los errores numéricos.

Los residuos elevados pueden deberse a unas pocas celdas de mala calidad.

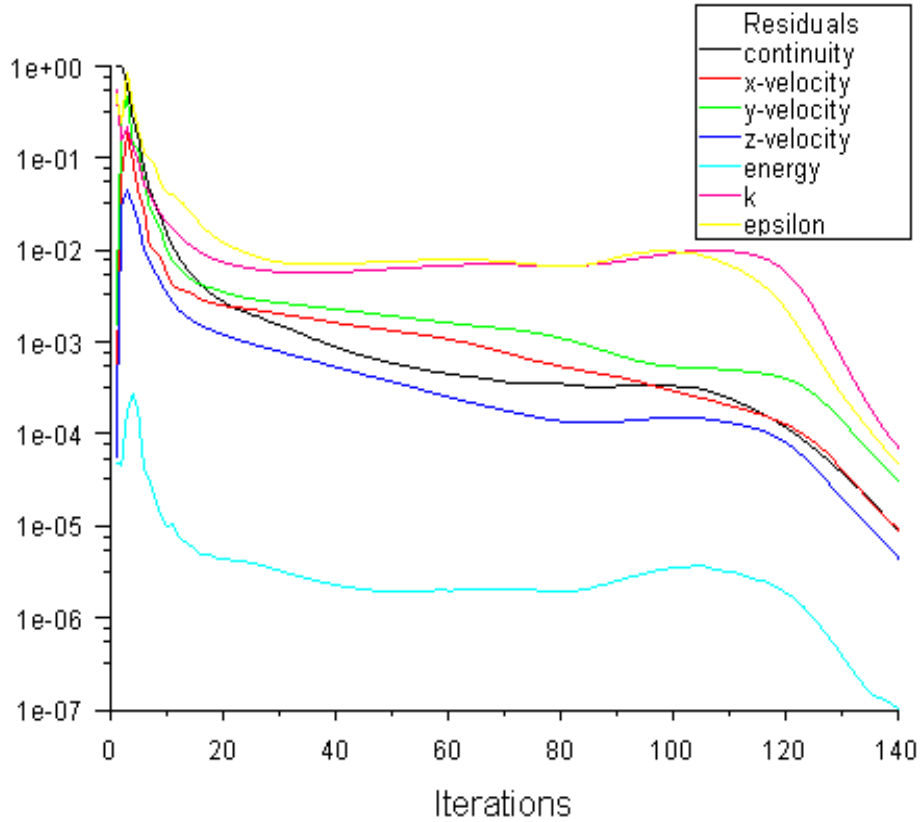


Fig.5.5. Gráfica de los residuos.

Paso 4- Postprocesamiento

Este paso consiste en analizar los resultados para **evaluar la solución** y extraer información útil. Las herramientas de visualización pueden ayudar a identificar los patrones de flujo general y su desarrollo, las zonas de altos gradientes, entre otros. Las herramientas de información numérica pueden utilizarse para calcular resultados cuantitativos, por ej: Fuerzas y momentos, coeficientes medios de transferencia de calor, cantidades en coordenadas específicas o integradas de superficie y volumen, balances de flujo, etc (Fig. 5.6).

Cabe destacar que examinar los resultados, nos ayuda a evaluar la bondad de la representación del modelado con el sistema real bajo estudio. Esto es posible, a través de la evaluación del comportamiento físico y la conservación de las cantidades.

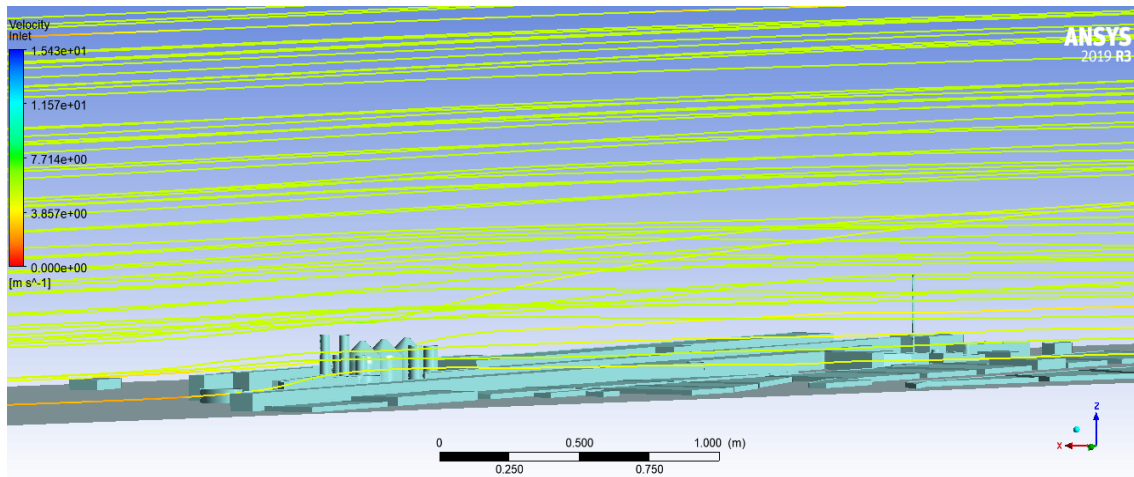


Fig.5.6. Visualización de líneas de flujo.

Paso 5- Actualización/ajuste del modelado

Finalmente, algunas preguntas y sus respuestas pueden orientarnos a plantear un **ajuste en el modelado** que se desprenden en el análisis de los resultados. Comencemos, ¿los modelos físicos aplicados son apropiados? (Flujo turbulento/laminar, estado estacionario/transiente). ¿Son correctas las condiciones de contorno? (valores y ubicación). ¿La malla es adecuada? (Evaluar si cambia la solución con un refinamiento, o puede definirse la malla como independiente). ¿Los objetivos de la simulación son alcanzados?

Aplicación en simulación de dispersión de contaminantes

El análisis de dispersión de contaminantes es una tarea muy común en la industria, ya sea en la evaluación de los riesgos potenciales en los escenarios de fuga, en el análisis de la dinámica de los contaminantes en función de los niveles de toxicidad, inflamabilidad u olores, o en la asistencia para la instalación de sensores de humo y vías de escape en el análisis de riesgos.

El estudio de la dispersión de los contaminantes puede abordarse desde un enfoque experimental o numérico, encontrando en cada uno de ellos fortalezas y limitaciones, pero entendiendo que ambos enfoques son complementarios y no excluyentes. El enfoque experimental, si bien ofrece una muy buena representatividad del sistema real, y una gran precisión en los resultados, requiere de una cantidad inicial de recursos que suelen traducirse en altos costos económicos. El enfoque numérico, por su parte, resulta práctico y veloz, y se lo asocia a bajos costos en comparación con lo experimental, pero requiere de un conocimiento técnico específico del usuario y recursos computacionales sofisticados.

Cuando se desea estudiar la dinámica de un contaminante en la atmósfera, debe identificarse en primer lugar cuáles son los parámetros que afectan la dispersión, ya que estos deberán ser necesariamente considerados en nuestra representación del sistema real. En este contexto, hay que destacar a:

- Las condiciones de estabilidad atmosférica, las cuales están asociadas a la intensidad de la turbulencia térmica en la atmósfera. Esta responde a la estratificación vertical de las temperaturas (Fig. 7).

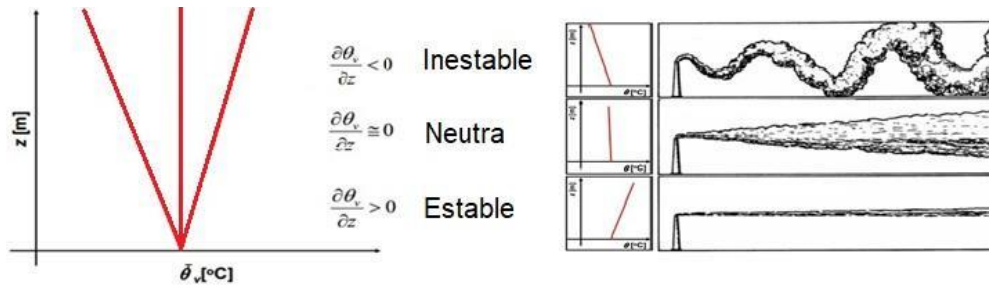


Fig.5.7. Condiciones de estabilidad atmosférica.

- Velocidad y dirección del viento. A medida que la velocidad (intensidad) se incrementa, la pluma se vuelve más alargada y angosta. Asimismo, el contaminante es transportado más rápido a sotavento, pero este también es diluido más rápido por las grandes cantidades de aire con las que se encuentra. El perfil de velocidad de la capa límite atmosférica (ABL, *Atmospheric Boundary Layer*) depende entre otras cosas de la estabilidad de la atmósfera, la cual puede ser representada por una función logarítmica o una función **exponencial**.

Perfil Exponencial
$$v = v_{ref} \left(\frac{z}{z_{ref}} \right)^a$$

Perfil Logarítmico
$$v = \frac{v^*}{K} \left(\ln \left(\frac{z+z_0}{z_0} \right) - \psi \left(\frac{z}{L} \right) \right)$$

Para variables turbulentas, la energía cinética turbulenta (k), y la disipación viscosa turbulenta (ϵ), en condiciones atmosféricas neutras, se definen como:

$$k = \frac{v^{*2}}{\sqrt{c_\mu}} \quad \epsilon(z) = \frac{v^{*3}}{K(z+z_0)}$$

- Las condiciones del terreno, que se manifiestan en la turbulencia mecánica por la interacción del desplazamiento de las masas de aire sobre la superficie del terreno, evidencian modificaciones en el perfil del viento. Árboles y edificaciones incrementan la mezcla y por ende la altura de la capa límite, mientras que grandes cuerpos de agua y espacios abiertos la reducen.

El modelado CFD requiere de todas las representaciones mencionadas. En tal sentido, la simulación requiere de una muy buena descripción del flujo cerca de la superficie para una buena predicción de los efectos ABL y de la dispersión. Para ello, es necesario conocer las condiciones atmosféricas y del suelo, utilizar un modelo de turbulencia para capturar los efectos de estratificación atmosférica, y asegurar la homogeneidad horizontal del flujo, ya que los perfiles utilizados como datos de entrada son generalmente perfiles completamente desarrollados y representativos de la rugosidad característica del dominio, y por lo tanto, no deben variar a lo largo del flujo.

Hay que prestar atención a la modelización de la turbulencia. Los efectos de las turbulencias pueden modelarse mediante el enfoque RANS (*Reynolds Average Navier-Stokes*) o simularse completamente mediante la simulación numérica directa (DNS). DNS requiere muchos recursos computacionales. Una solución intermedia es el enfoque de simulación de grandes remolinos (LES) que resuelve directamente los grandes vórtices y utiliza modelos para simular las escalas turbulentas más pequeñas. Aunque el LES es menos costoso que el DNS, sigue requiriendo muchos recursos computacionales para simular escenarios complejos. En consecuencia, el enfoque RANS representa un buen compromiso entre resultados precisos y esfuerzo computacional.

