



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Establecimiento de un modelo para la identificación de las
fuentes de contaminación por fosfatos en un ecosistema acuático*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pablo Caballero Ventas

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey

Francisco Javier Fernández Fernández

CURSO ACADÉMICO: 2017-2018

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Establecimiento de un modelo para la identificación de las
fuentes de contaminación por fosfatos en un ecosistema acuático*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

La contaminación de las aguas puede tener dramáticas consecuencias sobre el medio ambiente y la salud de las personas. Los fosfatos son uno de los contaminantes más nocivos, fundamentalmente debido a su empleo extensivo en distintas actividades agrícolas e industriales, por lo que el estudio de sus principios de actuación adquiere una especial importancia para la protección de nuestros ecosistemas marinos.

La identificación del origen de las fuentes contaminantes constituye un elemento fundamental para minimizar sus efectos. En los últimos años se han elaborado multitud de estudios por parte de instituciones públicas y privadas para entender mejor el comportamiento de los distintos contaminantes del agua, haciendo un uso cada vez más frecuente de modelos matemáticos y de simulación.

En este trabajo se han realizado diferentes pruebas de vertido de una fuente contaminante de fosfato en un laboratorio, a escala de mesocosmos, llevando a cabo la posterior recogida de muestras. El trabajo se ha completado con el desarrollo de un modelo matemático que nos permitiese determinar los coeficientes de dispersión de la fuente contaminante, así como la identificación de su punto de emisión, tratando de replicar con un grado de error aceptable las condiciones que se dan en un escenario real.

PALABRAS CLAVE

Fosfato, contaminante, dispersión, punto de emisión, modelo matemático.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, y muy especialmente, a mis tutores Dña. Rosa Devesa Rey y D. Francisco Javier Fernández Fernández, por sus valiosísimos consejos y por su dedicación y apoyo constante para la elaboración de este trabajo, cada uno en su parte correspondiente.

A Dña. Rocío Maceiras, D. Víctor Alfonsín y D. Santiago Urréjola, por su inestimable ayuda y su paciencia para resolver todas mis dudas durante los trabajos en el laboratorio.

A mi familia, por el respaldo y la motivación recibida en los momentos más difíciles a lo largo de mis estudios en la Escuela Naval Militar y en el Centro Universitario de la Defensa, y en particular en el desarrollo de este proyecto.

Y por último a mis amigos de Cuatro Vientos y a mis compañeros de Promoción, quiénes al igual que mi familia me han apoyado siempre.

Contenido

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Ilustraciones	4
Índice de Tablas.....	5
Índice de Ecuaciones	6
1 Introducción y objetivos.....	7
1.1 Justificación.....	7
1.2 El fósforo en el medio ambiente: origen y consecuencias	8
1.2.1 El fósforo en las rocas.....	10
1.2.2 El fósforo en el suelo	10
1.2.3 El fósforo en las aguas dulces	10
1.2.4 El fósforo en los sedimentos fluviales	10
1.3 Los fosfatos como fuente contaminante	11
1.4 Otros contaminantes en agua.....	12
1.4.1 Agentes patógenos con origen en residuos orgánicos	13
1.4.2 Sustancias químicas inorgánicas	14
1.4.3 Nitrógeno y fósforo	14
1.4.4 Sedimentos y materias suspendidas.....	15
1.4.5 Compuestos químicos orgánicos	15
1.4.6 Sustancias radiactivas	16
1.4.7 Contaminación térmica	16
1.5 Objetivos	16
2 Estado del arte	18
2.1 Estudios realizados sobre la identificación y caracterización de fuentes contaminantes	18
2.2 Metodologías para la predicción de dispersión de contaminantes	19
2.2.1 BASINS	21
2.2.2 CORMIX.....	21
2.2.3 HSCTM2D (Hydrodynamic, Sediment and Contaminant Transport Model).....	22
2.2.4 Modelo reticulado.....	22
2.3 Aportaciones principales de nuestro estudio	23
3 Material y Métodos.....	24
3.1 Laboratorio	24
3.1.1 Preparación del recipiente	24

3.1.2 Recta de calibrado del fosfato	26
3.1.3 Vertido, recogida, y análisis de muestras de contaminante	27
3.2 Modelo matemático	29
3.2.1 Problema A (Determinación del coeficiente de difusión)	29
3.2.2 Problema B (Determinación del punto de emisión)	31
4 Resultados y Discusión	33
4.1 Validación del algoritmo.....	33
4.2 Resultados	34
5 Conclusiones y líneas futuras	43
5.1 Conclusiones	43
5.2 Líneas futuras	44
6 Bibliografía.....	45

Índice de Figuras

Figura 1-1 Esquema del ciclo del P en sedimentos [11].....	9
Figura 1-2 Estructura de la microscistina [18]	12
Figura 1-3 Vías de transmisión y ejemplos de agentes patógenos relacionados con el agua [21]...13	
Figura 1-4 Proceso de eutrofización [24].....	14
Figura 1-5 Efectos de eutrofización [23]	15
Figura 2-1 Puntos de muestreo de la subcuenca del río Seco [42].....	19
Figura 2-2 Imagen de pantalla de análisis en BASINS [46]	21
Figura 2-3 CORMIX [47]	22
Figura 2-4 Malla tridimensional. Modelo reticulado de dispersión de contaminantes [50]	22
Figura 3-1 Recta de calibrado. Elaboración propia	27
Figura 3-2 Puntos de vertido y recogida de contaminante. Elaboración propia	28
Figura 3-3 Representación de puntos de vertido y recogida en el recipiente. Elaboración propia ..	31
Figura 4-1 Evolución del contaminante t10	41
Figura 4-2 Evolución del contaminante t20	41
Figura 4-3 Evolución del contaminante t40	42
Figura 4-4 Evolución del contaminante t60	42

Índice de Ilustraciones

Ilustración 3-1 Recipiente utilizado.....	24
Ilustración 3-2 Elaboración del recipiente	25
Ilustración 3-3 Recipiente relleno de agua destilada a una profundidad de 9,5 cm	26
Ilustración 3-4 Ejemplo de medida de muestras en el espectrofotómetro	29

Índice de Tablas

Tabla 2-1 Aplicaciones de la Agencia de Protección Medioambiental [45]	20
Tabla 4-1 Valores obtenidos en las pruebas de validación (Problema A)	33
Tabla 4-2 Valores obtenidos en las pruebas de validación (Problema B)	34
Tabla 4-3 Valores obtenidos en laboratorio 1ª Prueba	35
Tabla 4-4 Valores obtenidos en laboratorio 2ª Prueba	35
Tabla 4-5 Valores obtenidos en laboratorio 3ª Prueba	36
Tabla 4-6 Valores obtenidos en laboratorio 4ª Prueba	36
Tabla 4-7 Valores obtenidos en laboratorio 1ª Prueba	37
Tabla 4-8 Valores obtenidos en laboratorio 2ª Prueba	37
Tabla 4-9 Valores obtenidos en laboratorio 3ª Prueba	38
Tabla 4-10 Valores obtenidos en laboratorio 4ª Prueba	38
Tabla 4-11 Coeficientes a y b . Superficie.....	39
Tabla 4-12 Coeficientes a y b . Profundidad	39
Tabla 4-13 Coeficientes a y b . Superficie.....	39
Tabla 4-14 Coeficientes a y b . Profundidad	39
Tabla 4-15 Coeficientes a y b . Datos fusionados_Concentraciones negativas despreciadas	39
Tabla 4-16 Coeficientes a y b . Datos fusionados_Concentraciones negativas=0.....	40
Tabla 4-17 Resultados punto de emisión. Prueba C.....	40

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1 Evolución de la concentración (Problema A)	29
Ecuación 2 Delta de Dirac	30
Ecuación 3 Mínimos cuadrados (Problema A)	30
Ecuación 4 Error cuadrático medio (Problema A)	31
Ecuación 5 Mínimos cuadrados (Problema B).....	32
Ecuación 6 Error cuadrático medio (Problema B)	32
Ecuación 7 Evolución de la concentración (Problema B)	32
Ecuación 8 Algoritmo de optimización	33

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

La actividad del ser humano no es en modo alguno ajena a la contaminación de nuestros ríos y lagos, así como de nuestras aguas subterráneas. Los desechos industriales y los vertidos de sustancias químicas de diversos tipos, muchos de ellos fruto de la actividad agrícola, contribuyen de manera decisiva al deterioro de nuestros recursos hídricos, con consecuencias dramáticas para el medio natural y la calidad del agua que consumimos.

Las actividades industriales, la agricultura y la eliminación de residuos en vertedero han dado lugar a contaminación de carácter orgánico y por metales pesados en las aguas subterráneas. La descontaminación de los acuíferos supone un gran problema ambiental dada su inaccesibilidad. Muchas industrias como las pertenecientes al sector textil, sector vitivinícola, industrias papeleras, consumen enormes volúmenes de agua y como resultado de ello generan a su vez gran cantidad de agua contaminada con compuestos coloreados, la mayoría de las veces altamente fitotóxicos, como por ejemplo las vinazas procedentes de las industrias vitivinícolas [Paradelo et al., 2009] [1].

Otros contaminantes además pueden ser altamente cancerígenos y afectar a ecosistemas acuáticos [O'Neill et al., 2000] [2] [Vandevivere et al., 1998] [3], y además algunos contaminantes generan color a concentraciones menores de 1 mg/l generando un impacto visual no deseable [Robinson et al., 2001] [4]. Los compuestos metálicos u orgánicos en aguas pueden presentar un comportamiento insistente, no biodegradable y estable a la luz, al calor, así como a agentes oxidantes por lo que hay que buscar distintas alternativas para su eliminación. Cada vez es más restrictiva la concentración de estos compuestos en los efluentes industriales, por lo que se hace necesaria la búsqueda de nuevos métodos que contribuyan a mitigar la emisión de contaminantes al medioambiente o bien que contribuyan a detectar la fuente de emisión para poner en marcha mecanismos de reparación del daño lo antes posible.

El 22 de diciembre del año 2000, fue aprobada la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, por la que se establece un marco de actuación comunitario en el ámbito de la política de aguas. Se trata de la Directiva Marco del Agua (DMA), transpuesta al marco legislativo estatal a través de la Ley 62/2003 de 30 de diciembre (BOE nº 313, de 31 de diciembre de 2003) de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social, modificando el Texto Refundido de la Ley de Aguas. El objeto de dicha Directiva es establecer un marco para la protección de las aguas continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas [5].

La Directiva para la protección de las Aguas Subterráneas frente a la Contaminación (2006/118/CE) define el concepto de vertido indirecto como el resultado de una filtración a través del

suelo hasta las aguas subterráneas y se señala la obligación de los Estados Miembros de proponer medidas para su prevención, dando prioridad a las posibles acciones correctoras de acuerdo a sus consecuencias medioambientales. En esta Directiva se incluyen los criterios para evaluar el estado químico de las aguas, así como para identificar tendencias significativas y sostenidas de aumento de concentraciones de contaminantes en las aguas subterráneas. Igualmente se incluyen medidas para la prevención y limitación de los vertidos indirectos de contaminantes en dicho tipo de aguas [6].

El esfuerzo de la Unión Europea por mejorar la calidad de las aguas es constante. Una muestra de ello es el anuncio que la Comisión Europea realizó el pasado 1 de Febrero de 2018, aprobando una propuesta para la revisión de la Directiva de Aguas destinadas al Consumo Humano (98/83/EC) para mejorar la calidad del agua y un mejor acceso a ella, ofreciendo mayor información a los ciudadanos [7].

A nivel nacional se ha llevado a cabo igualmente un importante esfuerzo normativo para mejorar la calidad de las aguas, incorporando la legislación europea al respecto y desarrollando un marco legislativo propio, tanto a nivel estatal como al de las diferentes Comunidades Autónomas, en lo que afecta a la gestión y protección de las aguas de baño, de consumo, continentales y residuales [8].

En España alrededor de la tercera parte del agua que se usa en las ciudades y la industria, y la cuarta parte de la que se usa en agricultura, son aguas subterráneas. En muchos lugares, en los que las precipitaciones son escasas e irregulares, pero el clima es muy apto para la agricultura, son un recurso vital y una gran fuente de riqueza, ya que permiten cultivar productos muy apreciados en los mercados internacionales [9].

Las aguas subterráneas suelen ser más difíciles de contaminar que las superficiales, pero cuando esta contaminación se produce es mucho más complicada de eliminar, al tener un ritmo de renovación más lento. Se calcula que mientras el tiempo de permanencia medio del agua en los ríos es de días, en un acuífero es de cientos de años. Controlar la calidad de las aguas subterráneas es más caro y difícil que hacerlo con las superficiales. En España existen más de 11.000 puntos de análisis, y en 6.000 de ellos hay controles periódicos de la calidad [10].

Los contaminantes vertidos a los sistemas acuáticos pueden proceder de fuentes puntuales, geográficamente localizadas y, con frecuencia, tienen una composición conocida. Pueden, en muchos casos, haber obtenido la licencia de vertido correspondiente, tras haber comprobado la inocuidad del vertido al medioambiente. Sin embargo, en muchas otras ocasiones, los vertidos ocurren de forma ilegal, sin haber solicitado los correspondientes permisos a la autoridad local. Otras veces se vierten de noche y son detectados por las redes de calidad de aguas horas más tarde, dificultando enormemente la identificación del punto de vertido.

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Grado es contribuir a la identificación del punto de emisión de un contaminante, conocidos los puntos afectados por contaminación. Disponer de medidas de predicción de la dispersión de contaminantes, permitiría adoptar medidas preventivas y determinar las mejoras técnicas de tratamiento frente a posibles episodios de contaminación de las aguas superficiales, en primer término, y finalmente de las subterráneas.

En definitiva, el conocimiento de los principales agentes contaminantes, y la comprensión de sus principios de actuación, nos permitirá entender mejor la manera en que dichos elementos pueden afectar a la calidad de nuestras aguas, prevenir los efectos negativos y adoptar medidas correctivas para reducir el riesgo sanitario, proteger el medio ambiente e implantar modelos de desarrollo sostenibles.

1.2 El fósforo en el medio ambiente: origen y consecuencias

El fósforo (P) es un elemento esencial e insustituible en los seres vivos. El ciclo del P es único entre los ciclos de los elementos mayoritarios porque no tiene un componente gaseoso. El contenido de fósforo en la atmósfera es por tanto muy bajo, y los compuestos de este elemento, al no ser estables en

estado gaseoso, permanecen en la atmósfera por muy cortos períodos de tiempo, siendo arrastrados en forma de partículas por las precipitaciones al medio terrestre y acuático. El ciclo terrestre del P comienza con la descomposición de las rocas que contienen fosfato y su incorporación al suelo, continua con la absorción del P del suelo por las plantas y su transferencia a lo largo de la cadena alimentaria, y finaliza con su devolución al suelo en forma de desechos orgánicos de plantas y animales. El fósforo es, en general, el segundo nutriente más limitante de la producción primaria terrestre (después del N) [11].

El P del suelo es llevado a las aguas por lixiviación y erosión. A estos aportes hay que añadir el P procedente de efluentes de aguas domésticas e industriales. Una parte de los materiales erosionados se depositan como sedimentos en los ríos y en los lagos. Los sedimentos pueden actuar a su vez reteniendo P por diversos mecanismos de adsorción, o como fuente de P, si las condiciones son favorables a la desorción. Además se produce un intercambio de P con el ecosistema acuático. Una fracción del P llegará igualmente al mar, al que se le sumarán los aportes de P procedentes de la atmósfera, así como de los ríos que desembocan en él. Un esquema del ciclo del P en sedimentos puede observarse en la Figura 1-1.

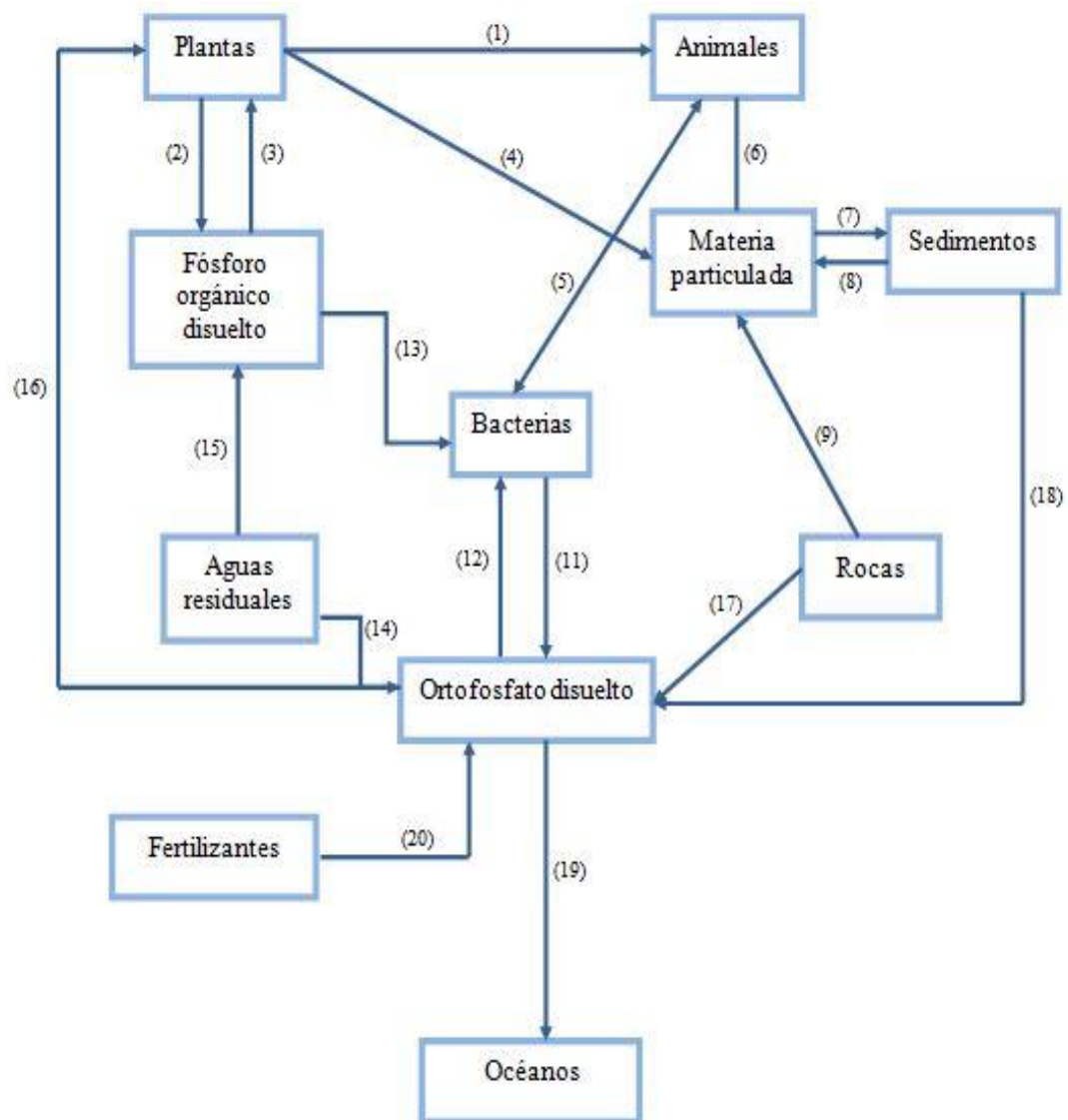


Figura 1-1 Esquema del ciclo del P en sedimentos [11]

(1)Grazing; (2)Excreciones metabólicas; (3)Consumo; (4)Muerte; (5)Alimentación; (6)Excreción y muerte; (7)Sedimentación; (8)Resuspensión; (9)Transporte por el río; (10) Heterótrofos; (11)Autólisis; (12)Consumo;

(13)Heterótrofos; (14)Eliminación de residuos; (15)Eliminación de residuos; (16)Fotosíntesis; (17)Meteorización; (18)Tamponamiento; (19)Eliminación; (20)Escorrentía.

1.2.1 El fósforo en las rocas

El fósforo se encuentra en 187 minerales diferentes, de los cuales la familia de los apatitos ($\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$) es la única cuantitativamente importante como constituyente de las rocas de la corteza terrestre. Las formas más abundantes en la naturaleza son el fluoroapatito y el hidroxapatito. El apatito es muy poco soluble en aguas naturales y por ello el P que contiene no es asimilable por las plantas.

1.2.2 El fósforo en el suelo

Casi todo el fósforo del suelo procede de la meteorización de los minerales de fosfato de calcio, especialmente del apatito. Una vez liberado, el P sigue diferentes caminos, pudiéndose encontrar en forma orgánica e inorgánica. El P inorgánico se encuentra normalmente asociado a oxihidróxidos de Fe y Al y a compuestos carbonatados. En cambio, el P orgánico aparece asociado a los ácidos fúlvicos y, con mayor fuerza, a los ácidos húmicos.

En suelos agrícolas, las plantas pueden crecer si el suelo contiene fosfatos. Sin embargo, incluso los suelos más fértiles contienen pocos compuestos de P disponibles para las plantas, por lo que deben ser incorporados en forma de fertilizantes. Los abonos orgánicos son una de las principales causas de contaminación por P, como consecuencia de una aplicación errónea de los residuos animales, una cantidad excesiva de abonado o un tiempo inapropiado de aplicación [García-Rodeja, 1983] [12]. En suelos dedicados a actividades ganaderas, el fósforo procede principalmente de los residuos orgánicos y otros desechos de los animales, los cuales pueden llegar a provocar un serio problema medioambiental.

El fósforo procedente del entorno terrestre puede incorporarse a las aguas a través de diferentes vías de transporte. Por una parte, interviene la erosión, proceso natural del suelo en el cual existe una pérdida gradual del material que lo constituye y que puede ser acelerado por la actividad humana, tal y como ocurre, por ejemplo, cuando se produce una sobreexplotación agrícola, si no se llevan a cabo prácticas de conservación del terreno. Igualmente, la sobreexplotación ganadera puede provocar la eliminación de la cubierta vegetal y tiende a compactar el terreno por el pisoteo de los animales.

1.2.3 El fósforo en las aguas dulces

Las fuentes más importantes de fósforo en los ríos son la materia orgánica natural, las aguas residuales y la contaminación de origen difuso. El fósforo se encuentra en las aguas dulces en varias formas: como ortofosfato (en el cual se incluyen los polifosfatos que se transforman en ortofosfatos por hidrólisis lenta), detritos y otros desechos orgánicos que son filtrables por $0.45\ \mu\text{m}$, el plancton y, por último, precipitados inorgánicos que forman parte del material en suspensión [McCutcheon, 1993] [13]. En agua dulce, la formación de fosfatos se produce a partir de procesos similares a los que suceden en el medio terrestre. Otsuki y Wetzel 1972 señalan la importancia del microambiente (pH) en la coprecipitación de los fosfatos y los carbonatos [14]. Por otra parte, el contenido de hierro parece ser un factor dominante en la adsorción de fósforo.

1.2.4 El fósforo en los sedimentos fluviales

Este nutriente se incorpora a los sedimentos al producirse el depósito de los sólidos en suspensión, o a partir de las aguas por adsorción, precipitación y por intercambio aniónico con otros componentes [Gunatilaka et al., 1988] [15]. La capacidad de los sedimentos para retener este elemento está muy influenciada por su propia composición. Los sólidos inorgánicos, como los oxihidróxidos de Fe (goethita y lepidocrocita), hidróxidos de Al y minerales de Ca, tienen una gran afinidad por el fósforo. El fósforo también se encuentra asociado a la fracción mineral del sedimento. Los sedimentos están formados además por una fracción orgánica relativamente resistente, pero que puede descomponerse, gracias a la acción de los microorganismos, en otros compuestos que constituyen una fuente potencial

de P biodisponible. El fósforo presente en los sedimentos puede proceder por tanto de diferentes fuentes:

- Material alóctono inorgánico: El fósforo alóctono inorgánico engloba el P de los minerales primarios del suelo y el fósforo unido a compuestos amorfos o cristalinos de Fe y Al, y a componentes calcáreos del suelo, que son arrastrados al río por erosión. Una parte importante de este material tiene su origen en suelos agrícolas o ganaderos, resultando de la reacción de fertilizantes fosfatados o abonos orgánicos con compuestos de Fe, Ca y Al del suelo. Este material inorgánico, al penetrar en el sistema fluvial, es retenido en los sedimentos por procesos de sedimentación, precipitación y adsorción.

- Material alóctono orgánico: proviene generalmente de suelos agrícolas en períodos de fuertes precipitaciones, las cuales producen arrastre de restos vegetales y animales por escorrentía superficial.

- Material autóctono inorgánico: es el resultado de la fijación de fósforo sobre compuestos inorgánicos del sedimento, como pueden ser carbonatos cristalinos y oxihidróxidos de Fe y Al.

- Material autóctono orgánico: compuesto por restos vegetales y de otros organismos acuáticos en diferentes fases de descomposición, los cuales tienden a adsorber fósforo.

1.3 Los fosfatos como fuente contaminante

La importancia de los fosfatos como agentes contaminantes está principalmente asociada a su empleo extensivo en la fabricación de detergentes. Los detergentes son productos químicos sintéticos que se utilizan en grandes cantidades para la limpieza doméstica e industrial y que actúan como contaminantes al ser arrojados en las aguas residuales, produciendo efectos persistentes en el tiempo debido a que no pueden ser descompuestos fácilmente por la acción bacteriana. Están formados por dos elementos principales: un agente tensioactivo que actúa modificando la tensión superficial y disminuyendo la fuerza de adhesión de las partículas a la superficie; y por fosfatos que tienen un efecto ablandador del agua y disuelven las partículas adheridas [16].

Uno de los componentes más utilizado en los detergentes sólidos es el tripolifosfato de sodio, $Na_5P_3O_{10}$ que contiene al ion $[O_3POP(O)_2OPO_3]^{5-}$. El ion trifosfato es de gran utilidad porque forma complejos solubles con los iones calcio, hierro, magnesio y manganeso, quitando las manchas que éstos ocasionan en la ropa y ayudando a mantener en suspensión a las partículas de suciedad, de manera que pueden ser eliminadas fácilmente por el lavado. En los detergentes líquidos se utiliza el pirofosfato de sodio ($Na_4P_2O_7$) o de potasio porque se hidroliza en el ion fosfato (PO_4)³⁻ a menor rapidez que el tripolifosfato de sodio [17].

Pero la utilización de fosfatos en los detergentes aumenta extraordinariamente su poder contaminante sobre los ecosistemas acuáticos. La presencia de fosfatos en el agua introduce un gran desequilibrio ecológico, provoca la superpoblación de algas en superficie y disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el agua. El resultado final es que las algas subacuáticas no pueden llevar a cabo su proceso natural de fotosíntesis, lo que origina la destrucción de la flora y de la fauna, acelera el proceso de eutrofización, y favorece la creación de la microcistina.

La microcistina es una sustancia tóxica de estructura heptapeptídica (moléculas formadas por la unión de varios aminoácidos mediante enlaces peptídicos) que se produce como consecuencia de la eutrofización como se puede ver en la Figura 1-2 .

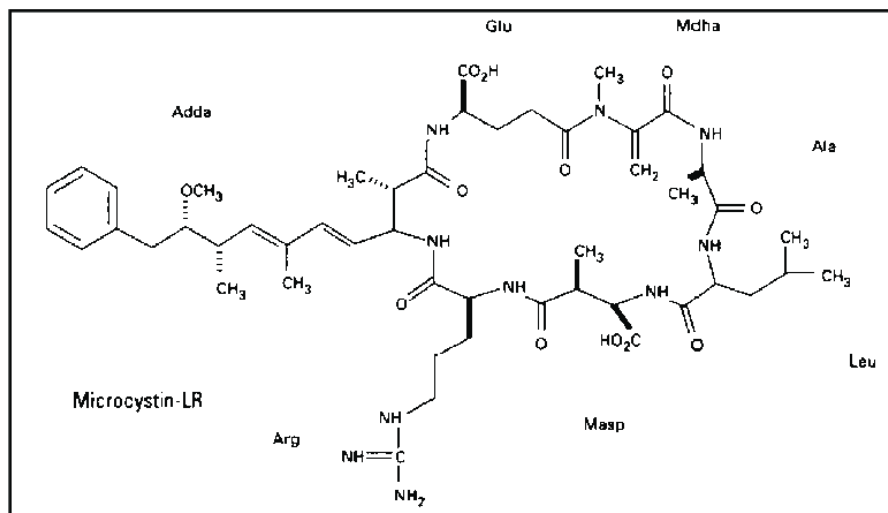


Figura 1-2 Estructura de la microscistina [18]

Estudios de laboratorio han demostrado que la concentración de fósforo favorece el crecimiento de esta toxina, de la que se conocen actualmente más de 70 variantes diferentes, siendo las más estudiadas las variantes MC-LR, MC-RR, MC-YR, debido a su elevada toxicidad y a su poder patógeno sobre el ser humano. A título de ejemplo, citaremos algunos de los casos de intoxicación más importantes atribuidos a esta toxina en sus distintas modalidades, como se citaron en el informe científico- técnico realizado por Yolanda Vergara y Armando Moya sobre la microcistina [19]:

- 1931: EEUU: Un florecimiento masivo de microcistina en los ríos de Ohio y Potomac afectó entre 5.000 y 8.000 personas que consumieron agua potable procedente de estos ríos. El tratamiento del agua potable mediante precipitación, filtración y cloración no fue suficiente para eliminar las toxinas.

- 1979: Australia: En Palm Island, el tratamiento con sulfato de cobre de un depósito de agua potable que presentaba un florecimiento de *Cylindrospermopsis raciborskii* produjo la liberación de toxinas de células en el agua, lo que provocó la hospitalización de 141 personas que se abastecieron de este depósito.

- 1993: China: La incidencia de cáncer de hígado está claramente relacionada con fuentes de agua y es considerablemente mayor en poblaciones que usan aguas superficiales infestadas con cianobacterias que en las que beben aguas subterráneas.

- 1994: Suecia: El uso ilegal de aguas no tratadas de un río en una fábrica azucarera en Malmoe favoreció que se produjera una mezcla accidental con el suministro de agua potable durante un número indeterminado de horas. El agua del río estaba densamente poblada con *Planktothrix agardhii* y las muestras tomadas poco antes y después del incidente mostraron que estas cianobacterias contenían microcistinas. De los 304 habitantes del pueblo, 121 personas experimentaron vómitos, diarrea, calambres musculares y náuseas.

No obstante la microcistina no sólo afecta al agua que ingerimos, sino que se puede también encontrar presente en algunos alimentos, como hortalizas, pescados y moluscos, al introducirse en la cadena alimentaria tras la contaminación de las aguas.

Por sus efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud de las personas, algunos países han prohibido ya el empleo de compuestos fosfatados para la fabricación de detergentes.

1.4 Otros contaminantes en agua

De forma general se considera que el agua está contaminada cuando no reúne las condiciones necesarias para un consumo saludable para los seres vivos, o cuando sus propiedades originales se ven

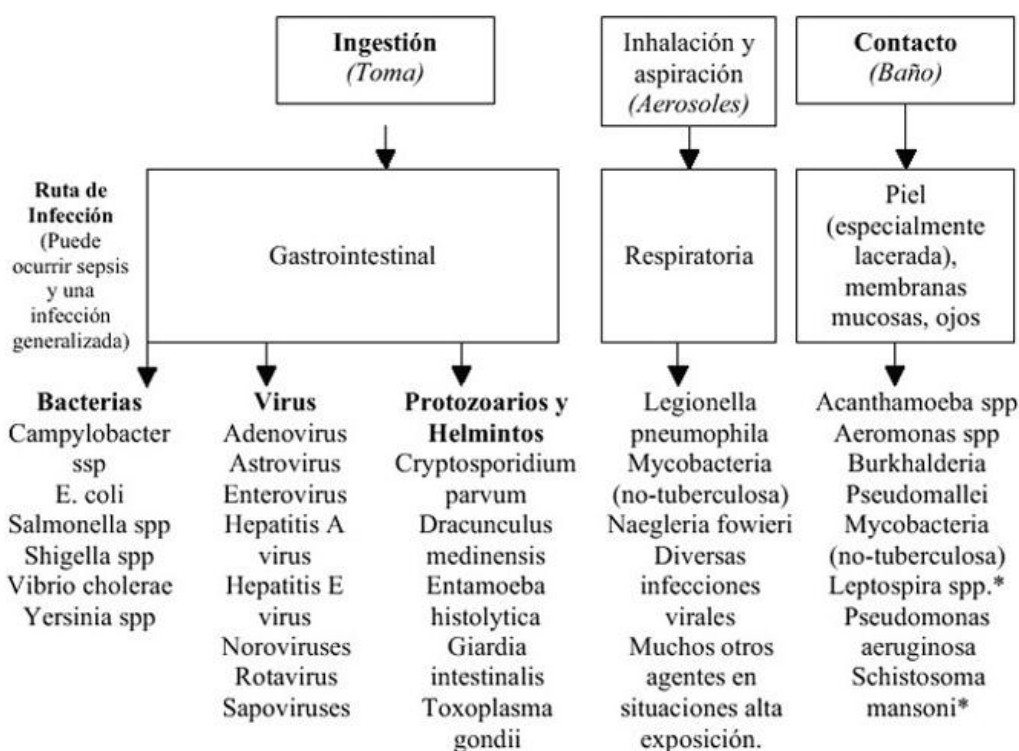
alteradas hasta el punto que no pueda cumplir sus funciones ecológicas en el mantenimiento de los ecosistemas. Existe un gran número de fuentes contaminantes, que pueden clasificarse de muchas formas diferentes, de acuerdo con los criterios elegidos. Atendiendo a su origen, podríamos identificar siete grupos principales [20].