En las últimas décadas, estudios específicos (Pontiggia et al., 2009; Brusca et al., 2016; Moen et al., 2019) han evaluado el peso de diferentes variables sobre el modelado y su representación del sistema real. En tal sentido, se destacan algunas cuestiones como:

- Estudio de convergencia de malla para distintos niveles de refinamiento, que destaca la importancia del refinamiento en la cercanía a la fuente de emisión. Este requisito puede justificarse por el hecho de que los mayores gradientes de concentración se encuentran cerca de la región de inyección de gas y, por tanto, se requieren más elementos de malla para capturarlos adecuadamente.
- Comparación de los resultados utilizando el perfil constante y el perfil logarítmico del viento en la entrada. Se observa que la imposición de un perfil de velocidad logarítmico y de variables de viento turbulento a la entrada del dominio conduce a resultados mucho más precisos en comparación con el caso con un perfil de viento uniforme a la entrada.

A modo de resumen se detalla en el siguiente cuadro la metodología general para realizar un análisis de dispersión de contaminantes atmosféricos utilizando CFD.

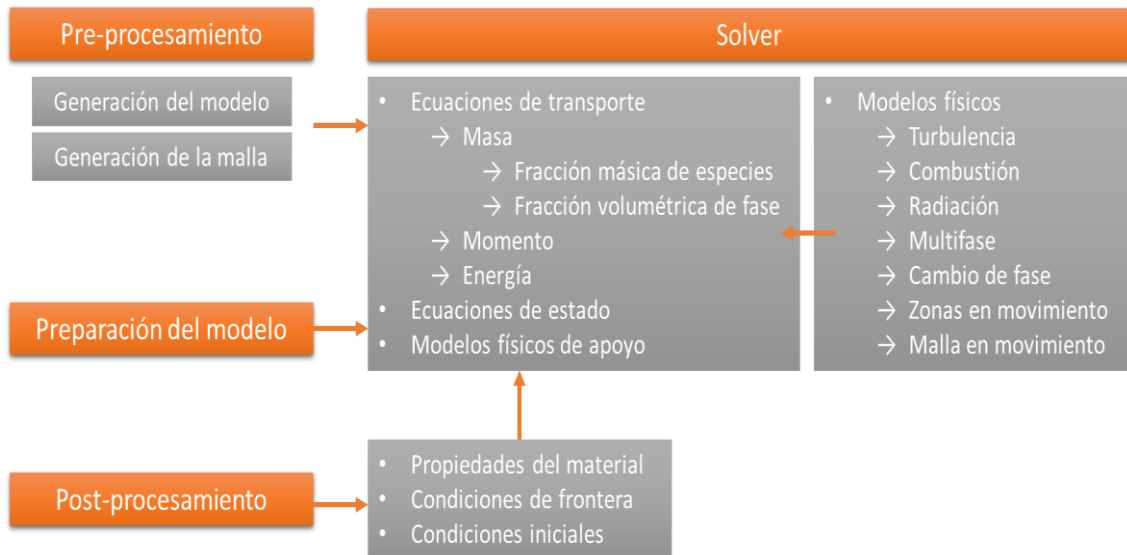


Fig. 5.8. Descripción general de una metodología CFD

Software más utilizados

Varios son los softwares que pueden asistirnos en la confección de proyectos para el modelado CFD. La elección de uno u otro dependerá de los objetivos y recursos con los que se cuenta.

ANSYS CFD



ANSYS es un software con licencia comercial que integra diferentes aplicaciones para la ejecución de los pasos mencionados anteriormente: Geometría, mallado, solver y post procesamiento de resultados. Puede ejecutarse bajo sistema operativo Windows o Linux. Ver versiones soportadas con el proveedor.

ANSYS proporciona licencias gratuitas de software de ingeniería de simulación a los estudiantes de todos los niveles. Asimismo, apoya el aprendizaje con cursos gratuitos, foros de comunidad y una gran cantidad de tutoriales enfocado en los estudiantes.

Ansys Student ofrece acceso gratuito a los paquetes basados en Ansys Workbench. Este paquete incluye Ansys Mechanical, Ansys CFD, Ansys Autodyn, Ansys SpaceClaim y Ansys DesignXplorer. Para más información puede acceder a la página web de ANSYS Student en <https://www.ansys.com/academic/students> (Accedido el 27/07/2022).

FLACS – CFD



FLACS (FLame ACceleration Simulator) es un software con licencia comercial CFD, que se utiliza ampliamente para el modelado de explosiones y de dispersión atmosférica en el ámbito de la seguridad industrial y la evaluación de riesgos. Las principales áreas de aplicación de FLACS son la industria petroquímica, evaluación de procesos, y seguridad nuclear.

FLACS está ampliamente validado y cuenta con módulos dedicados a la simulación de explosiones. También se utiliza ampliamente para simular la dispersión de gases inflamables y tóxicos. Puede ejecutarse bajo sistema operativo Windows o Linux. Ver versiones soportadas con el proveedor.

Una mayor descripción puede encontrarse en <https://www.gexcon.com/software/flacs-cfd/> (Accedido el 27/07/2022)

CAELinux



CAELinux es una distribución Linux preempaquetada con los principales programas de ingeniería asistida por ordenador de código abierto. CAELinux es gratuito y de código abierto, para todo tipo de uso. Está basado en Ubuntu LTS (12.04 64bit para CAELinux 2013) Cubre todas las fases del desarrollo de productos: desde matemáticas, CAD, análisis de tensiones / térmico / de fluidos, electrónica hasta CAM e impresión 3D.

Una mayor descripción puede encontrarse en <https://www.caelinux.com/CMS3/> (Accedido el 27/07/2022)

Casos de estudio

CFD en emergencias químicas

Se sabe que los modelos de calidad del aire predicen el transporte y la dispersión turbulenta de gases o aerosoles después de su liberación a la atmósfera. Con el objetivo de evaluar peligros y riesgos de liberación accidental de materiales peligrosos en los alrededores de sitios de almacenamiento como plantas químicas, tanques, transporte, entre otros, se han implementado estudios en los que se utilizan modelos CFD para simular la liberación (Kisa & Jelemensky, 2009; Sanchez et al., 2013).

Si bien existen modelos analíticos, para analizar la dispersión; como los modelos gaussianos o de gases densos, que se diferencian según la densidad del gas a modelar. Estos son mucho más simples, suponen la pluma con propiedades uniformes en las direcciones vertical y de viento cruzado. Todas las simplificaciones que contemplan no permiten modelar geometrías complejas, suponen geometría plana sin obstáculos o para un modelo bidimensional con un obstáculo simple. Además, consideran el gas como una partícula que no reacciona.

Con la aplicación de modelos CFD se obtienen resultados más reales y precisos, ya que puede resolver la velocidad del viento completamente, en comparación con los modelos más simples donde la velocidad es un valor único o una función de la altura. Se puede modelar cualquier situación peligrosa, incluida la liberación de gas en presencia de edificios. Se puede modelar un fluido bifásico, la fase gaseosa se modela mediante las ecuaciones de equilibrio (de masa, cantidad de movimiento y energía), y la fase líquida se puede modelar con un enfoque multifásico. Esto significa que la segunda fase se puede modelar mediante las mismas ecuaciones que la primera fase o se modelan como partículas discretas, si es que son gotas o partículas.

En Kisa & Jelemensky (2009) se modela una liberación de amoníaco, debido a que es tóxico y cada vez más utilizado en la industria. El amoníaco generalmente se almacena en la fase líquida en recipientes presurizados. Un dato importante es que después de su liberación, se produce un flujo de dos fases cerca del punto de liberación que forma una nube de amoníaco que es más densa que el aire ambiente, fenómeno que se puede simular sin problemas con los modelos CFD.

Además, en este trabajo se comparan los resultados obtenidos del modelado CFD por Fluent 6.2 con experimentos de campo de FLADIS realizados con amoníaco licuado a presión. Las condiciones meteorológicas y la intensidad de la fuente se determinaron a partir de los datos experimentales y se simularon mediante el método CFD. También se incluyó el flujo bifásico inicial del amoníaco liberado. La fase líquida se modeló como gotas utilizando modelos de partículas discretas, es decir, el enfoque de Euler-Lagrange para fases continuas y discretas

Este trabajo muestra que los modelos CFD pueden desempeñar un papel importante en la predicción de gases tóxicos para la preparación y respuesta ante emergencias. Los modelos generalmente utilizados se aproximan a los experimentos de campo que se realizan en campos planos.

CFD en emisión vehicular

Debido a la creciente urbanización y motorización, el transporte se ha convertido en una de las principales fuentes de emisión de carbono y contaminación del aire, causando graves enfermedades a los residentes de la ciudad. Existen estudios en los cuales se investigan patrones de dispersión de contaminantes relacionados con el tráfico mediante simulación CFD (Jeanjean et al., 2015; Lauriks et al., 2021; Santiago et al., 2021; Sun et al., 2021).

En Sun et al. (2021) además de realizar una simulación en CFD se llevó a cabo una validación de la simulación con experimentos en túnel de viento y mediciones de campo. En este trabajo se analizan diferentes escenarios y para construir los modelos de simulación numérica se eligió un modelo de automóvil de pasajeros típico de la zona de estudio. Para ello, se construyó un modelo de un solo vehículo para obtener la distribución espacio temporal de las concentraciones de monóxido de carbono (CO) alrededor del vehículo. Se midieron los coeficientes de presión de los puntos de control para compararlos con los valores de la prueba del túnel de viento (Fig.5. 9).

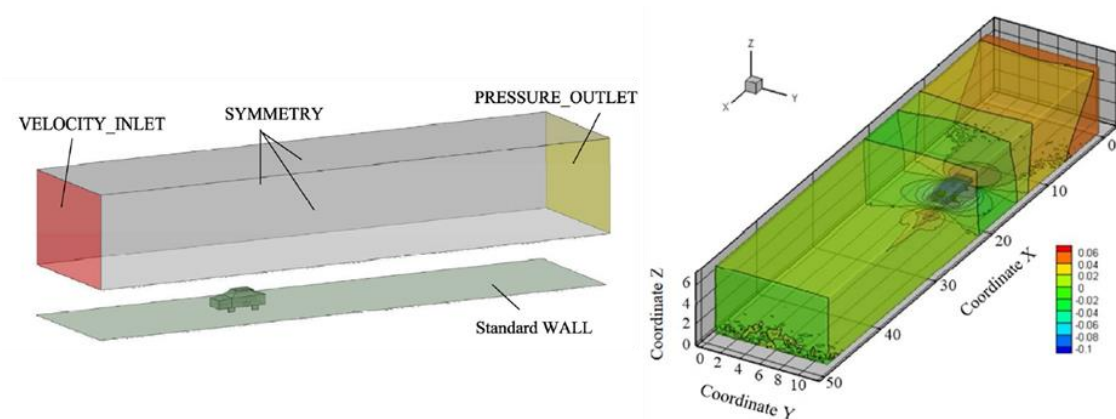


Fig. 5.9. A la izquierda se muestra un esquema del modelo a estudiar. A la derecha, contornos de presión de la simulación CFD de un solo vehículo. Fuente Sun et al. 2021

Luego, las simulaciones numéricas se extendieron a escenarios empíricos considerando un solo vehículo con un coche que lo sigue (Fig. 5.10), y el paso por un cañón en la calle. Se analizaron progresivamente los campos de concentración de contaminantes en diferentes situaciones, revelando de forma efectiva el mecanismo de difusión de los contaminantes del tráfico urbano.