1.4.1 Agentes patógenos con origen en residuos orgánicos

Se incluyen en este grupo las bacterias, virus, protozoos y otros organismos parásitos que entran en contacto con el agua procedentes en su mayoría de desechos orgánicos, como pueden ser las heces. Estos organismos pueden producir diarreas y diferentes enfermedades infecciosas, como fiebres tifoideas, disentería o cólera, y son con frecuencia los principales culpables de las altas tasas de mortalidad infantil existentes en muchos países subdesarrollados.

De acuerdo con las guías publicadas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) la inocuidad del agua de consumo no depende únicamente de la contaminación fecal. Algunos microorganismos se desarrollan en las redes de distribución de agua (como la *Legionella*), mientras que otros se encuentran en las fuentes de agua originales (como el *Dracunculus medinensis*) y pueden ocasionar epidemias o casos de infección aislados. En otras ocasiones las infecciones se producen por inhalación de pequeñas gotas de agua en forma de aerosoles en las que los microorganismos que provocan la enfermedad pueden multiplicarse si disponen de nutrientes y adecuadas condiciones de temperatura. Un ejemplo de estas enfermedades son las legionelosis y las enfermedades causadas por la ameba *Naegleria fowleri* [21].

A continuación se muestra una figura con algunos ejemplos de agentes patógenos relacionados con el agua (Figura 1-3).



* Principalmente por contacto con aguas superficiales muy contaminadas

Figura 1-3 Vías de transmisión y ejemplos de agentes patógenos relacionados con el agua [21]

Los propios residuos orgánicos producidos por los seres humanos o animales pueden ser igualmente agentes contaminantes. Estos desechos requieren una gran cantidad de oxígeno para su

descomposición, por lo que, cuando existen en grandes concentraciones, el oxígeno presente en el agua puede llegar a agotarse, provocando malos olores e incluso la extinción de la fauna o la flora subacuática.

1.4.2 Sustancias químicas inorgánicas

Se entienden como tales los ácidos, sales y algunos metales tóxicos, como el mercurio o el plomo, provenientes normalmente de vertidos domésticos o industriales, pero que pueden ser también arrastrados por las lluvias. Cuando su existencia supera los niveles admisibles, estas sustancias generan serios problemas en los ecosistemas acuáticos, llegando a introducirse en la cadena alimentaria y pudiendo así afectar negativamente a la salud de las personas, si éstas ingieren marisco o pescado contaminado.

Por parte de la OMS se han publicado diversas guías con la definición de las principales sustancias inorgánicas y contaminantes de origen químico que pueden afectar la calidad del agua, así como, en su caso, los correspondientes valores de referencia. Un valor de referencia representa normalmente la concentración de un componente que no ocasiona un riesgo significativo para la salud aunque se consuma durante toda la vida.

En general, hay dos tipos de métodos de gestión de los peligros de tipo químico en el agua de consumo: los peligros derivados fundamentalmente del agua de origen se controlan, por ejemplo, mediante la selección del agua de origen, el control de su contaminación, su tratamiento o su mezcla con otras aguas. Los riesgos procedentes de materiales y sustancias químicas utilizados en la producción y distribución de agua de consumo se controlan por su parte optimizando los procesos o especificando las características de los productos utilizados [22].

1.4.3 Nitrógeno y fósforo

Los nitratos y fosfatos son sustancias solubles en el agua que las plantas utilizan para su desarrollo hasta una concentración determinada. El vertido de detergentes, pesticidas o fertilizantes en las cuencas fluviales provoca un incremento significativo de los niveles de fósforo, alterando los porcentajes naturales de estas dos sustancias y dando lugar a un efecto conocido como ‘eutrofización’ del agua (Figura 1-4). El proceso desemboca en el crecimiento desmesurado de las algas en superficie, que terminan por impedir el paso de la luz. De esta manera, las algas en el fondo no consiguen realizar la fotosíntesis, siendo ésta una de las razones por la que se acaba perdiendo gran parte del oxígeno, impidiendo la supervivencia de las especies y dejando un agua con mal aspecto, olor, e inutilizable, como se puede apreciar en la Figura 1-5 [23].



Figura 1-4 Proceso de eutrofización [24]



Figura 1-5 Efectos de eutrofización [23]

Los nitratos se pueden producir de manera natural o por la actividad humana. Los vertidos industriales procedentes de mataderos, destilerías, azucareras o de las industrias textiles son una fuente frecuente de contaminación. Sin embargo, estas emisiones suelen ser puntuales y hoy en día están bastante controladas por la actuación de la Administración. Como señala el Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en la actualidad es mucho más preocupante la contaminación por nitratos provenientes de la agricultura y la ganadería. En las zonas donde se practica este tipo de actividad se utilizan inmensas cantidades de abonos químicos que contienen una cantidad importante de nitratos. Cuando estos compuestos se encuentran en cantidades demasiado altas para ser absorbidos por las plantas, los sobrantes acaban infiltrándose a través del suelo, contaminando las aguas subterráneas [25].

1.4.4 Sedimentos y materias suspendidas

La Agencia de Protección Ambiental de EEUU (Environmental Protection Agency) considera a los sedimentos como los responsables principales de la contaminación en ríos, arroyos, lagos y embalses. Se trata de partículas que provienen normalmente de la erosión del suelo o de la descomposición de plantas y animales y son arrastradas a las aguas por la acción del viento o de la lluvia [26].

En estos procesos erosivos intervienen sin duda los fenómenos naturales, pero también en gran medida el empleo de técnicas agrícolas agresivas. Los altos niveles de sedimentación en los lechos de los ríos perturban las características hidráulicas del cauce y disminuyen su caudal, dificultando la navegación y favoreciendo las inundaciones. Igualmente provocan turbidez en el agua y limitan la penetración de la luz solar, dificultando los procesos de fotosíntesis y, de forma derivada, la vida de diferentes organismos [27].

1.4.5 Compuestos químicos orgánicos

Se trata de productos refinados o fabricados a través de procesos industriales, como el petróleo, la gasolina, los detergentes o los plásticos. Los vertidos de este tipo de sustancias son especialmente graves, ya que, para su descomposición, las bacterias utilizan una gran cantidad del oxígeno existente en el agua, lo que afecta seriamente a la fauna y a la flora del entorno. Además, son sustancias que permanecen mucho tiempo, pues su proceso de desintegración es enormemente lento al estar fabricados de forma artificial y poseer una estructura molecular muy compleja.

Por otra parte, en los últimos años, se ha detectado la existencia de otros tipos de compuestos potencialmente peligrosos, que se han venido en denominar como contaminantes emergentes (CE).

Los CE comprenden una gran variedad de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y aditivos industriales, que no están incluidos en los programas de control y tratamiento de las aguas, y sobre los que se dispone de una muy limitada información sobre el efecto que pueden causar en la salud humana y en los ecosistemas marinos [28].

Su presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí lo es la preocupación por las posibles consecuencias de la misma, por lo que los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los EEUU o la Comisión Europea, están abriendo nuevas líneas de investigación [29].

Entre las clases de contaminantes emergentes más significativos por su potencial efecto sobre el medio ambiente destacaríamos los siguientes: las parafinas cloradas, los pesticidas polares, los compuestos perfluorados, fármacos de distinto tipo, las drogas de abuso y de diseño y los productos de degradación de las sustancias anteriores [30].

1.4.6 Sustancias radiactivas

Isótopos radiactivos solubles presentes en el agua derivados de procesos naturales y de la actividad de centrales nucleares. Entre los radionúclidos con mayor peligro potencial mencionaremos el uranio, el tritio, el radio 226-228, y el radón 222.

Por causas accidentales, o cuando no se siguen los protocolos adecuados, estos isótopos se pueden ir acumulando hasta alcanzar concentraciones considerablemente altas que pueden terminar por afectar a los ecosistemas cercanos y a la salud del ser humano. El accidente de la central nuclear de Fukushima es quizás el ejemplo más reciente. Sus efectos se mantienen seis años después, y los costes asociados al desmantelamiento de la central, compensaciones y limpieza de las áreas afectadas se acercan ya a los 170.000 millones de euros [31].

1.4.7 Contaminación térmica

La contaminación térmica se origina, entre otros, por los vertidos de agua caliente que realizan las centrales energéticas en sus procesos de refrigeración. Estos vertidos producen un aumento de la temperatura del agua, lo que hace disminuir la cantidad de oxígeno existente, afectando así a la vida de algunos organismos.

El aumento de temperatura modifica igualmente la actividad bacteriana, produciendo que los ecosistemas puedan ser más propensos a las enfermedades, y puede introducir cambios en los modelos de reproducción de determinadas especies, provocando el crecimiento desmesurado de algunas de ellas y la desaparición de otras [32].

En ambientes subtropicales, donde muchos organismos se encuentran ya cercanos a su límite de tolerancia térmica, el calentamiento de las aguas costeras puede tener efectos muy pronunciados sobre el ecosistema marino.

1.5 Objetivos

Este trabajo se enmarca dentro del conjunto de estudios e investigaciones que dirige y realiza el Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval de Marín, centro adscrito de la Universidad de Vigo, con el objetivo general de profundizar en el conocimiento de los principales agentes contaminantes del agua, de sus formas y principios de actuación, así como de sus efectos potenciales sobre los ecosistemas acuáticos.

Se puede por tanto considerar que nuestro estudio desarrolla y complementa otros trabajos previos, con los que comparte ese objetivo general, pero que difiere como es lógico en sus objetivos específicos. Entre dichos trabajos mencionaremos, por su proximidad y similitudes, el TFG de [Gonzalo Senent Capote (2014-2015) sobre “*El uso de absorbentes para la depuración de aguas*”; y el

de Juan Bohórquez Baturone (2015-2016) sobre “*El tratamiento de aguas grises para su reutilización y posible implantación en buques de la Armada*”] [33] y [34].

El objetivo específico de nuestro trabajo será el de desarrollar un modelo que nos permita localizar las fuentes de contaminación en un ecosistema acuático y, quizás más importante, que nos ayude a predecir su dispersión, de forma que se puedan delimitar las zonas próximas que podrían verse afectadas.

El estudio se llevará a cabo en el laboratorio a escala de mesocosmos, utilizando un recipiente aislado tratando de simular un ecosistema, de manera que se puedan realizar múltiples medidas en condiciones que pretenden ser cercanas a las que se producen en la realidad. Utilizaremos una de las fuentes más comunes de contaminación como es el fósforo, y los resultados servirán de base para la predicción de la dispersión de contaminantes en escenarios reales.

El carácter predictivo del estudio le da un valor añadido, diferenciándolo de los trabajos precedentes. Nos enmarcamos así en una línea de investigación enfocada hacia el futuro, que busca establecer un modelo científico que replique los principios de actuación de uno de los contaminantes más nocivos, y que nos permita anticipar sus efectos; una aproximación orientada a mejorar los mecanismos de prevención y a favorecer la actuación de los servicios de emergencia, para reducir, en definitiva, el impacto de los agentes contaminantes sobre la calidad de las aguas.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Estudios realizados sobre la identificación y caracterización de fuentes contaminantes

La identificación de la localización original de una fuente contaminante, así como su tipología, constituye el primer paso para poder empezar a combatirla. Sin embargo, dicha identificación no siempre es fácil, principalmente en los ambientes acuáticos, pues una vez los agentes contaminantes alcanzan a mezclarse con el agua, son transportados por la corriente río abajo, mezclándose a su vez con aguas provenientes de otros afluentes y embalses, que pueden igualmente quedar contaminados. La movilidad de estos agentes en el agua dificulta, en muchos casos de forma extraordinaria, la identificación de las fuentes originales.

Los problemas de identificación no son exclusivos de los cursos de agua, también existen en los puertos industriales. La contaminación en este caso puede deberse tanto a fuentes internas, como pueden ser los accidentes asociados a los procesos de manipulación de las cargas, como a agentes externos, como pueden ser los vertidos derivados de actividades agrícolas e industriales que con frecuencia se producen en sus cercanías (centrales energéticas, plantas de tratamiento de productos químicos y aguas residuales) [35].

Existen múltiples técnicas para identificar las fuentes de contaminación mediante datos experimentales, mientras que el empleo de métodos estadísticos es cada día más frecuente. La utilización de un método u otro dependerá del conocimiento previo sobre la ubicación de las posibles fuentes y su contribución a la contaminación.

Técnicas como la zonificación o el “ratio matching” (en su denominación inglesa) se han utilizado con frecuencia para identificar fuentes de contaminación puntuales. Estas técnicas se basan en el principio de que las muestras de sedimentos de un origen común tienden a mantener ratios similares de concentración de sustancias contaminantes [36].

Otras técnicas, como las de Cluster Analysis (CA), Discriminant Analysis (DA) o el Principal Component Analysis (PCA), pueden utilizarse para obtener la relación entre los parámetros de la fuente y los del sitio de muestreo. Una combinación de estas técnicas se utilizó en el estudio llevado a cabo entre los años 2006 y 2011 para evaluar la calidad del agua de la zona de Terengganu en Malasia [37] o en el Valle de Nagalarh en la India [38].

El análisis por PCA es probablemente uno de los métodos más utilizados. A título de ejemplo, se utilizó también en el año 2014 para identificar las fuentes de contaminantes orgánicos en el curso del Río Zumbro en el sudeste de Minnesota, y se consideró una forma útil de categorizar nuevas fuentes contaminantes previamente no caracterizadas. Este mismo método se utilizó anteriormente (2008) para

investigar los cambios en la calidad del agua en el embalse de Omerli, que aprovisiona a la ciudad de Estambul, en Turquía [39].

Básicamente, el PCA es una técnica estadística que se utiliza para extraer una relación lineal entre un conjunto de variables. Mediante esta técnica, un conjunto de datos complejo que contiene distintas variables se transforma en un conjunto más pequeño de nuevas variables, que maximiza la varianza del conjunto de datos original. El método permite así proporcionar información sobre los parámetros más significativos con una pérdida mínima de la información original [38].

Igualmente, la fotografía aérea y los sistemas de información geográfica (SIG) pueden contribuir de forma decisiva a la identificación de las fuentes de contaminación. Un claro ejemplo del empleo de este tipo de sistemas lo constituye el estudio sobre la calidad del agua del lago Issaqueena en South Carolina, USA [40] y del río Malaca publicado por Hua A. K. en el año 2017 en el Departamento de Ciencias Medioambientales de la Universidad Putra en Selangor, Malasia [41], así como el estudio sobre el embalse de Omerli anteriormente citado.

Finalizaremos este apartado citando, por su interés, los estudios realizados para la “Identificación de las fuentes de contaminación y evaluación de la calidad del río Seco, Veracruz, México”, realizados por Beatriz Torres Beristáin, Gloria González López, Elena Rustrián Portilla, y Eric Houbbron, en el año 2013 [42]. En su estudio, los autores analizaron la calidad del agua de la subcuenca del río Seco, utilizando un sistema de información geográfica y el programa ArcMap10 con el objetivo de localizar las fuentes de contaminación puntuales y no puntuales (aquellas que no tienen una localización física determinada, provocadas por ejemplo por las escorrentías de los ríos o las precipitaciones). En este caso, procedieron a la zonificación de la cuenca con un mapa topográfico con curvas de nivel cada 20 metros, y se seleccionaron 10 puntos de muestreo en una extensión de 47 kilómetros río abajo como se puede ver en la Figura 2-1.