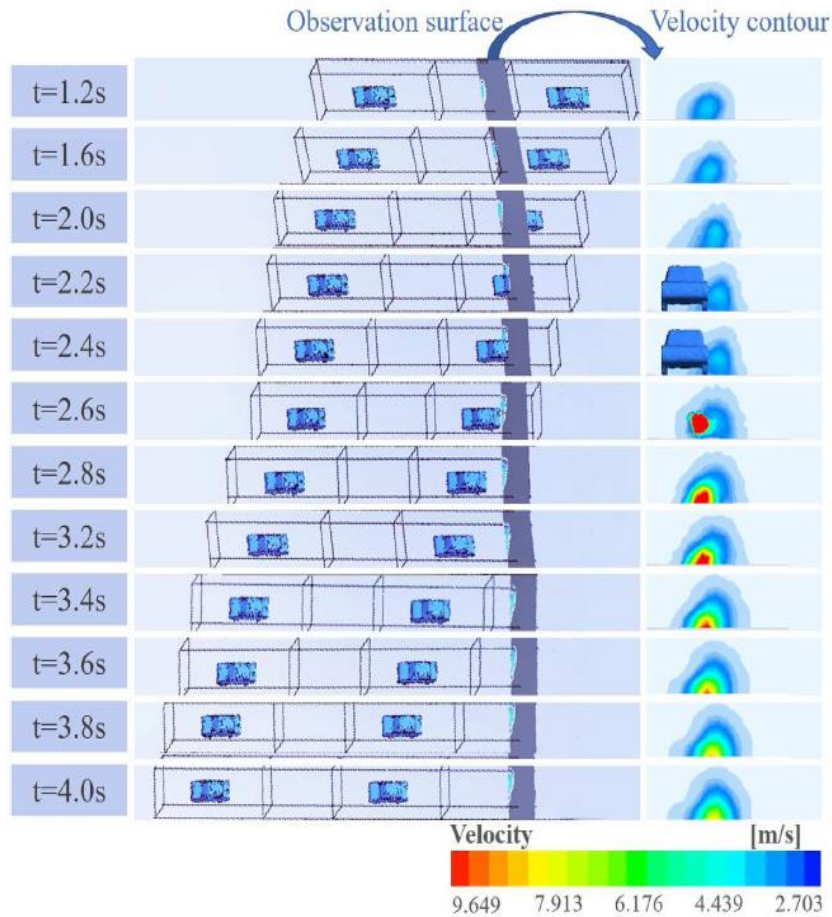


Fig. 5.10. Campo de velocidad de la observación en superficie en diferentes momentos de la simulación transitoria

Bajo los escenarios de un solo vehículo y de seguimiento de un automóvil, los resultados de la simulación concuerdan bien con los resultados medidos o de la prueba del túnel de viento, y se verifica la confiabilidad del modelo CFD.

Los resultados sobre la distribución de los contaminantes del tráfico en los cañones de las calles (Fig. 5.11) también fueron instructivos para estudios posteriores sobre la distribución espaciotemporal de los contaminantes dentro de los cañones de las calles similares, el control de la contaminación del aire y el diseño óptimo de las arquitecturas de los edificios.

Los hallazgos pueden proporcionar una guía técnica en la investigación de la distribución de emisiones de tráfico a lo largo de vías urbanas representativas para el planificador urbano, así como para el diseñador arquitectónico.

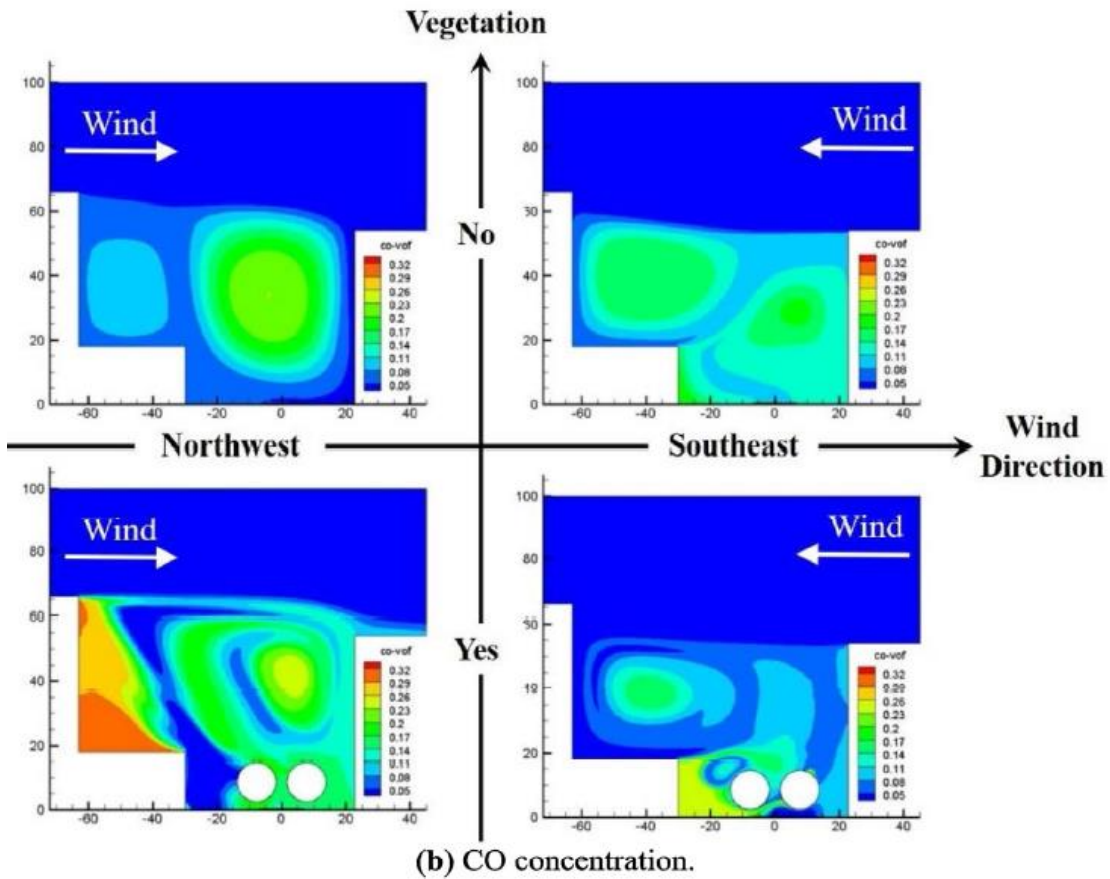


Fig. 5.11. Concentración de CO, resultado de simulación numérica del cañón de la calle, considerando diferente direcciones de viento y presencia de vegetación circundante. Fuente Sun et al. 2021

CFD con aplicación agrícola

CFD se tiene mucha aplicación para investigar la dispersión de material particulado (MP) (Durand et al., 2021; Torno et al. 2020). Junto con la industria y el transporte, la agricultura es una de las principales fuentes de emisiones primarias de material particulado (PM) en todo el mundo. Presentamos a modo de ejemplo de aplicación el trabajo de Kabelitz et al. (2021), en el cual se analiza la formación de bioaerosoles y la liberación de PM durante la aplicación de estiércol de ganado en el campo y las amenazas asociadas para la salud ambiental y humana (Fig. 5.12). Para ello, se realizaron mediciones en un túnel de viento, en el campo y simulaciones de dinámica de fluidos computacional (CFD).



Fig. 5.12. Emisiones de PM durante la aplicación de estiércol avícola Foto de la generación de nubes de polvo visibles durante la aplicación de estiércol avícola en el campo.

Para estimar la contaminación por MP y el riesgo ambiental en los alrededores de un sitio de aplicación de estiércol, se desarrolló un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD), donde el transporte de MP se modeló utilizando la biblioteca de seguimiento de partículas lagrangianas de OpenFOAM, que se describe en Kasper et al. (2019). El modelo simuló la dispersión aérea de MP y fue entrenado con las mediciones obtenidas en campo y en túnel de este estudio y de Kabelitz et al (2020). Con la ayuda del modelo, se puede definir zonas de riesgo para concentraciones de partículas altas, medias y bajas (Fig.5.12). También se calculó la dispersión en el aire de diferentes clases de tamaño de partículas en una sala modelo (Fig. 5.13). Se puede observar que las partículas con diámetros más pequeños (azul) se dispersaron más lejos que las partículas más grandes (rojo). La simulación con CFD permite variar y simular diversos parámetros de entrada (por ejemplo, la velocidad y dirección del viento, la intensidad de la turbulencia del flujo de entrada, el diámetro de las partículas, la densidad y la composición de las partículas en la fuente). El modelo se ejecutó con los parámetros de entrada medidos durante el experimento de campo y se simularon las concentraciones de números de partículas de MP_1 , $MP_{2.5}$ y MP_{10} por m^3 de aire (Fig. 5.14). Estos resultados obtenidos se utilizaron para las estimaciones de riesgo ambiental y sanitario, los cuales se basaron en el Índice de Calidad del Aire (ICA).

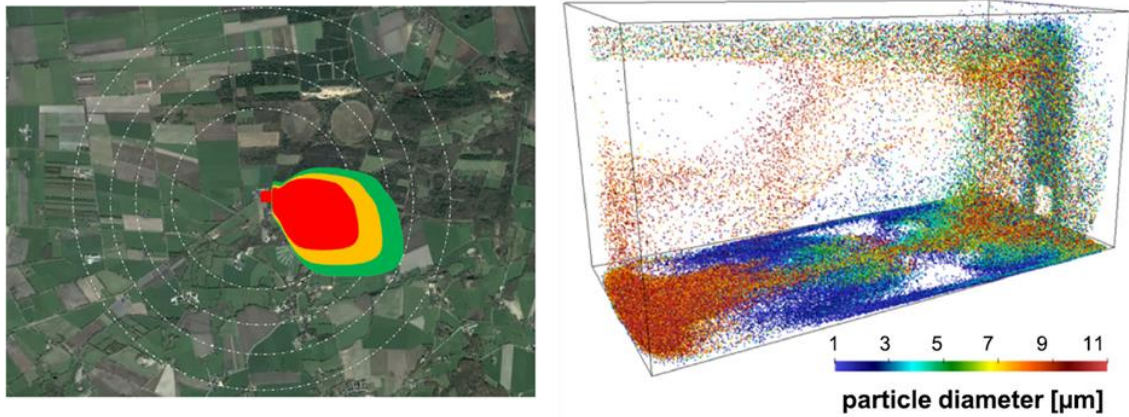


Fig. 5.13. Izquierda: Zonas de riesgo definidas a partir de la modelización en función de la concentración de MP. Derecha: Simulación numérica y modelo de dispersión de partículas con diferentes diámetros (fino = azul, grueso = rojo)

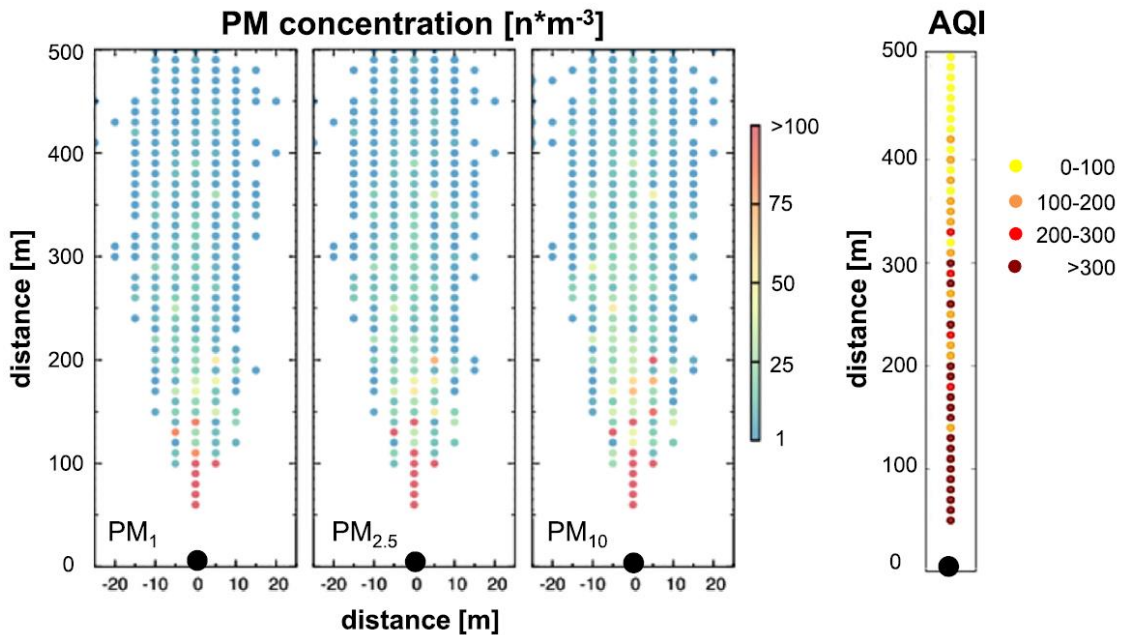


Fig. 5.14. Concentraciones de partículas y niveles de estimación del riesgo relacionados con la distancia de la fuente de emisión de partículas (punto negro). La estimación del riesgo (a la derecha) se basa en las concentraciones de PM₁₀ utilizando el Índice de Calidad del Aire (ICA) según las cuatro categorías.