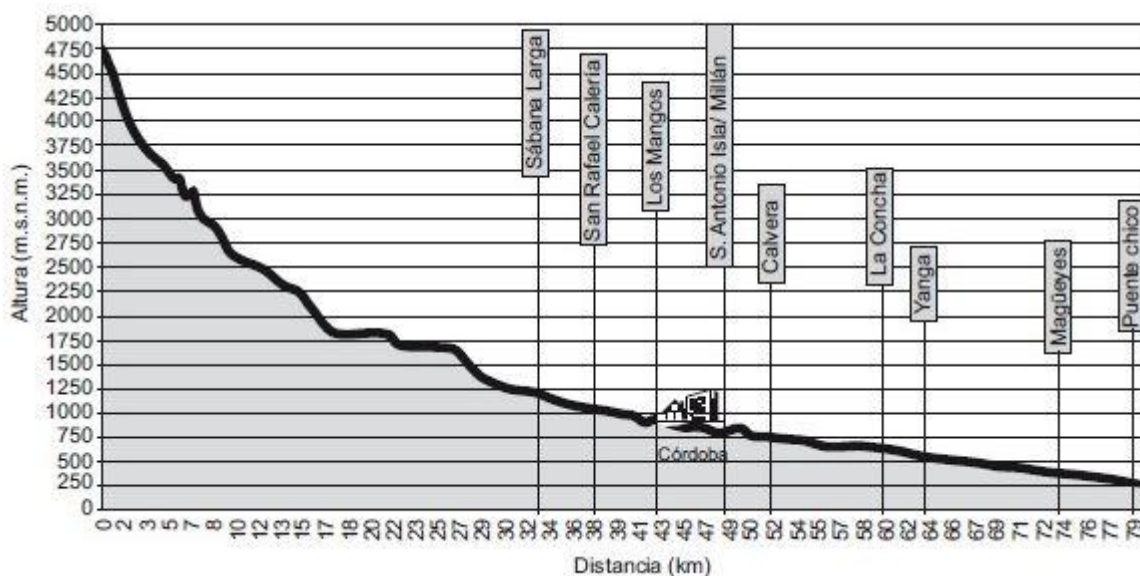


Figura 2-1 Puntos de muestreo de la subcuenca del río Seco [42]

2.2 Metodologías para la predicción de dispersión de contaminantes

En los últimos años se han producido importantes avances tecnológicos en el estudio de los procesos de contaminación de la atmósfera y del agua. Uno de ellos ha sido el desarrollo y uso de modelos matemáticos de simulación que permiten el análisis de las condiciones de flujo y transporte de contaminantes en el medio acuático y la predicción de su dispersión.

Entendemos por *modelo matemático* la representación numérica simplificada de un fenómeno real. Un modelo de este tipo se basa en la lógica matemática, en la cual los procesos del mundo real que se pretenden replicar se expresan mediante relaciones matemáticas (ecuaciones, inecuaciones, operadores lógicos, etc.), y las propiedades físicas y las medidas efectuadas se constituyen como constantes y variables de dichas ecuaciones.

La importancia del modelado matemático radica en tres elementos principales [43]:

- Nos revela en ocasiones relaciones que no son evidentes a primera vista.
- Una vez construido el modelo, es posible extraer de él propiedades y características de las relaciones que de otra forma permanecerían ocultas.
- En aquellas situaciones del mundo real en las que no es posible experimentar con la realidad, ofrecen un marco teórico para evaluar la toma de decisiones así como sus consecuencias.

El modelado matemático, y en particular los modelos de dispersión de contaminantes, son por tanto una herramienta estratégica que nos permitirá evaluar con un margen de error aceptable la incidencia de diferentes actores externos sobre la calidad del agua, predecir sus efectos y anticipar medidas preventivas para la protección del medio ambiente y los recursos acuáticos.

En la actualidad existen cientos de aplicaciones de este tipo, desarrolladas tanto por organismos públicos como por empresas privadas. La elección de una herramienta u otra dependerá del proceso que queramos replicar, si se trata de aguas superficiales o subterráneas, y de los objetivos del estudio, entre otros muchos factores.

A título de ejemplo, en la tabla adjunta (Tabla 2-1) se detallan algunas de las muchas aplicaciones disponibles en la Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU. para el estudio de las aguas de superficie y de las aguas subterráneas [44]:

Nombre	Descripción
BASINS	BASINS es un modelo físico utilizado para la evaluación de la contaminación de cuencas hidrográficas por fuentes puntuales y no puntuales.
CORMIX	CORMIX es un software que se utiliza para la predicción y análisis de vertidos tóxicos por fuentes puntuales.
EXAMS	EXAMS es un programa de modelado informático que evalúa el destino, el transporte y la presencia de pesticidas, materiales industriales y otros materiales de lixiviación.
HSCTM2D	HSCTM2D es un modelo hidrodinámico bidimensional que se utiliza para simular el flujo de aguas superficiales, los sedimentos y el transporte de contaminantes.
HSPF	HSPF simula la hidrología de las cuencas hidrográficas y la calidad del agua para contaminantes tóxicos y orgánicos, y puede usarse para modelar la difusión y el transporte en canales de flujo unidimensionales.
WASP	WASP es un modelo utilizado para evaluar la dispersión del contaminante y el transporte en aguas superficiales.
WHAEM2000	WHAEM2000 es un modelo de elemento analítico de la EPA para el estudio del comportamiento de contaminantes en aguas subterráneas.

Tabla 2-1 Aplicaciones de la Agencia de Protección Medioambiental [45]

Por su especial interés describiremos con mayor detalle algunas de estas aplicaciones.

2.2.1 BASINS

Better Assessment Science Integrating Point and Nonpoint Sources (BASINS) es un sistema de análisis ambiental multipropósito diseñado para ayudar a las agencias regionales, estatales y locales estadounidenses a realizar estudios sobre la calidad de las cuencas hidrográficas y del agua [46].

Fue desarrollado por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de EE.UU. para la gestión de cuencas hidrográficas y el desarrollo de TMDL (*total maximum daily loads*) mediante la integración de datos ambientales, herramientas de análisis y modelos de calidad de cuencas y agua.

BASINS dispone igualmente de un sistema de información geográfica (SIG). El SIG organiza la información espacial para que pueda mostrarse como mapas, tablas o gráficos, y permite al usuario analizar la información del paisaje y mostrar las relaciones existentes entre los datos. Mediante el uso del SIG, BASINS ofrece la posibilidad de mostrar e integrar una amplia gama de información (por ejemplo, uso del suelo, descargas de fuentes puntuales y extracciones de suministro de agua,...) a una escala elegida por el usuario (Figura 2-2).

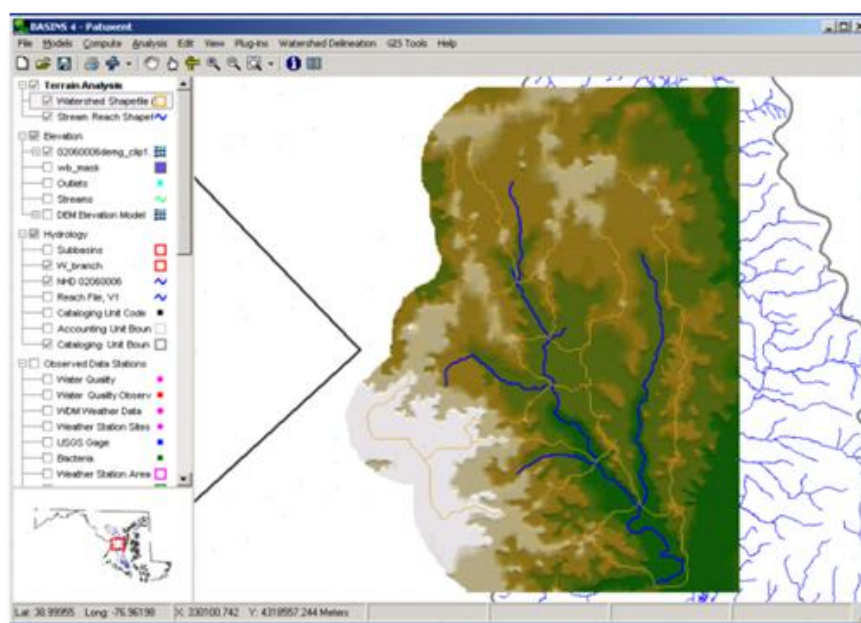


Figura 2-2 Imagen de pantalla de análisis en BASINS [46]

2.2.2 CORMIX

Se trata de un software igualmente subvencionado por la Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU. utilizado para la predicción, análisis, y diseño de vertidos tóxicos, salinos, térmicos o vertidos flotantes en agua, y que es capaz de simular el comportamiento de efluentes de flotabilidad positiva y negativa considerando un estado estacionario (Figura 2-3) [47].

Este software se utilizó, entre otros muchos casos, en el estudio de dispersión de un vertido de aguas de refrigeración en Punta Sollana realizado por el Dr. Luis Ferrer, en 2005 con la finalidad de investigar la medida de oleajes, corrientes y dispersión de contaminantes, así como el control de calidad de aguas y la caracterización de los vertidos [48].

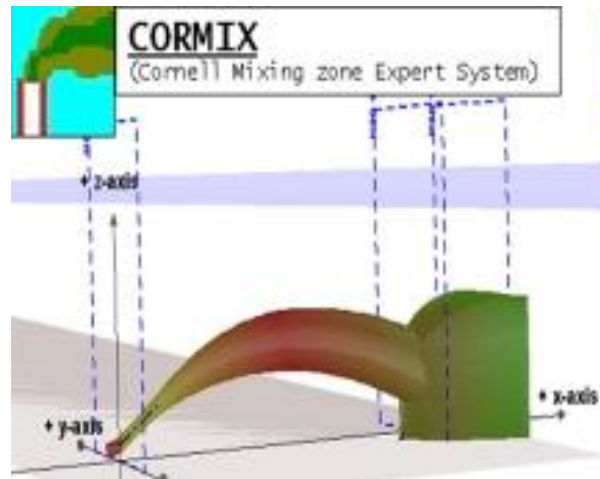


Figura 2-3 CORMIX [47]

2.2.3 HSCTM2D (Hydrodynamic, Sediment and Contaminant Transport Model)

Es una técnica que permite simular el transporte de contaminantes en dos dimensiones (x, y), flujo vertical y flujo horizontal. Este modelo contiene dos módulos: un módulo hidrodinámico (HYDRO2D), y un módulo para el transporte de sedimentos y contaminantes (CS2D) [49].

El HSCTM2D realiza simulaciones, tanto a corto (menos de un año) como a largo plazo, de los porcentajes de sedimentación y de transporte de contaminantes.

2.2.4 Modelo reticulado

Este modelo, mencionado en el artículo de Carmen Luz de la Maza, “Manejo y Conservación de Recursos Forestales” publicado en 2007 [50], es utilizado para la predicción de la dispersión de contaminantes en la atmósfera de una determinada fuente, y reúne ciertas similitudes con la técnica que utilizaremos en nuestro trabajo, como posteriormente veremos.

En el modelo reticulado se utiliza una malla tridimensional imaginaria (x, y, z) que se coloca en la fuente del contaminante como se indica en la Figura 2-4. Analizando la concentración del contaminante en cada celda se pueden calcular las zonas de mayor influencia del contaminante en la atmósfera, y de esta manera predecir su dispersión debido a agentes externos como el viento.

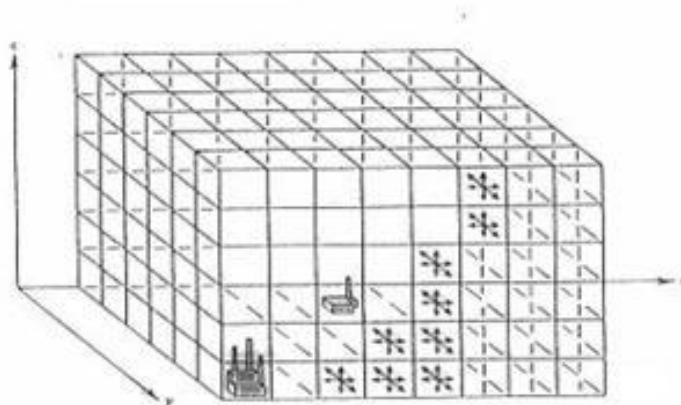


Figura 2-4 Malla tridimensional. Modelo reticulado de dispersión de contaminantes [50]

2.3 Aportaciones principales de nuestro estudio

Son muchos los estudios realizados a lo largo de los últimos años sobre la identificación de las fuentes contaminantes y su origen, así como sobre las diferentes metodologías para la predicción de la dispersión de contaminantes en los distintos medios, ya sea el agua o el aire.

En este trabajo, se analizarán distintas muestras de fosfato en un ensayo a nivel de mesocosmos utilizando una malla para facilitar la toma de medidas. Una vez realizado el análisis de las diferentes muestras, se trasladarán los resultados a un modelo matemático diseñado para resolver dos problemas: un problema A para la predicción de la dispersión del contaminante mediante la determinación de los coeficientes de difusión; y un problema B (problema inverso) para identificar el origen de las fuentes donde se ha realizado el vertido del contaminante mediante la determinación del punto de emisión.

De esta manera, a diferencia de los estudios realizados hasta la fecha, en este trabajo se utilizará un mismo modelo tanto para la predicción de la dispersión del contaminante como para la identificación del origen de la fuente.

3 MATERIAL Y MÉTODOS

Para la identificación del origen de la fuente contaminante (en este caso fosfatos), así como para la predicción de su dispersión, el estudio se dividió en dos fases: una fase de laboratorio simulando el vertido y recogida de las muestras; y una fase posterior de aplicación de un modelo matemático.

3.1 Laboratorio

3.1.1 Preparación del recipiente

Para la primera fase del laboratorio en la que se realizó el vertido y recogida de muestras de contaminante a escala mesocosmos fue de vital importancia la preparación del recipiente, con las siguientes dimensiones: 29 cm de largo, 19 cm de ancho y 11,5 cm de profundidad (Ilustración 3-1).

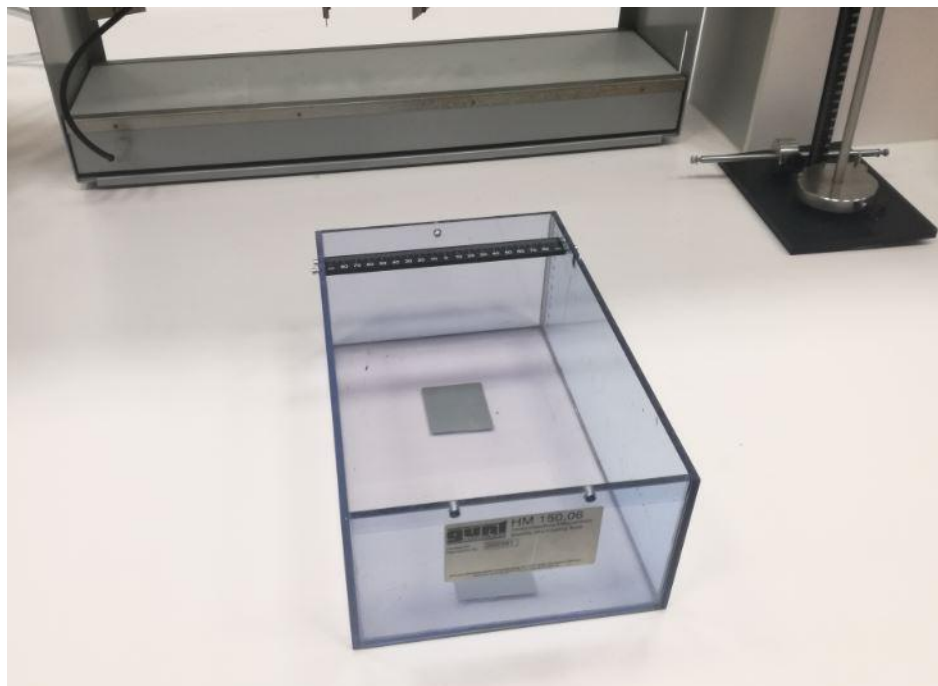


Ilustración 3-1 Recipiente utilizado

Para facilitar la posterior fase de emisión y recogida de muestras de fosfato dentro del recipiente se realizó un mallado de 1x1 cm en la parte superior del recipiente utilizando un cordel blanco, celo, y cinta aislante a modo de refuerzo como se puede apreciar en la Ilustración 3-2. Se escogió este tamaño de 1 centímetro del mallado para asegurar un múltiplo entero de celdas a lo largo y ancho del

recipiente. Esta medida de las celdas nos permitió igualmente obtener una mayor precisión a la hora de ubicar los puntos de vertido y recogida de contaminante para su posterior análisis.