Esto demuestra que la versatilidad y la aplicación de CFD permite identificar zonas de riesgo que se pueden utilizar como herramientas en la gestión y así, minimizar el riesgo para la salud pública y el medio ambiente.

Referencias

Brusca, S., Famoso, F., Lanzafame, R., Mauro, S., Messina, M., & Strano, S. (2016). Pm10 dispersion modeling by means of cfd 3d and Eulerian–Lagrangian models: analysis and comparison with experiments. *Energy procedia*, 101, 329-336.

- Durand, A., Mehel, A., Fokoua, G., Murzyn, F., Puech, S., & Larrarte, F. (2021). Numerical and experimental investigations on brake particle dispersion in the flow generated by a train in an underground station. *Atmospheric Pollution Research*, 12(10), 101189.
- ESSS (Engineering Simulation and Scientific Software) (26 de julio de 2022). *Software ANSYS: Fluidodinámica*. Recuperado de <https://www.esss.co/es/ansys-simulacion-computacional/fluidodinamica/>
- Jeanjean, A. P., Hinchliffe, G., McMullan, W. A., Monks, P. S., & Leigh, R. J. (2015). A CFD study on the effectiveness of trees to disperse road traffic emissions at a city scale. *Atmospheric Environment*, 120, 1-14.
- Kabelitz, T., Biniash, O., Ammon, C., Nübel, U., Thiel, N., Janke, D., ... & Amon, T. (2021). Particulate matter emissions during field application of poultry manure-The influence of moisture content and treatment. *Science of the Total Environment*, 780, 146652.
- Kasper, R., Turnow, J., & Kornev, N. (2019). Multiphase Eulerian-Lagrangian LES of particulate fouling on structured heat transfer surfaces. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 79, 108462.
- Kiša, M., & Jelemenský, L. (2009). CFD dispersion modelling for emergency preparedness. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 22(1), 97-104.
- Lauriks, T., Longo, R., Baetens, D., Derudi, M., Parente, A., Bellemans, A., ... & Denys, S. (2021). Application of improved CFD modeling for prediction and mitigation of traffic-related air pollution hotspots in a realistic urban street. *Atmospheric Environment*, 246, 118127.
- Moen, A., Mauri, L., & Narasimhamurthy, V. D. (2019). Comparison of k-ε models in gaseous release and dispersion simulations using the CFD code FLACS. *Process Safety and Environmental Protection*, 130, 306-316.
- Pontiggia, M., Derudi, M., Busini, V., & Rota, R. (2009). Hazardous gas dispersion: a CFD model accounting for atmospheric stability classes. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 739-747.
- Sanchez, E. Y., Lerner, J. C., Porta, A., & Jacovkis, P. M. (2013). Accidental release of chlorine in Chicago: Coupling of an exposure model with a Computational Fluid Dynamics model. *Atmospheric environment*, 64, 47-55.
- Santiago, J. L., Borge, R., Sanchez, B., Quaassdorff, C., De La Paz, D., Martilli, A., ... & Martín, F. (2021). Estimates of pedestrian exposure to atmospheric pollution using high-resolution modelling in a real traffic hot-spot. *Science of The Total Environment*, 755, 142475.
- Sun, D. J., Shi, X., Zhang, Y., & Zhang, L. (2021). Spatiotemporal distribution of traffic emission based on wind tunnel experiment and computational fluid dynamics (CFD) simulation. *Journal of Cleaner Production*, 282, 124495.
- Torno, S., Toraño, J., & Álvarez-Fernández, I. (2020). Simultaneous evaluation of wind flow and dust emissions from conveyor belts using computational fluid dynamics (CFD) modelling and experimental measurements. *Powder technology*, 373, 310-322.

CAPÍTULO 6

Modelos utilizados en emergencias

Karina B. Balbi

Los modelos aplicados en emergencias son muy utilizados como modelos de respuesta y herramientas de planificación. En esta sección se desarrollarán los conceptos básicos de dichos modelos. Se abordarán casos de aplicación real utilizando el modelo ALOHA. Se explicarán niveles de preocupación: AEGL y otros, como así también la interpretación de resultados.

El término emergencia química es utilizado para referirse a un evento que resulta en la emisión no controlada de una o varias sustancias peligrosas para la salud humana, el ambiente y las construcciones edilicias o los materiales, con costos económicos asociados. En este marco se incluyen incendios, explosiones, fugas o descargas de sustancias tóxicas.

Frente a una emergencia química, es necesario conocer el mecanismo por el cual se producen los efectos sobre la comunidad impactada, y de este modo, identificar las condiciones “pre-impacto” que hacen a las poblaciones vulnerables. Disponer de esta información permite planificar una intervención eficiente ante la ocurrencia de un incidente (Sánchez, 2012). Los especialistas en la materia de prevención y gestión de riesgos aseguran para mejorar la respuesta frente a una emergencia es necesario optimizar la preparación. La planificación se basa en un análisis de los riesgos y está estrechamente vinculada con los sistemas de alarma temprana. No resulta factible una correcta planificación o una intervención eficiente, si se desconocen los procesos involucrados en el lugar del evento, las características de la fuga o derrame, cómo se dispersa la pluma, y su potencial impacto sobre la población. Este desconocimiento puede incurrir en, por ejemplo, el inapropiado uso de los recursos (en general limitados), toma de decisiones no acertadas, etc.

Asimismo, para obtener respuestas acertadas a situaciones de emergencias, es necesario contar con una simulación que represente eficazmente al fenómeno y así facilitar una evaluación temprana de los alcances del evento, y del grado de impacto sobre la población y los bienes.

Algunos modelos que aplican a emergencias químicas

Existe una serie de modelos que sirven para evaluar escenarios de emergencias y planificar la respuesta a las mismas. En general se caracterizan por trabajar sobre un tipo específico de modelo de dispersión de aire que se ocupa de fugas o liberaciones de índole accidental.

Algunos ejemplos se describen brevemente a continuación (Lakes Environmental, 2022):

- **SLAB View (*Emergency Release Dense Gas Model*):** es una interfaz gráfica del modelo SLAB, modelo de dispersión atmosférica para gases más densos que el aire. Se considera una herramienta muy útil para predecir las zonas peligrosas y los impactos potenciales de las emisiones accidentales, ya que permite mostrar cómo se desarrolla la liberación a través del tiempo, así como cuál será la huella global de la liberación.
- **CBRNE Web (*Chemical Biological Radiological Nuclear & Explosive Model*):** proporciona información sobre liberación de agentes químicos, biológicos, radiológicos y nucleares, brindando soluciones de modelado de los mismos y haciendo previsión de potenciales explosivos. Agrega datos a sistemas de mando y control ya existentes.
- **SEVEX View (*Emergency Release Dense Gas Model with Complex Terrain*):** es un modelo 3D para modelar gases densos que avanzan en un terreno complejo. Este modelo es extremadamente poderoso, capaz de proporcionar información muy realista respecto del entorno del accidente.
- **ALOHA (*Areal Locations of Hazardous Atmospheres*):** es un modelo de respuesta a emergencias destinado principalmente para el despliegue rápido de respuesta, así como para su uso en la planificación previa de emergencia. Incorpora datos como intensidad de la fuente, y aplica tanto modelos Gaussianos como de gases densos. Posee además una extensa biblioteca de propiedades químicas.

La principal diferencia entre los ejemplos previos, más allá de las potencialidades propias para la modelización del fenómeno que se presentaron brevemente, es que los primeros tres son softwares comerciales y el último es de acceso gratuito.

ALOHA® (*Areal Locations of Hazardous Atmospheres*)

ALOHA® es utilizado principalmente en emergencias para el despliegue rápido en la etapa de respuesta, así como para su uso en la planificación previa a la emergencia. (K.B., 2015) Es una marca registrada por el gobierno de los Estados Unidos de Norteamérica, recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de tal país (US EPA). En la actualidad, ALOHA es aplicado por muchos organismos gubernamentales, consultoras y universidades para estimar en forma rápida la dispersión de los contaminantes y su impacto sobre la población.

Este software se diseñó pensando en los primeros respondedores de emergencias y desastres, considerando que no suelen tener experiencia en el modelado de la dispersión atmosférica. De este modo, ALOHA es extremadamente fácil de usar y posee menús desplegables con indicaciones, y mensajes de advertencia y precaución. Se ejecuta en sistema operativo Windows.

ALOHA posee un interesante modelo de emisión a través del cual puede predecir las tasas con que las sustancias químicas pueden escapar a la atmósfera, desde tuberías rotas de gas, fugas de tanques, y charcos en evaporación. La dispersión de los contaminantes en aire es estimada bien por un modelo de gases densos o por un modelo gaussiano. Cuenta con una extensa biblioteca de propiedades químicas que facilita la aplicación del software, pero también dispone de la opción de carga de nuevas sustancias y propiedades químicas. Los resultados del modelo se presentan tanto en formato de texto como gráfico. Este último representa el área de afectación a sotavento de la emisión, diferenciando zonas en donde las concentraciones pueden exceder un nivel umbral establecido por el usuario (Ej. AEGL, TEEL, ERPG, etc.). Estos niveles de preocupación se abordarán más adelante.

Las salidas gráficas del software, bajo la extensión de .kml, pueden exportarse a cualquier sistema de información geográfica (SIG) y mostrarse como una capa más sobre el mapa del escenario en cuestión. ALOHA hace uso también de información meteorológica para estimar la dispersión de los contaminantes, y esta puede provenir desde estaciones de monitoreo portátiles.

Los cómputos de ALOHA representan un compromiso entre exactitud y velocidad de ejecución: se ha diseñado para que genere buenos resultados con la suficiente rapidez y que pueda utilizarse en la etapa de respuesta a emergencias químicas.

Como cualquier modelo, ALOHA no puede ser más preciso que la información que se le suministra para trabajar. Pero aun cuando se ingresa información fiable a la entrada del modelo, ALOHA no puede garantizar la bondad de sus resultados bajo ciertas condiciones que se describirán a continuación:

- Velocidades de viento muy bajas
- Condiciones atmosféricas muy estables
- Cambios de la dirección del viento y efectos de conducción del terreno.

Finalmente, es importante aclarar que ALOHA no da cuenta de los efectos frente a incendios o reacciones químicas, particulados y topografía. ALOHA se ocupa específicamente de los peligros para la salud humana asociados con la inhalación de vapores químicos tóxicos, radiación térmica de incendios químicos y los efectos de la onda de presión de explosiones de nubes de vapor.

Escenarios posibles de modelación

La introducción de datos al software ALOHA se centra en la descripción más precisa del escenario de descarga accidental. Se puede contar con información precisa y certera, pero en la práctica habitual no siempre se dispone de todos los valores o antecedentes. Se define entonces uno o más escenarios hipotéticos para estimar el comportamiento de la sustancia química a evaluar. Los criterios de selección tienen en cuenta los siguientes ítems:

1. Sustancia química

Para el uso de ALOHA como herramienta de planificación: en virtud de los antecedentes de emergencias químicas, las sustancias que prevalecen, sus características toxicológicas, las fuentes locales que la generan o utilizan durante los procesos productivos, cantidades utilizadas o almacenadas y la factibilidad de ser modeladas se procede a seleccionar el compuesto a investigar. También es factible seleccionar una sustancia de interés y enfocar la modelación en ella.

2. Emisión

Si se trata de una fuga accidental, evento que se modela con frecuencia, la emisión está condicionada por el contenedor, las características termodinámicas de la sustancia, las condiciones de almacenamiento (temperatura y presión) la posición y dimensiones de la rotura. En función de estos parámetros el fluido irrumpe en el exterior en forma monofásica (totalmente gasificado o prácticamente líquido) o bifásica. La fase líquida se extiende sobre el terreno y se evapora. Si la sustancia emitida tiene una densidad similar o menor a la del aire (gas neutro o ligero), o si la mezcla de la sustancia y el aire en el momento de la emisión es muy intensa, se pasa a una etapa de dispersión pasiva.

3. Contenedores

Se clasifican en tres tipologías: depósitos, tuberías conectadas a depósitos y tuberías aisladas.

La geometría de los depósitos tiene escasa relevancia en la dinámica de la emisión, siendo la altura del recipiente la característica más destacable por su influencia en la dilución inicial, si la fuga se produce por la parte superior del equipo. Por ello, la forma de los contenedores, ya sean de almacenamiento o equipos de procesos, pueden asimilarse a esferas o cilindros (verticales u horizontales).

En las tuberías es importante conocer si están o no conectadas a depósitos. Esta información define, en caso de sufrir una rotura, cuál será el volumen de emisión y/o derrame producido, pudiendo en ciertas condiciones ser el caudal de emisión decreciente o cíclico.

4. Fugas

En el momento de producirse es muy importante conocer el estado físico de los fluidos. Cabe distinguir entre gases, gases licuados y líquidos, que dependen de la presión y temperatura de almacenamiento.

El tamaño del orificio de fuga establece la duración de la emisión (gas) o vertido (líquido) estableciéndose:

- Si el orificio es grande en relación al volumen del recipiente (siendo la rotura catastrófica el caso extremo) la irrupción suele ser muy rápida (instantánea)
- Si el orificio es pequeño con relación al volumen del recipiente se produce una fuga continua, aunque en general de caudal decreciente. El tipo de fuga depende del estado físico del fluido y de la situación (altura del orificio en el en el contenedor), salvo que se trate de gas almacenado a presión.

5. Meteorología

Cuando acontece una emisión accidental de una sustancia química y ésta se mezcla con el aire dando lugar a la formación de una nube tóxica, la dinámica atmosférica juega un rol preponderante. Los fenómenos relacionados con estos procesos, en especial mezcla y dispersión, se producen en la capa de aire más próxima al suelo, denominada capa límite, cuya altura puede oscilar entre 200 y 1000 metros. Desde el punto de vista fluidodinámico, es la capa más compleja por su interacción con la litosfera e hidrosfera. Los parámetros meteorológicos más significativos que intervienen en la misma son los que a continuación se detallan, y representan las diferentes variables a combinar en el momento de correr el modelo planteado.

- a. Velocidad del viento: tiene gran importancia en la dispersión, ya que a modo de aproximación, se entiende que la concentración del producto fugado en la dirección del viento resulta inversamente proporcional a esta magnitud. La velocidad varía con la altura. Por ello, es necesario referenciar la altura a la que se realiza la medida.
- b. Dirección del viento: condiciona la dirección del transporte de sustancias fugadas y, por consiguiente, su impacto. A nivel de micro y mesoescala (extensiones con distancias hasta 10km), la topografía, la presencia de obstáculos y la proximidad al mar, influyen considerablemente en la dirección del viento.
- c. Persistencia del viento: expresa el número de ocasiones que en períodos determinados la dirección del viento permanece estable. Este parámetro permite prever los posibles cambios de dirección de la nube y, por consiguiente, las probables localizaciones de los impactos.
- d. Temperatura: del ambiente que influye en la cinética de las reacciones de transformación de las sustancias fugadas en el aire, acelerando generalmente estos procesos. De la temperatura dependerán parámetros como la densidad del aire y de la nube, la presión de vapor, etc.
- e. Presión atmosférica: a nivel del suelo está relacionada con la estabilidad. A escala sinóptica (para distancias superiores a 100km) se producen dos grandes movimientos rotacionales provocados por diferencias térmicas en grandes extensiones de litósfera e hidrósfera y las fuerzas de Coriolis: las borrascas (presiones bajas, inestabilidad) y los anticiclones o zonas de alta presión (condicionan situaciones de estabilidad).

- f. Humedad: provoca la formación de aerosoles líquidos cuando el producto fugado es higroscópico (amoníaco, cloruro de amonio, cloruro de hidrógeno) y puede transformar las nubes ligeras en pesadas al aumentar la masa molecular. También influye en los procesos de transformación
- g. Pluviosidad: resulta importante desde el punto de vista de la eliminación de los contaminantes atmosféricos, incluso para los productos insolubles.
- h. Radiación solar: es el fenómeno primario más importante que dinamiza los movimientos de la atmósfera y, además, propicia las reacciones fotoquímicas (responsables en parte de la transformación de los contaminantes).
- i. Turbulencia atmosférica: es el mecanismo más importante que interviene de manera decisiva en la mezcla y dispersión de las emisiones accidentales. La misma puede diferenciarse en turbulencia de origen mecánico y de origen térmico. La primera está provocada por la velocidad horizontal del aire, su interacción con el suelo y la geometría, distribución y altura de los obstáculos presentes. La turbulencia de origen térmico está condicionada por el perfil vertical de temperatura que provoca los movimientos verticales del aire.

5.1. Clases de Estabilidad Atmosférica

Los parámetros atmosféricos son críticos para el uso de modelos de dispersión de contaminantes. En efecto, los coeficientes de dispersión que aparecen en las fórmulas Gaussianas, están determinados por el mezclado o poder dispersivo del flujo turbulento dentro de la capa límite atmosférica. Al respecto, Pasquill propuso un método que permite asociar diferentes parámetros atmosféricos a seis categorías de estabilidad:

- A extremadamente inestable
- B moderadamente inestable
- C ligeramente inestable
- D neutral
- E ligeramente estable
- F moderadamente estable

6. Rugosidad

Se conoce como rugosidad del terreno al efecto conjunto de la superficie del terreno y los obstáculos, los cuales conducen a un retardo del viento cerca del suelo. La vegetación y las edificaciones son ejemplos de elementos de la rugosidad, no así las colinas largas y suaves. La rugosidad de un área dada está determinada por el tamaño y distribución de los elementos de rugosidad que contiene, por tal motivo a cada tipo de terreno se le puede asociar una clase de rugosidad. En términos físicos, la rugosidad es la altura sobre el suelo en que la velocidad media del viento es igual a cero, si el perfil es logarítmico. Comúnmente esta es definida con la variable Z_0

El grado de turbulencia atmosférica influye en la rapidez con que una nube contaminante que se desplaza con el viento, se mezcla con el aire que la rodea, y luego se diluye por debajo de su NP (nivel de preocupación), es decir el umbral de concentración del contaminante por encima de la cual puede revestir peligro. La fricción entre el suelo y el aire que circula sobre éste, es una de las causas de la turbulencia atmosférica denominada turbulencia mecánica, cuanto más rugosa es la superficie del suelo, mayor es la turbulencia que se manifiesta. El software ALOHA requiere información acerca de la rugosidad del suelo en la zona, a favor del viento durante una descarga, pues esta característica de la superficie perturba el flujo del aire.

Simulación con ALOHA de los potenciales escenarios de emisión

Para ejecutar el ALOHA se introduce información en una serie de “cuadros de diálogo” (ventanas) (ALOHA®, 2022) para describir un escenario. Los datos de entrada al modelo son completados en el siguiente orden:

1. Selección de *Ubicación* en el menú Datos del Sitio. La lista de nombres de ciudades incluidas comprende localidades de los Estados Unidos (ver Figura 6.1).

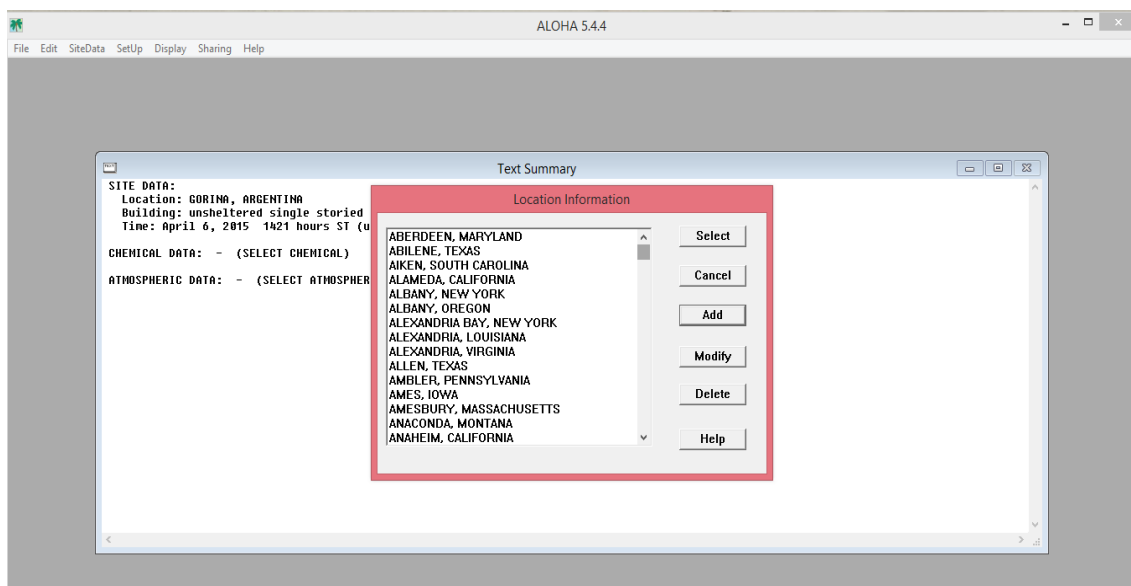


Figura 6.1: Captura de pantalla de cuadro de diálogo "Ubicación".