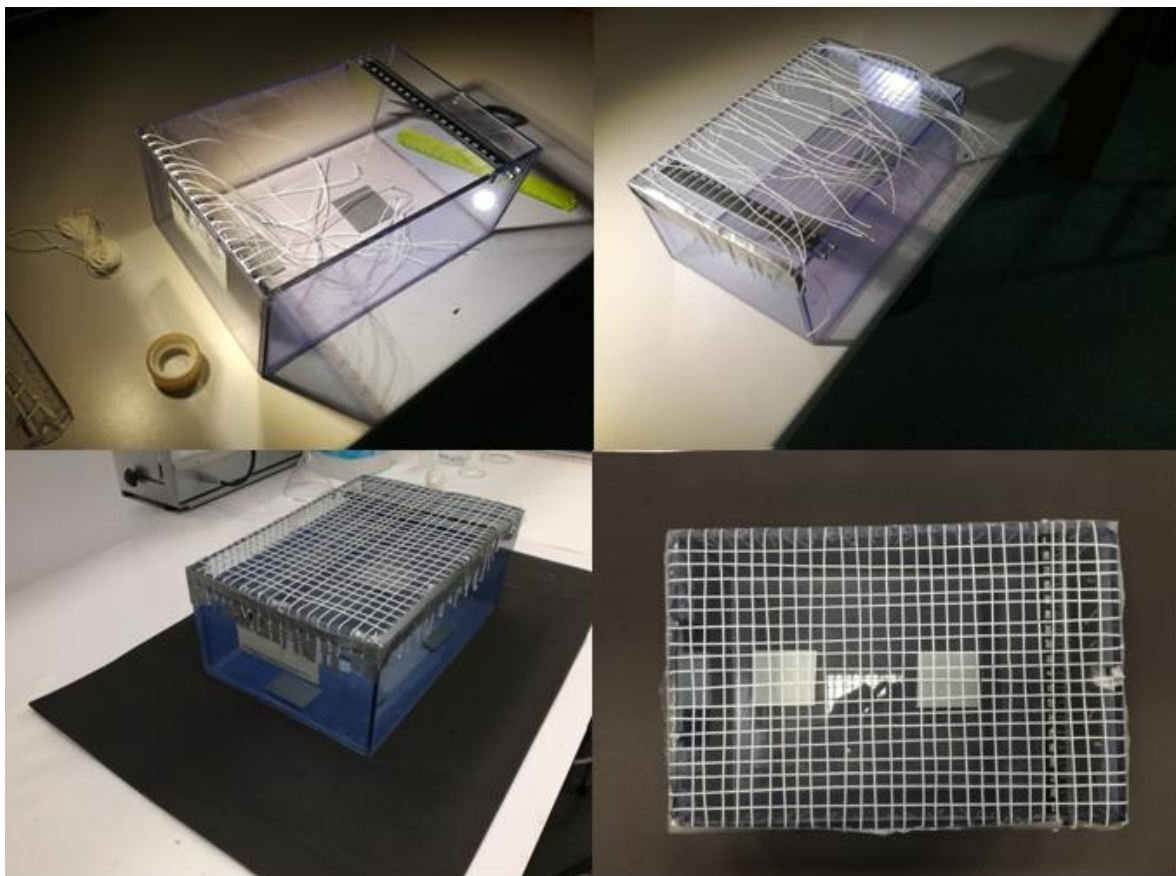


Ilustración 3-2 Elaboración del recipiente

Posteriormente se rellenó de agua destilada hasta una profundidad de 9,5 cm como se muestra en la Ilustración 3-3 y se procedió a verter 100 ml de una muestra de solución de fosfato y agua con una concentración de 2000 mg/l utilizando un embudo de cristal de una capacidad de 100 mm. Este proceso se realizó hasta 8 veces, cambiando tanto los puntos de vertido en el eje Y, como los puntos y tiempos de extracción de muestras contaminadas en los ejes X, Y, Z (a distintas profundidades), utilizando una pipeta de 10 ml para su recogida.

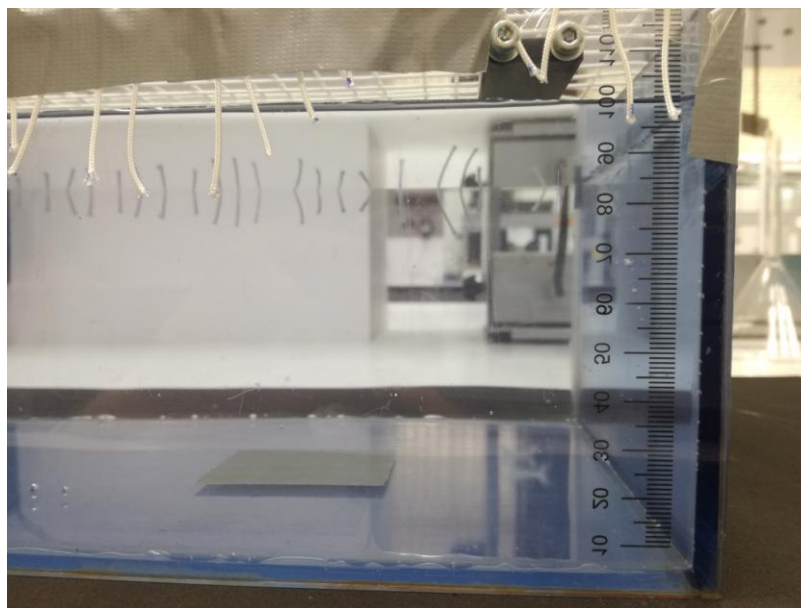


Ilustración 3-3 Recipiente relleno de agua destilada a una profundidad de 9,5 cm

3.1.2 Recta de calibrado del fosfato

Para la determinación de la recta de calibrado del fosfato fue necesaria en primer lugar la determinación de los reactivos A y B para la posterior medición del fosfato en el espectrofotómetro.

Para la preparación del reactivo A se utilizó un matraz aforado de una capacidad de 1 litro en el que se añadieron 25g de molibdato amónico ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) que posteriormente se mezclaron con 280 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado en 1 litro de agua destilada. Mientras que la determinación del reactivo B se llevó a cabo con 2,5g de cloruro de estaño (II) dihidratado [$SnCl_2 \cdot 2(H_2O)$] en 100 ml de glicerina ($C_3H_8O_3$).

Una vez obtenidos los reactivos A y B se pasó a la determinación de la recta de calibrado del fosfato. Para ello se preparó una muestra inicial de fosfato de 50 mg/l, y a partir de ella se prepararon patrones intermedios de 25; 12,5; 6,25; 3,1; 1,55; 0,775; 0,3875; 0,194; y 0,097 mg/l.

Las nueve muestras obtenidas con un volumen de 10 ml se mezclaron posteriormente con 1 ml de reactivo A haciendo uso de una pipeta automática y 6 gotas de reactivo B, que, tras 10 minutos, se midieron en el espectrofotómetro a 690 nm de absorbancia para, de esta manera, conociendo la concentración y absorbancia de dichas muestras, poder calcular (haciendo uso del programa “Microsoft Excell”) la recta de calibrado, como se aprecia en la Figura 3-1.

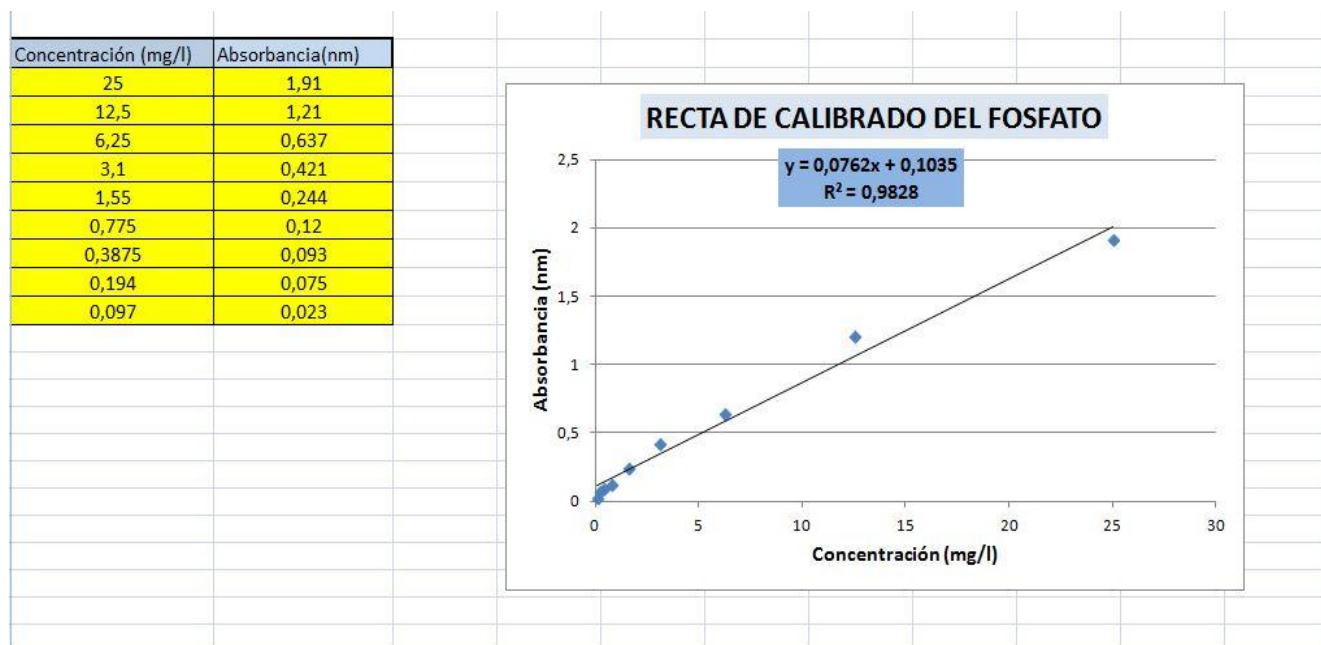


Figura 3-1 Recta de calibrado. Elaboración propia

3.1.3 Vertido, recogida, y análisis de muestras de contaminante

Se realizó un primer vertido de 100 ml de contaminante, con una concentración de 2000 mg/l, en el recipiente, procediéndose a recoger un total de 12 muestras en distintos puntos en superficie (coordenadas XY, con Z igual a cero), una vez transcurridos 7 minutos desde el vertido. Posteriormente, se realizó un segundo vertido en el mismo lugar que el primero, recogiendo de nuevo 12 muestras en los mismos puntos anteriores, pero en este caso solamente 1 minuto después de efectuar el vertido (Figura 3-2). La toma de muestras se realizó con distintos intervalos, con el fin de identificar la dispersión del contaminante con el tiempo.

Se repitió este mismo proceso en otras dos ocasiones, modificando los puntos de vertido y recogida, hasta completar un total de 4 pruebas en superficie. A continuación se realizaron otras cuatro pruebas, siguiendo la misma metodología, y con idénticos intervalos de tiempo, pero recogiendo las muestras a tres centímetros de profundidad (mismas coordenadas XY que en las pruebas de superficie, con Z igual a -3). Con esta metodología se pretendía identificar la concentración del contaminante dentro del recipiente en una escala espacio-tiempo.

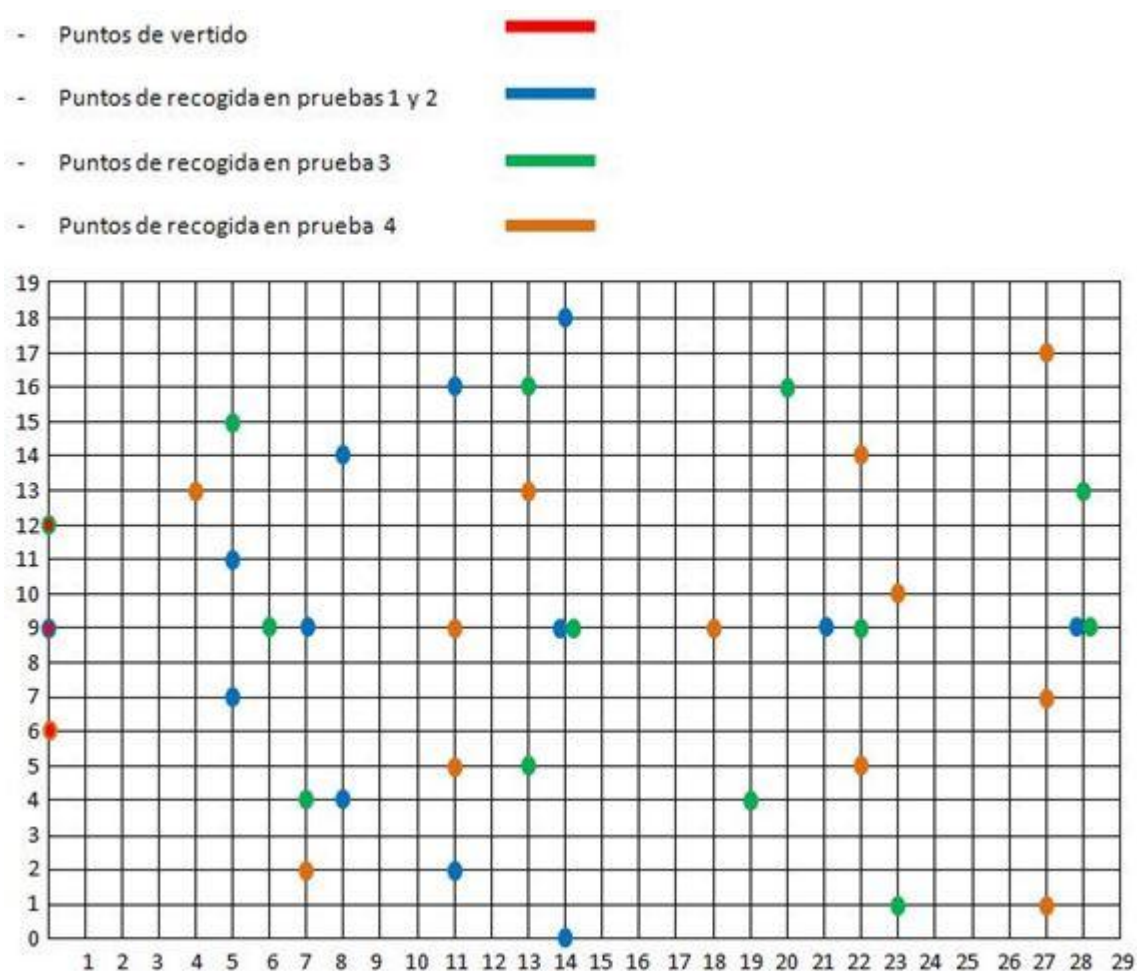


Figura 3-2 Puntos de vertido y recogida de contaminante. Elaboración propia

Las cuatro últimas pruebas se llevaron a cabo con los mismos puntos de vertido y de recogida de muestras, realizándose éstas últimas en los mismos tiempos que las cuatro primeras tomas de muestra, no obstante, las recogidas de muestra se realizaron a una profundidad de 3 cm. En las ocho distintas pruebas que se realizaron, se recogieron 12 muestras de 10 ml cada una, anotando los tiempos de extracción, a las cuales se les añadió 1 ml de reactivo A y 6 gotas de reactivo B para así proceder posteriormente a observar su absorbancia en el espectrofotómetro ajustando éste a una longitud de onda de 690 nm como ya se hizo anteriormente para el cálculo de la recta de calibrado (Ilustración 3-4).



Ilustración 3-4 Ejemplo de medida de muestras en el espectrofotómetro

3.2 Modelo matemático

Una vez tomadas las 96 muestras (12 en cada una de las 8 pruebas realizadas en el laboratorio) y analizadas en el espectrofotómetro, se procedió a calcular la concentración de cada una de éstas haciendo uso de la recta de calibrado.

Conociendo las concentraciones, los tiempos, y la localización de las muestras de contaminante extraídas se realizaron unas tablas de datos analíticos tanto en superficie como en profundidad (3 cm) que posteriormente se introdujeron en el modelo matemático para la predicción de la difusión del contaminante y el punto origen del vertido.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el modelo matemático se diseñó para resolver dos problemas:

- “Problema A” para la determinación del coeficiente de difusión.
- “Problema B” para la determinación del punto de emisión.

Lo primero que debemos hacer es ajustar los parámetros de nuestro modelo matemático (“Problema A”), con la finalidad de que se ajuste lo máximo posible a la realidad. Una vez ajustado dicho modelo, podemos emplearlo para predecir el punto de vertido (“Problema B”).

3.2.1 Problema A (Determinación del coeficiente de difusión)

Para la resolución de este primer problema, supondremos que la evolución de la concentración se ajusta al siguiente modelo matemático (Ecuación 1).