2. Dado otro sitio, se procede a cargar coordenadas de localización y demás datos.

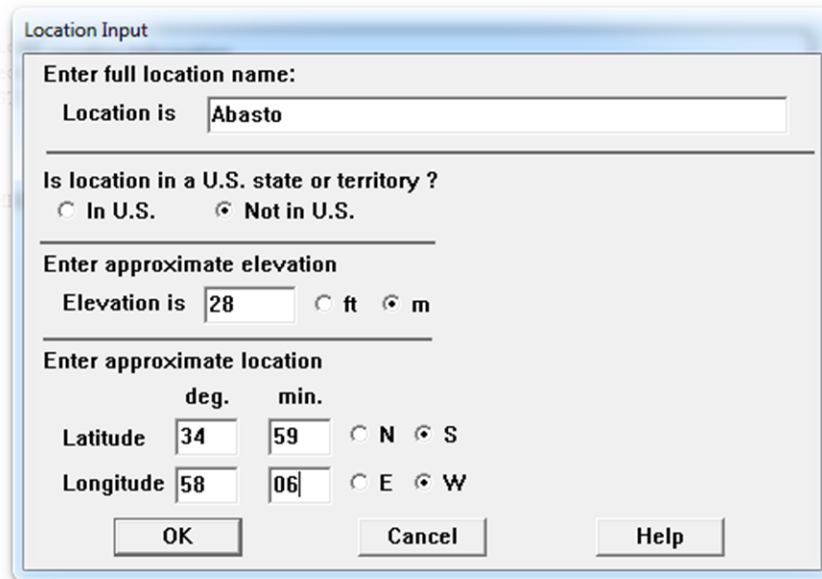


Figura 6.2: Captura de pantalla de cuadro de diálogo "Ubicación" para el ingreso de nuevo lugar

3. Puede agregarse información acerca del tipo de edificación existente, si el objetivo es estimar la tasa de infiltración dentro de la construcción.
4. En la biblioteca química de ALOHA, seleccionando la pestaña de *Información Química*, se elige la sustancia de interés (ver Figura 6.3).

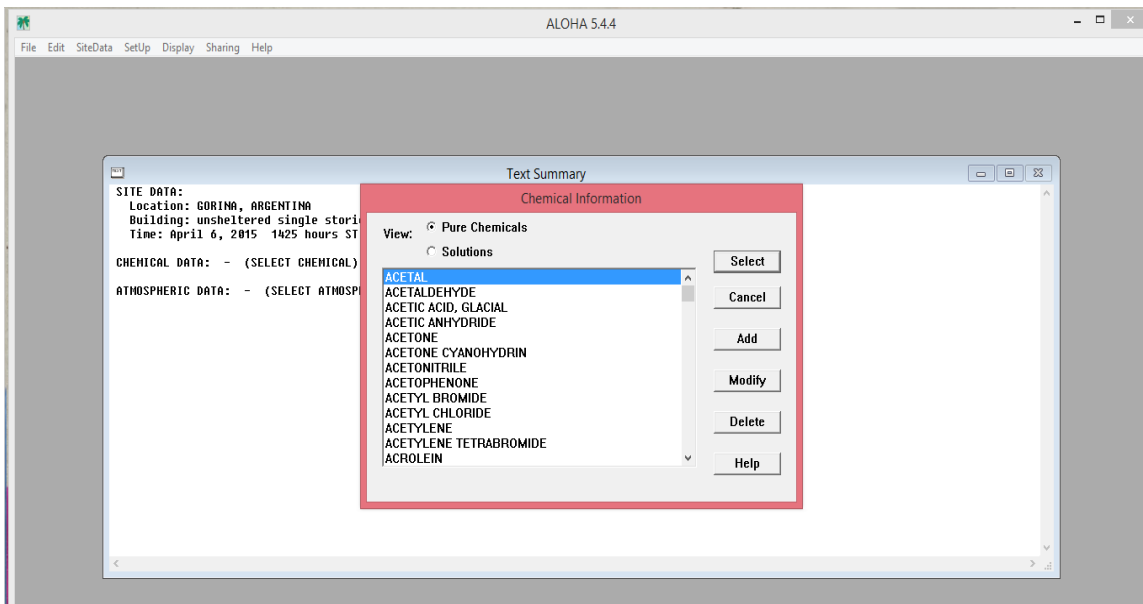


Figura 6.3: Captura de pantalla de cuadro de diálogo "Información Química".

5. En el menú de opciones *Atmosféricas*, que es de tipo jerárquico, se introduce la información meteorológica (en forma manual o mediante estación meteorológica portátil).
6. Las condiciones meteorológicas para el escenario son: velocidad del viento, cobertura por nubes, temperatura del aire y humedad relativa (ver Figura 6.4)

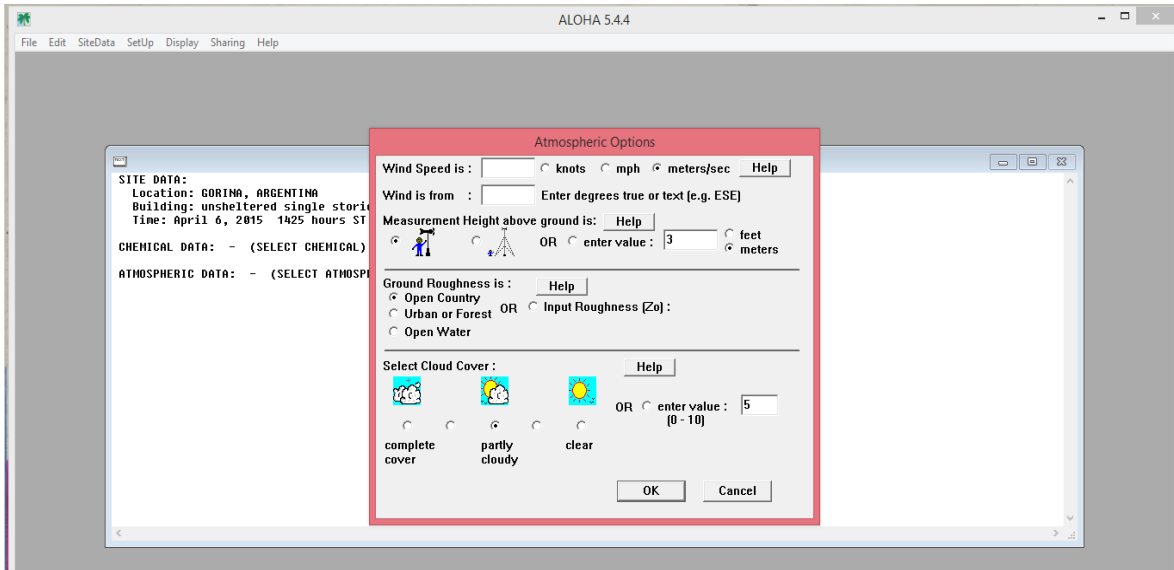


Figura 6.4: Captura de pantalla de cuadro de diálogo "Opciones atmosféricas".

La estabilidad atmosférica es asignada por el programa en función de los parámetros introducidos, o bien, puede ser definida por el usuario.

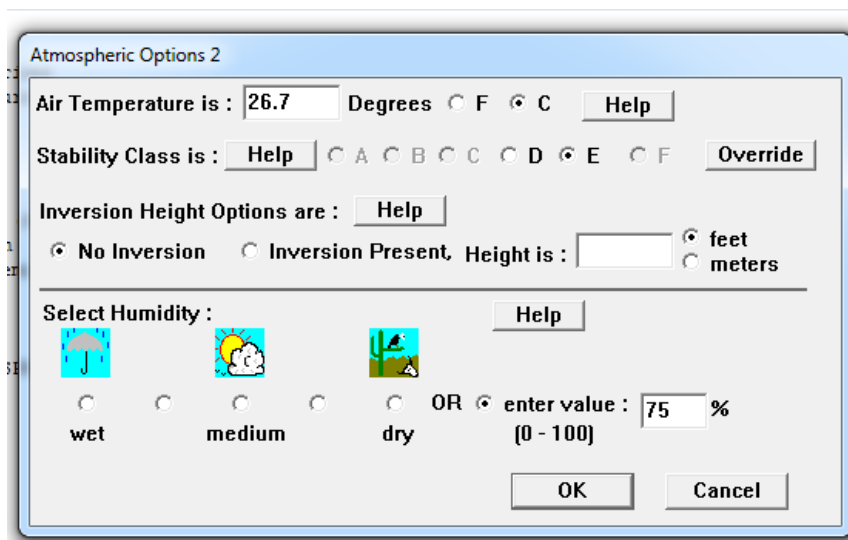


Figura 6.5: Captura de pantalla de cuadro de diálogo "Opciones atmosféricas".

7. La *Rugosidad* del suelo, como medida de la desigualdad del terreno sobre la que pasa la nube de gas, puede cargarse como dato pre-clasificado o bien con el índice correspondiente (Z_0). ALOHA, por default, utiliza dos clases de rugosidad: Campo Abierto (baja rugosidad, baja turbulencia) o Urbana/Bosque (alta rugosidad, turbulencia mayor).

8. Para describir la descarga se contempla el tipo de Fuente, por ejemplo un Tanque, del cual se detalla forma, orientación y dimensiones (ver Figura 6.6).

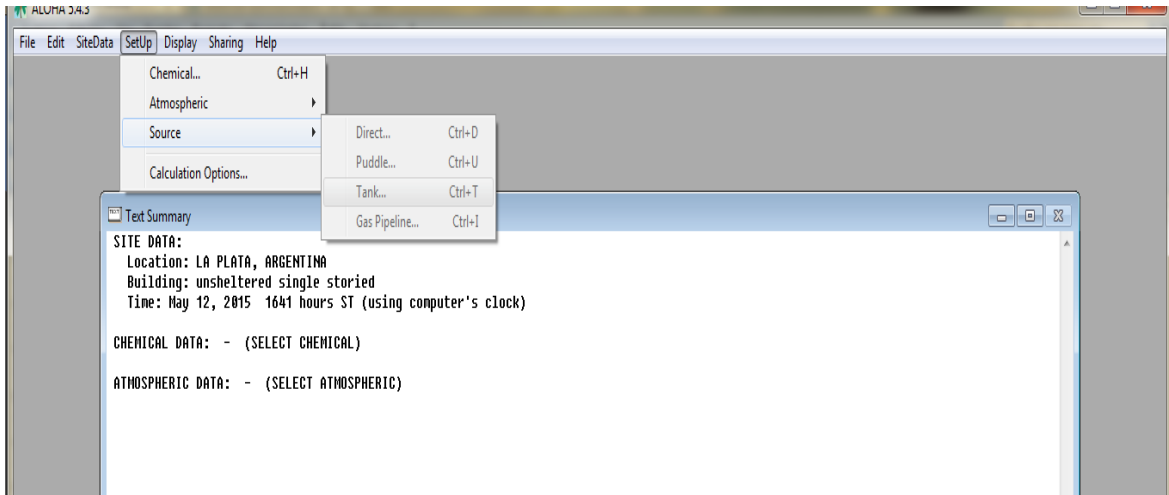


Figura 6.6: Captura de pantalla de opciones de fuente.

En caso de no disponer de todos los datos de diseño o asociados al contenedor, bastará con ingresar alguno de ellos y el programa completará la información faltante. Merece ser destacado que se trata de una modelación para ejecutar sencilla y velozmente, con la mejor aproximación.