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (a \|\vec{x} - \vec{P}_s\|^b \nabla c) = 0, \Omega \times]0, T[\\ \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} = 0, \partial\Omega \times]0, T[\\ c(0) = q_s \delta_{\vec{P}_s}, \Omega \end{cases}$$

Ecuación 1 Evolución de la concentración (Problema A)

Donde:

- $\frac{\partial c}{\partial t}$, como la derivada de la concentración con respecto al tiempo.
- $\nabla \cdot U$, como el operador divergencia de un vector U en este caso $(a\|\vec{x} - \vec{P}_s\|^b \nabla c)$.
- a y b , como los coeficientes de difusión a ajustar.
- $\vec{x}$, que define los puntos (x, y, z) dentro del recipiente.
- $\vec{P}_s$, como el punto de vertido de contaminante.
- ∇c , como el gradiente de la concentración.
- $\Omega \times]0, T[$, referido al recipiente en un intervalo de tiempo.

En este modelo matemático se han realizado una serie de suposiciones. En primer lugar, suponemos que la evolución temporal de la concentración $\frac{\partial c}{\partial t}$ en el recipiente Ω y en cada tiempo del intervalo $]0, T[$, es directamente proporcional a la divergencia del campo vectorial $a\|\vec{x} - \vec{P}_s\|^b \nabla c$, siendo el término de difusión de la forma $a\|\vec{x} - \vec{P}_s\|^b$, con a y b los coeficientes del modelo que debemos ajustar en base a los datos experimentales.

Supondremos además que no hay flujo másico con el exterior (nuestro dominio está aislado), lo cual se traduce desde un punto de vista matemático en la ecuación $\frac{\partial c}{\partial n} = 0$, sobre la frontera del recipiente en cada tiempo, esto es, sobre $\partial\Omega \times]0, T[$.

Por último, supondremos que en el instante inicial se produce un vertido de una cierta cantidad de contaminante q_s en un punto del dominio $\vec{P}_s$, esto se puede modelar mediante la Delta de Dirac con la condición inicial $c(0) = q_s \delta_{\vec{P}_s}$.

La Delta de Dirac es una función generalizada que puede expresarse como el límite de una sucesión de funciones que tiende a cero en cualquier punto del espacio excepto en un determinado punto en el que tiende a infinito. En física esta función es muy utilizada ya que es muy útil para representar la distribución de densidad de una masa unidad concentrada en un punto [51]. Simbólicamente esta función viene definida por la Ecuación 2:

$$\begin{aligned} \delta: \mathbb{R} &\rightarrow \{0, \infty\} \\ x &\rightarrow \delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases} \\ \text{tal que } \forall a, b \in \mathbb{R}, a < 0 < b, \\ \int_a^b \delta(x) dx &= 1 \end{aligned}$$

Ecuación 2 Delta de Dirac

Tal y como avanzábamos anteriormente, nuestro objetivo es ajustar los coeficientes del término de difusión para que los datos medidos en los diferentes experimentos realizados se ajusten a las predicciones realizadas por el modelo. Para ello, plantearemos el siguiente problema de mínimos cuadrados (Ecuación 3):

$$J(\tilde{a}, \tilde{b}) = \min J(a, b), a, b > 0$$

Ecuación 3 Mínimos cuadrados (Problema A)

Donde el funcional de coste que debemos minimizar, se corresponde con los errores cuadráticos medios que cometemos al aproximar la concentración medida de forma experimental por nuestro modelo matemático (Ecuación 4):

$$J(a, b) = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{l=1}^{NT(k)} (c(\vec{P}_M^k, t_M^{k,l}) - C_M^{k,l})^2$$

Ecuación 4 Error cuadrático medio (Problema A)

Siendo:

- $k = 1, \dots, NP$, número de puntos de medida.
- $l = 1, \dots, NT(k)$, número de tiempos en los que se toman medidas en el punto P_M^k .
- $\vec{P}_M^k$, punto de medida k -ésimo.
- $t_M^{k,l}$, tiempos en los que se hace medida en el punto k .
- $C_M^{k,l}$, concentración medida de forma experimental en el nodo k en el tiempo l .
- $c(\vec{P}_M^k, t_M^{k,l})$, concentración predicha por el modelo matemático en el punto de medición, en el tiempo medido.

Nuestro objetivo es que, una vez finalizado el proceso de ajuste de coeficientes, la solución del modelo matemático $c(\vec{P}_M^k, t_M^{k,l})$, debe aproximarse al máximo posible a la concentración medida en el nodo k en tiempo t_l ($C_M^{k,l}$).

La resolución numérica de este problema es compleja debido a que no disponemos de una solución analítica del modelo que estamos empleando para simular la evolución de la concentración del contaminante. Puesto que no disponemos de la solución del modelo de difusión, la única alternativa viable consiste en su aproximación numérica. En nuestro caso, hemos empleado el método de Elementos Finitos. La implementación de dicho método la hemos realizado empleando la librería FreeFem++ [52], junto con el algoritmo de optimización de puntos interiores IPOPT [53].

En la Figura 3-3 se puede ver una representación gráfica del recipiente junto con los puntos de medida y el punto de vertido.

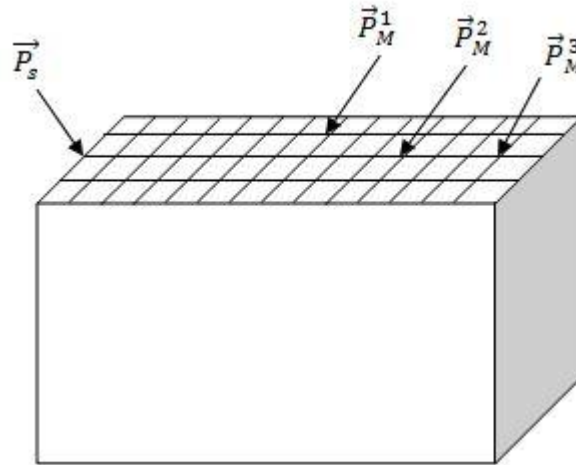


Figura 3-3 Representación de puntos de vertido y recogida en el recipiente. Elaboración propia

3.2.2 Problema B (Determinación del punto de emisión)

Una vez ajustados los coeficientes del modelo de difusión, el próximo paso consiste en resolver el problema de intentar determinar el punto de emisión $\vec{P}_s$. En este problema los coeficientes de difusión se suponen conocidos. Al igual que en el caso anterior, emplearemos los datos que hemos medido sobre el terreno (se supone que una vez ajustado el modelo en el laboratorio lo podemos extrapolar a un escenario real) para determinar el punto en el que se ha producido la emisión. Para ello,

minimizaremos el error cuadrático medio que cometemos al aproximar las medidas reales con el modelo ajustado (Ecuación 5):

$$J(\vec{\tilde{P}}_s) = \min J(\vec{P}_s), \in \Omega$$

Ecuación 5 Mínimos cuadrados (Problema B)

Donde (Ecuación 6):

$$J(\vec{P}_s) = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{l=1}^{NT(k)} (c(\vec{P}_M^k, t_M^{k,l}) - C_M^{k,l})^2$$

Ecuación 6 Error cuadrático medio (Problema B)

Al igual que en el problema anterior, $c(\vec{P}_M^k, t_M^{k,l})$ es la concentración calculada por el modelo en el punto de medida $\vec{P}_M^k$ y tiempo $t_M^{k,l}$. Dicha concentración depende del punto de emisión que estemos considerando $\vec{P}_s$ a través del modelo (Ecuación 7):

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (a \|\vec{x} - \vec{P}_s\|^b \nabla c) = 0, \Omega \times]0, T[\\ \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} = 0, \partial \Omega \times]0, T[\\ c(0) = q_s \delta_{\vec{P}_s}, \Omega \end{cases}$$

Ecuación 7 Evolución de la concentración (Problema B)

Cuando las concentraciones calculadas con el modelo sean muy próximas a las concentraciones medidas, el punto de vertido real supondremos que será el mismo que se emplea para calcular la solución del modelo.

Al igual que en el caso anterior, estamos ante un problema complejo cuya resolución requiere de métodos numéricos sofisticados (elementos finitos para resolver la ecuación del modelo y un algoritmo de puntos interiores para minimizar la función). En la sección de resultados veremos las diferentes pruebas que hemos realizado para validar el algoritmo.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Validación del algoritmo

Se realizaron dos pruebas para comprobar que el algoritmo matemático funcionaba correctamente. Para ello, partimos de dos valores arbitrarios para los coeficientes de difusión ($\tilde{a}, \tilde{b}$). Con estos valores de coeficientes de difusión se generaron unas medidas sintéticas (como las que se obtuvieron en el laboratorio). Con estas medidas se ejecutó el algoritmo y se obtuvieron dos valores de a_f y b_f muy similares a los introducidos inicialmente, confirmando así el correcto funcionamiento del algoritmo. Esta misma prueba se realizó de nuevo con otros valores distintos de coeficientes de difusión ($\tilde{a}, \tilde{b}$) como se aprecia en la Tabla 4-1.

PROBLEMA A	a_0	b_0	a_f	b_f
PRUEBA 1	1,5	0,2	1,50182	0,199226
PRUEBA 2	2	0,5	1,99994	0,500014

Tabla 4-1 Valores obtenidos en las pruebas de validación (Problema A)

Una vez confirmada la validación del algoritmo para la determinación del coeficiente de difusión (“Problema A”), se realizó lo propio para la validación del algoritmo diseñado para la determinación del punto de vertido (“Problema B”).

Sin embargo, en este caso, nos encontramos con que el algoritmo de optimización IPOPT no proporcionaba los resultados esperados, posiblemente, debido a la aproximación considerada para la Delta de Dirac. En este caso, la Delta de Dirac se aproximó por una función de clase infinito con soporte compacto. El problema es que el soporte de dicha función (puntos en los cuales toma valores distintos de cero) es próximo a la longitud característica del mallado (1 cm) y, por lo tanto, pequeños movimientos de la fuente tenían una baja influencia en el funcional asociado a los errores cuadráticos medios (gradiente muy pequeño).

Para intentar mitigar este problema, se desarrolló un algoritmo de optimización basado en un método de gradiente con proyección (Ecuación 8) [54]:

$$\begin{cases} \vec{p}_0 \text{ dado} \\ \vec{p}_{n+1} = P_{\bar{\Omega}}(\vec{p}_n - \rho \nabla J(\vec{p}_n)) \end{cases}$$

Ecuación 8 Algoritmo de optimización

Donde:

- $P_{\bar{\Omega}}(\vec{p})$ es la proyección sobre $\bar{\Omega}$ (dominio de cálculo y su frontera) del vector $\vec{p}$, esto es, el punto de $\bar{\Omega}$ más cercano a $\vec{p}$.
- $\nabla J(\vec{p})$ es el gradiente del funcional de coste con respecto a la posición.
- ρ es el paso para el algoritmo de optimización (considerándose lo suficientemente grande para que se produzca un avance significativo en cada iteración del método numérico).
- El test de convergencia que se ha implementado consiste en comprobar, o bien la diferencia entre iterantes $\|\vec{p}_{n+1} - \vec{p}_n\|$ o bien la norma del gradiente $\|\nabla J(\vec{p}_{n+1})\|$. Si el valor de alguna de las normas anteriores es inferior a un error máximo permitido (en este caso, $1.e - 08$), el algoritmo se detiene.

A continuación, en la Tabla 4-2 se muestra el resultado obtenido al aplicar el algoritmo anterior para la estimación del origen de la fuente, empleando datos sintéticos obtenidos al ejecutar el algoritmo, partiendo de un punto de emisión arbitrario ($x=10$, $y=9,5$, $z=4,75$):

PROBLEMA B	$\vec{P}_{s_0}$	$\vec{P}_{s_f}$
PRUEBA 1	x= 10 y=9,5 z=4,75	x=10,38885 y=8,858073 z=4,416285

Tabla 4-2 Valores obtenidos en las pruebas de validación (Problema B)

Tal y como se puede apreciar, el error del algoritmo de optimización es del orden de milímetros.

Desde el punto de vista matemático, el problema de estimar la posición de la fuente es realmente complejo. Por un lado, las ecuaciones que modelan el proceso de difusión del agente químico están basadas en ecuaciones en derivadas parciales, y por otro se necesitan métodos numéricos sofisticados para conseguir aproximar el valor de la solución de la ecuación y para minimizar la función asociada a la búsqueda de la posición.

4.2 Resultados

Una vez realizada la validación del algoritmo matemático se procedió a utilizar éste, tanto para la predicción de la dispersión del contaminante, como para la del origen de la fuente.

En las tablas siguientes se presentan los resultados obtenidos en las distintas pruebas de vertido y recogida de contaminante, tanto en superficie como en profundidad.

Las concentraciones obtenidas en superficie aparecen recogidas en las siguientes tablas (Tabla 4-3, Tabla 4-4, Tabla 4-5, Tabla 4-6):

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,9 (2000 mg/l ; 100ml)

1ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	7	9	423	0,7020997	0,0007021
	14	9	467	0,308398	0,000308398
	21	9	508	-0,7152231	-0,000715223
	28	9	537	7,395013	0,007395013
	5	11	573	1,46325	0,00146325
	8	14	607	6,279527	0,006279527
	11	16	640	6,56824147	0,006568241
	14	18	672	11,9619423	0,011961942
	5	7	713	9,83595801	0,009835958
	8	4	745	4,84908136	0,004849081
	11	2	783	6,92257218	0,006922572
	14	0	812	12,5	0,0125

Tabla 4-3 Valores obtenidos en laboratorio 1ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,9 (2000 mg/l ; 100ml)

2ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	5	11	77	7,854	0,007854
	8	14	123	13,09448	0,01309448
	11	16	171	2,841207	0,002841207
	14	18	208	2,93307	0,00293307
	7	9	252	-0,63648	-0,00063648
	14	9	287	-1,0958005	-0,001095801
	21	9	323	-0,96456	-0,00096456
	28	9	365	1,06955	0,00106955
	5	7	417	0,13779	0,00013779
	8	4	480	1,17454	0,00117454
	11	2	521	3,02493	0,00302493
	14	0	562	5,5577	0,0055577

Tabla 4-4 Valores obtenidos en laboratorio 2ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,12 (2000 mg/l ; 100ml)

3ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	7	4	55	2,644356	0,002644356
	13	5	103	1,3976378	0,001397638
	19	4	140	-0,2559055	-0,000255906
	23	1	173	2,1850393	0,002185039
	5	15	215	3,707349	0,003707349
	13	16	248	2,486876	0,002486876
	20	16	278	0,045931	0,000045931
	28	13	310	1,21391	0,00121391
	6	9	349	-0,675853	-0,000675853
	14	9	380	-0,452755	-0,000452755
	22	9	423	-0,702099	-0,000702099
	28	9	453	4,822834	0,004822834

Tabla 4-5 Valores obtenidos en laboratorio 3ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,6 (2000 mg/l ; 100ml)

4ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	11	9	48	-0,88582677	-0,000885827
	18	9	82	-0,8727034	-0,000872703
	23	10	124	-0,7677165	-0,000767717
	27	7	173	-0,8727	-0,0008727
	7	2	217	-0,08530184	-8,53018E-05
	11	5	258	-0,7677165	-0,000767717
	22	5	296	-0,465879	-0,000465879
	27	1	329	4,6128608	0,004612861
	4	13	375	2,1981627	0,002198163
	13	13	413	1,16141732	0,001161417
	22	14	454	-0,2559055	-0,000255906
	27	17	489	4,8622047	0,004862205

Tabla 4-6 Valores obtenidos en laboratorio 4ª Prueba

Obteniéndose en profundidad las siguientes concentraciones (Tabla 4-7, Tabla 4-8, Tabla 4-9, Tabla 4-10):

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,9 (2000 mg/l ; 100ml)

1ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	7	9	423	0,32152231	0,000321522
	14	9	467	-0,82021	-0,00082021
	21	9	508	-0,8070866	-0,000807087
	28	9	537	-0,2559055	-0,000255906
	5	11	573	0,36089239	0,000360892
	8	14	607	0,12467192	0,000124672
	11	16	640	-0,4658793	-0,000465879
	14	18	672	0,29527559	0,000295276
	5	7	713	-0,4527559	-0,000452756
	8	4	745	-0,7283465	-0,000728347
	11	2	783	-0,675853	-0,000675853
	14	0	812	-0,3346457	-0,000334646

Tabla 4-7 Valores obtenidos en laboratorio 1ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,9 (2000 mg/l ; 100ml)

2ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	5	11	77	0,636482	0,000636482
	8	14	123	20,426509	0,020426509
	11	16	171	2,5131233	0,002513123
	14	18	208	4,75721	0,00475721
	7	9	252	3,366141	0,003366141
	14	9	287	2,3687664	0,002368766
	21	9	323	-0,281522	-0,000281522
	28	9	365	-0,0984252	-9,84252E-05
	5	7	417	0,741469	0,000741469
	8	4	480	0,5839895	0,00058399
	11	2	521	1,1220472	0,001122047
	14	0	562	9,586614	0,009586614

Tabla 4-8 Valores obtenidos en laboratorio 2ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,12 (2000 mg/l ; 100ml)

3ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	7	4	55	-0,9251968	-0,000925197
	13	5	103	0,1115485	0,000111549
	19	4	140	-0,465879	-0,000465879
	23	1	173	0,00656168	6,56168E-06
	5	15	215	1,6076115	0,001607612
	13	16	248	3,2480315	0,003248032
	20	16	278	0,33464567	0,000334646
	28	13	310	10,0065617	0,010006562
	6	9	349	1,187664	0,001187664
	14	9	380	-0,0459317	-4,59317E-05
	22	9	423	4,4422572	0,004442257
	28	9	453	13,064304	0,013064304

Tabla 4-9 Valores obtenidos en laboratorio 3ª Prueba

PUNTO DE VERTIDO: NODO 0,6 (2000 mg/l ; 100ml)

4ª PRUEBA					
	Nodo X	Nodo Y	Tiempo (s)	Concentración (mg/l)	Concentración (mg/cm ³)
	11	9	48	2,1062992	0,002106299
	18	9	82	1,60761155	0,001607612
	23	10	124	0,2165354	0,000216535
	27	7	173	8,628608	0,008628608
	7	2	217	0,728346	0,000728346
	11	5	258	1,9356955	0,001935696
	22	5	296	3,6548556	0,003654856
	27	1	329	18,2349081	0,018234908
	4	13	375	-0,019685	-0,000019685
	13	13	413	5,3083989	0,005308399
	22	14	454	4,25853018	0,00425853
	27	17	489	4,8622047	0,004862205

Tabla 4-10 Valores obtenidos en laboratorio 4ª Prueba

Estos datos se introducirían en el algoritmo matemático con el fin de determinar los coeficientes de difusión (“Problema A”). Sin embargo, como se puede apreciar en las tablas, algunas de las concentraciones de las muestras recogidas resultaron negativas, posiblemente debido a los errores asociados a la determinación de la recta de calibrado o por la propia sensibilidad del espectrofotómetro.

Una vez introducidos los datos señalados en las tablas, despreciando las concentraciones negativas, el modelo matemático proporcionó unos valores de los coeficientes de dispersión muy dispares, como se puede apreciar en las tablas que se muestran a continuación (Tabla 4-11 y Tabla 4-12):

SUPERFICIE	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
a	0,0800049	0,203751	0,08	1,14379
b	1,11138	0	0	0,724524

Tabla 4-11 Coeficientes a y b. Superficie

PROFUNDIDAD	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
a	0,397521	0,999092	0,08	0,636093
b	0,731916	0,9999	0,934547	1,06691E-07

Tabla 4-12 Coeficientes a y b. Profundidad

Posteriormente se repitió el experimento, pero esta vez todas las concentraciones negativas se consideraron de valor igual a cero a la hora de introducirlas en el algoritmo. Al ejecutar el modelo con estos nuevos datos, se consiguió minimizar sustancialmente algunos errores, pero sin alcanzar todavía un resultado lo suficientemente preciso en la definición de los coeficientes *a* y *b* (Tabla 4-13 y Tabla 4-14).

SUPERFICIE	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
a	0,0800002	0,2004379	0,08	0,08
b	0,907012	0	0	1,27763

Tabla 4-13 Coeficientes a y b. Superficie

PROFUNDIDAD	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
a	0,0800002	0,999467	0,08	0,308393
b	0,924043	0,999829	0,849774	0,361428

Tabla 4-14 Coeficientes a y b. Profundidad

Por último, se utilizó una tercera aproximación, fusionando esta vez, por tener los mismos puntos de vertido, los datos obtenidos de las pruebas 1 y 2 en superficie, los datos de las pruebas 1 y 2 en profundidad y por último fusionando estas dos pruebas obteniendo en un fichero los datos de las pruebas 1 y 2 en superficie y en profundidad. Este proceso se ejecutó considerando en una ocasión las concentraciones negativas o nulas como concentraciones de valor igual a 0 (Tabla 4-15), y en otra ocasión despreciándolas (Tabla 4-16).

Con esta nueva estrategia, al fusionar un mayor número de datos, se pretendía minimizar la influencia que pudieran tener los datos erróneos existentes en el resultado final del proceso (si tenemos 3 puntos y uno de ellos es incorrecto, su incidencia en el resultado final será muy grande, mientras que si tenemos 100 puntos, el impacto de un error será significativamente menor). Efectivamente, esta nueva aproximación mejoró significativamente la determinación de los coeficientes, si bien los resultados no pueden considerarse del todo satisfactorios.

Concentraciones negativas despreciadas	PRUEBA A	PRUEBA B	PRUEBA C
a	0,814729	0,851381	0,93948
b	1,76141	1,75489	1,73461

Tabla 4-15 Coeficientes a y b. Datos fusionados_Concentraciones negativas despreciadas

Concentraciones negativas = 0	PRUEBA A	PRUEBA B	PRUEBA C
a	0,951289	0,806091	1,08921
b	1,66099	1,73821	1,68995

Tabla 4-16 Coeficientes *a* y *b*. Datos fusionados_Concentraciones negativas=0

Siendo: (PRUEBA A) 1-2 Superficie; (PRUEBA B) 1-2 Profundidad; (PRUEBA C) 1-2 Superficie-Profundidad.

Por ser la prueba C (1-2-Superficie-Profundidad) la que contenía un mayor número de datos, se utilizaron los coeficientes obtenidos en la misma para realizar el estudio de la estimación del origen de la fuente (“Problema B”), obteniendo los siguientes resultados (Tabla 4-17).

PRUEBA C	Concentraciones negativas despreciadas	Concentraciones negativas = 0
$\vec{P}_{s_0}$	x= 0 y= 9 z= 9,5	x= 0 y= 9 z= 9,5
$\vec{P}_{s_f}$	x= 10,002 y= 7,99936 z= 3,12198	x= 12,1407 y= 4,14017 z= 7,91813

Tabla 4-17 Resultados punto de emisión. Prueba C

El error en la determinación final de la posición puede ser debida a distintos motivos. Además de las limitaciones intrínsecas del modelo matemático, se estima que el número de muestras debería ser bastante mayor, realizándolas además a distintas profundidades, de manera que se pueda obtener una mejor definición de los coeficientes de difusión.

A continuación, añadimos una serie de imágenes correspondientes a la simulación de la evolución de la concentración en determinados tiempos de la prueba C, empleando los coeficientes de difusión calculados al considerar todas las medidas (las negativas como cero). Se observa cómo, a partir de los 60 segundos de simulación, la concentración se homogeniza por lo que la discriminación en la componente espacial en las mediciones comienza a no ser relevante.

- Tiempo 10 segundos. Los valores negativos en la escala se corresponden a un error en el programa de visualización, se ha comprobado que las concentraciones son estrictamente positivas y que se verifica el principio de conservación de la masa. Esto es, la masa total de fósforo en el recinto no se altera con el tiempo (Figura 4-1).

Tiempo 10 (Tiempo Final 600)

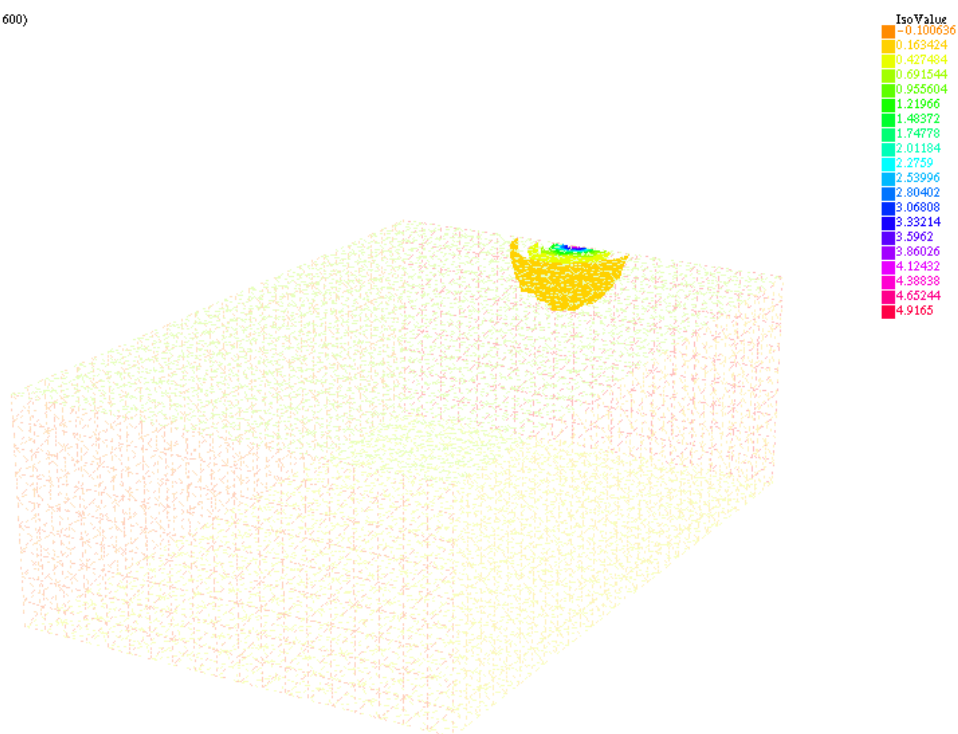


Figura 4-1 Evolución del contaminante t10

- Tiempo 20 segundos. Continúa la evolución del vertido de fósforo en el tanque (Figura 4-2).

Tiempo 20 (Tiempo Final 600)

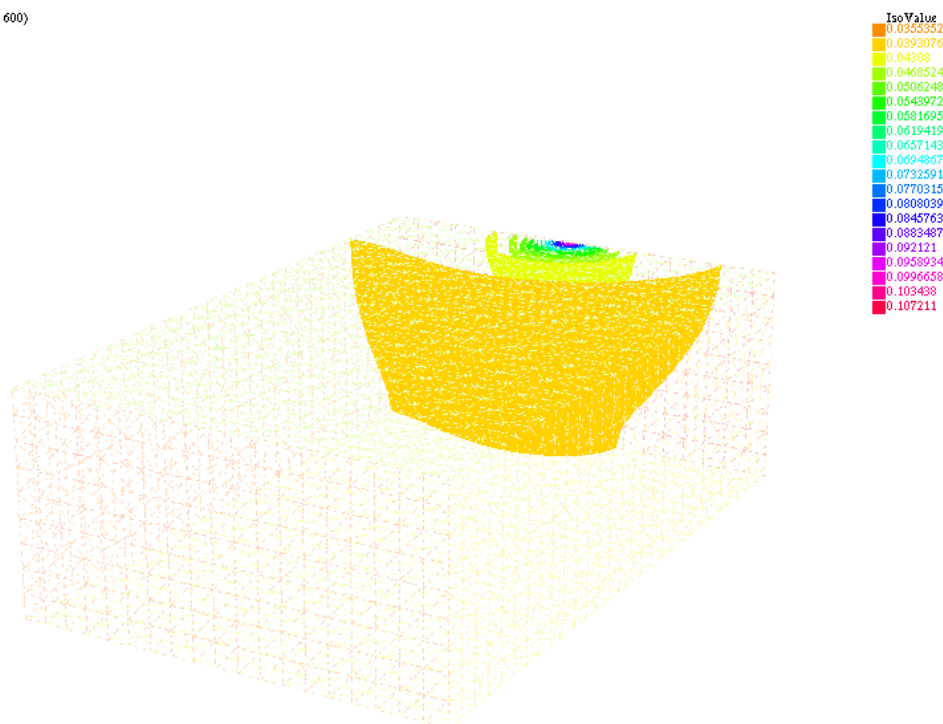


Figura 4-2 Evolución del contaminante t20

- Tiempo 40 segundos. Ya se empieza a notar un efecto de homogenización en el valor de las concentraciones (Figura 4-3).

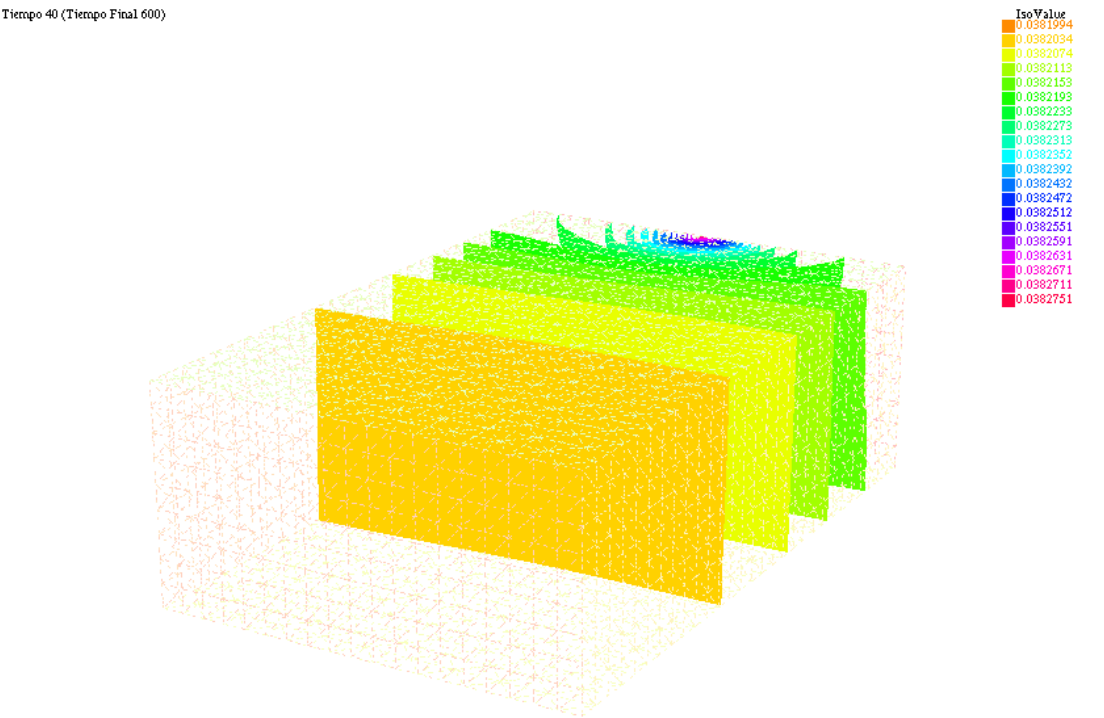


Figura 4-3 Evolución del contaminante t40

- Tiempo 60 segundos. Se aprecia como la concentración del fósforo es prácticamente homogénea en todo el dominio (Figura 4-4).

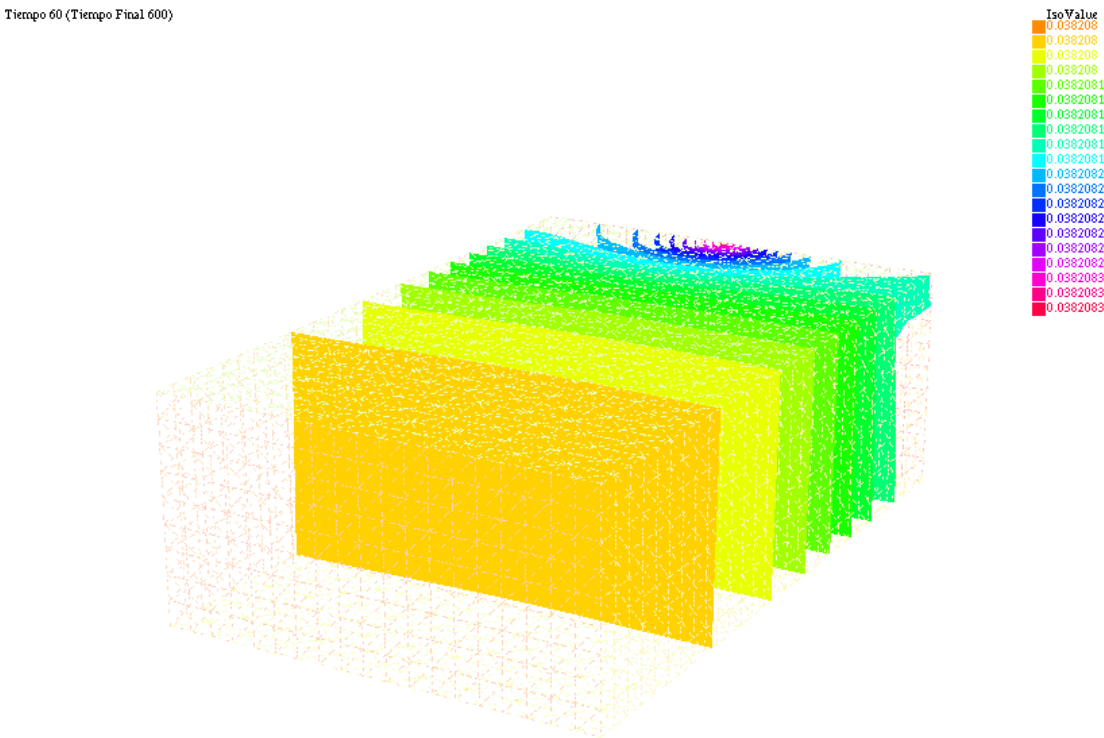


Figura 4-4 Evolución del contaminante t60

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Con los datos obtenidos en las ocho pruebas realizadas en el laboratorio (cuatro en superficie y cuatro en una profundidad de 3cm) se ejecutó el algoritmo matemático numerosas veces con el fin de reducir errores. En el primer proceso experimental se introdujeron los datos en el algoritmo despreciando las concentraciones negativas, con lo que se obtuvo un resultado bastante alejado del esperado, no alcanzando a cumplir con los objetivos mínimos establecidos al inicio del estudio.

Posteriormente se llevo a cabo una aproximación diferente, utilizando los mismos datos obtenidos en el laboratorio, y ejecutando el mismo algoritmo, pero esta vez las concentraciones negativas se consideraron nulas a la hora de introducirlas en el algoritmo, para evitar que se distorsionaran los resultados del mismo.

Con esta aproximación se consiguió reducir la magnitud inicial del error en la determinación de los coeficientes de dispersión, pero con resultados todavía insatisfactorios a los efectos del trabajo.

Finalmente se utilizó una última aproximación, donde se fusionaron los datos de las pruebas 1 y 2 realizadas en superficie y los de las pruebas 1 y 2 realizadas en profundidad, integrando igualmente los datos en superficie con los de profundidad. Con este procedimiento se corrigieron los principales errores de los anteriores procesos experimentales, consiguiendo un grado de precisión aceptable en la determinación de los coeficientes de difusión, pero no así en la determinación del punto de vertido de contaminante.

Se considera que los objetivos del trabajo se han cumplido parcialmente. El modelo matemático puede considerarse válido en lo que respecta a la determinación de los coeficientes de difusión, pendiente en cualquier caso de la posibilidad de mejorarlo, mediante una revisión detallada que nos permita ajustar alguna de las suposiciones efectuadas, y descritas en el apartado correspondiente, o introducir otras nuevas. Igualmente, para obtener una determinación más precisa de los coeficientes de difusión, sería necesario tomar un mayor número de muestras, haciéndolo además a distintas profundidades.

Sin embargo, los resultados obtenidos en la determinación del origen de la fuente distan de ser satisfactorios. El algoritmo desarrollado proporciona en este caso unas coordenadas con un error apreciable, tanto a nivel teórico como experimental. Se considera que estos errores pueden ser fundamentalmente debidos a las aproximaciones empleadas en el desarrollo del modelo matemático, y en particular en la función Delta de Dirac, y las propias limitaciones del algoritmo.

Igualmente, las limitaciones espaciales y temporales del estudio han podido afectar de alguna manera a la precisión de los resultados. Efectivamente, las restricciones de espacio han obligado a

emplear un recipiente aislado de pequeñas dimensiones. La utilización de una escala tan reducida ha contribuido sin duda a magnificar los pequeños errores de medición que se producen forzosamente durante las pruebas de vertido y recogida de las muestras. Además, los procesos de vertido y recogida de muestras, así como la definición del algoritmo matemático, y su posterior ejecución, requieren de una mayor ventana de tiempo si se quieren realizar con la debida precisión.

5.2 Líneas futuras

Conforme a las conclusiones alcanzadas, se considera que este trabajo se puede seguir desarrollando hasta conseguir en su totalidad los objetivos iniciales planteados. El desarrollo de modelos que permitan la identificación de las fuentes contaminantes y de sus procesos de dispersión, nos sigue pareciendo un esfuerzo prioritario para proteger la calidad de nuestras aguas.

En caso de que así se decidiese, sería conveniente actuar en tres campos simultáneos:

En primer lugar, y si bien el modelo matemático se considera parcialmente adecuado, se estima conveniente hacer una revisión de los algoritmos planteados, en particular de las suposiciones efectuadas, de manera que podamos confirmarlas y, en su caso, completarlas o introducir otras nuevas.

Se estima igualmente necesario llevar a cabo el experimento utilizando un recipiente aislado a mayor escala, tan grande como las condiciones del laboratorio lo permitan, utilizando herramientas de mayor precisión para la realización de las pruebas de vertido y recogida, y con una ventana más amplia de tiempo donde se puedan repetir las pruebas que sean necesarias.

Por último, sería interesante seguir centrando el estudio en las fuentes de fosfatos, para introducir menos variables y darle una mayor continuidad al trabajo realizado, aunque la experimentación con fuentes contaminantes diferentes podría aportar también conclusiones interesantes y complementarias a las del presente estudio.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Paradelo, R., Devesa-Rey, R., Moldes, A.B., Barral, M.T., «Toxicity study of a biosurfactant obtained from *L. pentosus* and comparison with commercial surfactants,» 42nd IUPAC Congress Chemistry Solutions, Glasgow (England), 2009.
- [2] O'Neill, P. D., Balding, D. J., Becker, N. G., Eerola, M. and Mollison., «Analyses of infectious disease data from household outbreaks by Markov chain Monte Carlo methods,» *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 49: 517–542. doi:10.1111/1467-9876.00210, 2000.
- [3] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W. «Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies,» *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 289-302., 1998.
- [4] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,» *Bioresource Technology* 77(3): 247-255., 2001.
- [5] «BOE,»31Diciembre2003.[En.línea].Available:
<https://www.boe.es/boe/dias/2003/12/31/pdfs/A46874-46992.pdf>. [Último acceso: 21 Febrero 2018].
- [6] «JUNTA.DE.ANDALUCÍA,»6.Junio.2016.[En.línea].Available:
https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/web/participa/documentos_inf_publica/suelos%20contaminados/Orden%20pasc_borrador%201.pdf. [Último acceso: 3 Febrero 2018].
- [7] «European.Comission,»1.Febrero.2018.[En.línea].Available:
http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/review_en.html. [Último acceso: 23 Febrero 2018].
- [8] «Sociedad.Española.de.Sanidad.Ambiental,»[En.línea].Available:
<https://www.sanidadambiental.com/legislacion/aguas/>. [Último acceso: 23 Febrero 2018].
- [9] «BURELA,» [En línea]. Available: <http://www.burela.org/agenda21/04-01.htm>. [Último acceso: 4 Febrero 2018].

- [10] «MADRIDMASD,» 5. Marzo. 2012. [En línea]. Available: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2012/03/05/131740>. [Último acceso: 22 Febrero 2018].
- [11] R. D. Rey, *Los sedimentos como registros de contaminación en el río Anllóns*, Santiago de Compostela, 2008.
- [12] E. García-Rodeja, «Componentes no cristalinos en suelos de Galicia. Distribución, naturaleza y propiedades (Non crystalline components of Galician soils,» Distribution, nature and properties). Ph.D. Santiago de Compostela University, Santiago de Compostela, 1983.
- [13] R. W. McDowell, *Grazed Pastures and Surface Water Quality*, Nueva York, 2008.
- [14] K. R. Reddy, *Phosphorus Biogeochemistry of Sub-Tropical Ecosystems*, Nueva York, 1999.
- [15] Gunatilaka, A., Herodek, S., Istanovics, V., & Dobolyi, E. «Biological availability of sediment phosphorous,» Sediment Phosphorous Group, 1988.
- [16] «Aguamarketl,» 11 Abril 2007. [En línea]. Available: <http://www.aguamarket.com/tema-interes.asp?id=439&tema=Contaminacion+del+agua+por+detergentes>. [Último acceso: 21 Enero 2018].
- [17] «Agua Org.mx Fondo para la comunicación y la educación ambiental,» [En línea]. Available: <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-detergentes-eutrofizacion/>. [Último acceso: 21 Enero 2018].
- [18] «RESEARCH.GATE,» Junio. 2012. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/FIguRA-1-Estructura-quimica-de-la-microcistina-LR_262649482_fig1. [Último acceso: 20 Enero 2018].
- [19] Y. VERGARA, «NUEVOS RIESGOS PARA EL AGUA POTABLE».
- [20] «AGUAS.RESIDUALES,» [En línea]. Available: <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/sustancias-contaminantes-y-sus-efectos-en-la-calidad-del-agua>. [Último acceso: 16 Enero 2018].
- [21] «World Health Organisation,» Guías para la Calidad del Agua Potable., [En línea]. Available: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_fulll_lowres.pdf. [Último acceso: 23 Febrero 2018].
- [22] «World Health Organisation,» Guías para la Calidad del Agua Potable., [En línea]. Available: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_fulll_lowres.pdf. [Último acceso: Febrero 23 2018].
- [23] «AGUAS RESIDUALES,» [En línea]. Available: <https://www.aguasresiduales.info/>. [Último acceso: 3 Enero 2018].
- [24] F. S. Redondo, «www.csr servicios.es,» CSR Servicios Laboratorio, [En línea]. Available: http://www.csr servicios.es/joomla/index.php?option=com_content&view=article&id=98:aparicion-de-algas-y-bacterias-en-balsas-de-riego&catid=70:aguas-de-riego. [Último acceso: 3 Enero 2018].
- [25] Antonio E. Palomares Instituto de Tecnología Química. (UPV-CSIC), «Esfera del Agua,» Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), [En línea]. Available: <https://www.esferadelagua.es/agua-y-tecnologia/contaminacion-del-agua-por-nitratos-y-tecnicas-para-su-tratamiento>. [Último acceso: 23 Febrero 2018].

- [26] «MARC,»[En.línea].Available:http://marc.org/Environment/Water-Resources/pdfs/brochures/sediment_espanol.aspx. [Último acceso: 12 Febrero 2018].
- [27] «SlideShare,»16.Noviembre.2014.[En.línea].Available:
<https://es.slideshare.net/karenlitzel/contaminacin-de-agua-el-aporte-de-los-sedimentos-41631134>. [Último acceso: 12 Febrero 2018].
- [28] Gutiérrez, Miriam Janet Gil. Adriana María Soto. Jorge Iván Usma. Omar Darío, «Contaminantes emergentes en aguas. Efectos y posibles tratamientos,» 21 Noviembre 2012. [En línea]. Available: <https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2017/08/Contaminantes-emergentes-en-aguas-efectos-y-posibles-tratamientos.pdf>. [Último acceso: 21 Febrero 2018].
- [29] «msssi,»Noviembre.2007.[En.línea].Available:
<https://www.msssi.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/compuestosQuimicosPeligrososSalud.pdf>. [Último acceso: 23 Enero 2018].
- [30] Alda, L. Damià Barceló y María José López, «Fundación Nueva Cultura del Agua. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes,» [En línea]. Available: https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf. [Último acceso: 18 Febrero 2018].
- [31] *La Vanguardia*, 28 Noviembre 2016.
- [32] «Tipos de Contaminación,» 27 Noviembre 2014. [En línea]. Available:
<https://tiposdecontaminacion.net/contaminacion-termica-definicion-causas-efectos-y-maneras-de-pararla/>. [Último acceso: 24 Febrero 2018].
- [33] G. S. Capote, *Uso de adsorbentes para la depuración de aguas*, Pontevedra, 2015.
- [34] J. B. Baturone, *Tratamiento de aguas grises para su reutilización y posible implantación en buques de la Armada*, Pontevedra, 2016.
- [35] Ombretta Paladino, Arianna Moranda, Mahdi Seyedsalehi, «A Method for Identifying Pollution Sources of Heavy Metals and PAH for a Risk-Based Management of a Mediterranean Harbour,» Fei Li, <https://www.hindawi.com/journals/scientifica/2017/4690715/#B23>, Génova, Nov 2017.
- [36] «RESEARCH.GATE,»[En.línea].Available:
https://www.researchgate.net/profile/Victor_Camacho-Ibar/publication/242014203_Fatty_acids_as_indicators_of_source_of_organic_matter_to_the_Upper_Gulf_of_California_Acidos_grasos_como_indicadores_del_origen_de_la_materiaorganica_en_los_sedimentos_del_Alto. [Último acceso: 13 Febrero 2018].
- [37] Usman Nasiru Usman, Mohd Ekhwan Toriman, Hafizan Juahir, Musa Garba Abdullahi, Ali Auwalu Rabi, Hamza Isiyaka, «Assessment of Groundwater Quality Using Multivariate Statistical Techniques in Terengganu,» *Science and Technology* 2014, , vol. 4(3):, pp. 42-49, 2014.
- [38] Rajkumar Herojeet, Madhuri S. Rishi, Renu LataKonchok Dolma, «Quality characterization and pollution source identification of surface water using multivariate statistical techniques, Nalagarh Valley, Himachal Pradesh, India,» *Appl Water Sci* (2017) 7: 2137. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-017-0600-y#citeas>, India, Septiembre 2017.
- [39] «NCBI,» International Journal of Environmental Research and Public Health, 3 Marzo 2017. [En línea]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5369096/#B14-ijerph-14-00260>. [Último acceso: 23 Enero 2018].

- [40] Pilgrim CM, Mikhailova EA, Post CJ, Hains JJ., «Spatial and temporal analysis of land cover changes and water quality in the Lake Issaqueena watershed, South Carolina,» Clemson University, 109 Drive, Clemson, SC, 29634, USA.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25124990>, Clemson. USA, Agosto 2015.
- [41] A. K. HUA, «Identifying the source of pollutants in Malacca River using GIS approach,» Department of Environmental Sciences, Faculty of Environmental Studies, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia, Junio 2017.
- [42] Beristáin, Beatriz. Torres «Scielo,» 2013. [En línea]. Available:
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992013000300001.
[Último acceso: 1 Enero 2018].
- [43] Alejandro Regalado Méndez, Ever Peralta Reyes, Carlos Alberto González Rugerio, «Cómo hacer un modelo matemático,» Universidad del Mar, Campus Puerto Angel, Instituto de Industrias y Ecología Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca. México, Mayo-Agosto 2008.
- [44] «Environmental Protection Agency US,» [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/exposure-assessment-models>. [Último acceso: 06 Febrero 2018].
- [45] «California Watershed Assessment Manual,» [En línea]. Available:
<http://cwam.ucdavis.edu/models.htm>. [Último acceso: 06 Febrero 2018].
- [46] «Environmental Protection Agency US,» [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/exposure-assessment-models/basins>. [Último acceso: 06 Febrero 2018].
- [47] «medvesa,» [En línea]. Available: http://www.medvsa.es/fichas_modelos/Cormix.html. [Último acceso: 25 Enero 2018].
- [48] L. Ferrer, «Estudio de dispersión de un vertido de aguas,» BIOENER ENERGIA, Pasaia, 2005.
- [49] «epa,» [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/exposure-assessment-models/hsctm2d>.
[Último acceso: 19 Enero 2018].
- [50] Maza, Carmen Luz de la, «MANEJO Y CONSERVACIÓN DE RECURSOS FORESTALES,» 2007. [En línea]. Available:
http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/120397/Evaluacion_de_Impactos_Ambientales.pdf. [Último acceso: 19 Enero 2018].
- [51] Fernando Andino, Marlon Recarte, Michael Spilsbury, «LA FUNCION DELTA DE DIRAC,» *REVISTA DE LA ESCUELA DE FÍSICA, UNAH*, vol. II, n° 1, 2014.
- [52] «FREEFEM,» [En línea]. Available: <http://www.freefem.org>. [Último acceso: 5 Febrero 2018].
- [53] «IPOPT,» [En línea]. Available: <https://projects.coin-or.org/Ipopt>. [Último acceso: 5 Febrero 2018].
- [54] Schnabel, J. E. Dennis and R. B. Schnabel, Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations, SIAM.