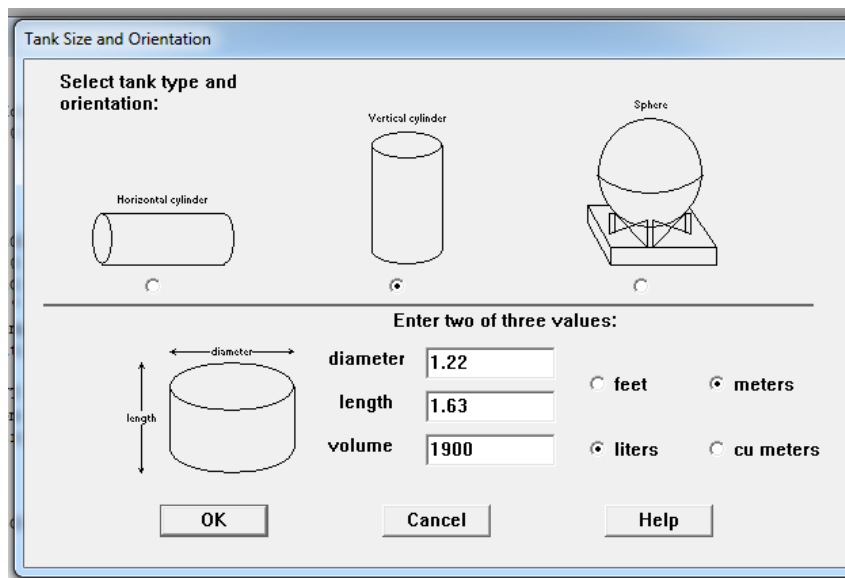


Figura 6.7: Captura de pantalla de opciones de fuente- Orientación y tamaño de tanque

9. También se describe el contenido (líquido), masa o volumen de producto y si está almacenado a temperatura ambiental.

10. A continuación se detalla la forma en que la sustancia escapa de su contenedor, dando idea si es Orificio u otro tipo de Abertura. De acuerdo a la opción seleccionada, se abrirán otras ventanas para ingresar información asociada. En la siguiente figura se muestra el proceso de input considerando un orificio en un tanque (ver Figura 6.8)

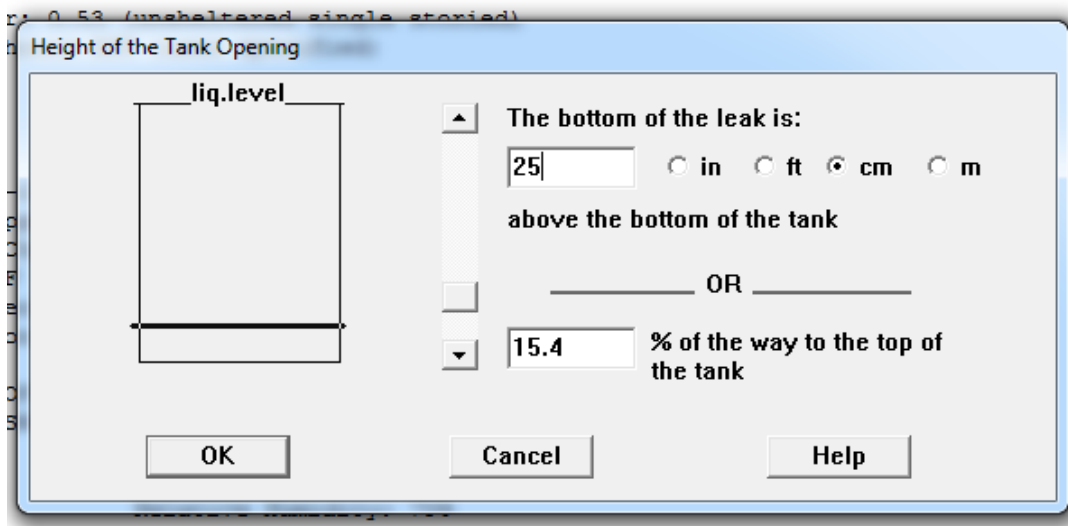
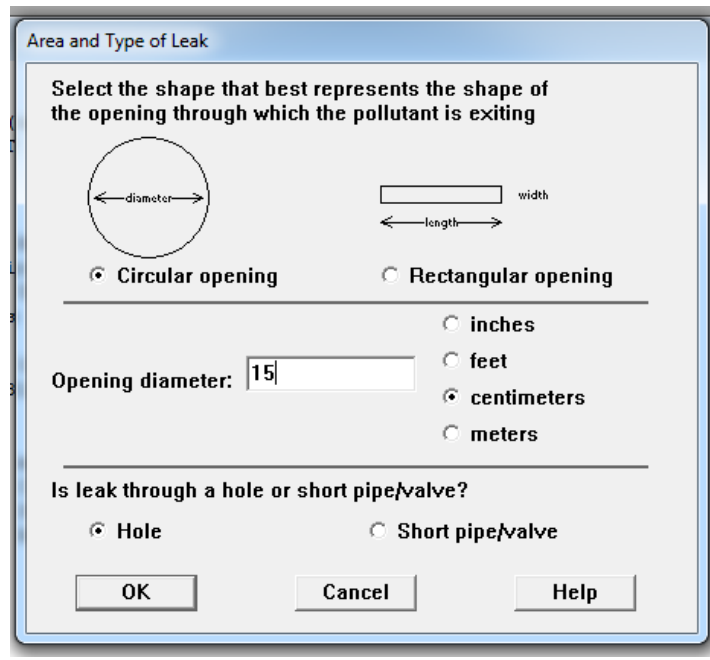


Figura 6.8: Captura de pantalla para simulación de fuga por orificio y datos de contenedor

11. En el menú Configurar, se selecciona Computacional, de manera que el modelo decida el ajuste de cálculo más adecuado.
12. Elección del Nivel de Preocupación (NP), como el límite de concentración de un gas contaminante, por encima del cual se cree que existe riesgo. ALOHA traza una "huella", que representa la zona donde la concentración del contaminante a nivel del suelo puede exceder su NP en algún momento luego de la descarga.

En la actualidad es una práctica común emplear una jerarquía de índices toxicológicos, como NP, para la exposición a diferentes sustancias químicas en el aire. Para la estimación del daño provocado por exposiciones agudas, los índices de preferencia son los AEGL (*Acute Exposure Guideline Levels*). Cuando la sustancia no dispone de AEGL se recomienda utilizar el índice

ERPG (*Emergency Response Planning Guidelines*) y en última instancia puede ser utilizado el índice TEEL (*Temporary Emergency Exposure Limits*).

Los AEGLs representan límites umbrales de exposición, para el público en general, y son aplicables a los períodos de exposición de emergencia que van desde 10 minutos a 8 horas. Los procedimientos operativos de los AEGLs, definen a este índice como la concentración en el aire (expresada en ppm o mg m⁻³) de una sustancia por encima de la cual se prevé que la población general, incluyendo individuos susceptibles, podría experimentar diferentes síntomas. Tres niveles diferentes de referencia se establecen y se corresponden con aumentos en la severidad de los síntomas (AEGL-1, AEGL-2 y AEGL-3). Los múltiples períodos disponibles para cada nivel de daño permiten una interpolación fiable a diferentes tiempos. Los AEGL han sido publicados para varias sustancias químicas. A través del sitio Web de la EPA se puede acceder al estado actual de este proyecto.

Los AEGL han sido propuestos por la EPA y adoptados por organismos de otros países al ser reconocida su credibilidad científica. Estos niveles guía se van desarrollando para diferentes sustancias, a través de cuatro niveles: 1) Inicial o de partida; 2) Propuesto; 3) Provisional y 4) Final: se publica por el National Research Council, adquiriendo categoría de valor definitivo

El AEGL para el amoníaco se encuentra en estado FINAL (USEPA, 2022) y sus valores son presentados en la Tabla 6.1.

Amoníaco- CAS 7664-41 (Final)

	10 minutos	30 minutos	60 minutos	4 horas	8 horas
Ppm					
AEGL 1	30	30	30	30	30
AEGL 2	220	220	160	110	110
AEGL 3	2700	1600	1100	550	390

Tabla 6.1. Valores AEGL

Los efectos asociados a cada nivel guía se describen a continuación:

AEGL-1: Concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general puede experimentar molestias notables, irritación o ciertos efectos asintomáticos. Estos efectos son transitorios y reversibles una vez que cesa la exposición. Concentraciones por debajo del AEGL-1 representan niveles de exposición que producen ligero olor, sabor u otra irritación sensorial leve.

AEGL-2: Concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general puede experimentar efectos duraderos serios o irreversibles o ver impedida su capacidad para escapar. Concentraciones por debajo del AEGL-2, pero por encima del AEGL-1 representan niveles de exposición que pueden causar notable malestar.

AEGL-3: Concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general puede experimentar efectos amenazantes para la vida e incluso provocar la muerte. Concentraciones

por debajo del AEGL-3 pero por encima del AEGL-2 representan niveles de exposición que pueden causar efectos duraderos, serios o irreversibles o impedir la capacidad de escapar.

13. Producto, entendido como la información de salida del programa, tiene opciones como Huella, Concentración, Coordenadas Relativas y otras. En función de lo que se desea estimar o evaluar se escogen los gráficos y su extensión al finalizar la corrida. Las representaciones de salida tendrán sus particularidades según se trate de áreas de atmósferas tóxicas o inflamables.

ALOHA proporciona gráficamente las extensiones superficiales de las nubes tóxicas a nivel del suelo, limitadas por las concentraciones máximas de interés (niveles de AEGL en este caso), complementándolas con zonas de “posible afectación” (líneas discontinuas) como consecuencia de probables desviaciones de la dirección del viento.

A continuación se presentan las “capturas de pantalla” correspondiente a una modelación. Se selecciona la opción “Huella” como gráfico de salida (sobre cuadrícula y escala). Los resultados de las corridas se muestran como distancias alcanzadas por la nube tóxica, desde la fuente, y se expresan en metros. Estas longitudes se corresponden con cada nivel de AEGL asignado al amoníaco. (Ver Figura 6.9).

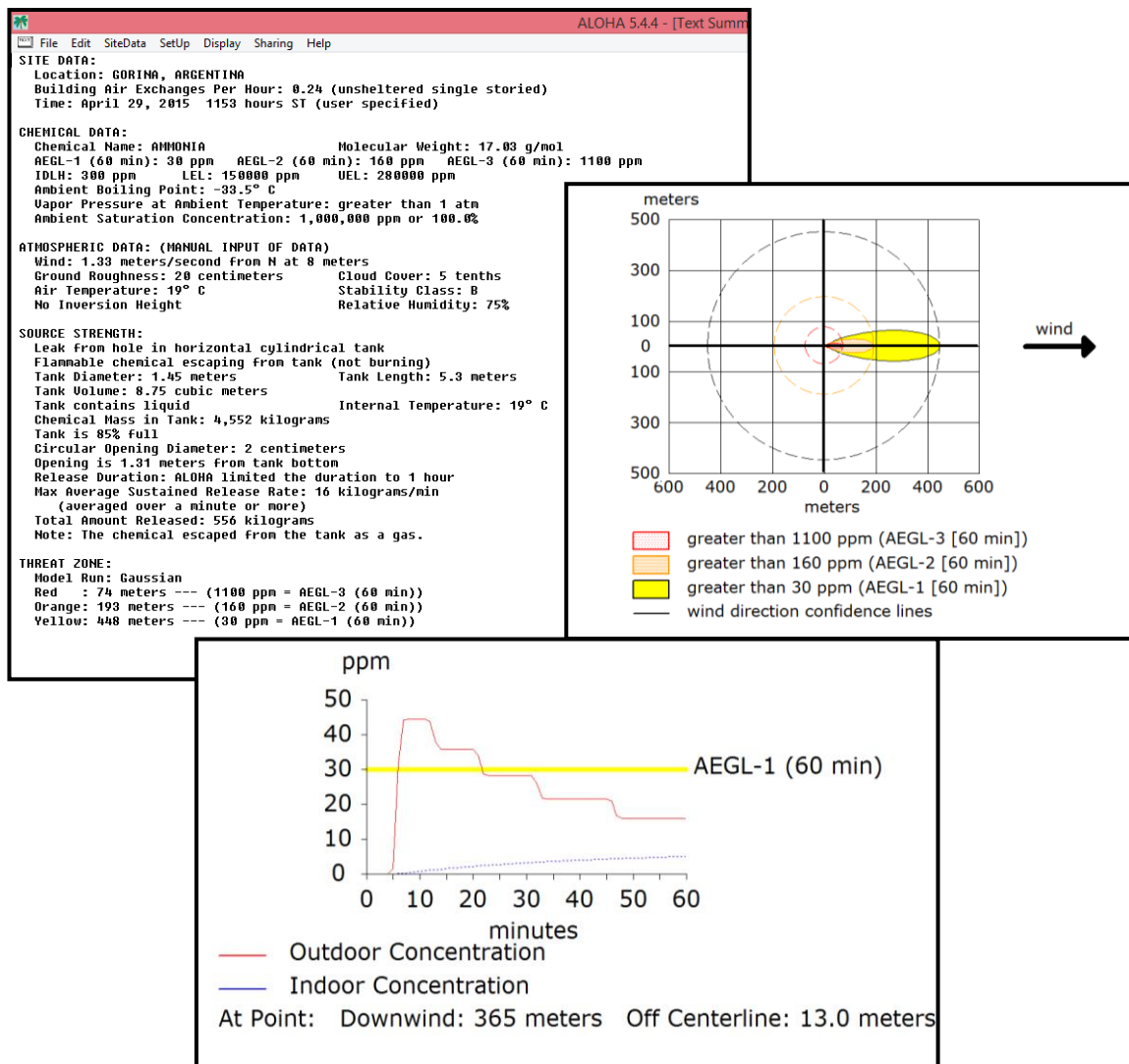


Figura 6.9: Información de salida: texto resumen, gráfico de huella y perfil de concentración en un punto. Modelación de fuga de amoníaco.

Es posible apreciar la vasta información que arroja el modelo, en sus diferentes formatos.

En la salida textual se visualiza el resumen de los datos cargados al software, facilitando su revisión. También queda registrada información descriptiva de la emisión. De este modo, ALOHA estima la duración de la emisión en el escenario modelado y la tasa máxima de descarga. Asimismo, el amoníaco líquido fugado desde el tanque lo hace en forma de gas, expresando la masa total liberada.

El gráfico sobre cuadrícula de la Figura 6, exhibe la Huella correspondiente a este escenario. Del análisis del gráfico se puede estimar que las concentraciones de amoníaco pueden exceder los 30 ppm en una extensión de aproximadamente 450 metros a favor del viento apartir del tanque que presenta la fuga. Para cada AEGL es posible definir el Area que excederá una concentración determinada.

El gráfico inferior de la Figura 6, muestra el perfil de concentración (*outdoor e indoor*) a una distancia a sotavento y en relación al eje central de dispersión de la pluma definida por el usuario. En este caso en particular, la coordenada de interes corresponde a 365 metros a sotavento de la fuente de emisión y a 13 m del eje central. Por su parte, la recta amarilla representa el nivel de protección seleccionado, la línea continua roja a la concentración estimada en función del tiempo en la ubicación seleccionada, y la línea punteada azul muestra la concentración estimada dentro de los edificios. Esta información resulta de gran utilidad en la gestión de emergencias, contemplando sitios de mayor densidad de población. Por ejemplo: escuelas, hospitales, centros recreativos y comerciales, templos, etc.

Finalmente, con la información de las coordenadas geográficas, es posible exportar las salidas gráficas de ALOHA sobre cartografía digital (archivos .kml). Un ejemplo en la siguiente imagen:



Figura 6.10: vista satelital de zonas de atmósferas peligrosas. Datos exportados desde ALOHA®

Fortalezas del modelo

Se destaca la aplicación de este software como herramienta para resolver situaciones de emergencias químicas que ponen en riesgo (K.B., 2015) la salud de la población expuesta. Así, definir en pocos minutos el alcance de una nube tóxica, permite una intervención más efectiva al momento de responder y gestionar adecuadamente los recursos disponibles.

Su uso es relativamente simple y presenta una dificultad baja-media para la obtención de datos que alimentan el programa. Es posible añadir nuevas sustancias químicas a la biblioteca existente con los datos fisicoquímicos que las identifican.

Como herramienta de evaluación de la difusión y el comportamiento de agentes químicos, resulta de gran utilidad durante etapas de planificación de respuestas o en el marco de normativas de aplicación en materia ambiental (USEPA, 2022).

Bibliografía

- ALOHA®. (2022). *ALOHA®*. Obtenido de <http://www.epa.gov/cameo/aloha-software>
- K.B., B. (2015). *Tesis UNLP*. Obtenido de <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/100338>
- Lakes Environmental. (abril de 2022). *Lakes Environmental*. Obtenido de http://weblakes.com/products/emergency_release.html
- Sánchez, E. (2012). *SEDICI*. Obtenido de <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2779>
- USEPA. (Julio de 2022). *Acute Exposure Guideline Levels*. Obtenido de <http://www.epa.gov/aegl/ammonia-results-aegl-program>

Los autores

Coordinadora

Massolo, Laura Andrea

Doctora en Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias Exactas (FCE)-Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Bioquímica FCE- UNLP. Farmacéutica y Licenciada en Ciencias Farmacéuticas FCE-UNLP. Profesora adjunta asignaturas “Modelos de Dispersión y Distribución de Contaminantes”, “Gestión y Diagnóstico Ambiental” y “Contaminación Ambiental y Salud”, FCE-UNLP. Profesora asignatura de posgrado “Evaluación y Tratamiento de la Contaminación del Aire”. Fac. de Ingeniería y Ciencias Agrarias, UCA. Directora de “Evaluación de Calidad de Aire y Gestión de Emisiones”, Ministerio de Ambiente Prov. Bs. As. Investigadora en el CIM (UNLP-CIC-CONICET). Publicó 23 trabajos en revistas científicas y capítulos de libros y presentó 44 trabajos en congresos. Participó como autora en “Manual Nacional de Inspectores Ambientales” 2011 y 2017. Autora y coordinadora del libro “Introducción a las Herramientas de Gestión Ambiental” 2015, Edulp. Participó en más de 20 proyectos de investigación/extensión sobre impactos de la contaminación atmosférica, FCE-UNLP.

Autores

Balbi, Karina Beatriz

Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA). Licenciada en Química y Tecnología Ambiental, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Docente en la UNLP, materias “Modelos de dispersión y distribución de contaminantes” y “Gestión y Diagnóstico Ambiental”, Jefa de Trabajos Prácticos, UNLP. Agente de Evaluación Ambiental en Organismos Provinciales y Nacionales. Trabajos publicados: “Application of models for release risk analysis in meat-packing industry” (2015); “Evaluación del Impacto antrópico en la laguna periurbana. Caso de estudio: Laguna Los Patos, Ensenada” (2016); “Risk analysis of technological hazards: simulation of scenarios and application of a local vulnerability index” (2018). Colaboradora en proyectos de Investigación relacionados con la contaminación atmosférica, Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), UNLP. Tutora acompañante en Trabajos finales de carrera, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Castagnasso, German H.

Técnico en Industrias de Procesos. Finalizando la carrera Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental Facultad de Ciencias Exactas UNLP. Docente ayudante de las materias “Modelos de dispersión y distribución de contaminantes, Gestión y Diagnóstico Ambiental y otras” de la FCE-UNLP. Jefe del Departamento de Calidad de Aire y gestión de emisiones del Ministerio de Ambiente de PBA donde participo en el desarrollo del Centro de Monitoreo de la Calidad del Aire (CEMCA). Dicto capacitaciones para agentes ambientales. Colaborador en proyectos de Investigación relacionados con la contaminación atmosférica en el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM) UNLP. Miembro de la Asociación de Profesionales y Técnicos para el Desarrollo Sustentable (APTEDes), de la Comisión Revisora Permanente del Decreto Reglamentario 1074/18, representante por PBA en la Comisión de Calidad de Aire del ACUMAR y la Comisión de Aire del IRAM.

Del Sole, Micaela B.

Licenciada en Química y Tecnología Ambiental, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Ayudante Diplomada en la Cátedra de “Química y Contaminación Atmosférica” en la Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas-UNLP. Becaria Doctoral de CONICET en el Centro de Investigación de Medio ambiente (CIM-UNLP-CONICET). Ha publicado en la temática “Simulación CFD de reactor a escala piloto para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs)”, 2022 y “Design of a monitoring network to assess the impact of a coke plant using ANSYS CFD”, 2021.

Porta, Atilio Andrés

Licenciado en Ciencias Bioquímicas y Doctor en Ciencias Bioquímicas, FCE, UNLP. Profesor Titular ordinario de Química Analítica Aplicada, FCE, UNLP. Investigador Principal en temas vinculados con la contaminación ambiental y los efectos en la salud, Comisión de Investigaciones Científicas, provincia de Buenos Aires, en el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), FCE, UNLP. Director del CIM (UNLP, CIC, CONICET). Director de proyectos de investigación y extensión, aprobados y financiados por UNLP, CIC PBA, MinCyT (Cooperación internacional) y. Director de tesis de doctorado y de maestría, y de becas de CIC, PBA, CONICET y UNLP. Publicó más de 80 trabajos originales en revistas científicas internacionales, capítulos de libros y proceedings; y presentó unos 150 trabajos en eventos científicos nacionales e internacionales. Fue Profesor Adjunto de Química Analítica y Modelos de distribución de contaminantes ambientales, en FCE y Director del Laboratorio de Ingeniería Sanitaria, Facultad de Ingeniería, UNLP (2007-2013).

Sanchez, Erica Yanina

Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, Área Química, Facultad de Ciencias Exactas (FCE)- Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Licenciada en Tecnología Ambiental, FCE- Universidad Nacional del Centro (UNICEN). Investigadora Adjunta del CONICET, en el Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN). Ha publicado en la temática “Simulación CFD de reactor a escala piloto para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs)”, 2022 y “Design of a monitoring network to assess the impact of a coke plant using ANSYS CFD”, 2021. Es integrante del grupo responsable de diferentes proyectos I+D, que se desarrollan en el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), en el Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas (CINDECA) y en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), asociados a la simulación de la dispersión de contaminantes atmosféricos y a la modelización numérica en reactores catalíticos / pirolíticos y sistemas filtrantes de aguas.

Modelos de dispersión y distribución de contaminantes en el ambiente /
Laura Andrea Massolo ... [et al.] ; coordinación general de Laura Andrea
Massolo.- 1a ed.- La Plata : Universidad Nacional de La Plata ; EDULP, 2022.
Libro digital, PDF - (Libros de cátedra)

Archivo Digital: descarga
ISBN 978-950-34-2160-4

1. Contaminantes. 2. Ambiente. I. Massolo, Laura Andrea, coord.
CDD 363.739

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata
48 N.º 551-599 / La Plata B1900AMX / Buenos Aires, Argentina
+54 221 644 7150
edulp.editorial@gmail.com
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2022
ISBN 978-950-34-2160-4
© 2022 - Edulp

e
exactas


Edulp
EDITORIAL DE LA UNLP



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA