



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis de doctora en Geología

“Procesos condicionantes de la movilidad de hidrocarburos  
provenientes de pérdidas de combustible en estaciones de  
servicio, Bahía Blanca”

Victoria Zanello

Bahía Blanca

2024

Argentina

## Prefacio

La versión final digital de tesis presentada se entrega como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Geología, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Gabinete de Geología Ambiental, dependiente del Departamento de Geología durante el periodo comprendido entre el 01 de abril del 2018 y el 10 de marzo del 2024, bajo la dirección del Dr. Claudio Lexow y la codirección de María Amelia Cubitto.

*Victoria Zanewo*  
VICTORIA ZANEWO



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 10/07/2024, mereciendo la calificación de 10  
(SOBRESALIENTE)

## Agradecimientos

---

A Claudio, director de esta tesis, por brindarme sus conocimientos y apoyo para realizar esta investigación. A María Amelia, codirectora de esta tesis, por aceptar este reto, enseñarme el mundo de la microbiología y por la dedicación puesta en este proyecto, haciendo que le tome tanto cariño a la disciplina que a las cepas las llamo *mis niñas*... ¡Gracias por acompañarme en este largo camino!

A Javier por recibirme en Valencia, compartir sus conocimientos conmigo sobre modelado y por integrarme a su grupo de trabajo que recuerdo con tanto cariño. Gracias a todo el grupo de hidrogeología del Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente (IIAMA-UPV).

Al Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur, por las facilidades proporcionadas y por ser mi lugar por tantos años.

A las personas de la Municipalidad de Bahía Blanca que me llevaron a las campañas de muestreo y me proporcionaron algunos de los datos utilizados en esta tesis.

A Gabi y Lu, por enseñarme no sólo a hacer docencia, sino a crecer como persona y profesional. Gracias por su incondicional apoyo y por hacer que el lugar de trabajo sea un sitio al que disfrutes ir.

A Cari, que me enseñó mucho de Química y también de lo que es la investigación, persona muy generosa y apasionada por su trabajo. Agradezco también a toda la oficina de Química Inorgánica, que me compartieron sus conocimientos, me recibieron en sus oficinas y laboratorios y me hicieron sentir una integrante más del grupo. A pesar que los resultados no pudieron estar en la tesis, valoro mucho el tiempo y el cariño...Gracias!!!

A la oficina de precarios, que lindo lugar por favor!! y a todos los que estuvieron por ahí y compartimos un mate, una charla y también nuestros problemas. Una mención especial a Aini, Mica y Gise que fueron mi compañía este último tiempo. Nada hubiese sido lo mismo sin Uds. y su apoyo.

A mi familia, por escucharme siempre a pesar que no supieran de que les estaba hablando, por ser mi soporte a la distancia, por confiar en mí y apoyarme en todo momento. No se imaginan lo importante que fueron en este proceso ¡Simplemente gracias!

A todos mis amigos, las chicas de la ofi, los de la banda, las geowoman, los que se encuentran a la distancia....Gracias por sus palabras de aliento siempre y por estar cuando necesité compañía o un abrazo para seguir.

A Leo por todo...por ser mi compañero en esta vida, por su apoyo emocional y técnico, por darme la confianza que necesitaba para terminar este ciclo y básicamente por estar conmigo en este viaje que fue largo y tuvo de todo...

Simplemente GRACIAS a todos los que con una palabra o un gesto me dieron aliento para seguir.

Vicky

## Resumen

La contaminación de acuíferos con hidrocarburos es un problema común en la actualidad, debido principalmente al extensivo uso de los combustibles derivados del petróleo, los cuales se utilizan a lo largo de todo el país. En la actualidad, la ciudad de Bahía Blanca se establece como un destacado centro industrial y comercial en la región Pampeana. En respuesta a la creciente demanda de combustibles, ha experimentado un notorio crecimiento en la infraestructura de estaciones de servicio. No obstante, este aumento conlleva un incremento en la posibilidad de fugas y derrames de combustible, generando así una amenaza inminente para la integridad de los recursos hídricos subterráneos y la calidad del suelo.

El trabajo de tesis realizado tuvo como objetivo principal identificar y evaluar los procesos condicionantes de la movilidad y persistencia de estos combustibles en la zona no saturada y zona saturada de la ciudad. Para esto se realizaron muestreos y ensayos en la zona vadosa y en el acuífero freático en distintos sectores del ejido urbano. A pesar que la litología que se encontró es heterogénea, hay predominancia de niveles limosos en los primeros metros y presencia de gravas y/o arenas en los niveles acuíferos, en todos los casos con importante presencia de  $\text{CaCO}_3$ . Los sedimentos fueron asignados a la Formación Maldonado, Formación Bahía Blanca y Formación Luján. El acuífero freático fue estudiado a partir de 22 sitios distribuidos en la ciudad. El comportamiento del nivel freático mostró un sentido general de escurrimiento subterráneo hacia el sector SO de la ciudad, donde se encuentra el estuario. La calidad del agua presentó variaciones según la zona de muestreo, sin embargo, su condición de no ser apta para consumo humano se mantuvo en todos los casos. La composición del agua subterránea es mayormente clorurada sódica, salvo en la zona central de la ciudad que torna a bicarbonatada sódica.

Como uno de los principales procesos que actúan en la zona saturada se investigó la degradación microbiana de los hidrocarburos por comunidades autóctonas. Para esto se tomaron muestras del acuífero freático en diferentes ambientes, cercanos a estaciones de servicio y en la universidad. La respuesta de las poblaciones bacterianas actúa como alerta de contaminación. En este caso, los recuentos de bacterias degradadoras de hidrocarburos, indican la persistencia de los mismos en los sitios

estudiados. La cuantificación de estas bacterias podría ser un aporte importante a los controles de rutina de los sistemas de almacenamiento subterráneo de las estaciones de servicio que complementarían los resultados químicos. Dentro de las cepas reconocidas y aisladas se destaca la presencia de *Pseudomonas aeruginosa* y de *Rhodococcus qingshengii*, ambas con un importante potencial para producir surfactantes y degradar hidrocarburos.

Finalmente, se planteó la ejecución de un modelo hidrodinámico que permita predecir el comportamiento de los compuestos BTEX dentro de la zona no saturada. Para esto se utilizó el software HYDRUS 2D/3D. Según el análisis de transporte de los compuestos en la fase disuelta, se determinó que el benceno y el tolueno son los compuestos más móviles y más peligrosos. No sólo porque superan los límites propuestos por la legislación, sino porque lo hacen en poco tiempo y para la mayoría de los escenarios planteados.

Esta investigación será esencial para establecer los principios básicos que guiarán las futuras actividades de remediación del suelo y del agua subterránea en áreas afectadas por fugas de los sistemas subterráneos de almacenamiento de hidrocarburos.

## Abstract

Hydrocarbon contamination of aquifers is a common problem today, mainly due to the extensive use of petroleum fuels used throughout the country. Today, the city of Bahía Blanca is an important industrial and commercial centre in Pampeana region. In response to the growing demand for fuel, the city has seen a remarkable expansion of its petrol station infrastructure. However, this growth has increased the possibility of fuel leaks and spills, posing an immediate threat to the integrity of groundwater resources and soil quality.

The main objective of the thesis was to identify and evaluate the processes that determine the mobility and persistence of these fuels in the unsaturated and saturated zones of the city. Sampling and testing were carried out in the vadose zone and in the phreatic aquifer in different sectors of the urban area. Although the lithology is heterogeneous, there is a predominance of silty layers in the first metres and the presence of gravel and/or sand in the aquifer layers, in all cases with a significant presence of CaCO<sub>3</sub>. The sediments were assigned to the Maldonado, Bahía Blanca and the Luján Formation. The phreatic aquifer was studied at 22 points distributed throughout the city. Groundwater behaviour showed a general direction of runoff towards the SW sector of the town where the estuary is located. The quality of the water varied according to the area sampled, but in all cases, it remained unsafe for human consumption. The composition of the groundwater is mostly sodium chloride, except in the central area of the city, where it becomes sodium bicarbonate.

The microbial degradation of hydrocarbons by indigenous communities was studied as one of the main processes operating in the saturated zone. For this purpose, samples were taken from the phreatic aquifer in different environments, near petrol stations and at the university. The response of the bacterial populations acts as a contamination alarm. In this case, the number of hydrocarbon-degrading bacteria indicates the persistence of hydrocarbons in the sites studied. The quantification of these bacteria could be an important contribution to the routine control of underground storage systems at petrol stations, complementing the chemical results. Among the strains identified and isolated, the presence of *Pseudomonas aeruginosa* and *Rhodococcus qingshengii* stands out, both of which have significant potential for producing surfactants and degrading hydrocarbons.

Finally, a hydrogeological model was proposed to predict the behaviour of BTEX compounds in the unsaturated zone. The HYDRUS 2D/3D software was used for this purpose. According to the transport analysis of the compounds in the dissolved phase, benzene and toluene were found to be the most mobile and dangerous compounds. Not only because they exceed the limits proposed by the legislation, but also because they do so in a short time and for most of the scenarios considered.

This research is essential to establish the basic principles that will guide future soil and groundwater remediation activities in areas affected by leaks from underground hydrocarbon storage systems.

## INDICE

---

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Motivación del trabajo de investigación .....	1
1.2. Objetivos generales .....	3
1.2.1. Objetivos específicos .....	3
1.3. Hipótesis .....	3
1.4. Bibliografía .....	4
CAPITULO 2. MARCO NORMATIVO Y CONCEPTUAL.....	6
2.1. Normas para la inspección y control de los sistemas de almacenamiento de subterráneo de hidrocarburos .....	6
2.3. Los combustibles .....	10
2.3.1. Los compuestos BTEX .....	10
2.4. Distribución en fases de los combustibles .....	12
2.4.1. Estudios antecedentes de combustibles en Bahía Blanca.....	14
2.5. Bibliografía .....	14
CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA .....	19
3.1. Localización del área de estudio .....	19
3.2. Relieve y geomorfología.....	20
3.2.1. Relieve y geomorfología regional.....	20
3.2.2. Relieve y geomorfología de Bahía Blanca.....	21
3.3. Geología.....	22
3.3.1. Geología regional.....	22
3.3.2. Geología de Bahía Banca.....	24
3.4. Hidro meteorología .....	27
3.4.1. Tratamiento de los datos .....	28
3.4.2. Pluviometría.....	28
3.4.3. Temperatura .....	30
3.4.4. Viento.....	31
3.5. Aguas superficiales y subterráneas .....	31
3.5.1. Aguas superficiales .....	31
3.5.2. Hidrogeología .....	33
3.6. Bibliografía .....	35
CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA E HIDRODINÁMICA DE LA ZONA NO SATURADA Y ZONA SATURADA .....	40

4.1	Introducción .....	40
4.2	Metodología de trabajo .....	41
4.2.1	Sitios de muestreo .....	41
4.2.2	Análisis sedimentológico y textural .....	44
4.2.3	Mineralogía de la zona no saturada.....	46
4.2.4	Permeabilidad de la zona no saturada .....	46
4.2.5	Contenido de carbono orgánico total .....	47
4.2.6	Relevamiento hidrogeológico .....	47
4.2.6	Análisis químicos del agua subterránea .....	48
4.2.7	Determinación de la conductividad hidráulica de la zona saturada .....	48
4.3	Resultados y discusiones.....	49
4.3.1	Descripción de las muestras en campo.....	49
4.3.2	Análisis textural de la zona no saturada.....	53
4.3.3	Conductividad hidráulica de la zona no saturada.....	59
4.4	Caracterización zona saturada.....	61
4.4.1	Mapa de isopiezas .....	61
4.4.2	Variaciones del nivel freático .....	62
4.4.3	Caracterización físico-química del acuífero freático .....	64
4.4.4	Conductividad hidráulica de la zona saturada.....	70
4.5	Conclusiones .....	71
4.6	Bibliografía .....	72
CAPÍTULO 5. PROCESOS BIOLÓGICOS INTRÍNSECOS DE LA ZONA SATURADA .....		75
5.1	Introducción .....	75
5.2	Antecedentes .....	77
5.3	Metodología de trabajo .....	79
5.3.1	Sitios de muestreo .....	79
5.3.2	Cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos .....	83
5.3.3	Aislamiento en agar .....	84
5.3.3	Tinción de Gram .....	86
5.3.4	Ensayo dispersión de la gota.....	86
5.3.5	Ensayo de degradación.....	87
5.3.6	Identificación de los aislamientos por secuenciación del ADNr 16S .....	89
5.4	Resultados .....	89
5.4.1	Cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos en muestras de agua de los sitios estudiados .....	89
5.4.2	Aislamiento y estudio de las cepas bacterianas más representativas .....	93
5.4.3	Capacidad surfactante .....	93

5.4.4. Ensayo de degradación.....	95
5.4.5 Identificación molecular .....	96
5.5. Discusión.....	96
5.6. Conclusiones .....	99
5.7. Bibliografía .....	100
<b>CAPÍTULO 6. MODELO NUMÉRICO CON HYDRUS 2D/3D.....</b>	<b>107</b>
6.1. Introducción .....	107
6.2. Antecedentes .....	108
6.3. Hipótesis de movilidad de los combustibles .....	110
6.4. Metodología .....	113
6.4.1. Sitios de estudio .....	113
6.4.2. Modelo conceptual.....	114
6.4.3. Modelo numérico .....	115
6.4.4. Legislación.....	125
6.5. Análisis de sensibilidad.....	125
6.6. Resultados .....	126
6.6.1. Movilidad de compuestos BTEX en fase disuelta. ....	126
6.6.2. Adsorción de BTEX en zona no saturada .....	136
6.6.3. Concentración de BTEX lixiviados en el acuífero.....	139
6.6.4. Análisis de sensibilidad.....	141
6.7. Discusiones .....	141
6.8. Conclusiones .....	143
6.9. Bibliografía .....	144
<b>CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>150</b>
7.1. Conclusiones finales .....	150
7.2. Recomendaciones .....	152

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO 2

*Figura 1. Pérdida de combustible desde un SASH y su distribución en fases en la ZNS y la ZS. \_\_\_\_ 13*

### CAPITULO 3

*Figura 2. Ubicación de la ciudad de Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. \_\_\_\_\_ 19*

<i>Figura 3. Ambientes geomorfológicos de la ciudad de Bahía Blanca. Tomado y modificado de Pérez Marfil et al., 2019.</i>	22
<i>Figura 4. Columna estratigráfica de la cuenca del Colorado en la región de Bahía Blanca (Modificado de Bonorino, 1988)</i>	24
<i>Figura 5. Columna estratigráfica de la ciudad de Bahía Blanca.</i>	25
<i>Figura 6. Precipitaciones anuales para la serie de datos 2008-2021.</i>	29
<i>Figura 7. Precipitaciones distribuidas por estaciones para la serie de datos 2008-2021</i>	30
<i>Figura 8. Temperaturas máximas, mínimas y medias para la serie de datos 2008-2021</i>	31
<i>Figura 9. a) Cuenca hidrográfica del arroyo Napostá Grande. b) Recorrido del arroyo en la ciudad de Bahía Blanca.</i>	32
<i>Figura 10. Cuadro hidro-estratigráfico de la cuenca del Colorado en la región de Bahía Blanca (modificado de DYMAS, 1974).</i>	33
<b>CAPITULO 4</b>	
<i>Figura 11. Mapa ubicación de los sitios de muestreo de la ZNS.</i>	42
<i>Figura 12. Mapa ubicación de los sitios de muestreo de la ZS</i>	43
<i>Figura 13. a) Pozos por duplicado para la realización del ensayo del sondeo inverso. b) Medición con sonda piezométrica del nivel de agua en el pozo 1.</i>	47
<i>Figura 14. Perfiles litológicos levantados a partir de la información de campo.</i>	52
<i>Figura 15. Mapa geológico de las formaciones de la ciudad de Bahía Blanca. Tomado y modificado de Caló et al 1999.</i>	53
<i>Figura 16. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 1.</i>	54
<i>Figura 17. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 2.</i>	55
<i>Figura 18. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 3.</i>	55
<i>Figura 19. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 4.</i>	56
<i>Figura 20. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 5.</i>	57
<i>Figura 21. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 6.</i>	58
<i>Figura 22. Conductividad hidráulica de la ZNS evaluada en 4 sitios. Las barras negras corresponden al desvío estándar.</i>	60

<i>Figura 23. Mapa de flujo regional correspondiente al período junio - julio 2019.</i>	62
<i>Figura 24. a) Ubicación de los pozos de monitoreo del sitio M. b) Ubicación de los pozos de monitoreo del sitio L.</i>	63
<i>Figura 25. Variaciones mensuales de la profundidad del nivel freático (m) medidas en los pozos de los sitios M y L relacionado con las precipitaciones (mm) mensuales.</i>	64
<i>Figura 26. Diagrama Piper de las muestras de agua subterránea.</i>	67
<i>Figura 27. Distribución espacial de los diagramas Stiff.</i>	68
<i>Figura 28. Distribución espacial de los diagramas Stiff presentados en este trabajo y los presentados en el trabajo de Zanello et al 2022.</i>	70
<i>Figura 29. Conductividades hidráulicas calculadas para el acuífero freático. Las barras verticales negras indican el desvío estándar para cada ensayo de campo.</i>	71
<b>CAPITULO 5</b>	
<i>Figura 30. Mapa ubicación de los sitios de muestreo y ampliación de la ubicación de los pozos.</i>	80
<i>Figura 31. a) Toma de muestra desde pozo de monitoreo con muestreador tipo bailer. b) Frascos estériles donde se tomaron las muestras. c) Siembra de las muestras y sus diluciones. d) Tubos con siembra en medio Busnell Hass con petróleo crudo.</i>	83
<i>Figura 32. Siembra en placa con la técnica de agotamiento en superficie en agar BH.</i>	85
<i>Figura 33. a) Tubos positivos con actividad surfactante. b) Tubos positivos sin generación de surfactantes.</i>	87
<i>Figura 34. Tubos con actividad de bacterias (+), tubos sin actividad de bacterias (-), tubos control con y sin petróleo. En algunos tubos positivos se puede observar la generación de membranas y de coloración.</i>	90
<i>Figura 35. Recuento de bacterias degradadoras de hidrocarburos en agua del acuífero de Bahía Blanca. Resultados expresados en NMP de BDH/mL para cada sitio</i>	91
<i>Figura 36. a) Tubo positivo con coloración y petróleo emulsionado por surfactantes junto con tubo control con petróleo. b) Tubo positivo con coloración junto con tubo control con petróleo. c) Tubo positivo con reflectancia UV y tubo positivo sin reflectancia.</i>	92

<i>Figura 37.a) Ensayo de la dispersión de la gota de aceite con resultado negativo. b) Ensayo de la dispersión de la gota de aceite con resultado positivo.</i>	94
<i>Figura 38. Cepas en tubos previo al ensayo de degradación, se puede observar la coloración amarillenta que tienen los tubos pertenecientes a las cepas PAD4A1.2A, PAD11 y VY</i>	95
<i>Figura 39. Porcentaje de degradación de los aislamientos con sus desvíos estándares indicados como líneas negras. Valores calculados por la Fórmula 3, sección 5.3.5</i>	96
<b>CAPITULO 6</b>	
<i>Figura 40. Modelo conceptual de transporte BTEX en la ZNS, fases y procesos.</i>	111
<i>Figura 41. Ubicación de los sitios dónde se realizaron las simulaciones.</i>	114
<i>Figura 42. Definición del dominio de trabajo y dimensiones.</i>	118
<i>Figura 43. Condiciones iniciales de altura de presión (h) definidas linealmente.</i>	118
<i>Figura 44. Litología por sitio de estudio y dimensiones.</i>	119
<i>Figura 45. Condiciones de borde impuestas y tipos de flujos.</i>	120
<i>Figura 46. Flujo atmosférico para el período 2017-2021.</i>	124
<i>Figura 47. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio L para los diferentes tiempos.</i>	128
<i>Figura 48. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio F para los diferentes tiempos.</i>	129
<i>Figura 49. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio M para los diferentes tiempos.</i>	130
<i>Figura 50. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio F con biodegradación activa.</i>	131
<i>Figura 51. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio F sin biodegradación.</i>	132
<i>Figura 52. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio L con biodegradación activa.</i>	133
<i>Figura 53. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio L sin biodegradación.</i>	134
<i>Figura 54. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio M con biodegradación activa.</i>	135
<i>Figura 55. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio M sin biodegradación.</i>	136
<i>Figura 56. Adsorción de compuestos BTEX después de 1825 días. Escenarios con biodegradación activa y sin biodegradación. Valores guías para calidad de suelos de uso urbano.</i>	138
<i>Figura 57. Ampliación de las concentraciones adsorbidas en los escenarios con biodegradación.</i>	138
<i>Figura 58. Lixiviación al nivel freático de compuestos BTEX a lo largo del tiempo. Escenarios con biodegradación activa y sin biodegradación. Valores guías para calidad de agua subterránea.</i>	140

## INDICE DE TABLAS

### CAPITULO 2

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los compuestos BTEX. \_\_\_\_\_ 11

### CAPITULO 4

Tabla 2. Valores de COT en % para cada profundidad analizada. \_\_\_\_\_ 59

### CAPITULO 5

Tabla 3. Resultados obtenidos con el ensayo de dispersión de la gota de aceite,  $x$  corresponde a la media y  $\sigma$  al desvío estándar calculados. \_\_\_\_\_ 94

Tabla 4. Especie con la mayor similitud con los aislamientos secuenciados. \_\_\_\_\_ 96

### CAPITULO 6

Tabla 5. Parámetros de los compuestos BTEX. \_\_\_\_\_ 115

Tabla 6. Parámetros hidráulicos del suelo. \_\_\_\_\_ 117

Tabla 7. Propiedades físicas del suelo. \_\_\_\_\_ 119

Tabla 8. Parámetros de los solutos utilizados en el modelo para cada sitio \_\_\_\_\_ 123

Tabla 9. Valores guías. \_\_\_\_\_ 125

### ANEXO II

Tabla 1. Valores de precipitación para la serie de datos 2008-2021 \_\_\_\_\_ 161

Tabla 2. Valores de temperatura para la serie de datos 2008-2021 \_\_\_\_\_ 161

### ANEXO III

Tabla 1. Posición geográfica de los sitios de estudio de la zona no saturada y profundidad del nivel freático. \_\_\_\_\_ 163

Tabla 2. Posición geográfica de los sitios de estudio de la zona saturada, profundidad del nivel freático y nivel piezométrico. \_\_\_\_\_ 163

Tabla 3. Variaciones mensuales del nivel freático (NF), conductividad eléctrica (Cond.) para los pozos de los sitios L y M. \_\_\_\_\_ 165

*Tabla 4. Análisis físico-químicos para los diferentes sitios. In: incolora; HC: hidrocarburos; CE: conductividad eléctrica; TSD: total de sólidos disueltos.* \_\_\_\_\_ 166

ANEXO IV

*Tabla 1. Características de las muestras estudiadas.* \_\_\_\_\_ 174

ANEXO V

*Tabla 1. Parámetros de ingreso para el análisis de sensibilidad.* \_\_\_\_\_ 187

*Tabla 2. Resultados obtenidos para cada caso donde fue aplicado el análisis de sensibilidad.* \_\_\_\_ 190

# CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1. Motivación del trabajo de investigación

Las estaciones de servicio son lugares esenciales para el funcionamiento de nuestra sociedad moderna, aunque también presentan riesgos para el medio natural y la salud pública debido al potencial de transmisión de sustancias peligrosas hacia el subsuelo y el agua subterránea. La contaminación con hidrocarburos es una problemática de interés mundial y su evolución en los distintos ambientes hidrogeológicos involucrados es seguida en detalle por diversos autores, entre ellos (Cline et al., 1991; Lesser y Saval, 2001; Balseiro-Romero et al., 2018). La afectación ambiental derivada de las pérdidas de combustible en estaciones de servicio es un tema de gran relevancia en la actualidad, especialmente en áreas urbanas y periurbanas donde la densidad de estos establecimientos es significativa. Bahía Blanca, como una ciudad en constante crecimiento y desarrollo industrial, no es ajena a este problema.

Una de las principales fuentes de contaminación en estos escenarios es la pérdida de combustibles producida desde los sistemas de almacenamiento subterráneo de hidrocarburos (SASH) (Silva, 2005). Las fugas de combustibles desde estos sitios son normales, una vez generadas comienza la acumulación y cuando la cantidad es suficiente, los compuestos orgánicos migran verticalmente a través de la matriz de la zona no saturada (ZNS). Dependiendo de los volúmenes derramados, pueden alcanzar también el acuífero freático. Las características propias de los combustibles (densidad, volatilidad, solubilidad, etc.) como las del subsuelo (humedad de la ZNS, profundidad del nivel freático, permeabilidad, etc.) son los condicionantes de la distribución, migración y acumulación de los hidrocarburos.

Los combustibles (nafta y diésel) son una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular, compuesto principalmente por alcanos, ciclo-alcanos y compuestos aromáticos, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre. Se conoce como BTEX a un conjunto de compuestos químicos orgánicos que se encuentran en los combustibles, integrados por el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno. Los compuestos BTEX constituyen la mayor parte de la fracción soluble de los combustibles (Fetter et al., 1999), por lo que el estudio de problemas medioambientales asociados a estaciones de servicio implica directamente el estudio de BTEX (Rodrigo Ilarri, et al., 2018). Todos

ellos son considerados compuestos tóxicos y peligrosos y se incluyen como tales en la lista de elementos susceptibles de análisis en las legislaciones de varios países. En esta tesis se trabajará de acuerdo a la Ley 24051, Decreto 831/93 (Argentina) y a las Directrices Españolas (D.E., 2020).

Los BTEX son compuestos tóxicos para los seres humanos y pueden causar graves problemas de salud, como cáncer, enfermedades del sistema nervioso central y del sistema inmunológico. Estos químicos también pueden afectar a los animales y plantas que dependen del agua y del suelo para sobrevivir. El benceno se destaca por tener mayor movilidad y toxicidad en relación a los otros, además de ser un compuesto carcinogénico para los humanos (WHO, 1996). Su mayor movilidad en el agua está dada por una mayor solubilidad efectiva y un menor potencial de sorción, por lo cual el benceno tiende a generar plumas de mayor extensión en relación a otros hidrocarburos (Atteia y Guillot, 2007; Seagren y Becker, 2002).

Debido a que la mayor parte de los problemas de contaminación se dan en zonas ampliamente urbanizadas y con poca disponibilidad de datos, contar con un modelo para la interpretación del transporte y destino de los combustibles es fundamental. El avance actual en la creación de programas de computación modernos y cada vez más complejos, como el HYDRUS 2D/3D (Simunek et al., 2018), facilita la transformación de un modelo hidrogeológico conceptual específico en una herramienta interpretativa. El programa utiliza un modelo de elementos finitos para resolver de manera numérica las ecuaciones de Richards, que describen el flujo de agua en el medio no saturado-saturado, y las ecuaciones de Fick (advección-dispersión) para el transporte de solutos en dos dimensiones. De esta manera, al introducir condiciones iniciales y de contorno definidas por el usuario, se logra simular un modelo conceptual de la hidrodinámica de la ZNS y el comportamiento de los solutos transportados. Esto permite establecer relaciones con los procesos observados en experiencias de campo.

En esta tesis se busca analizar de manera integrada, el transporte y el destino de algunos compuestos de los combustibles, condicionado por el accionar de los procesos naturales intervinientes: biodegradación, adsorción, dilución y dispersión, reacciones químicas y volatilización. El aumento de puntos de expendio de combustible requiere un mejor estudio de los terrenos en los cuales se implantan estos

servicios. La metodología planteada, será de aplicación directa para el análisis de esta problemática en la ciudad y se podrá extrapolar a cualquier región con las modificaciones necesarias.

## **1.2. Objetivos generales**

El objetivo general de la presente tesis es identificar y evaluar los procesos condicionantes de la movilidad y persistencia de los hidrocarburos provenientes de las pérdidas de combustible en las estaciones de servicio. Además, proponer un modelo para predecir el comportamiento en la ZNS de los compuestos BTEX. Estas investigaciones resultarán fundamentales en los lineamientos básicos de las futuras tareas de remediación del subsuelo y agua subterránea en sitios afectados por pérdidas desde los SASH.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

Los objetivos específicos de la presente tesis son:

- Generar información básica, hidrogeológica e hidrodinámica, para elaborar el modelo de funcionamiento del sistema subsuperficial no saturado y saturado.
- Determinar la influencia de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos que componen la ZNS y la ZS sobre el comportamiento hidrodinámico y el transporte de los hidrocarburos.
- Identificar y cuantificar los procesos naturales potencialmente intervinientes: biodegradación, adsorción, dilución y dispersión, reacciones químicas y volatilización.
- Evaluar la existencia y efectividad de la población microbiana autóctona como encargadas de la degradación de parte de los combustibles.
- Identificar, evaluar y modelar los principales procesos que sufren los compuestos BTEX durante su transporte en la ZNS utilizando los datos obtenidos a lo largo de esta tesis.

## **1.3. Hipótesis**

Las suposiciones sobre las que se desarrollaron las diferentes propuestas de trabajo de investigación fueron:

- 1- Las heterogeneidades del subsuelo de la ciudad de Bahía le confieren diferencias en las propiedades hidráulicas de la ZNS y ZS.
- 2- La población microbiana autóctona en sitios contaminados por hidrocarburos es importante y es la responsable de la degradación de los mismos sin necesidad de inoculación de cepas bacterianas alóctonas.
- 3- La ZNS actúa como primer y más eficiente barrera para la protección del acuífero dando lugar a los principales procesos considerados sumideros para las diferentes fases de los hidrocarburos.

#### **1.4. Bibliografía**

Atteia, O., y Guillot, C. (2007). Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *Journal of contaminant hydrology*, 90(1-2), 81-104.

Balseiro-Romero, M., Monterroso, C., y Casares, J. J. (2018). Environmental fate of petroleum hydrocarbons in soil: review of multiphase transport, mass transfer, and natural attenuation processes. *Pedosphere*, 28(6), 833-847.

Cline, P. V., Delfino, J. J., y Rao, P. S. C. (1991). Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures. *Environmental science & technology*, 25(5), 914-920.

Fetter, C. W., Boving, T. B., y Kreamer, D. K. (1999). *Contaminant hydrogeology* (Vol. 1138). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Lesser, J., y Saval, S. (2001). Principales hidrocarburos contaminantes de suelos y acuíferos: identificación y características. *Teorema revista técnico-ambiental*, 6(23), 34-45.

Rodrigo Ilarri J., Romero Ballesteros L., y Rodrigo Clavero M. E. (2018) Modelación matemática de la concentración de BTEX en la zona no saturada: evaluación de la distribución de masa entre las fases. *Agua subterránea, medio ambiente, salud y patrimonio. Congreso Ibérico*, Salamanca, 497–506.

Seagren, E. A., y Becker, J. G. (2002). Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 6(3), 156-172.

Silva, M. A. B. D. (2005). *Sistema de classificação fuzzy para áreas contaminadas* (Doctoral dissertation, PhD thesis, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil).

Šimůnek, J. I. R. K. A., Van Genuchten, M. T., y Šejna, M. (2006). The HYDRUS software package for simulating two-and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Technical manual, version, 1, 241.

World Health Organization (WHO). (1996). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information, 2:2. Geneva.

## CAPITULO 2. MARCO NORMATIVO Y CONCEPTUAL

---

En este capítulo se considerarán los Decretos y Reglamentaciones que estableció y establece el Ministerio de Energía de la Nación respecto al funcionamiento y acondicionamiento de los sistemas de almacenaje subterráneos de las estaciones de servicio. Además, se sumará una breve recopilación bibliográfica utilizada a lo largo de la tesis sobre los hidrocarburos, los combustibles y algunos compuestos volátiles en especial.

### **2.1. Normas para la inspección y control de los sistemas de almacenamiento de subterráneo de hidrocarburos**

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron conceptos y disposiciones referidas a las instalaciones subterráneas para el almacenamiento y despacho de combustible que fueron consideradas según las disposiciones legales de nuestro país. Hasta el presente, y a pesar de los acondicionamientos establecidos por el Ministerio de Energía de la Nación a las estaciones expendedoras, en el registro histórico de la Agencia Ambiental del municipio son varios los casos reportados, en los últimos años, de pérdidas de hermeticidad en los SASH. Se entiende por SASH a todo conjunto de tanques y sus cañerías asociadas que tengan como finalidad almacenar productos combustibles y cuyo volumen está, por lo menos, en un 10% por debajo de la superficie de la tierra, cualquiera sea su capacidad, destinados a instalaciones comerciales de expendio (Resolución 0419/1993).

El Decreto Nacional 2.407/1983 fue el primer precepto en regular la comercialización de combustibles en estaciones de servicio y demás bocas de expendio. En este Decreto se estableció, entre otras cosas, que los tanques debían ser cilíndricos y contruidos con chapa de acero soldada con un espesor mínimo determinado en función de su diámetro (diámetro hasta 191 cm, espesor mínimo de la chapa 4,76 mm; entre 191 y 228 cm, espesor mínimo de 6,00 mm; entre 228 y 286 cm, espesor mínimo de 7,81 mm y diámetro de más de 286 cm, espesor mínimo de la chapa 9,00 mm). Además, cada tanque debería ser instalado conforme a lo dispuesto en el Decreto, donde su parte superior, se tiene que encontrar 1 metro por debajo del nivel de playa. En caso de existir más de un tanque subterráneo la distancia entre ellos, conforme al medio que los separe, no sería inferior a 1 metro cuando se tratare de suelo natural o arena;

de no menos de 30 centímetros cuando se tratare de mampostería o 10 centímetros cuando fuere de hormigón. Tanque y cañería subterráneos deben estar protegidos contra la acción corrosiva del suelo. En aquellos lugares en que, por ubicación, una pérdida pudiera afectar a subsuelos vecinos, túneles y/o cámaras de servicios públicos y/o pozos de extracción de agua, el tanque a instalar debería contar con protección especial. La misma podrá consistir en revestimiento de hormigón, tanque de doble pared o cualquier otro método técnicamente aceptable y aprobada por la Secretaría de Energía.

El Decreto N°1212 con fecha 8 de noviembre de 1989 se creó con el fin de quitar la cuota al crudo y desregularizar el precio de los combustibles. Sin embargo, en este Decreto se estableció que, las instalaciones de nuevas bocas de expendio serían libres, estando sujetas únicamente a las normas de seguridad y técnicas que determine la Secretaría de Energía. Por este motivo, en 1993, se consideró la necesidad de generar la Resolución 0419 que creó el registro de empresas auditoras de seguridad en almacenamientos, bocas de expendio de combustibles, plantas de fraccionamiento de G.L.P (gas licuado del petróleo) y refinerías de petróleo para regular esta actividad.

Esta Resolución determinó, a los efectos de normalizar los requisitos técnicos para las tareas de detección de pérdidas en instalación SASH, que las empresas utilizarán tecnologías y equipamiento que cumplan con lo especificado en las Normas E.P.A. (Environmental Protection Agency de los Estados Unidos). También determinó que sería obligatorio para todos los SASH realizar y conservar los informes de control de inventario mensual y realizar el ensayo de detección de pérdidas o ensayo de hermeticidad: dicho ensayo debe realizarse en cada uno de los tanques y líneas subterráneas que compone el SASH vinculado con la edad de la instalación. De acuerdo a la edad de los SASH las pruebas de hermeticidad deben realizarse según los siguientes plazos:

1. Tanques nuevos, instalados y en servicio el último año anterior a la vigencia de la presente resolución y hasta cinco años de edad deberán realizar un ensayo cada cinco años a contar desde la fecha de su instalación.
2. Más de cinco años y hasta diez años deberán realizar un ensayo cada tres años.

3. Más de diez años deberán realizar un ensayo cada dos años.

También se determinó que las instalaciones SASH existentes de acero desnudo debían contar con un sistema de protección anticorrosivo consistente en la aplicación de protección catódica, ya sea mediante ánodos de sacrificio o corriente impresa, en todos los casos y cualquiera sea la edad de la instalación, dando para esto un máximo de 3 años desde derogada la Resolución. Este aspecto deja claro que la incorporación de protección anticorrosiva o la utilización de tanques y líneas no metálicas, no exime el cumplimiento de la realización del control de inventario diario y de los ensayos de hermeticidad mencionados.

A pesar de que, desde hace algunos años, los tanques subterráneos más utilizados son del tipo doble pared no se encuentra una legislación que lo ordene. La preferencia por este tipo de dispositivos en desmedro de los de simple pared, tiene directa relación con evitar la contaminación del subsuelo que provoca la corrosión del material y el alto costo que demanda la remediación. Los tanques simple pared, al momento de instalarlos, muchas veces sufren el daño del revestimiento y es en ese lugar donde comienza la corrosión para luego convertirse en un punto de pérdida (Granero et al., 2018). Por este motivo, se recomiendan los recipientes con contención secundaria. No solo por su resistencia sino también porque garantizan el monitoreo desde su instalación, ya que cuentan con un vacuómetro instalado en la doble pared que automáticamente avisa ante una rotura (Granero et al., 2018).

## **2.2. Los hidrocarburos**

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por átomos de carbono e hidrógeno. La estructura molecular consiste en una cadena de átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificadas, y abiertas o cerradas. Además, los hidrocarburos se pueden clasificar en dos tipos: aromáticos y alifáticos. Los hidrocarburos aromáticos son una clase de compuestos orgánicos que contienen al menos un anillo bencénico, una estructura cíclica formada por seis átomos de carbono con enlaces dobles conjugados. Esta estructura le confiere una estabilidad particular debido a la resonancia, distribución de electrones a lo largo del anillo. Ejemplos comunes de estos hidrocarburos son el benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos. Los hidrocarburos alifáticos son compuestos orgánicos que

no contienen anillos aromáticos. Se pueden clasificar en saturados (alcanos), cuando todos sus carbonos tienen cuatro enlaces simples, o insaturados que presentan al menos un enlace doble (alquenos u olefinas) o triple (alquino o acetilénico) en sus enlaces de carbono. Estos hidrocarburos también pueden ser a-cíclicos, los cuales presentan sus cadenas abiertas, ya sea lineales (que carecen de cadenas laterales) o ramificadas, los cuales presentan cadenas laterales. Por otro lado, pueden ser cíclicos (ciclo alcanos), que se definen como hidrocarburos de cadena cerrada, ya sea como mono-cíclicos, que tienen un solo ciclo o poli-cíclicos, que contienen varios ciclos.

Los combustibles (nafta y diésel) son una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular y estructura química. Están compuestos principalmente por alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Los hidrocarburos que mayor problemática representan para el ambiente son los de alto peso molecular, pues son relativamente inmóviles, de baja volatilidad y baja solubilidad en agua (Dorn y Salanitro, 2000). Muchos de ellos son carcinógenos y mutagénicos. La Organización Mundial de la Salud define dieciséis hidrocarburos como contaminantes prioritarios y más dañinos para la salud por sus efectos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoreno, benzo(k)fluoreno, benzo(a)pireno, indeno pireno, dibenzo(ah)antraceno y benzo(ghi)perileno (Nadal et al., 2004).

La contaminación por estos compuestos orgánicos afecta las propiedades físicas y químicas del suelo. Se pueden observar cambios en la estructura del suelo debido a la ruptura de los agregados, aumento de la retención de agua en la capa superior, cambio en el potencial hídrico, aumento del carbono orgánico, disminución del pH, entre otros (Semarnat, 1996). Además, los hidrocarburos disminuyen el crecimiento e interfieren en el desarrollo normal de la flora y fauna de numerosas formas (Dorn y Salanitro, 2000; van Gestel et al., 2000). Por otro lado, la presencia de estos compuestos en el suelo representa un contacto directo con el ecosistema a través de diferentes mecanismos: evaporación, lixiviación, arrastre por aguas superficiales, etc. (Weber y Miller, 1989), extendiéndose por largas distancias y aumentando así la superficie contaminada.

Algunos hidrocarburos, aun en concentraciones pequeñas, pueden ser sometidos a un proceso de bioacumulación en la cadena alimentaria e incluso biomagnificación, es decir, que su concentración se incrementa al pasar a través de la misma (Davies et al., 2006; Kelly et al., 2007; Takeuchi et al., 2009; Fatemi y Baher, 2009; Sharma et al., 2009).

### **2.3. Los combustibles**

El petróleo como tal tiene poca utilidad, su gran importancia es como materia prima para la producción de los combustibles de mayor uso. Como ya se mencionó, los combustibles son mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Además, pueden contener pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y otros elementos como aditivos. La composición química exacta (es decir, el porcentaje preciso de cada constituyente) de cada uno de los combustibles puede variar, dependiendo de la fuente y de otros factores (ATSDR, 1995).

El diésel o gasoil derivado del petróleo está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo isoparafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos (incluyendo naftalenos y alcalobencenos). La fórmula química general del diésel común es  $C_{12}H_{23}$ , incluyendo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos cuyas fórmulas van desde  $C_{10}H_{20}$  a  $C_{15}H_{28}$ . La densidad promedio es de 850 g/L. (ATSDR, 1995)

La nafta también es una mezcla de cientos de hidrocarbonos individuales desde  $C_4$  (butanos y butenos) hasta  $C_{11}$  como, por ejemplo, el metilnaftaleno. Tiene alrededor de un 40% de aromáticos y 20% de olefinas (alquenos). Tiene una densidad de 720 g/L, un 15% menos que el gasoil (ATSDR, 1995).

En esta tesis se utilizarán para el desarrollo del modelo teórico los conceptos referidos un grupo de compuestos aromáticos en particular, los BTEX.

#### **2.3.1. Los compuestos BTEX**

Se conoce como BTEX a un conjunto de compuestos químicos orgánicos aromáticos integrados por el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno (en la Tabla 1 se encuentran las propiedades físicas y químicas). Estos compuestos se encuentran en los combustibles vehiculares formando gran parte de la

fracción soluble. Como ya se mencionó, esta característica es fundamental y hace que el estudio de problemas ambientales asociados a combustibles implique directamente el estudio del BTEX (Rodrigo Ilarri et al., 2018). La contaminación por BTEX del subsuelo y las aguas subterráneas suele estar relacionada con fugas desde tanques de almacenamiento subterráneos, la fabricación de pinturas, lacas y barnices a base de disolventes y las actividades de las plantas de gas manufacturado (Buswell, 2001). Los compuestos BTEX representan hasta el 80% del total de VOC (compuestos orgánicos volátiles) en plantas petroquímicas (Fatehifar et al., 2008) y representan hasta el 59% (p/p) de los productos de la gasolina (Barona et al., 2007).

*Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los compuestos BTEX.*

	<b>Benceno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenceno</b>	<b>Xileno</b>
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
<b>Peso molecular (g/mol) <sup>a</sup></b>	78,11	92,13	106,16	106,16
<b>Densidad (mg/L) <sup>b</sup></b>	0,87	0,87	0,87	0,88
<b>Solubilidad (mg/L) <sup>c</sup></b>	1791	535	161	175
<b>Constante Ley de Henry a 25°C (kPatm<sup>3</sup>/mol) <sup>d</sup></b>	0,557	0,66	0,843	0,551

<sup>a</sup> Dean, 1985; <sup>b</sup> Weast y Lide, 1989; <sup>c</sup> Dean, 1985 y Howard, 1990; <sup>d</sup> Farhadian et al., 2008

Los mayores peligros a corto plazo de los BTEX incluyen la posible toxicidad aguda para la vida acuática, así como posibles peligros por inhalación por la sociedad. Los peligros potenciales a largo plazo (crónicos) de estos compuestos incluyen cambios en el hígado y efectos nocivos en los riñones, el corazón, los pulmones y el sistema nervioso (Irwin, 1997). La exposición humana a estos compuestos en forma de mezcla puede provocar daños neurológicos, respiratorios, genéticos y del sistema excretor y otros problemas de salud que van desde irritación de los ojos, las membranas mucosas y la piel hasta el debilitamiento del sistema nervioso, la reducción de la función de la médula ósea y el cáncer. A pesar de los efectos negativos, se siguen utilizando estos compuestos debido a su amplio uso en diversas aplicaciones.

De los BTEX, el benceno se destaca por tener mayor movilidad y toxicidad en relación con los otros compuestos, además de ser un compuesto carcinogénico para los humanos (WHO, 1996). Su mayor movilidad está dada por una mayor solubilidad efectiva y un menor potencial de sorción, por lo cual el benceno tiende a generar plumas disueltas de mayor extensión con relación a otros hidrocarburos (Atteia y Guilott, 2007; Seagren et al., 2002). La extensión de estas plumas depende de una serie de factores que controlan el transporte y los procesos de atenuación natural. Estos factores pueden estar relacionados con las características de la fuente (como la duración de la fuga y el volumen derramado), el entorno físico (como la litología, la fracción de carbono orgánico, la geoquímica y la velocidad del flujo) y el biótico (diversidad y densidad de la microbiota) (Deeb et al., 2002; Seagren et al., 2002; Logeshwaran et al., 2018).

Una característica particular de estos compuestos BTEX es que son altamente receptivos al ataque microbiano y la degradación ocurre principalmente en condiciones aeróbicas (An et al., 2001). Actualmente se cuenta con datos de que los BTEX son biodegradados por una amplia variedad de microorganismos (Smith, 1994; Tsao et al., 1998; Díaz et al., 2002).

#### **2.4. Distribución en fases de los combustibles**

Cuando se produce una acumulación de combustible debido a fugas desde los SASH, estos hidrocarburos se encuentran tanto en la ZNS como en la zona saturada (ZS). En la zona de aireación, están adsorbidos a los granos de los sedimentos formando una película, disueltos en el agua gravitacional o en fase gaseosa en los espacios porosos. En cambio, en el agua subterránea, estos hidrocarburos se encuentran como fase libre no acuosa (FLNA), emulsionados, disueltos o adsorbidos a los sólidos en suspensión (Figura 1).

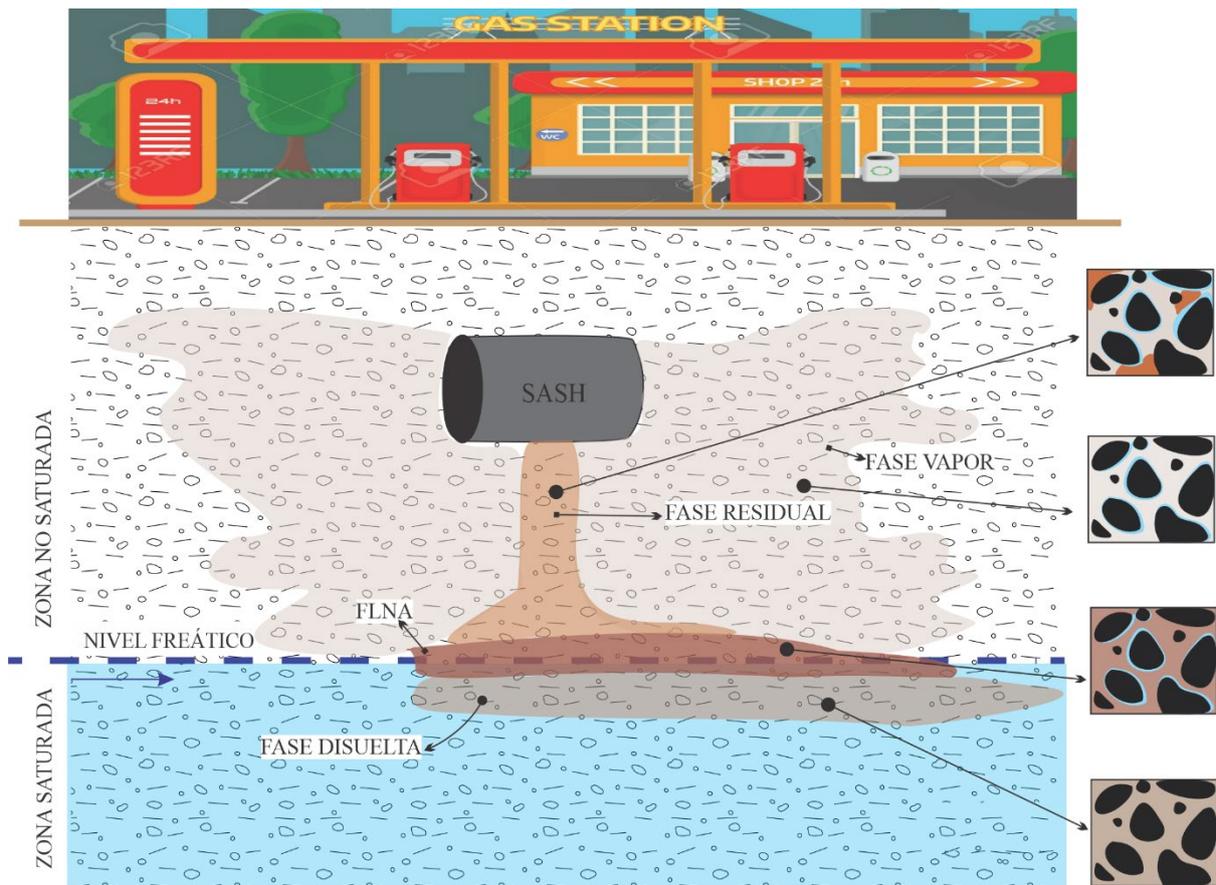


Figura 1. Pérdida de combustible desde un SASH y su distribución en fases en la ZNS y la ZS.

La FLNA se refiere a la parte del combustible que se separa y se desplaza como una entidad independiente en el subsuelo, sin mezclarse con el agua subterránea. La movilidad de esta fase está condicionada por el medio poroso. Al moverse a través de la ZNS, el producto queda parcialmente retenido por las partículas del subsuelo, presentándose como pequeñas cantidades aisladas dentro de los poros, lo que caracteriza la fase residual sin movilidad significativa en el medio poroso.

Una porción del combustible que se encuentra en contacto con el agua se disuelve formando una pluma de contaminación llamada fase disuelta. La fase disuelta tiene una alta movilidad y es responsable de transportar el contaminante a largas distancias desde la fuente de generación.

La fase vapor está presente principalmente en la ZNS y en cantidades insignificantes en la ZS. Esta fase presenta alta movilidad y puede acumularse en espacios confinados como garajes subterráneos, sótanos, etc.

Debido a la alta movilidad de la fase disuelta y la fase de vapor y también la insignificante movilidad que caracteriza la fase residual y adsorbida, con el tiempo estas fases de hidrocarburos tienden a ser cada vez más distintas. Por lo tanto, para comprender las características de las plumas de contaminación, es necesario conocer el comportamiento del combustible en el subsuelo, así como los mecanismos de transporte que implican cada paso de desagregación. Si la FLNA está presente, el combustible se distribuirá en todas las fases, de acuerdo con los principios de equilibrio termodinámico y las cinéticas de transferencia de masa.

#### **2.4.1. Estudios antecedentes de combustibles en Bahía Blanca**

En la ciudad de Bahía Blanca se han realizado numerosos estudios sobre la presencia de combustibles en distintos sectores de la ZNS y acuífero freático de la ciudad. Los estudios comenzaron en el año 1991, a través de la Cátedra de Hidrogeología de la UNS (Lexow y Bonorino, 1991; Lexow, 1994). Se realizó un censo de las estaciones de servicio de la ciudad y se comprobó que la mayoría de éstas presentaban pérdida de combustible desde sus SASH, de al menos los últimos 15 años. También se comprobó la presencia de hidrocarburos en el acuífero freático en varios sectores de la ciudad (Lexow y Bonorino, 2002)

Trabajos más actuales permitieron estudiar la dispersión de la FLNA en el acuífero (Lexow et al., 2016), el comportamiento de esta fase a partir del estudio de los parámetros Pristano/Heptadecano (Pr/nC17) y Fitano/Octadecano (Fi/nC18) (Carbajo et al., 2017). También se realizaron ensayos para probar la existencia de bacterias degradadoras de hidrocarburos en el acuífero freático (Zanello et al., 2019). Finalmente, el trabajo de tesis de Pera Vallejos (2021) permitió determinar el grado de afectación del entorno de cuatro estaciones de servicio de la ciudad.

### **2.5. Bibliografía**

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for fuel oils Department of Health and Human Services. Public Health Service Atlanta. G.A., USA.

An, H. R., Park, H. J., y Kim, E. S. (2001). Cloning and expression of thermophilic catechol 1, 2-dioxygenase gene (catA) from *Streptomyces setonii*. FEMS microbiology letters, 195(1), 17-22.

Atteia, O., y Guillot, C. (2007). Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *Journal of contaminant hydrology*, 90(1-2), 81-104.

Barona, A., Elias, A., Arias, R., Acha, E., y Cano, I. (2007). Desorption and Biofiltration for the Treatment of Residual Organic Gases Evolved in Soil Decontamination Processes. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 30(11), 1499-1505.

Buswell, J. A. (2001). Fungal biodegradation of chlorinated monoaromatics and BTEX compounds. In *British Mycological Society Symposium Series (Vol. 23, pp. 113-135)*.

Carbajo Castoldi, M., Pera Vallejos, G., y Lexow, C. (2017). Hidrocarburos en fase libre sobre la capa freática en la ciudad de Bahía Blanca. VI Congreso Bianual PROIMCA IV Congreso Bianual PRODECA. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Bahía Blanca.

Davies, O. A., Allison, M. E., y Uyi, H. S. (2006). Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus var radula*) from the Elechi Creek, Niger Delta. *African journal of Biotechnology*, 5(10).

Deeb, R. A., Sharp, J. O., Stocking, A., McDonald, S., West, K. A., Laugier, M., Alvarez, P. J. J., Kavanaugh, M. C. y Alvarez-Cohen, L. (2002). Impact of ethanol on benzene plume lengths: Microbial and modeling studies. *Journal of Environmental Engineering*, 128(9), 868-875.

Dean, J. A. (1985). *Lange's Handbook of Chemistry*, 13 edition, New York, McGraw-Hill Book Company.

Díaz, M. P., Boyd, K. G., Grigson, S. J., y Burgess, J. G. (2002). Biodegradation of crude oil across a wide range of salinities by an extremely halotolerant bacterial consortium MPD-M, immobilized onto polypropylene fibers. *Biotechnology and bioengineering*, 79(2), 145-153.

Dorn, P. B., y Salanitro, J. P. (2000). Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation. *Chemosphere*, 40(4), 419-426.

Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., y Larroche, C. (2008). In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review. *Bioresource technology*, 99(13), 5296-5308.

Fatehifar, E., Kahforoshan, D., Khazini, L., Soltanmohammadzadeh, J., y Sattar, H. (2008, September). Estimation of VOC emission from wastewater treatment unit in a petrochemical plant using emission factors. In *WSEAS Conferences Cantabria, Spain, Santander*.

- Fatemi, M. H., y Baher, E. (2009). A novel quantitative structure–activity relationship model for prediction of biomagnification factor of some organochlorine pollutants. *Molecular diversity*, 13, 343-352.
- Granero, A., Perez, M., Pontalti, C., y Billordo, I. P. Manual de seguridad para extracción de SASH. Trabajo final (inédito). UTN La Plata. pp.106.
- Howard, P. H. (1990). *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*, New York, Lewis Publishers.
- Irwin, R. E. A. (1997). Fuel oil number 2–heating oil entry. En: R.J. Irwin (Ed.), *Environmental Contaminants Encyclopedia*. Fort Collins, CO, National Park Service.
- Kelly, B. C., Ikonomidou, M. G., Blair, J. D., Morin, A. E., y Gobas, F. A. (2007). Food web specific biomagnification of persistent organic pollutants. *science*, 317(5835), 236-239.
- Lexow, C. (1994). “Las Estaciones de Servicio como fuentes de Contaminación del Agua Subterránea”. *Revista Museo de Ciencias*, Año II, Número 3. Bahía Blanca. 4 - 8.
- Lexow, C., y Bonorino, A. G., (1991). "Contaminación del Agua Subterránea por Derrames de Hidrocarburos en la ciudad de Bahía Blanca". *Primeras Jornadas Municipales sobre Medio Ambiente - Bahía Blanca. Resúmenes*. 53.
- Lexow, C., y A. G. Bonorino, 2002. “Degradación de hidrocarburos en terrenos loésicos”, *Revista de la Asociación Argentina Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*. No. 17, 69-74.
- Lexow, C., Pera Vallejos, G., Tonelli, S., y Carrica, J. (2016). Dispersión de hidrocarburos disueltos en el acuífero freático a partir de la fase libre no acuosa. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*. ASAGAI, No 37, 67- 75.
- Logeshwaran, P., Megharaj, M., Chadalavada, S., Bowman, M., y Naidu, R. (2018). Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental technology & innovation*, 10, 175-193.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., y Domingo, J. L. (2004). Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental pollution*, 132(1), 1-11.
- Pera Vallejos, G. (2021). Contaminación de hidrocarburos livianos en el acuífero freático de Bahía Blanca. Tesis (Inédita), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

- Rodrigo Ilarri J., Romero Ballesteros L., y Rodrigo Clavero M. E. (2018) Modelación matemática de la concentración de BTEX en la zona no saturada: evaluación de la distribución de masa entre las fases. Agua subterránea, medio ambiente, salud y patrimonio. Congreso Ibérico, Salamanca, 497–506.
- Sharma, C. M., Rosseland, B. O., Almvik, M., y Eklo, O. M. (2009). Bioaccumulation of organochlorine pollutants in the fish community in Lake Årungen, Norway. *Environmental Pollution*, 157(8-9), 2452-2458.
- Seagren, E. A., y Becker, J. G. (2002). Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 6(3), 156-172.
- Semarnat. (1996). Los Suelos de Tabasco Restauración, Conservación y Uso. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Gobierno Constitucional del Estado de Tabasco. México D.F., México.
- Smith, M. R. (1990). The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. *Biodegradation*, 1, 191-206.
- Takeuchi, I., Miyoshi, N., Mizukawa, K., Takada, H., Ikemoto, T., Omori, K., y Tsuchiya, K. (2009). Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  isotope ratios as guides to trophic web structure. *Marine Pollution Bulletin*, 58(5), 663-671.
- Tsao, C. W., Song, H. G., y Bartha, R. (1998). Metabolism of benzene, toluene, and xylene hydrocarbons in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(12), 4924-4929.
- van Gestel, C. A., van der Waarde, J. J., Derksen, J. G. M., van der Hoek, E. E., Veul, M. F., Bouwens, S., Rusch, B. y Stokman, G. N. (2001). The use of acute and chronic bioassays to determine the ecological risk and bioremediation efficiency of oil-polluted soils. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(7), 1438-1449.
- Weast, R. C., y Lide, C. R. C. (1989). *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, FL, CRC Press, Inc.
- Weber, J. B., y Miller, C. T. (1989). Movement of organic chemicals over and through soils. *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 305-334.
- World Health Organization (WHO). (1996). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information, 2:2. Geneva.

Zanello, V., Cubitto, M. A., y Lexow C. (2019). Evaluación de la contaminación de hidrocarburos en el acuífero freático de Bahía Blanca mediante la cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos. XV Congreso Argentino de Microbiología. Acta Resumen.

## CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

### 3.1. Localización del área de estudio

Los sitios que sirvieron de estudio para el desarrollo de la presente tesis se encuentran distribuidos en la ciudad de Bahía Blanca, ubicada en el suroeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina, aproximadamente entre 38°39' y 38°48' de latitud sur y entre 62°21' y 62°10' de longitud oeste (Figura 2). La localidad es la cabecera del partido homónimo conformado por las ciudades de Bahía Blanca, Ingeniero White, General Daniel Cerri y Cabildo. Está ubicada en la transición entre la región Pampeana y la región Patagónica, con las cuales cuenta con múltiples conexiones viales y ferroviarias.



Figura 2. Ubicación de la ciudad de Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

La ciudad de Bahía Blanca se ha consolidado como uno de los más importantes centros comerciales, culturales, educativos y deportivos del interior del país. Constituye un nudo de transportes y comunicaciones entre los flujos económicos del suroeste de la provincia de Buenos Aires y del valle del Río Negro. Además, gracias a su infraestructura terrestre, marítima y las cercanías al puerto

comercial de aguas profundas ubicado en la vecina localidad de Ingeniero White, establece relaciones a nivel regional, nacional e internacional. Según el Censo Nacional de Población y Vivienda (INDEC, 2022), Bahía Blanca tiene un total de población de 336.574 habitantes, constituyéndose así en el decimoséptimo conglomerado urbano del país.

## **3.2. Relieve y geomorfología**

### **3.2.1. Relieve y geomorfología regional**

El relieve general donde se localiza el partido de Bahía Blanca no muestra ondulaciones marcadas, por lo que corresponde a la definición de “planicie plana” (Rice, 1983) y por su altitud respecto al nivel del mar se lo considera como una “llanura”. La evolución del relieve en esta zona involucra principalmente episodios eólicos, procesos de erosión/depositación en los valles de los ríos que drenan la región y eventos de origen marino en la faja litoral.

La región comprende una amplia planicie extendida desde el piedemonte de la Sierra de la Ventana hasta los sectores cercanos a la costa atlántica. La actividad fluvial ha incidido en este paisaje desarrollando los valles aluviales que drenan o han drenado los excedentes hídricos desde las nacientes hacia la desembocadura, posición en la que se observa una influencia tanto de procesos fluviales como marinos (González Uriarte, 2010).

La unidad geomorfológica donde se encuentra emplazada el área de estudio es el nivel de planación general. Se manifiesta como un continuo topográfico, clasificable como una llanura, considerada por su génesis un sediplano. Las alturas registradas oscilan entre 400-350 msnm en el pie de las sierras hasta los 70-60 msnm en el frente de escarpa de erosión. La pendiente regional se orienta hacia el sur y los gradientes son del orden de 5% en las cercanías del pie de sierra, pero distalmente toman valores menores de 0,5% (González Uriarte, 1984).

La ciudad ofrece el panorama de una planicie con desniveles que descienden hacia la costa. Hacia el noreste aparecen terrazas de 70 metros de altura, mientras que hacia el suroeste se encuentra el mar, como límite natural en forma de estuario.

### 3.2.2. Relieve y geomorfología de Bahía Blanca

Las primeras unidades geomorfológicas de Bahía Blanca fueron definidas por Fidalgo (1983) en la zona costera, dónde diferenció en antiguas y actuales. Denominó unidades geomorfológicas actuales a las que funcionan en la actualidad, dentro de las cuales se pueden distinguir la llanura aluvial, el relleno de marea y los canales de marea. Las unidades geomorfológicas antiguas fueron divididas en dos grupos: 1) formas elaboradas por la acción marina (cordones litorales y playa, plataforma de abrasión) y; 2) formas elaboradas por procesos y agentes continentales (manto eólico, conos aluviales y coluviales).

Varios años después, Caló et al. (1999) determinaron que en la ciudad se pueden reconocer tres rasgos geomorfológicos generales. Una amplia peniplanicie pedemontana, cuya elevación supera escasamente los 100 msnm en la parte norte y este y que desciende suavemente hacia el oeste y sur hasta alturas no mayores a los 60 msnm. La parte final de esta planicie se continúa con un faldeo, comprendido entre las cotas de 10 y 60 - 80 msnm, que constituye un complejo coluvio-aluvio y conos aluviales coalescentes. En el oeste de esta zona, los conos aluviales originados por acción fluvial son de gran extensión y su coalescencia hace que topográficamente se presenten como llanuras aluviales, que pueden estar algo disimuladas por el manto eólico y que morfológicamente funcionan como una bajada. Los conos coluviales se encuentran en la zona este del área y son producto del movimiento en masa de materiales sobre pendientes favorables para su desplazamiento. La región que se extiende entre las curvas de 0 y 10 msnm, conforma el área litoral, correspondiente a una antigua llanura de marea con playas, ahora emergida.

Finalmente, Pérez Marfil et al. (2019) publican un mapa de la ciudad con cuatro ambientes geomorfológicos: llanura de marea, abanico aluvial, aluvio-coluvio y peniplanicie, donde cada una de estas zonas tiene las características ya descriptas por Caló et al. (1999) pero se ilustra con mayor detalle la diferenciación entre las zonas, especialmente la de conos aluviales y aluvio-coluvio (Figura 3)

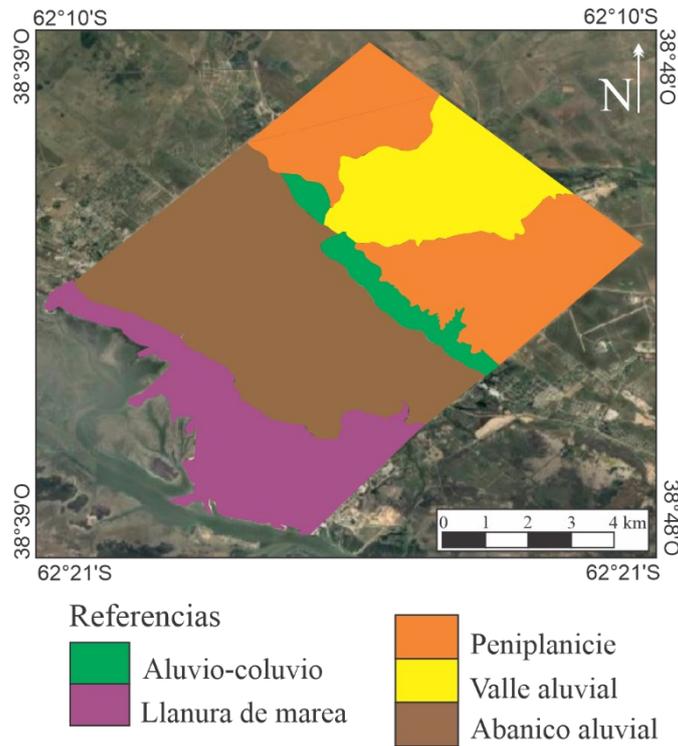


Figura 3. Ambientes geomorfológicos de la ciudad de Bahía Blanca. Tomado y modificado de Pérez Marfil et al., 2019.

### 3.3. Geología

#### 3.3.1. Geología regional

Regionalmente el área de estudio se ubica dentro del sector noroccidental de la cuenca del Colorado. Esta cuenca fue reconocida por primera vez mediante sísmica de refracción realizada por Ewing et al. (1963) en la provincia de Buenos Aires. Sin embargo, la descripción de la estratigrafía y estructura del subsuelo se pudo llevar a cabo gracias al gran número de pozos exploratorios de hidrocarburos, de agua subterránea y la abundante información asociada a la interpretación de datos geofísicos. Esta cuenca se encuentra comprendida entre el positivo de las Sierras Bonaerenses (Yrigoyen, 1975) y el Macizo Nordpatagónico.

La geología de la cuenca del Colorado fue estudiada por numerosos autores entre los que se pueden mencionar Harding, 1984; Kaasschieter, 1965; Fidalgo et al., 1975; Yrigoyen, 1975 y 1999; Lesta et al., 1979 y 1980; Zambrano, 1980. Harding (1984) describió para esta cuenca una evolución desarrollada cronológicamente en tres etapas: una fase de pre-rift, una de rift y una de cuenca interior, vinculada a un hundimiento térmico (“sag”) seguida por un período final de relleno de margen pasivo.

Las rocas del basamento paleozoico se agrupan en el estadio de pre-rift (Pángaro et al., 2011). Estas rocas corresponden a sedimentos que fueron afectados por un metamorfismo de bajo grado (cuarcitas, arcilitas) en contacto con brechas, esquistos y gneises. Sobre este basamento y mediante una discordancia angular, se depositó durante el Jurásico Superior al Pleistoceno, un importante espesor de sedimentos.

La columna estratigráfica comienza con una secuencia de areniscas, conglomerados y fangolitas de origen continental, que fue definida por Zambrano (1972) y Lesta et al. (1979 y 1980) como Formación Fortín. La etapa de “sag” comprendería sedimentitas asignadas a las formaciones Río Colorado y Pedro Luro. Las rocas de la Formación Río Colorado son de edad Cretácico Superior y constituyen depósitos mayormente continentales con microfauna. Suprayaciendo y en discordancia, se depositó la Formación Pedro Luro constituida por depósitos de tipo deltaicos con un elevado contenido de micro y macro fósiles que permitieron asignarle una edad Maastrichtiano-Daniano. En la porción media del relleno de la cuenca, se reconoció un episodio efusivo localizado, denominado Formación Ranquel. Se trata de coladas basálticas y tobas que se encuentran sobre la Formación Pedro Luro.

Finalmente se encuentra el estadio de margen pasivo que está asociado a la evolución del margen atlántico y abarca la secuencia cenozoica. Comienza con las formaciones Elvira y Ombucta, unidades que según Yrigoyen (1999) serían equivalentes laterales. La Formación Ombucta está formada por pelitas y tobas rosadas y fue asignada por Malumián y Nández (1996) al Paleoceno. La Formación Elvira está integrada por areniscas de color gris a verdoso con intercalaciones pelíticas y abundante fauna de invertebrados que permitió asignarle una edad Eocena-Oligocena (Malumián y Nández, 1996). En el Mioceno temprano a medio se produce otro gran avance marino que vuelve a transgredir en el continente y se encuentra representado por la Formación Barranca Final. Los depósitos de la Formación Barranca Final pasan transicionalmente a sedimentos limo areno-arcillosos, con intercalaciones de arenas y gravas correspondientes a la Formación Chasicó, asignada al Mioceno superior (Bonorino, 1988). El pasaje de esta formación al denominado genéricamente "Sedimentos Pampeanos" (Fidalgo et al., 1975) es transicional, encontrándose este último ampliamente distribuido en toda la cuenca aflorando o en posiciones muy cercanas a la superficie.

ERA	PERIODO	ÉPOCA		
CENOZOICO	CUATERN		FM. PAMPEANO	
		NEÓGENO	PLIOCENO	FM. BARRANCA FINAL
	MIOCENO		Margen pasivo	
	PALEÓGENO	OLIGOCENO EOCENO PALEOCENO		FM. ELVIRA-OMBUCTA
				FM. PEDRO LURO
				FM. COLORADO
	CRETÁCICO			FM. FORTIN
	JURÁSICO			
	PALEOZOICO Y PRECÁMBRICO			BASAMENTO

Secuencia de relleno la cuenca (entre FM. PEDRO LURO y FM. COLORADO)

Secuencia de relleno de fosa (entre FM. FORTIN y FM. COLORADO)

Secuencia de pre-fosa (entre FM. FORTIN y BASAMENTO)

Figura 4. Columna estratigráfica de la cuenca del Colorado en la región de Bahía Blanca (Modificado de Bonorino, 1988).

### 3.3.2. Geología de Bahía Blanca

La geología de la ciudad de Bahía Blanca y sus alrededores se puede observar en la Figura 5 y fue descripta y desarrollada por Fidalgo et al., 1975 y 1983.

ERA	PERIODO	ÉPOCA	UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS	
			Fm. Continentales	Fm. Marinas y costeras
CENOZOICO	CUATERNARIO	HOLOCENO	Fm. Bahía Blanca Fm. La Vitícola	
		PLEISTOCENO	Fm. Luján Mbo. Río Salado Mbo. Guerrero	Fm. Las Escobas Fm. Maldonado
			Discordancia erosiva	
			Fm. Pampeano	

*Figura 5. Columna estratigráfica de la ciudad de Bahía Blanca.*

**Formación Pampeano:** Esta unidad, correlacionable con la formación del mismo nombre mencionada en la sección anterior, abarca por completo el área de estudio y se encuentra aflorando o muy cerca de la superficie. En la zona más alta de la ciudad y hasta la cota de 10 msnm esta unidad está aflorando o cubierta por sedimentos eólicos o aluviales de muy poco espesor. De la cota de 10 msnm hacia la costa, se encuentra por debajo del nivel del mar y cubierta por depósitos de albuferas, lagunas costeras y en algunos casos por sedimentos correspondientes a la última ingresión marina posterior al Pleistoceno. Los sedimentos de esta formación son del tipo loessoide. Son principalmente arenas a arenas limosas con cemento carbonático y carbonato de calcio secundario en forma de venillas o enrejados. La composición mineralógica de la fracción arena limosa corresponde a: plagioclasas, cuarzos, litoclastos volcánicos, ortosa, augita, hipersteno, magnetita y limonita. La fracción arcilla de estos sedimentos está compuesta por: montmorillonita, illita y caolinita (Fidalgo et al., 1983).

**Formación Lujan:** Corresponde a una unidad que se encuentra totalmente encauzada dentro de los valles más antiguos del río Sauce Chico y el río Napostá Grande. Presenta un espesor aproximado de 3 metros y contiene dos miembros: el Miembro Río Salado y el Miembro Guerrero. Esta formación fue descripta principalmente en las proximidades del denominado “Puente Canesa” y también en las vecindades del cruce de la Ruta nº3 y el río Sauce Chico (Fidalgo et al., 1983).

El Miembro Guerrero se encuentra en la base de la Fm. Luján. Tiene un espesor de unos 30 cm aproximadamente, está constituido por arenas con rodados de tosca de 1 a 2 cm de diámetro proveniente de la Fm Pampeano subyacente y pasa gradualmente a limos arcillosos hacia el tope con colores que pasan de castaño a verde. La edad coincide con la última glaciación importante, fines del Pleistoceno (Fidalgo et al., 1983).

El Miembro Río Salado se encuentra en discordancia erosiva sobre el anterior, en la base presenta unos 60 a 70 cm de sedimentos limoarenosos a arcillosos de color gris a blanquecino y puede haber intercalaciones de materia orgánica muy finas. Por encima se encuentran sedimentos eólicos, limoarenosos de color castaño con espesores que varían entre 50 y 80 cm. A este miembro se le atribuyó una edad Holoceno (Fidalgo et al., 1983).

**Formación Maldonado:** Los sedimentos de esta unidad se encuentran en áreas costeras, desde la cota de 10 - 12 msnm hasta la costa y se pueden extender debajo del nivel del mar actual. Sobre esta formación se encuentran asentados el Puerto de Bahía Blanca y las localidades de Ingeniero White, Balneario Maldonado, Gral. Cerri, Villarino Viejo entre otras. Los espesores de esta unidad varían mucho debido a la erosión que parece haber sufrido, sin embargo, las mayores potencias se encuentran en la zona comprendida entre el canal principal y la línea de pleamar. Esta formación con tendencia grano decreciente se habría originado a partir de dos ambientes, marismas costeras y albuferas. El primero está conformado por arenas finas y limos con cantidades variables de arcillas, los colores son claros, verdes y castaños, y se deberían a su buena aireación. Hacia la parte superior de la columna se encuentran limos y arcillas de color oscuro a negro con abundante proporción de materia orgánica y olor fétido. Se han reconocido en varios sectores restos de conchillas y caracoles. La Formación Maldonado yace en discordancia erosiva sobre la Formación Pampeano y en su techo se pueden encontrar la Formación La Vitícola o la Formación Las Escobas también en discordancia erosiva. La edad está dada por dataciones absolutas y es al menos de 7.000 años antes del presente (Fidalgo et al., 1983).

**Formación Las Escobas:** Esta unidad está representada por cordones arenosos con abundante cantidad de conchillas y se encuentra extendida próxima a la actual costa, por debajo de la cota de 10 msnm. Sus espesores son variables, pero rondan los 2 metros. Los sedimentos de esta unidad son principalmente sedimentos pelíticos (limos y arcillas) y en menor medida arena. A lo largo de todos los perfiles se observaron presencia de valvas en diferentes estados de conservación. La mineralogía de las arcillas es fundamentalmente montmorillonita-illita y en algunos casos se pueden encontrar porcentajes menores de caolinita. La mineralogía de las fracciones más gruesas es igual a la de las formaciones Pampeano y Maldonado. La Formación Las Escobas se apoya en discordancia erosiva sobre la Formación Pampeano o Maldonado y sobre ella se depositan en igual discordancia los sedimentos eólicos de la Formación La Vitícola. Esta formación se corresponde con la última ingesión marina reconocida durante el Holoceno en la zona (Fidalgo et al., 1983).

**Formación La Vitícola:** Está ampliamente distribuida en la región, con espesores variables que rara vez superan el metro. Se trata de sedimentos eólicos, comúnmente limos arenosos a arenas muy finas con cantidades subordinadas de arcillas, sobre el cual se desarrolla el suelo actual. Los colores varían entre castaño amarillento a gris amarillento y suelen tener cantidades variables de materia orgánica. Esta unidad cubre prácticamente a todas las unidades estratigráficas descriptas, haciendo pensar que son depósitos eólicos de diferentes edades (Fidalgo et al., 1983).

**Formación Bahía Blanca:** Unidad aflorante sobre la zona de mayor pendiente comprendida entre las curvas de nivel de 10 y 70 - 80 msnm. Sus depósitos son producidos por procesos de remoción en masa, con forma de conos. Está compuesta por sedimentos con una matriz arenosa a limo arenosa con clastos de tosca y cuarcita de poco tamaño. Sus colores suelen ser castaño. Esta formación fue observada en discordancia erosiva sobre la Formación Pampeano y la Formación Las Escobas, pero no se han encontrado depósitos que la cubran por lo que se la atribuye al Holoceno más reciente (Fidalgo et al., 1983).

### **3.4. Hidro meteorología**

El área de estudio se encuentra latitudinalmente comprendida en la gran faja zonal de los climas templados con características continentales (Campo de Ferreras et al., 2004; Campo et al., 2010), con variaciones térmicas y pluviométricas a lo largo del año. Esto se debe a que se ubica en la zona de encuentro de masas de aire que provienen de los centros Anticiclónicos Subtropicales del Pacífico Sur (frías) y Atlántico Sur (cálidas) respectivamente. Estos climas se caracterizan por registrar temperaturas medias anuales entre 14°C y 20°C y estaciones térmicas bien diferenciadas.

En la zona, el campo térmico es perturbado por el continuo desplazamiento de masas de aire de distinta naturaleza. La alternancia de estas masas de aire determina para Bahía Blanca un tipo de clima de transición entre el cálido y húmedo del este de Buenos Aires y el seco de la Patagonia, según ciclos recurrentes en el tiempo, característica que le confiere fragilidad ambiental en cuanto a la sustentabilidad de los sistemas de producción y disponibilidad del recurso hídrico (Scian, 2010).

### **3.4.1. Tratamiento de los datos**

Para evaluar las condiciones climáticas de la zona de estudio se utilizó la serie de datos 2008-2021 (Servicio Meteorológico Nacional), correspondiente a la estación meteorológica del Aero Club de Bahía Blanca.

La información que se procesó corresponde a valores diarios de precipitaciones, valores máximos y mínimos de temperatura y dirección e intensidad máxima del viento. En el caso de las precipitaciones y la temperatura, se calcularon los valores medios mensuales y anuales. Además, se realizó un agrupamiento de datos por estaciones climáticas. Para la realización de este trabajo se consideró, para todos los casos: verano para los meses de enero, febrero y marzo; otoño para abril, mayo y junio; invierno para julio, agosto y septiembre; y primavera para octubre, noviembre y diciembre.

En la Tabla 1 y 2 del Anexo II se pueden observar los datos de precipitación y temperatura respectivamente, de la serie 2008-2021.

### **3.4.2. Pluviometría**

En la presente tesis se analizó la serie 2008-2021, a partir de la cual el valor promedio de precipitaciones fue de 552 mm. Las precipitaciones históricas para el área de estudio (serie 1890-2000) muestran una media anual de 555 mm (Caló et al., 2004), valor muy cercano al obtenido en este trabajo.

En la Figura 6 se encuentran representados los valores promedio anuales de precipitaciones de la serie de 12 años y los valores promedio obtenidos por Caló et al. (2004) (verde). Al observar el gráfico se observa que el año más seco es el 2019 con una precipitación media anual de 301 mm. Por otro lado, el año más húmedo es el 2014 con una precipitación media anual de 847 mm.



*Figura 6. Precipitaciones anuales para la serie de datos 2008-2021.*

Los valores de precipitación para la misma serie (2008-2021) de acuerdo a las estaciones del año se muestran en la Figura 7. Del gráfico se desprende que las estaciones más lluviosas en esta serie son el verano y la primavera, con una precipitación promedio de 197 mm y 165 mm respectivamente. Por su parte, el otoño y el invierno corresponderían a las estaciones más secas con precipitaciones promedio de 101 mm y 88 mm respectivamente. Estas aproximaciones se comprueban para la mayoría de los años, salvo el año 2014 que representa el año más húmedo y que tiene valores muy cercanos para todas las estaciones.

Estas apreciaciones coinciden con las obtenidas por Carrica (1998) para la serie de datos correspondiente a 1956-1985 para la zona costera de la ciudad. En este trabajo menciona que la precipitación anual media en la localidad de Ingeniero White para el período mencionado es de 594 mm. La misma se distribuye a lo largo del año de manera tal que éste presenta dos periodos lluviosos intercalados con dos periodos secos. El periodo lluvioso de mayor cuantía se produce al final del verano y a principios de otoño y el restante a principios de la primavera, mientras que el invierno constituye la estación más seca del año.

## SERIE 2008-2021

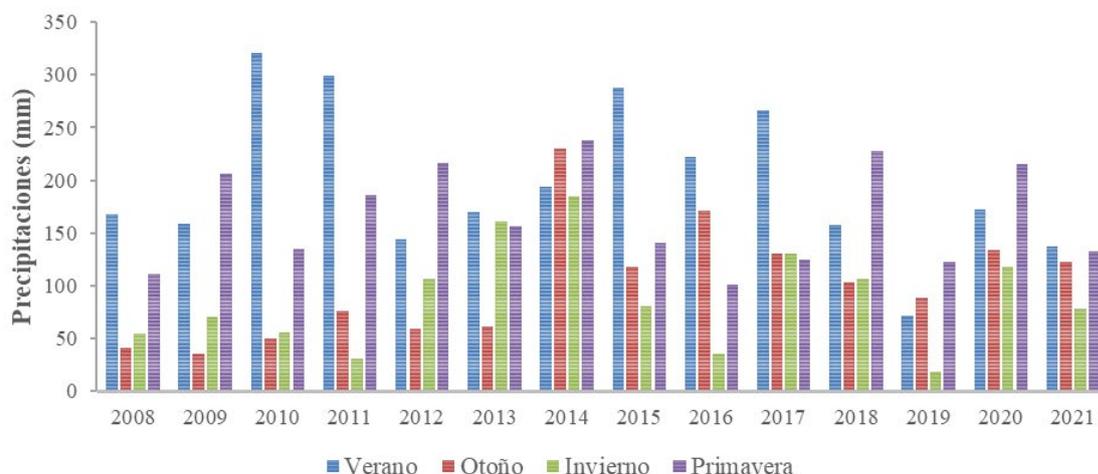


Figura 7. Precipitaciones distribuidas por estaciones para la serie de datos 2008-2021

### 3.4.3. Temperatura

Los valores de temperatura máximos y mínimos anuales registrados en la ciudad de Bahía Blanca se muestran en la Figura 8 para la serie de datos 2008 - 2021. Las mayores temperaturas se encuentran graficadas en azul y varían entre 35 y 41.4°C registradas todas en los meses de verano. Las temperaturas más bajas se dieron en todos los casos en el invierno y tienen valores entre -2 y -8°C, se encuentran graficadas en naranja. La temperatura media (barras verdes) varía entre 14,78 y 16,63°C, valores cercanos a los informados por Zapperi et al. (2012) que advirtieron un valor de temperatura media de 15.5°C para la serie de datos 2001 - 2010.

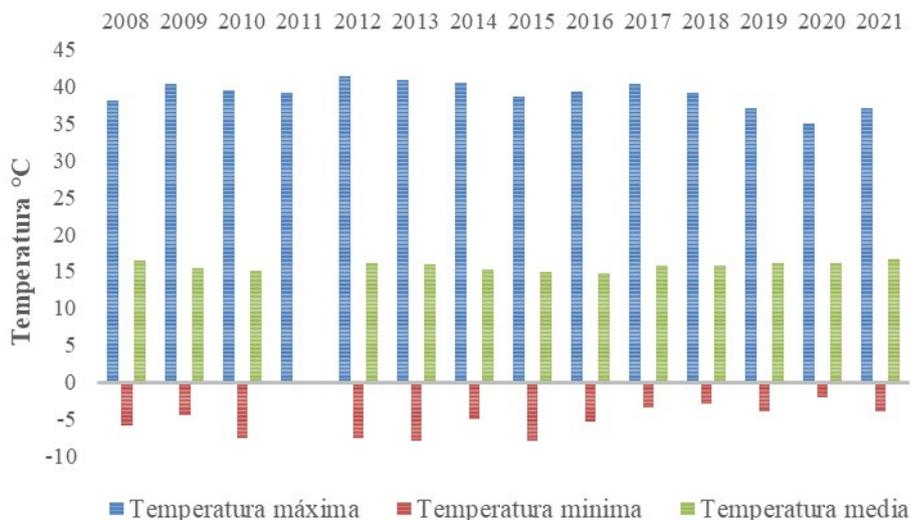


Figura 8. Temperaturas máximas, mínimas y medias para la serie de datos 2008-2021

### 3.4.4. Viento

Las mayores frecuencias por direcciones corresponden a los vientos del noroeste y oeste, siendo las menores las del sureste, sur y suroeste. Bahía Blanca se caracteriza por velocidades medias de 24 km/h. Dentro de la ciudad las velocidades medias del viento son un 30 % inferior a las registradas en el aeropuerto cercano de Espora (Capelli de Steffens et al., 2006). Bahía Blanca presenta la mayor frecuencia de viento a lo largo del año con dirección NO y la mayor intensidad media cercana a los 20 km/h. En su mayoría son provenientes del norte y noroeste en verano y del sur y sureste en invierno. La humedad relativa promedio anual es del 68% (Scian, 2010).

## 3.5. Aguas superficiales y subterráneas

### 3.5.1. Aguas superficiales

La cuenca hidrográfica del arroyo Napostá Grande forma parte de la vertiente sudoccidental de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires y está delimitada aproximadamente por los meridianos 61° 55' y 62° 15' oeste y por los paralelos de 38° 05' y 38° 50' sur. Presenta una forma alargada en sentido norte-sur y está delimitada al norte por el faldeo sudoccidental de las Sierras Australes, al oeste por las cuencas del río Sauce Chico y del arroyo Saladillo de García, al este por la

cuenca del arroyo Napostá Chico y Bajo Hondo y al sur por el estuario de Bahía Blanca, lugar donde desemboca el arroyo Napostá Grande (Figura 9a).

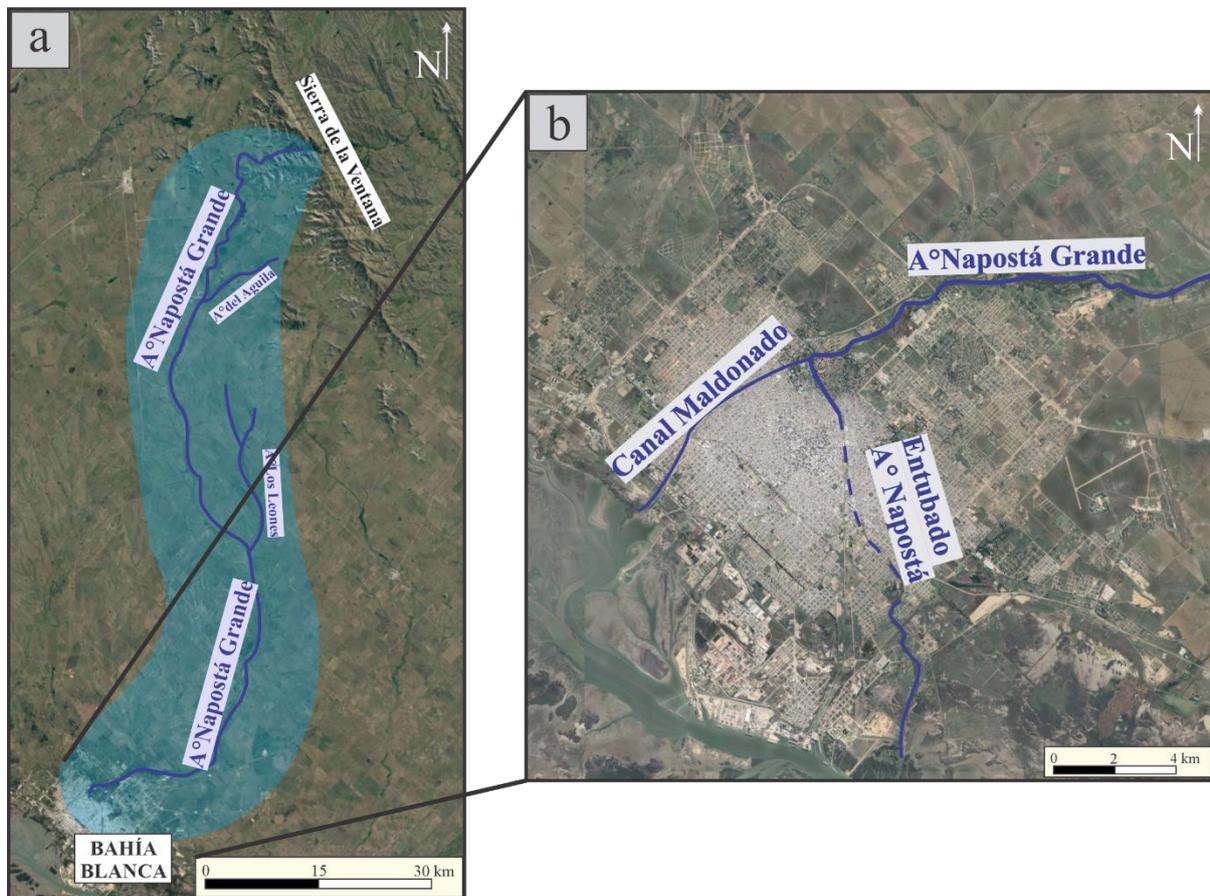


Figura 9. a) Cuenca hidrográfica del arroyo Napostá Grande. b) Recorrido del arroyo en la ciudad de Bahía Blanca.

En la ciudad de Bahía Blanca, el arroyo Napostá atraviesa la ciudad de manera sinuosa en tres tramos diferentes (Figura 9b): el primero desde el Parque de Mayo hasta la calle Casanova, con su cauce natural a cielo abierto, bordeado por un área verde como lugar recreativo; el segundo tramo, desde Casanova hasta la terminal de ómnibus está entubado; y el tercer tramo, también a cielo abierto, se extiende hasta su desembocadura en el mar, ocupado en parte de sus márgenes por grupos de viviendas precarias. Además, construido sobre el cauce de un arroyo natural se encuentra el canal Maldonado, que se une al anterior a partir del derivador construido dentro del Parque de Mayo para evitar las inundaciones generadas por el arroyo Napostá.

### 3.5.2. Hidrogeología

#### 3.5.2.1. Hidrogeología de la cuenca

El comportamiento de la hidrogeología local fue definido por Bonorino y Sala (1983), Sala et al. (1985), Carrica et al. (2003), Carrica y Lexow (2006), Albouy et al. (2007), y Scherger et al. (2019a, 2019b). Si bien la cuenca hidrogeológica de Bahía Blanca se ubica dentro del ámbito de la Llanura Chaco pampeana árida, sus particularidades piezométricas, termométricas y de productividad, hacen conveniente que se la considere como una unidad independiente, denominada Cuenca de Bahía Blanca (Auge 2004).

Las unidades geológicas descritas en este capítulo en las *secciones 3.3.1. y 3.3.2.* se pueden agrupar desde el punto de vista de las características hidro-litológicas. Las divisiones consideradas son las realizadas por Bonorino (1988) en su tesis doctoral (Figura 10).

ERA	PERIODO	ÉPOCA		SECCIÓN HIDROESTRATIGRÁFICA	CARÁCTER HIDRÁULICO
CENOZOICO	CUATERNARIO		FM. BAHÍA BLANCA	SECCIÓN EPIPARANIANA	Acuífero
			FM. MALDONADO		Acuitardo
			FM. PAMPEANO 200m		Acuífero
	NEÓGENO	PLIOCENO	FM. CHASICÓ	SECCIÓN PARANIANA	Acuífero
		MIOCENO	FM. BARRANCA FINAL 500m		Acuitardo Acuífero
	PALEÓGENO	OLIGOCENO	FM. ELVIRA- OMBUCTA	SECCIÓN HIPOPARANIANA	Acuífero
		EOCENO			Acuitardo
		PALEOCENO	FM. PEDRO LURO 850m		Acuífero Acuitardo
	CRETÁCICO		FM. COLORADO		Acuífero Acuífugo
			FM. FORTIN 1500m		Acuífugo
	PALEOZOICO Y PRECÁMBRICO		BASAMENTO		BASAMENTO IMPERMEABLE

Figura 10. Cuadro hidro-estratigráfico de la cuenca del Colorado en la región de Bahía Blanca (modificado de Sala et al., 1974).

**Sección basamento hidrogeológico:** Están incluidos los granitos y sedimentitas paleozoicas y rocas ígneas triásicas que constituyen la base acuífuga del sistema. En el área de Bahía Blanca se pudo reconocer únicamente las sedimentitas paleozoicas a unos 724 mbnm. La permeabilidad primaria de las rocas que constituyen esta sección es baja.

**Sección Hipoparaniana:** Están incluidas las formaciones que van desde el Cretácico superior al Oligoceno. Esta sección se encuentra subdividida en sección inferior y superior por sus diferencias en las características hidrogeológicas.

**Subsección inferior:** Incluye a la Formación Fortín y Colorado inferior las cuales no presentan propiedades hidráulicas propicias para contener y transmitir agua.

**Subsección superior:** Incluye a la parte superior de la Formación Colorado y a las Formaciones Pedro Luro y Ombucta. El término superior de la Formación Colorado se encontró entre los 840 y 1300 mbnm y es acuífero. Siguiendo en orden sucesivo ascendente en el complejo acuífero, se encuentra la Formación Pedro Luro, de 75 a 90 metros de espesor integrado por dos niveles acuitardos que se encuentran separados por un nivel acuífero de entre 2 y 8 metros de espesor. Esta subsección culmina con la una potente capa permeable atribuida a la mitad inferior de la Formación Ombucta con una extensión areal de 2.800 km<sup>2</sup>. La profundidad a la que se encuentra en la ciudad el techo del nivel acuífero más potente oscila entre los 600 y 700 mbnm. También se reconocieron otros niveles acuíferos en perforaciones en Bahía Blanca, por encima del complejo principal, intercalados entre materiales de muy baja permeabilidad.

**Sección Paraniana:** Incluye a la Formación Barranca Final considerada hidrogeológicamente como acuífuda a acuitarda con intercalaciones acuíferas con espesores que no superan los 30 o 40 metros.

**Sección Epiparaniana:** Incluye a las Formaciones Chasicó y Pampa (visto como Formación Pampeano en la *sección 3.3.2.*) que conforman un sistema multicapa formado por acuíferos y acuitardos alternados en profundidades variables.

### **3.5.2.2. Antecedentes del acuífero freático de la zona de estudio**

El primer estudio que consideró la hidrogeología general de la zona es el de Wichmann (1918) donde se describen las características geológicas y las propiedades fisicoquímicas de cada una de las capas acuíferas, desde el freático hasta el acuífero más profundo. A principios del año 1970, el entonces Comité de Investigación de Aguas Subterráneas (CIAS), encaró el relevamiento hidrogeológico de la zona de Bahía Blanca y Nord-Patagónica. En nuestra ciudad, se destacó la medición de niveles y la determinación de características hidroquímicas del acuífero freático (Sala et al., 1974).

El acuífero freático de la ciudad, en su zona más costera se encuentra mejor estudiado que el que se encuentra en la zona urbana. Los estudios comenzaron con el trabajo de Sala et al. (1985), los cuales caracterizan la hidroquímica del acuífero freático costero en las cercanías a Ingeniero White. Años más tarde se publicaron varios trabajos relacionados al acuífero del área industrial, entre ellos: Carrica et al. (2003) abordaron las modificaciones hidrodinámicas; Albouy et al. (2007) estudiaron sobre los procesos hidrogeoquímicos; Carrica et al. (2008) estudiaron el proceso de recarga en los suelos industriales y Lafont (2009) en su trabajo de tesis doctoral realizó la identificación y caracterización de contaminantes metálicos.

Sobre el acuífero freático en la zona urbanizada hay menos información en general. A comienzos de la década del '90 se comienza a hablar de la contaminación del acuífero freático por pérdidas de hidrocarburos producido por las estaciones de servicio. Todos estos trabajos fueron oportunamente mencionados en el apartado “2.1.2. Estudios antecedentes de combustibles en Bahía Blanca”. En el año 2020, Carrica et al. realizan una actualización del estado actual de todos los acuíferos en el partido de Bahía Blanca.

## **3.6. Bibliografía**

Albouy, R., Carrica, J., Lafont, D., y Lexow, C. (2007). Acuífero libre del área industrial costera de Ingeniero White, Provincia de Buenos Aires, Argentina: análisis preliminar de procesos hidrogeoquímicos. V Congreso Argentino de Hidrogeología. Paraná, Entre Ríos.

Auge, M. (2004). Regiones Hidrogeológicas. República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza y Santa Fe. Ebook. Edición propia. La Plata.

Bonorino, A. G. (1988). Geohidrología del sistema hidrotermal profundo de la región de Bahía Blanca. Inédito. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Bonorino, A. G., y Sala, J. M. (1983). Capítulo: Geohidrología. Comisión Estudio de Suelos White-Cerri. MOP de la Provincia de Buenos Aires. Informe Final. La Plata. Inédito.

Caló, J., Fernández, E., Marcos, A. y Aldacour, H. (1999). Construcción de mapas geológicos ingenieriles a partir de conocimientos previos compilados en un Sistema de Información Geográfico. Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, 13, 1-10.

Caló, J., Fernández, E., Marcos, A., y Sequeira, M. (2004). Medidas de mitigación de los impactos ambientales producidos por lluvias intensas en la ciudad de Bahía Blanca. VIII Simposio de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Medioambiente. Córdoba, Argentina.

Campo, A., Picone, N. y Fernández, A. (2010): “Análisis anual de las precipitaciones en la ciudad de Tandil (nov. 08 – oct. 09)”. Estudios Socioterritoriales, Revista de Geografía, 8, 177-195.

Campo de Ferreras, A. M., Capelli de Steffens, A. M., y Díez, P. G. (2004). El clima del Suroeste Bonaerense. Departamento de Geografía y Turismo, Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca.

Capelli de Steffens, A. M., Piccolo, M. C., y Campo de Ferreras, A. M. (2006). Clima urbano de Bahía Blanca. Revista Universitaria de Geografía, 15(1):183-186.

Carrica, J. (1998). Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, Provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral (Inédito). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Carrica, J., Albouy, R., y Bonorino A. G. (2003). Modificaciones hidrodinámicas en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. III Congreso Argentino de Hidrogeología, Rosario, Santa Fe. Tomo 1, 113-122.

Carrica, J., y Lexow, C. (2006). Subsistencia en el área costera de Bahía Blanca, Argentina. VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Asunción, Paraguay. En CD.

Carrica, J., Lexow, C., y Albouy, R. (2008). Análisis de la recarga en un suelo con relleno artificial. IX Congreso de Hidrogeología Subterránea. Quito. En CD.

Carrica, L., Carrica, J. C., y René, A. (2020). Estado actual del conocimiento de los acuíferos en el partido de Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires. Estudio Preliminar. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, (45), 19-31.

Ewing, M., Ludwing, W.J., y Ewing, J. (1963). Geophysical investigations in the submerged Argentine coastal plains. *Geological Society of American Bulletin*, 74, 275-292.

Fidalgo, F. (1975). Geología superficial de la llanura bonaerense. In *Geología de la Provincia de Buenos Aires*, VI Congreso Geológico Argentino, Relatorio, Bahía Blanca.

Fidalgo, F. (1983). Geología y Geomorfología del área de White-Cerri y los alrededores de Bahía Blanca. Comisión Estudio de Suelos White-Cerri. MOP de la Provincia de Buenos Aires. Informe Final. La Plata.

González Uriarte M. (1984). Características geomorfológicas de la porción continental que rodea la bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. IX Congreso Geológico Argentino, San Carlos de Bariloche, Argentina.

González Uriarte M. (2010). Geomorfología aplicada a la gestión ambiental. En: *Ambiente y recursos naturales del partido de Bahía Blanca*. Ed: Paoloni. Ediuns. Capítulo 2: 91-120.

Harding, T. P. (1984). Graben hydrocarbon occurrences and structural style. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 68(3), 333-362.

Instituto Nacional de Estadística y Censos -INDEC Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas. (2022): resultados definitivos: indicadores demográficos por sexo y edad. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Instituto Nacional de Estadística y Censos -INDEC, 2023. Libro digital, PDF - (Censo nacional de población, hogares y viviendas 2022; 1).

Kaasschieter, J. P. H. (1965). Geología de la Cuenca del Colorado. 2° Jornadas Geológicas Argentinas, Actas 3: 251-271. Tucumán.

Lafont, D. (2009). Identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. Tesis Doctoral (Inédito) Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca.

Lesta, P. J., Turic, M. A., y Mainardi, E. (1979). Actualización de la información estratigráfica en la Cuenca del Colorado. 7° Congreso Geológico Argentino, 1, 701-713. Buenos Aires.

Lesta, P. J., Mainardi E., y Stubelj, R. (1980). Plataforma Continental Argentina. En: Turner, J. C. (Ed.), 2° Simposio de Geología Regional Argentina 2, 1577-1601.

Academia Nacional de Ciencias. Córdoba.

Malumián, N. y Nández, C. (1996). Microfósiles y nanofósiles calcáreos de la plataforma continental Argentina. 13º Congreso Geológico Argentino y 3º Congreso de exploración de hidrocarburos (Buenos Aires). Relatorio 5, 73-93.

Pángaro F., Ramos, V.A., y Köhler, G. (2011). Las cuencas del Colorado y Salado: nueva interpretación sobre su origen y su impacto en la configuración del Gondwana durante el Paleozoico. 18º Congreso Geológico Argentino. Neuquén.

Pérez Marfil, P. P., Scherger, L., Priano, C., Lescano, L., Vallejos, G. P., Lafont, D. y Pérez Marfil, S. A. (2019). Pavimentos de hormigón de la ciudad de bahía blanca. Relación del grado de deterioro con el comportamiento hidrodinámico de la zona no saturada. Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, (43), 27-37.

Rice, J. A. (1983). Fundamentos de Geomorfología. En: Ambiente y recursos naturales del partido de Bahía Blanca. Ed: Paoloni. Ediuns, Capítulo 2, 91-120.

Sala, J. M., Malan, J. M. y Fili, M. F. (1974). Contribución al mapa hidrogeológico de la Provincia de Buenos Aires. Escala 1:500.000. Zonas de Bahía Blanca y Nordpatagónica. DYMAS (desarrollo y manejo de aguas subterráneas). Buenos Aires.

Sala, J. M., Bonorino, A. G., y Carrica, J. C. (1985). Aspectos hidroquímicos del acuífero libre en los alrededores de Ingeniero White, provincia de Buenos Aires. Primeras Jornadas Geológicas Bonaerenses, 505-24.

Scherger, L. E., Lexow, C., Zanello, V. y Carbajo Castoldi, M. (2019a). Salinização de solos de textura fina por ascensão capilar a partir do aquífero raso hipersalino (Bahía Blanca, Argentina). Águas Subterrâneas, 33(2):159–170.

Scherger, L. E., Zanello, V. y Lexow, C. (2019b). Evaluación de la recarga como vector de flujo para el transporte de solutos, en el área industrial de Bahía Blanca (Argentina). II Jornadas Internacionales de Ambiente y IV Jornadas Nacionales de Ambiente 2018: Libro de resúmenes extendidos - 1a ed. - Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Tandil.

Scian, B. (2010). Clima - Bahía Blanca y Sudoeste Bonaerense. In J. D. Paoloni (Ed.), Ambiente y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca. Clima, Geomorfología, Suelos y Aguas (27–83). EdiUns.

Yrigoyen, M. R. (1975). Geología del subsuelo y plataforma continental. En: Relatorio Geología de la Provincia de Buenos Aires, 6° Congreso Geológico Argentino. 139-168.

Yrigoyen, M. R. (1999). Los depósitos cretácicos y terciarios de las cuencas del Salado y del Colorado. Geología Argentina, 29(2), 645-664.

Wichmann, R. (1918) Geología e Hidrología de Bahía Blanca y sus alrededores (Provincia de Buenos Aires). Anales Ministerio de Agricultura, Sección Geología, Mineralogía y Minería 13 (1).

Zambrano, J. J. (1972). La cuenca del Colorado. En: Leanza, A. (Ed.), Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias: 419-438. Córdoba.

Zambrano, J. J. (1980). Comarca de la cuenca cretácica del Colorado. 2° Simposio de Geología Regional Argentina 2: 1033-1070. Academia Nacional de Ciencias. Córdoba.

Zapperi, P. A., Gabella, J. I. y Campo, A. M. (2012). Medio ambiente y ordenamiento urbano. Problemáticas hidroambientales en la ciudad de Bahía Blanca. IX Jornadas Nacionales de Geografía Física Bahía Blanca, 130-146.

## CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA E HIDRODINÁMICA DE LA ZONA NO SATURADA Y ZONA SATURADA

---

### 4.1 Introducción

En el presente capítulo se aborda una problemática de relevancia en el ámbito geológico y ambiental, la caracterización física e hidrodinámica de la ZNS y la ZS en zonas con instalación de SASH. La pérdida de combustibles desde estos sitios constituye la principal forma de contaminación del subsuelo y del acuífero freático (Lexow, 1994), generando una creciente preocupación en la ciudad de Bahía Blanca y en diversos lugares del mundo.

Se entiende por ZNS a la porción del subsuelo que se encuentra por encima del nivel freático, es decir, donde los poros y espacios intersticiales no solo contienen agua, sino que pueden tener aire también. La ZNS juega un papel fundamental como “buffer” o amortiguador frente a eventos de contaminación. Cuando se produce una pérdida de combustible, esta zona actúa como una barrera natural, ralentizando el movimiento de los contaminantes hacia la zona saturada. Durante este proceso, los contaminantes pueden ser atenuados o degradados por procesos biológicos, químicos y/o físicos. En cambio, nos referimos como ZS a la región del subsuelo que contiene todo el espacio poral lleno de agua, también denominado acuífero freático en este trabajo. La presencia de contaminantes en el acuífero puede tener graves consecuencias, no solo en la calidad del agua, sino también por la rápida distribución de los mismos dentro del seno del acuífero por procesos advectivos-dispersivos provocados por el flujo de agua.

A partir de una pérdida de combustible en la ZNS, los hidrocarburos se distribuyen en diferentes fases según sus constantes de partición y las propiedades físicas del subsuelo. Cuando los combustibles infiltran, interactúan con los distintos elementos presentes en el medio poroso y, debido a sus propiedades físicas y químicas, se produce un proceso de separación de fases. La partición ocurre por las diferencias en la solubilidad, densidad y afinidad entre los componentes del combustible y los materiales del subsuelo. Las características hidrodinámicas de los sedimentos que constituyen la ZNS

condicionan el movimiento del agua y por lo tanto también el transporte de los potenciales contaminantes que en la misma se encuentren.

Es importante mencionar que el agua del acuífero freático de la ciudad no se utiliza para consumo humano (Pera Vallejos et al., 2016). Sin embargo, este acuífero se utiliza en muchos casos para riego y para actividades antrópicas como llenado de piletas, lavaderos de autos, entre otras.

A lo largo de este capítulo, se presentarán los resultados del estudio realizado con el fin de caracterizar la ZNS y la ZS. Mediante el empleo de técnicas de muestreo y análisis, se realizó una caracterización que incluye el análisis de las condiciones físicas y químicas del subsuelo y el agua subterránea, y la evaluación de los flujos hidrodinámicos presentes en la ZS.

## **4.2. Metodología de trabajo**

### **4.2.1. Sitios de muestreo**

Los lugares seleccionados para tomar muestras y realizar ensayos fueron elegidos estratégicamente según cual fuera el objetivo de estudio: la ZNS o la ZS.

#### **4.2.1.1. Sitios de muestreo de la zona no saturada**

Para realizar los ensayos de la ZNS se eligieron sitios que fueran de fácil acceso para realizar una perforación, que no se encontraran pavimentados o con cobertura de hormigón e intentando cubrir todas las zonas con características diferentes de la ciudad. Algunos de ellos corresponden a sectores verdes de la urbe y otros a domicilios particulares. La ubicación de los sitios de los cuales se obtuvieron muestras se observa en la Figura 11 (Tabla 1, Anexo III).

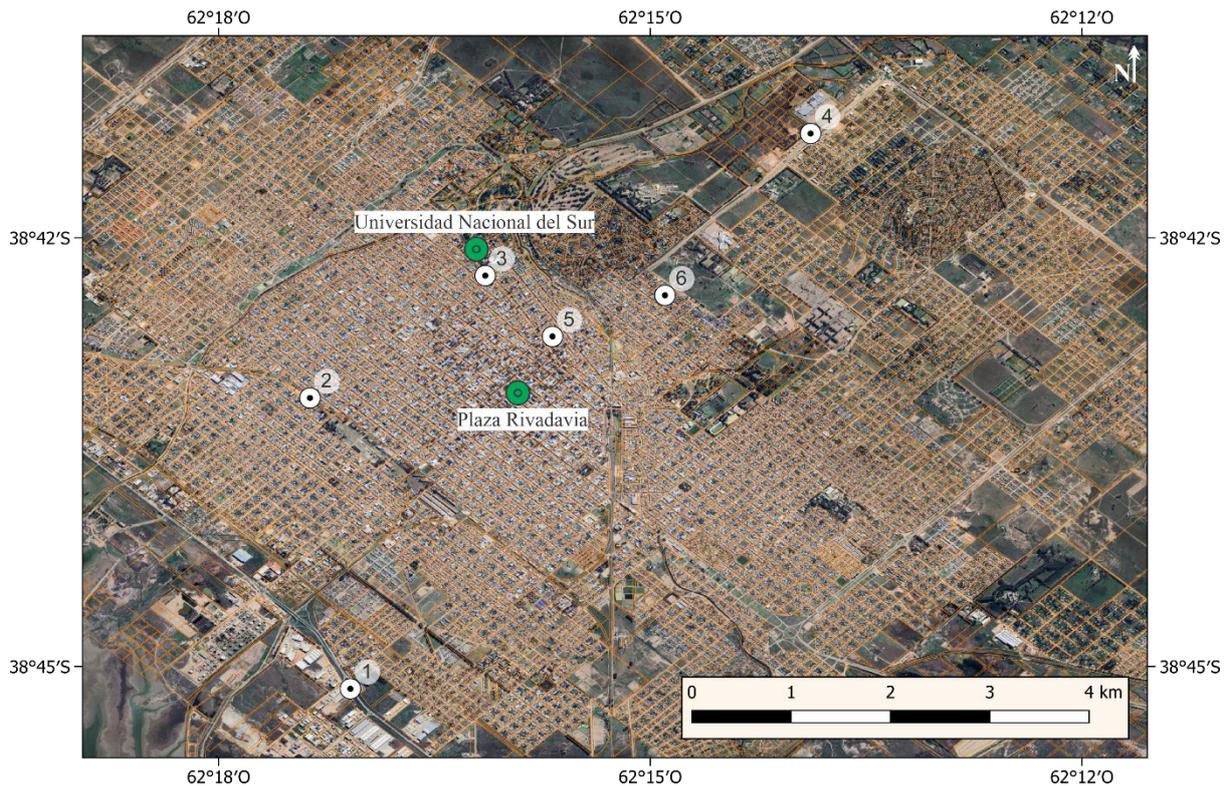


Figura 11. Mapa ubicación de los sitios de muestreo de la ZNS.

#### 4.2.1.1.1. Muestreo del subsuelo para textura y mineralogía

Se realizó un muestreo destructivo con pala Helix, en los sitios 1, 3 y 4. En los sitios restantes las muestras fueron obtenidas por la empresa perforista Bonzini y asociados, mediante un equipo de percusión en seco y con un sacamuestra Terzaghi (Foto 4.2.1.1.1, Anexo I). En todos los casos las muestras fueron tomadas cada 0,50 m hasta alcanzar el nivel freático o hasta que no se pudo avanzar más por características del terreno. Las muestras de sedimento (100 gr) fueron selladas en bolsas de polietileno grueso y transportadas inmediatamente al laboratorio para su tratamiento.

#### 4.2.1.1.2. Muestreo del subsuelo para contenido orgánico total

Se muestreó el subsuelo, siguiendo el procedimiento detallado anteriormente para textura y mineralogía, con el fin de evaluar el contenido orgánico total (COT) de todos los sitios de la Figura 11. La cantidad de muestra necesaria fue de 100 gr y se tomó en bolsas de polietileno grueso. La selección de las muestras enviadas a analizar se realizó en función de diferencias físicas observables a simple vista. Para el sitio 1 se analizaron 4 muestras (0,20 – 0,50; 0,50 – 0,80; 0,80 – 0,90 y 0,90 – 1,10 m). Para el sitio 2 se analizaron las muestras de 2 profundidades (1,00 – 1,75 y 2,50 – 3,00 m). Para el sitio 3 se analizó

únicamente la muestra correspondiente a la profundidad 0,50 – 1,00 m, para el sitio 4 se analizaron las muestras correspondientes a 2 profundidades (0,30 – 0,40 y 0,70 – 1,10 m). Para los sitios 5 y 6 se unificaron las muestras de diferentes profundidades en 3 muestras para cada uno, siendo las profundidades 0,00 – 1,00; 1,00 – 2,00 y 3,00 – 4,00 m en el sitio 5 y 0,50 – 1,00; 2,50 – 3,00 y 3,00 – 4,00 m en el sitio 6.

#### 4.2.1.2. Sitios de muestreo de la zona saturada

Para realizar los ensayos de la ZS se tuvo en cuenta que las instalaciones de los pozos llegaran al acuífero freático y no a otra capa permeable. Se consideraron domicilios particulares y pozos de monitoreo correspondientes a estaciones de servicio. Los lugares seleccionados fueron 22 (Tabla 2, Anexo III) y se denominaron con letras desde A hasta W (no se consideraron Ñ y V), se observan en la Figura 12.

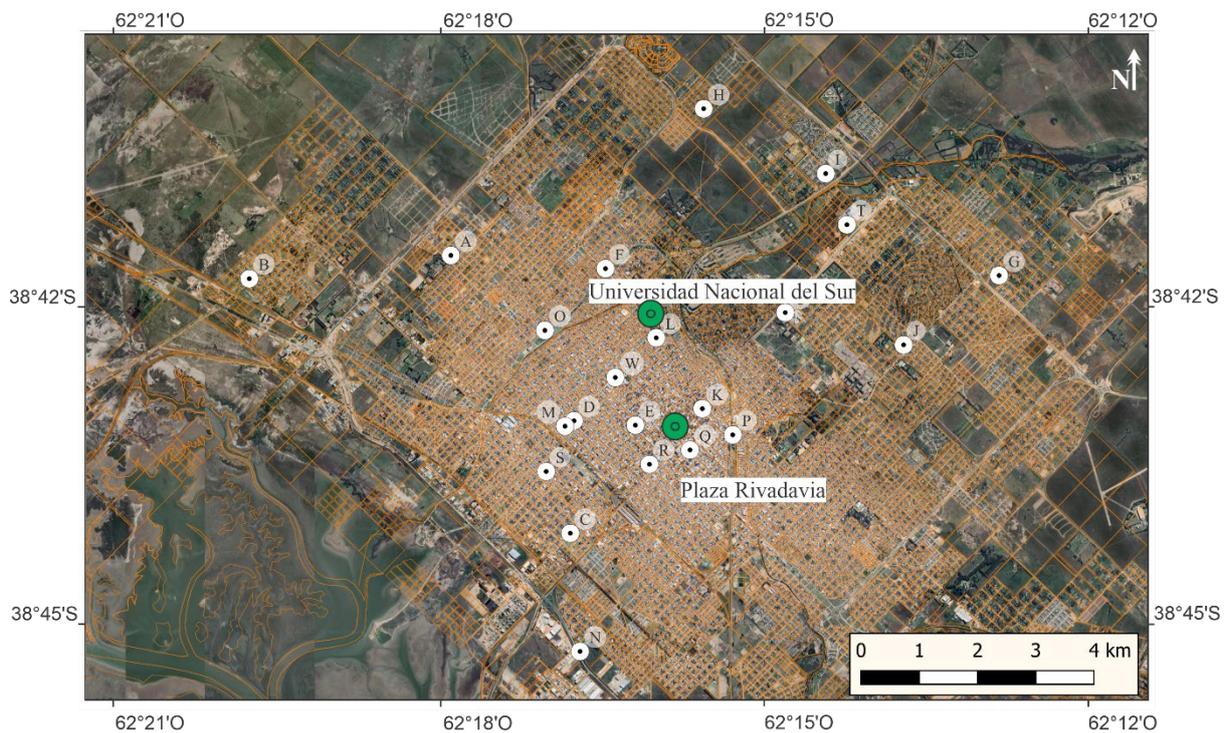


Figura 12. Mapa ubicación de los sitios de muestreo de la ZS

##### 4.2.1.2.1. Muestreo de agua para análisis químico

Para la obtención de las muestras de agua subterránea fueron consideradas dos situaciones, si se contaba con bomba en los pozos o si eran construcciones destinadas al monitoreo de estaciones de servicio.

Cuando la obtención fue desde pozos particulares que contaban con bomba, se procedió a dejar correr el agua durante 5 minutos y luego se recolectó la muestra directamente desde la canilla más cercana al sistema de bombeo. El tiempo de liberación de agua se consideró suficiente para asegurar que la cantidad de agua descartada sea igual o mayor a tres veces el volumen de agua del pozo. En el caso de los pozos de monitoreo, la muestra se tomó con muestreador tipo bailer descartable, retirando la primera toma y tomando la segunda.

Para la toma de muestra de agua subterránea se utilizaron botellas nuevas de polietileno de 500 mL, una vez tomada la muestra se mantuvieron refrigeradas y se remitieron al laboratorio de manera inmediata. Los análisis físico-químicos fueron realizados en el laboratorio IACA Ambiental de la ciudad de Bahía Blanca (Foto 4.2.1.2.1, Anexo I).

#### **4.2.2. Análisis sedimentológico y textural**

Todas las muestras consideradas fueron descriptas en campo. Se comprobó la presencia de carbonato de calcio con HCl al 10% de su volumen.

Las determinaciones de distribución de tamaño de partículas se llevaron a cabo en el laboratorio de Sedimentología del Dpto. de Geología (UNS), de acuerdo con los procedimientos señalados por Day (1965), Dewis y Freitas (1970), y Gee y Bauder (1986).

Para realizar la clasificación textural se trabajó con dos técnicas diferentes: si la muestra era predominantemente arenosa (más del 80% de arena) se realizó tamizado seco. En cambio, para las muestras con más del 20% de finos se realizó tamizado húmedo y posterior método de la pipeta, basado en la ley de Stokes. Para comenzar con cualquiera de las dos técnicas las muestras fueron secadas, a temperatura ambiente hasta que el peso no se modificó, y disgregadas con mortero para asegurar la correcta interpretación del tamaño del sedimento.

La técnica de tamizado en seco utiliza una serie de tamices con diferentes aperturas de malla que son ensamblados en una columna. En la parte superior, donde se encuentra el tamiz de mayor diámetro, se agrega un peso conocido de sedimento seco (50 g) y la columna de tamices se somete a vibración y movimientos rotatorios por 15 minutos. La tamizadora *FRITSCH* trabajó a una amplitud de 8, de manera

permanente por el tiempo señalado. Luego de este tiempo se toman, por separado, los pesos del material retenido en cada uno de los tamices y que, en su suma, deben corresponder al peso total del material que inicialmente se colocó en la columna de tamices. En la Foto 4.2.2 del Anexo Fotográfico se puede observar los diferentes tamices que se utilizan para realizar este procedimiento y el producto final separado por tamices. Se trabajó con un margen de error menor al 5 % del total de la muestra.

La fracción más fina del sedimento se trató por medio del tamizado húmedo y posterior pipeteo. Esta técnica consiste en agregar un peso conocido de sedimento seco (50 g) sobre el tamiz con apertura 40, agregarle agua destilada y, con ayuda de un pincel, se procede a separar los materiales (Foto 4.2.2.a, Anexo I). Se obtienen dos submuestras, la que pasó por el tamiz correspondiente a la fracción más fina y la que quedó retenida en el mismo, correspondiente a la fracción arena. Ambas se ponen a secar en una estufa a 105 °C hasta que no haya variaciones en el peso de las muestras. La muestra de sedimento más grueso será sometida a un tamizado en seco y los sedimentos más finos serán sometidos al método de la pipeta. Para esta técnica se deberá volver a moler la muestra, agregarle un 10% del peso en dispersante (37,5 g hexametáfosfato de sodio + 8 g carbonato de sodio en 1 litro de agua destilada) y se dejará actuar por 24 hs. Pasado este tiempo se agrega agua destilada hasta llegar a 500 mL y se mezcla el sedimento por 15 minutos en un mezclador de dispersión de suelos *HAMILTON* (Foto 4.2.2.b, Anexo I). Finalmente, se lleva a una probeta graduada de 1 litro completando con agua destilada. El método de la pipeta es un procedimiento de muestreo directo, en que se toman dos submuestras con una pipeta, a una profundidad y tiempos determinado según la temperatura del agua (Foto 4.2.2.c, Anexo I). La primera submuestra corresponde a las fracciones limo-arcilla en suspensión y la segunda a la fracción arcilla. Las alícuotas tomadas se ponen a secar en la estufa a 105 °C y luego se pesan. La destrucción de la materia orgánica no se realizó por encontrarse en cantidades menores al 1 % en peso de las muestras. En todos los casos se trabajó con dos blancos para conocer el peso del dispersante y luego ser descontado.

Para la clasificación granulométrica fue utilizado el triángulo textural propuesto por la USDA (2005) que define 12 clases texturales para los suelos según sus porcentajes de arena, limo y arcilla.

### 4.2.3. Mineralogía de la zona no saturada

La mineralogía fue descrita por observación con lupa microscópica (Marca Leica) y técnica de difracción de rayos X (DRX). Los estudios de DRX se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Geiger Flex Dmax III-C con monocromador de grafito en CuK $\alpha$  (1.5418 Å) radiación (35 kV, 15 mA) perteneciente al Depto. de Geología (UNS). Las muestras se escanearon en el rango de 3 a 60° 2 $\theta$  en pasos de 0,01° y un tiempo de conteo de 5s por incremento de 2 $\theta$ .

Las muestras analizadas corresponden a los sitios 1, 2, 4 y 5. En los sitios 3 y 6 no se realizó este estudio, en el sitio 3 por contar únicamente con una muestra muy superficial y en el sitio 6 por contar con muestras con un importante porcentaje de arenas. Para el caso del sitio 1 se realizaron análisis en dos niveles de profundidad (0,50 – 0,70 m y 0,90 – 1,10 m). En el sitio 2 la profundidad que se analizó fue 2,50 – 3,00 m, en el sitio 4 la profundidad fue 0,70 – 1,10 m y en el sitio 5 fue 2,00 – 3,00 m. La elección de los niveles de estudio se realizó considerando únicamente diferencias litológicas considerables.

### 4.2.4. Permeabilidad de la zona no saturada

Para determinar la permeabilidad de la ZNS se utilizó el método del sondeo inverso conocido como método de Porchet (Custodio y Llamas, 1983). Este ensayo consiste en abrir un orificio de una longitud dada, llenarlo de agua, esperar que estabilice, volver a ingresar agua y medir la velocidad de caída del nivel (Figura 13). La capacidad de infiltración de agua ( $f$ ) está dada por la ecuación (1):

$$f = \frac{R}{2(t_2 - t_1)} * \ln \left( \frac{(2 h_1 + R)}{(2 h_2 + R)} \right) \quad (1)$$

Siendo  $R$  el radio del pozo,  $t$  el tiempo de medición y  $h$  la altura del nivel de agua en el pozo. Por lo tanto, para determinar  $f$  se deberá medir los pares de valores ( $h_1 - t_1$ ), ( $h_2 - t_2$ ) y así sucesivamente.

Por cada lugar de muestreo se realizaron dos perforaciones de iguales características que dieron dos valores de permeabilidad. Las mediciones se realizaron en los sitios 1, 2, 3 y 4 (Figura 11). Las perforaciones se realizaron con pala Hélix, el diámetro del orificio fue de 10,50 cm en todos los casos. Las profundidades ensayadas fueron cada 0,50 m hasta alcanzar el nivel freático en el caso del sitio 1, y hasta 1 m en los restantes sitios.



Figura 13. a) Pozos por duplicado para la realización del ensayo del sondeo inverso. b) Medición con sonda piezométrica del nivel de agua en el pozo 1.

#### 4.2.5. Contenido de carbono orgánico total

El análisis de contenido de carbono orgánico (COT) en las muestras de subsuelo se realizó en el Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) que opera en la Universidad. Las mediciones se realizaron mediante combustión seca utilizando un analizador automático de carbono marca LECO modelo CR-12. El contenido de carbonatos fue determinado de acuerdo con el método de Bernard mediante un calcímetro de lectura directa (Hulsemann, 1966).

#### 4.2.6. Relevamiento hidrogeológico

Se relevaron pozos domiciliarios y pozos pertenecientes a estaciones de servicios. En cada sitio, se registraron las coordenadas geográficas, utilizando un GPS Garmin map 276C, se midió la profundidad del nivel freático con sonda piezométrica, y se realizaron mediciones en campo (Tabla 2, Anexo III). Se ejecutaron mediciones *in situ* de pH con un medidor digital (marca AZ-modelo 8601) con compensador automático de temperatura y precisión de 0,1 y se midió la conductividad eléctrica con un conductímetro portátil (marca SAEN CT-1) con un error general menor al 5%, junto con el valor de temperatura (°C).

Cabe aclarar que, no todos los valores de pH y conductividad eléctrica fueron medidos *in situ*. Únicamente en los sitios F, L y M fue posible realizar las mediciones en campo. Para el resto de las locaciones los datos corresponden a los valores obtenidos a partir del análisis químico del agua subterránea.

A partir de la información hidrométrica obtenida en el censo hidrológico de 22 pozos (Figura 12) junto con la imagen DEM de la ciudad, se confeccionó un mapa de escurrimiento subterráneo de la capa freática. Este mapa se realizó para los meses de junio-julio del año 2019, cuyo análisis permitió definir las características del flujo subterráneo regional.

#### **4.2.6. Análisis químicos del agua subterránea**

Se recolectaron muestras de agua de los sitios B, G, H, I, J, K, L y M. Los pozos B, G, H, I y J corresponden a construcciones para la explotación de agua subterránea para riego y uso recreativo. Los pozos K, L y M pertenecen a obras realizadas para el monitoreo de las aguas subterráneas en predios linderos a las estaciones de servicio. En todos los casos la tubería consiste en caños de PVC y se encuentra ranurada en la porción saturada.

#### **4.2.7. Determinación de la conductividad hidráulica de la zona saturada**

La conductividad hidráulica (K) del acuífero freático fue medida *in situ* en 5 pozos mediante el ensayo de slug test (Kruseman y Ridder, 1989). Los pozos corresponden a los sitios A, B, C, D y E. Este ensayo consiste en la medida de la recuperación del nivel del agua después de un cambio instantáneo. En este caso, el cambio fue generado por un repentino ascenso del nivel piezométrico mediante la inyección de agua y luego se midieron los valores de descenso en función del tiempo mediante una sonda eléctrica. Para la determinación de K se utilizó el método de Hvorslev (1951), ecuación (2). Por cada pozo se realizaron varias mediciones y se calculó el error experimental a partir del cálculo del desvío estándar.

$$K = \frac{r^2 \ln\left(\frac{L}{R}\right)}{2LT_L} \quad (2)$$

donde L es la longitud del caño filtrante, R es el radio total incluyendo el empaque de grava, r es el radio efectivo del pozo,  $T_L$  es el intervalo de tiempo cuando  $h_t/h_0$  es igual a 0,37 siendo  $h_t$  el

desplazamiento en el tiempo  $t$  y  $h_0$  el desplazamiento inicial. Al graficar  $h_t/h_0$  vs  $t(\text{seg})$  se obtuvo el valor de  $T_L$  y con esos valores, se utilizó la fórmula (1).

La solución de Hvorslev (Hvorslev, 1951) asume que el acuífero es de extensión infinita; homogéneo, isótropo y de espesor uniforme; la superficie piezométrica inicial es horizontal; la inyección o extracción del volumen de agua es instantánea y produce un cambio en el nivel del agua; las pérdidas en el pozo son despreciables; el acuífero es penetrado total o parcialmente; el pozo es considerado con un diámetro infinitesimal y el flujo hacia el pozo o formación es horizontal.

Los pozos relevados corresponden a construcciones para la explotación de agua subterránea para riego y uso recreativo. Como ya se mencionó, la tubería se encontraba ranurada en toda la porción saturada. El diámetro de los pozos B y D fue de 4" mientras que los A, C y E fue de 3,15". La profundidad de cada uno es función del nivel freático, con valores de 3,4 m (pozo A), 4,2 m (pozo E), 7 m (pozo C) y 10 m (pozos B y D).

### **4.3. Resultados y discusiones**

#### **4.3.1. Descripción de las muestras en campo**

A partir de las muestras de subsuelo obtenidas para este estudio se realizó el perfil sedimentológico de cada sitio (Figura 14).

En el sitio 1 se consideraron las muestras correspondientes desde los 0,20 m hasta 1,10 m de profundidad. Todo el perfil demostró presencia de  $\text{CaCO}_3$  al reaccionar al HCl. El material perteneciente a los 0,20 a 0,30 m era de color gris claro, muy fino, con posible presencia de arcillas. Los dos niveles siguientes (0,30 – 0,40 m y 0,40 – 0,50 m) fueron de material de grano fino similar a un limo con restos de caracoles rotos y enteros. Sin embargo, estos niveles fueron divididos porque el nivel más profundo tenía los fragmentos de mayor tamaño (entre 3 a 10 mm), otorgándole una apariencia diferente al anterior. Los niveles restantes eran de material arenoso. En las muestras de la profundidad 0,50 a 0,70 m se observó una arena de grano medio, con presencia de fragmentos de caracoles, de menor tamaño que los anteriores (entre 1 a 5 mm). Los niveles 0,70 a 0,80 m y 0,80 a 0,90

m estaban compuestos de material arenoso de grano más fino que el anterior, sin caracoles. Finalmente, el último intervalo considerado (0,90 a 1,10 m) presentó arenas de tamaño medio.

En el sitio 2 las muestras fueron consideradas desde los 0,50 m hasta los 3,00 m de profundidad. Todo el perfil indicó presencia de  $\text{CaCO}_3$  al reaccionar al HCl. La muestra de la profundidad 0,50 – 1,00 m fue de material muy fino, tamaño limo, con presencia de formación de concreciones de  $\text{CaCO}_3$  y algunos clastos de tamaño hasta 0,5 cm de color negro. Entre 1,00 hasta 1,50 m de profundidad la muestra tenía un tamaño de grano mayor (arena muy fina a fina). Se mantuvo la formación de concreciones de  $\text{CaCO}_3$ , pero en este caso se disgregaron más fácilmente. El nivel siguiente (1,50 a 1,75 m) presenta nuevamente material muy fino asignado como limo, con mucha menor cantidad de concreciones que los mencionados anteriormente. Este nivel fue interrumpido por la presencia de una capa de gran resistencia, la cual es conocida localmente como “tosca” y se extendió hasta los 2,00 m. Esta capa consiste en material muy fino, limo, con una gran presencia de cemento de composición carbonática. A partir de esta profundidad y hasta el final del perfil se encontró la presencia de conglomerados matriz sostén. La matriz presentó un tamaño arena media y los clastos que se encontraban eran subangulosos a subredondeados.

En el sitio 3 se estudió una única muestra correspondiente a la profundidad de 0,50 a 1,00 m. La misma estaba compuesta por material de grano muy fino, asignado como limo. Este nivel reaccionó al HCl, demostrando la presencia de  $\text{CaCO}_3$ .

Para el sitio 4 las muestras fueron consideradas desde 0,20 a 1,10 m de profundidad. Todo el perfil demostró presencia de  $\text{CaCO}_3$  al reaccionar al HCl. Desde los 0,20 hasta los 0,70 m el material observado era arenoso. La diferenciación fue realizada porque los primeros 10 cm considerados (0,20 a 0,30 m) mostraron un tamaño de grano levemente superior a los niveles inferiores. A partir de los 0,70 y hasta 1,10 m el material reconocido fue de menor tamaño, similar a un limo.

En el sitio 5 las muestras fueron consideradas desde la superficie hasta los 4,00 m de profundidad. Todo el perfil demostró presencia de  $\text{CaCO}_3$  al reaccionar al HCl. Los primeros 50 cm fueron caracterizados como material muy fino, tamaño limo. El metro siguiente estaba compuesto por material tamaño arena.

Los niveles fueron diferenciados en 0,50 – 1,00 m y 1,00 – 1,50 m porque la sección más superficial presentaba una granulometría levemente más fina que la más profunda. Desde el 1,50 a 2,00 m el material reconocido fue similar al del primer nivel y se lo consideró tamaño limo. El material encontrado entre 2,00 y 3,00 fue considerado como arena que variaba entre fina a muy gruesa a medida que se profundizaba. Finalmente, el nivel que se desarrolla entre los 3,00 y 4,00 m fue considerado como un conglomerado matriz sostén. La matriz era de arena media y los clastos eran subangulosos a subredondeados.

Al igual que en el sitio anterior, en el sitio 6 las muestras fueron consideradas desde la superficie hasta los 4,00 m de profundidad. Todo el perfil demostró presencia de  $\text{CaCO}_3$  al reaccionar al HCl. Desde la superficie hasta los 3,00 m el material reconocido eran arenas medias, siendo bastante uniforme en todo su desarrollo. El último metro se diferenció por ser material de grano visiblemente más fino, tamaño limo.

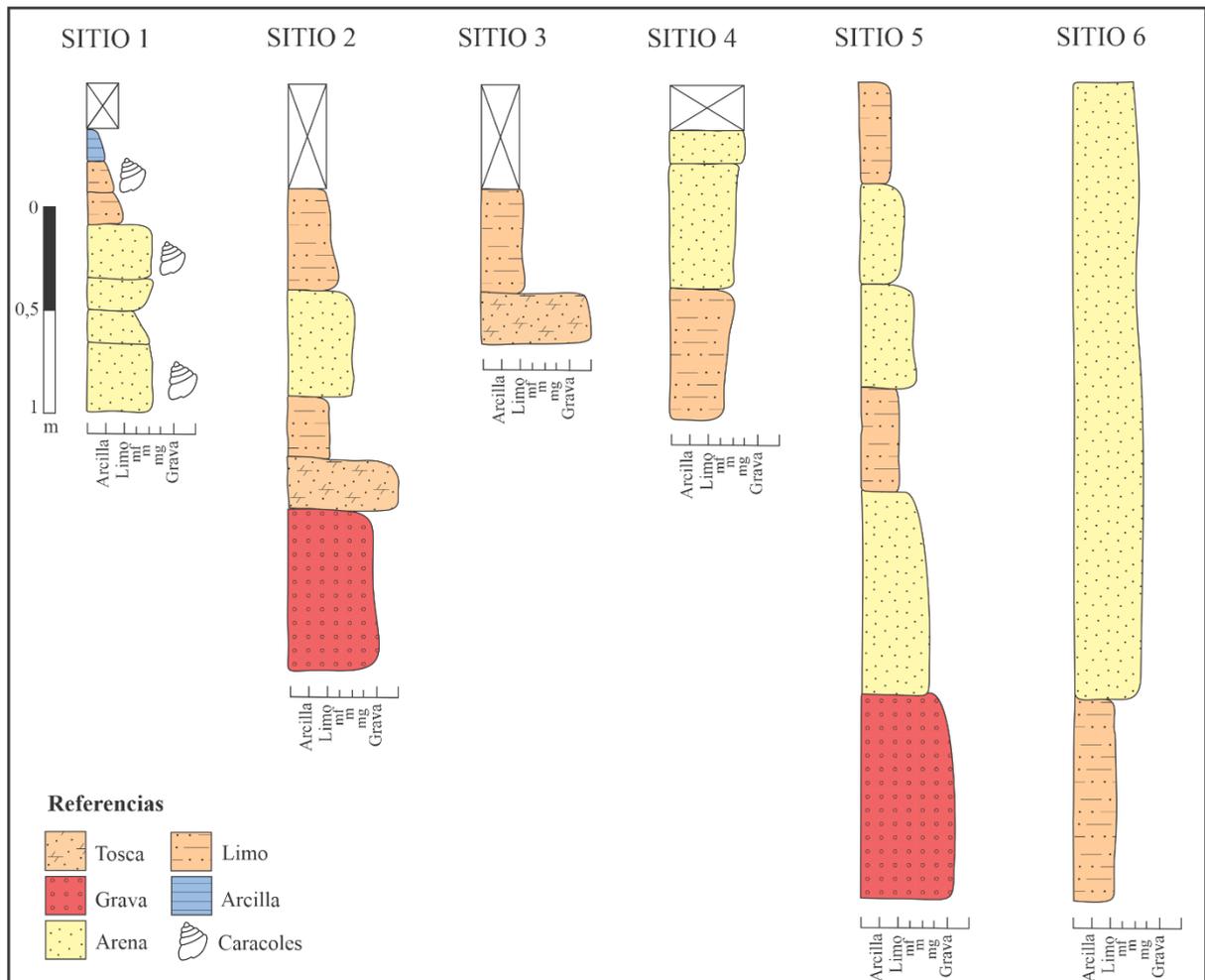
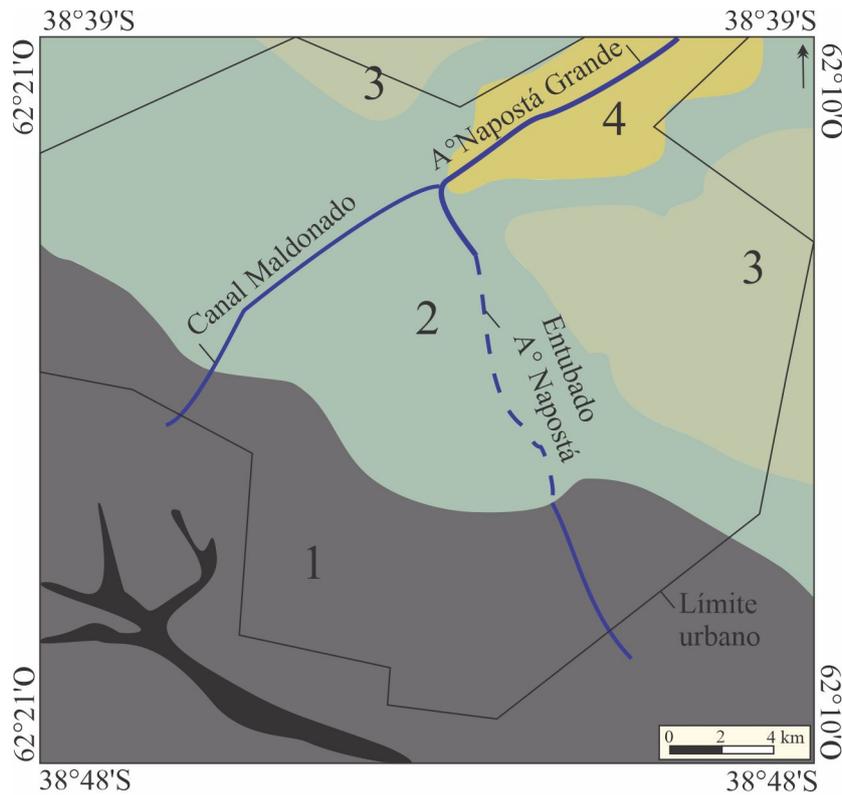


Figura 14. Perfiles litológicos realizados con la información de campo.

A partir de las descripciones realizadas, se asignó una unidad formacional para cada perfil basado en la literatura del apartado 3, sección 3.3.2. “Geología de Bahía Blanca”. Además, se tuvo en cuenta la ubicación espacial de los sitios y se comparó con lo propuesto por Calo et al. (1999) (Figura 15). Los sedimentos con características costeras reconocidos en el sitio 1 fueron asignados a la Formación Maldonado. Los sedimentos de los sitios 2, 3, 5 y 6 fueron asignados a la Formación Bahía Blanca y finalmente, los sedimentos del sitio 4 fueron asignados a la Formación Luján.



Referencias

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 1- Fm. Maldonado | 2- Fm. Bahía Blanca |
| 3- Fm. Pampeano  | 4- Fm. Luján        |

Figura 15. Mapa geológico de las formaciones de la ciudad de Bahía Blanca. Tomado y modificado de Caló et al., 1999.

#### 4.3.2. Análisis textural de la zona no saturada

Los sedimentos fueron clasificados según el triángulo textural propuesto por la USDA (2005). Además, se realizaron gráficos de barra que muestran los porcentajes de la curva granulométrica de cada muestra.

El triángulo textural con la distribución granulométrica del sitio 1 se puede observar en la Figura 16.

En este sitio se realizó tamizado en húmedo para todos los niveles, excepto para las muestras correspondientes a 0,70 – 0,80 m y 0,80 – 0,90 m por presentar el 90% de su peso correspondiente a la fracción arena, clasificando como suelo arenoso. Los sedimentos restantes corresponden a suelos que clasifican como: arena franco los niveles comprendidos entre 0,20 – 0,30 m y 0,30 – 0,40 m; franco arenosa los niveles 0,40 – 0,50 m y 0,90 – 1,10 m; y finalmente, franco arcillo arenosa el nivel 0,50 – 0,70 m.

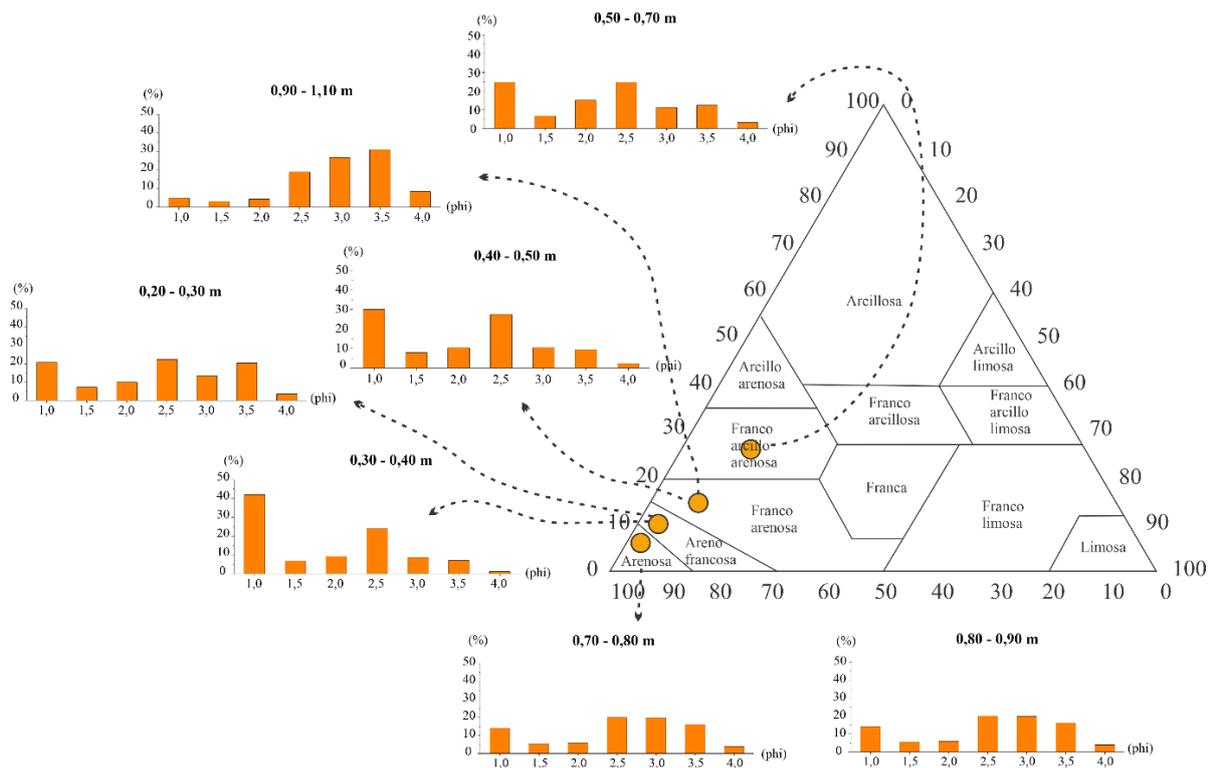


Figura 16. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 1.

El triángulo textural y la distribución de las distintas fracciones granulométricas del sitio 2 se pueden observar en la Figura 17. Para este sitio se realizó tamizado en seco a las muestras correspondientes a 1,75 – 2,00 m, 2,00 – 2,50 m y 2,50 – 3,00 m por presentar el 90% de su peso correspondiente a la fracción arena, clasificando como suelo arenoso. A los niveles más superficiales se les realizó tamizado en húmedo, corresponden a suelos que clasifican como: franco arcillosa (0,50 – 1,00 m), franco arenosa (1,00 – 1,50 m) y franco (1,50 – 2,00 m).

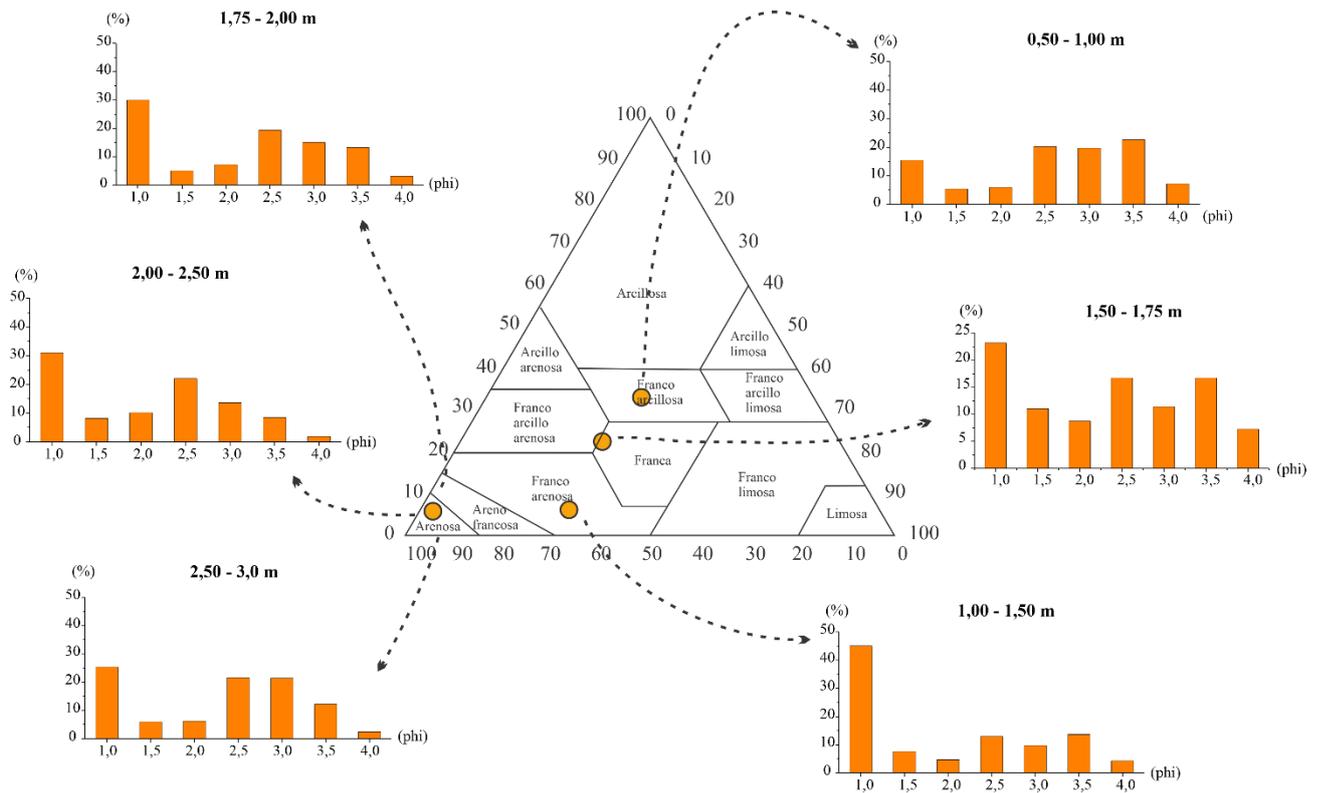


Figura 17. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 2.

En el sitio 3 se realizó tamizado en húmedo para la única muestra disponible (0,50 – 1,00 m) y el suelo clasificó como franco. En la Figura 18 se puede observar su distribución granulométrica y su ubicación en el triángulo textural.

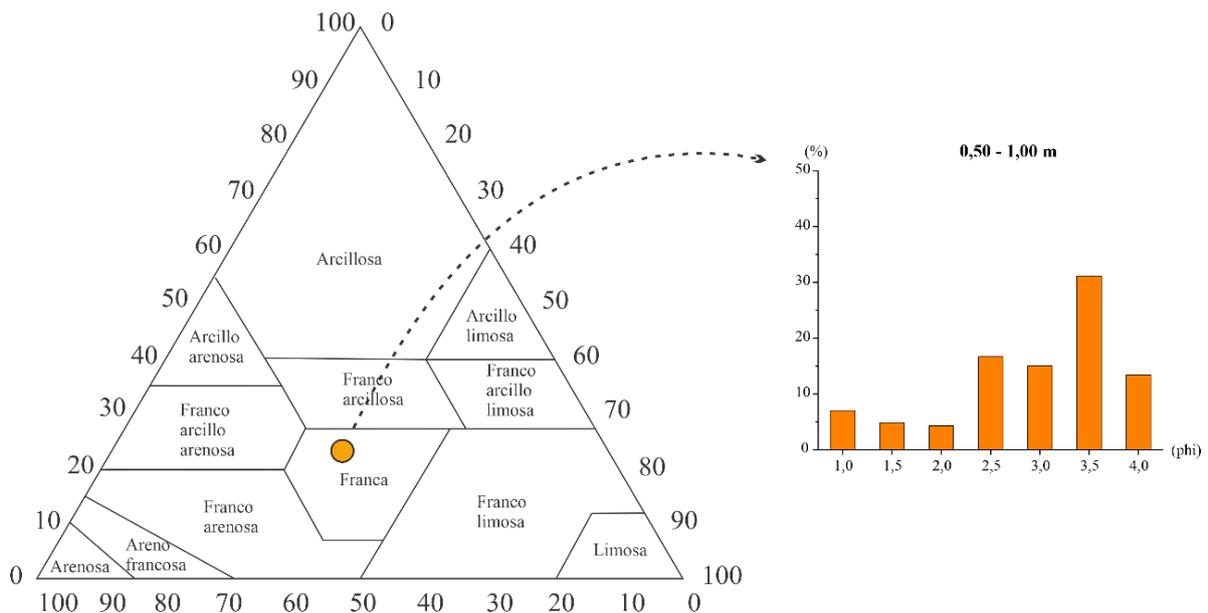


Figura 18. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 3.

En el sitio 4 se realizó tamizado húmedo para todos los niveles. La clasificación de los sedimentos se puede observar en la Figura 19, donde el nivel correspondiente a 0,20 – 0,30 m clasifica como arena francosa, franco arenosa los niveles correspondientes a 0,30 – 0,40 m y 0,40 – 0,70 m, y franco arcillo arenosa el nivel 0,70 – 1,10 m.

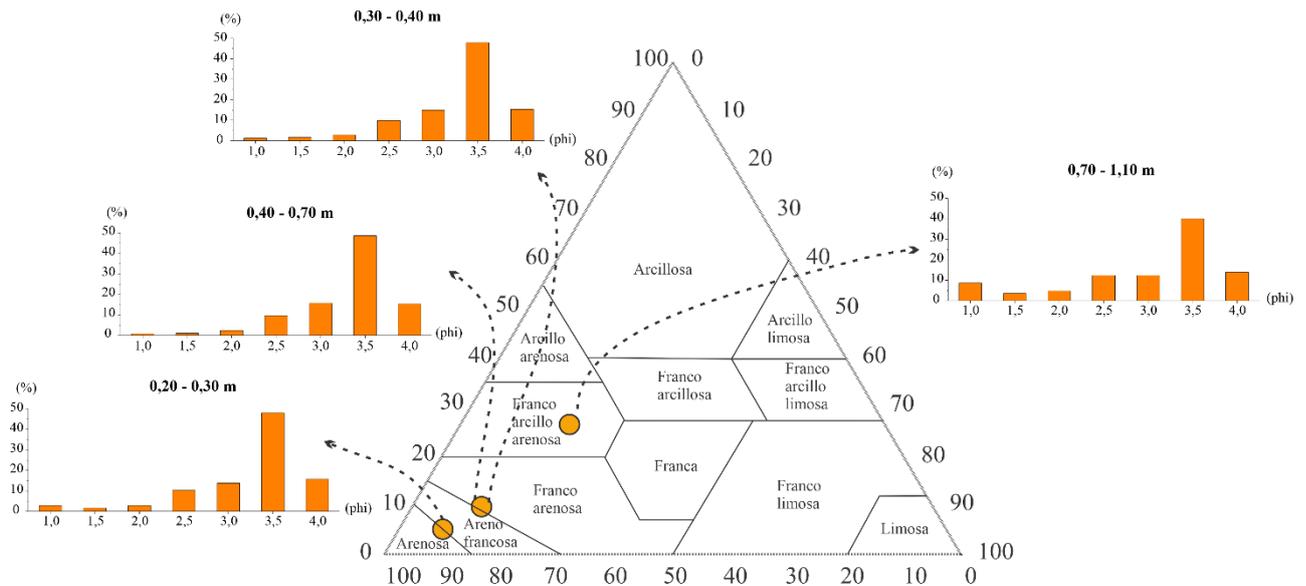


Figura 19. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 4.

La distribución granulométrica y la clasificación en el triángulo textural para el sitio 5 se observa en la Figura 20. En este sitio se realizó tamizado en seco a las muestras correspondientes a 2,00 – 3,00 m y 3,00 – 4,00 m por presentar el 90% de su peso correspondiente a la fracción arena-grava. El nivel 2,00 – 3,00 clasificó como suelo arenoso; en cambio, el nivel 3,00 – 4,00 no fue incorporado al gráfico por corresponder a un conglomerado.

A los niveles más superficiales se les realizó tamizado en húmedo, corresponden a suelos que clasifican como: franco limosa (0,00 – 0,50 m y 1,50 – 2,00 m), franco (0,50 – 1,00 m) y franco arenosa (1,00 – 1,50 m).

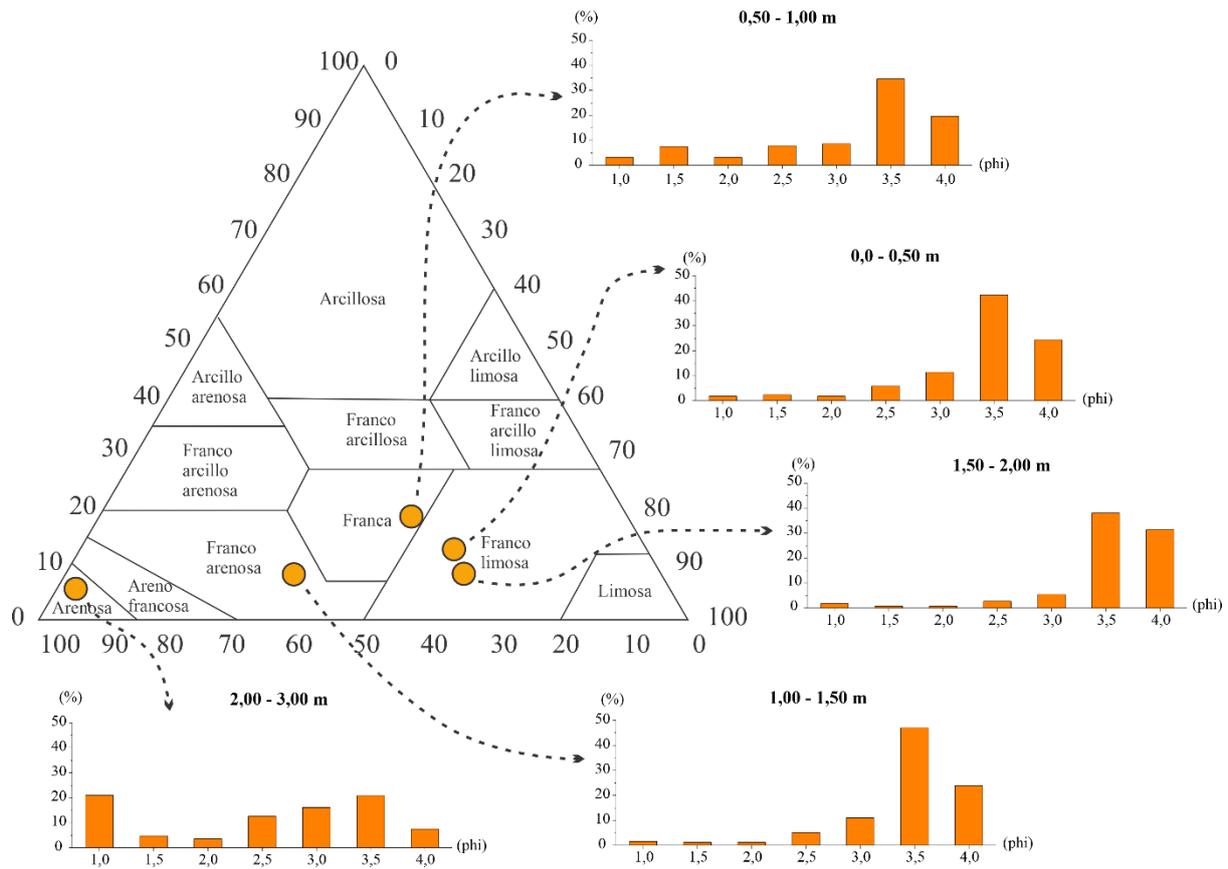


Figura 20. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 5.

En el sitio 6 se realizó tamizado húmedo para todos los niveles. La clasificación textural y la distribución granulométrica se puede observar en la Figura 21. Los sedimentos clasifican en su mayoría como arena francosa (0,00 – 0,50 m, 0,50 – 1,00 m, 1,00 – 2,00 m y 2,00 – 3,00 m) salvo el nivel más profundo (3,00 – 4,00 m) que clasifica como franco arenosa.

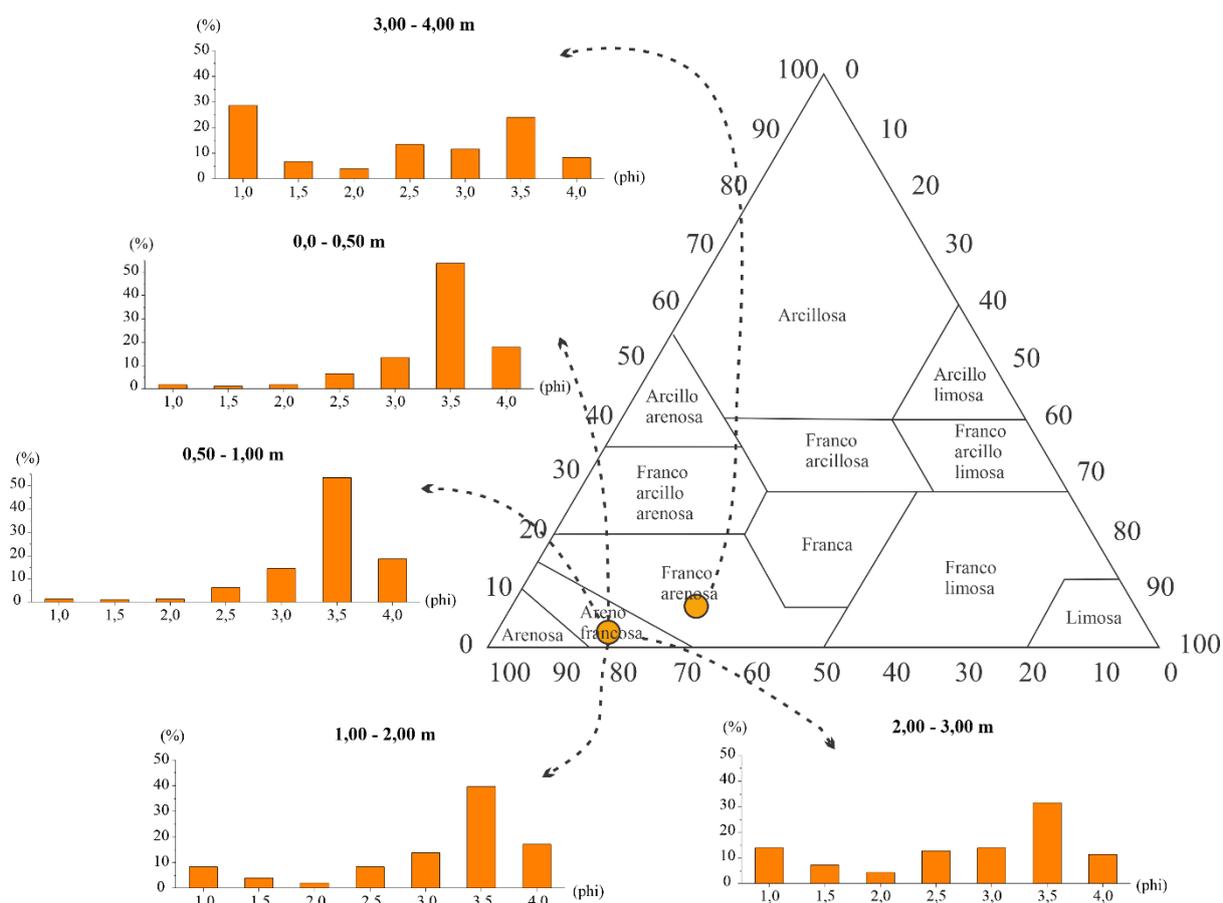


Figura 21. Triángulo textural y distribución granulométrica correspondiente al Sitio 6.

#### 4.3.2.1. Mineralogía de la zona no saturada.

La mineralogía informada se obtuvo a partir de observaciones bajo lupa microscópica y la técnica de difracción de rayos x (DRX). Los diagramas de DRX para los sitios 1, 2, 4 y 5 se incluyen en el Anexo III, Figura 4.3.2.1.

Para el sitio 1 el material analizado corresponde a la Formación Maldonado. En este caso se estudiaron dos profundidades (0,50 – 0,70 m y 0,90 – 1,10 m), correspondientes a las muestras litológicas dónde se puede encontrar el nivel freático considerando sus fluctuaciones. Para ambas muestras se reconocieron cuarzo, feldespatos (plagioclasas y feldespato potásico), calcita, biotita y minerales ferromagnéticos en la fracción gruesa de las muestras. Para la fracción fina se puede mencionar, además de los anteriores, la presencia de illita.

Los sitios 2, 4 y 5 corresponden a la Formación Bahía Blanca. Las profundidades analizadas varían en cada sitio según la profundidad a la que fue reconocido el nivel freático (sitios 2 y 5). En el caso del

sitio 4 fue la máxima profundidad que se pudo alcanzar una vez realizada la perforación. La mineralogía de ambas fracciones reconocida es similar a la de la Formación Maldonado descrita arriba. El único mineral que se encontró en el sitio 5, diferente a los mencionados anteriormente, es yeso que se observó tanto en la fracción fina (DRX) como bajo la lupa.

#### 4.3.2.2. Contenido de carbono orgánico

Los valores obtenidos de COT de las muestras enviadas a analizar de los diferentes sitios se detallan en la Tabla 2. Como se esperaba, se observa que los niveles más superficiales tienen los porcentajes de COT más elevados y a medida que se profundiza disminuyen.

Tabla 2. Valores de COT en % en peso (% p) para cada profundidad analizada.

Muestras analizadas (m)	COT (% p)	Muestras analizadas (m)	COT (% p)	Muestras analizadas (m)	COT (% p)
<i>SITIO 1 (0,20 – 0,50)</i>	0,81	<i>SITIO 2 (2,50 – 3,00)</i>	0,35	<i>SITIO 5 (1,00 – 2,00)</i>	0,38
<i>SITIO 1 (0,50 – 0,80)</i>	0,64	<i>SITIO 3 (0,50 – 1,00)</i>	0,94	<i>SITIO 5 (3,00 – 4,00)</i>	0,15
<i>SITIO 1 (0,80 – 0,90)</i>	0,18	<i>SITIO 4 (0,30 – 0,40)</i>	1,26	<i>SITIO 6 (0,50 – 1,00)</i>	0,36
<i>SITIO 1 (0,90 – 1,10)</i>	0,072	<i>SITIO 4 (0,70 – 1,10)</i>	0,61	<i>SITIO 6 (2,50 – 3,00)</i>	0,33
<i>SITIO 2 (1,00 – 1,75)</i>	0,41	<i>SITIO 5 (0,00 – 1,00)</i>	0,56	<i>SITIO 6 (3,00 – 4,00)</i>	0,20

#### 4.3.3. Conductividad hidráulica de la zona no saturada

La conductividad hidráulica ( $K_{sat}$ ) de la ZNS fue medida en 4 sitios diferentes de la ciudad. Los valores obtenidos se pueden observar en la Figura 22, donde la barra naranja indica el valor medio y la barra negra indica el desvío estándar.

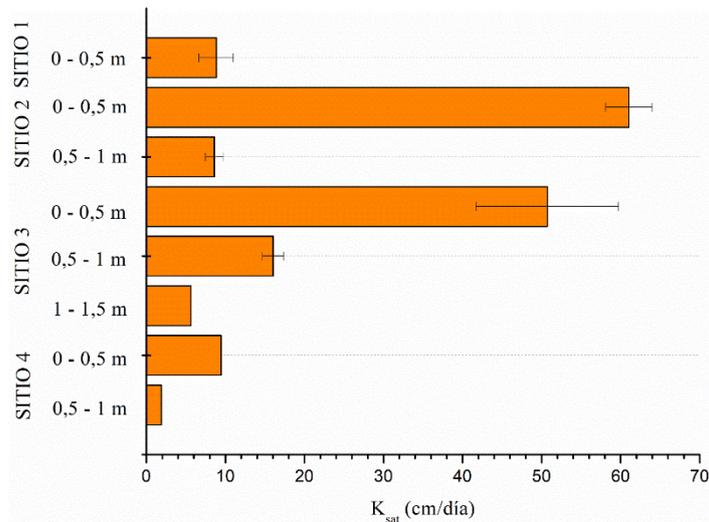


Figura 22. Conductividad hidráulica de la ZNS evaluada en 4 sitios. Las barras negras corresponden al desvío estándar.

Para el sitio 1 se puede observar que el ensayo se realizó por duplicado en una sola profundidad debido a la cercanía del nivel freático con la superficie (altura 0,60 m). La profundidad ensayada fue desde la superficie hasta los 0,50 m y las conductividades hidráulicas determinadas fueron de 10,38 cm/día en el primer sondeo y de 7,30 cm/día en el segundo (Figura 22).

Para el sitio 2 se puede observar que el ensayo se realizó por duplicado en dos profundidades, desde la superficie hasta los 0,50 m y de 0,50 a 1,00 m. Al momento del ensayo, el nivel freático se encontraba a 3 m. Para el tramo más superficial, los valores de conductividad hidráulica fueron de 63,12 cm/día y de 58,95 cm/día, sin embargo, en el tramo más profundo, los valores fueron de 7,82 cm/día y de 9,39 cm/día (Figura 22).

En el sitio 3 el ensayo también se realizó por duplicado, pero en este caso, se ensayaron 3 profundidades en una de las perforaciones, y dos profundidades en la otra. No se pudo alcanzar el nivel más profundo en el segundo intento por encontrarse la capa de tosca más superficial. Al momento del ensayo el nivel freático se encontraba a 4,00 m. Los dos primeros sondeos se ensayaron desde la superficie hasta 0,50 m con valores de conductividad hidráulica de 57,11 cm/día y 44,36 cm/día; desde los 0,50 a 1,00 m con valores de conductividad hidráulica de 16,99 cm/día y de 15,10 cm/día, y desde 1,00 a 1,20 m se determinó una conductividad hidráulica de 5,66 cm/día (Figura 22).

Finalmente, para el sitio 4 se trabajaron dos niveles de suelo por duplicado, aunque de uno de los niveles no se pudo obtener un valor confiable y se descartó. En este caso el nivel freático se encontraba a 2,10 m. El primer nivel ensayado, desde la superficie hasta 0,50 m, obtuvo valores de conductividad hidráulica de 9,44 cm/día para ambos sondeos. El nivel que se encontraba entre los 0,50 a 1,00 m obtuvo valores de 1,89 cm/día (Figura 22).

#### **4.4. Caracterización zona saturada**

##### **4.4.1. Mapa de isopiezas**

La morfología de la capa freática de la ciudad de Bahía Blanca para el período junio – julio del 2019 se muestra en la Figura 23. Como se puede observar, la red de flujo subterránea fue modificada por las distintas obras de ingeniería realizadas, entre ellas, el entubamiento y la canalización del arroyo Napostá.

La superficie potenciométrica muestra un sentido general de escurrimiento subterráneo hacia el sector SO de la ciudad, donde se encuentra el estuario, cuerpo de descarga regional (Carrica et al., 2003). Los mayores valores de altura potenciométrica se encuentran en el sector NO-NE de la ciudad con un valor máximo de 44,5 msnm. Mientras que los menores valores se encuentran en cercanías al estuario con un valor mínimo de 6 msnm.

El gradiente hidráulico del acuífero es variable (Figura 23). El mayor valor de gradiente hidráulico se observa en el NE del mapa, correspondiente a  $7,14 \times 10^{-3}$ . En cambio, en la zona central del mapa y hacia el estuario estos valores varían entre  $3,69 \times 10^{-3}$  y  $3,33 \times 10^{-4}$ .

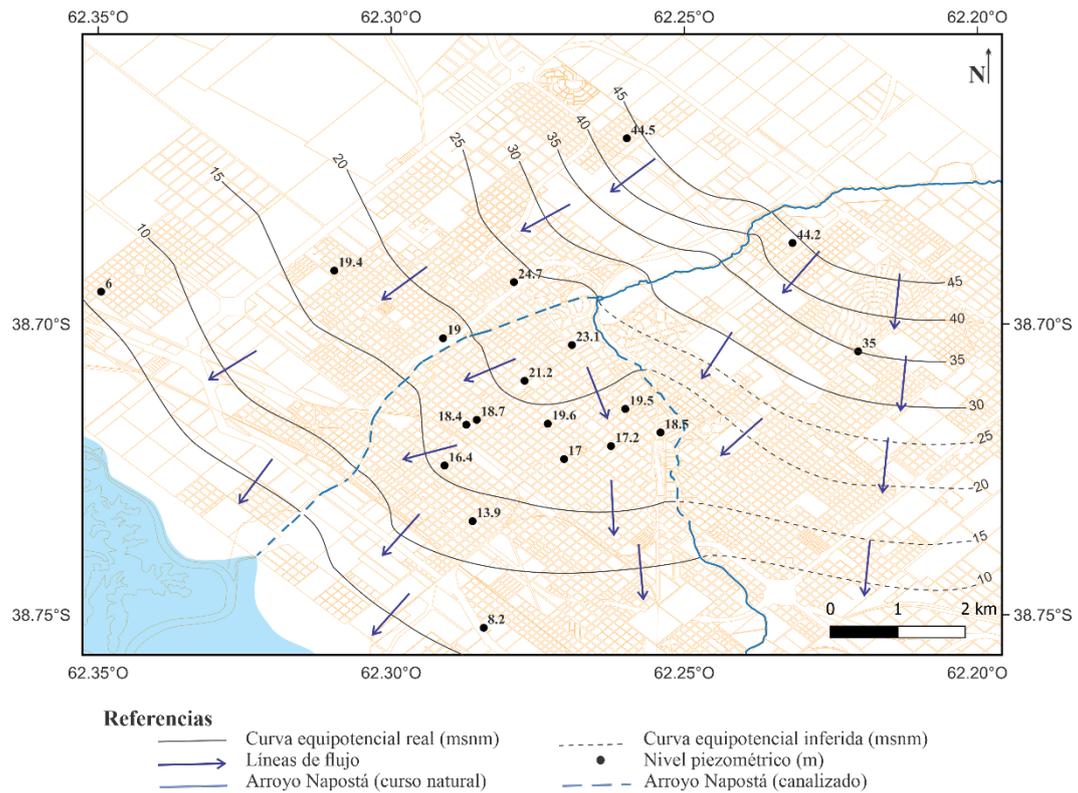


Figura 23. Mapa de flujo regional correspondiente al periodo junio - julio 2019.

En el sector SO de la imagen, se encuentra el estuario Bahía Blanca. En las proximidades de esta zona se verifica que el nivel freático se encuentra cercano a la superficie, llegando incluso a aflorar en determinados momentos del año. Cabe destacar que la configuración morfológica de esta área ha experimentado notables transformaciones debido a actividades de origen humano, tales como obras de relleno, refulados y sistemas de drenaje. Dichas intervenciones han dado lugar a la formación de patrones radiales divergentes, que denotan sectores locales de recarga, así como patrones convergentes que coinciden con depresiones topográficas, las cuales funcionan como zonas de descarga local o puntos de extracción de agua subterránea. En las áreas donde ocurren descargas naturales, es común observar el afloramiento del nivel freático a lo largo de una parte considerable de los meses de otoño e invierno.

#### 4.4.2. Variaciones del nivel freático

Se realizó un seguimiento mensual del comportamiento del nivel freático en el acuífero freático de Bahía Blanca en los sitios L (3 pozos de monitoreo) y M (3 pozos de monitoreo) (Figura 24). Estas variaciones se pueden observar en la Figura 25 (Tabla 3, Anexo III), en la cual se presenta la

profundidad del nivel freático (m) en cada pozo con puntos de colores y los mm de precipitaciones mensual con barras grises.



Figura 24. a) Ubicación de los pozos de monitoreo del sitio M. b) Ubicación de los pozos de monitoreo del sitio L.

Las variaciones de la capa freática presentan una marcada tendencia estacional, siendo las lecturas del nivel freático más profundas para los meses de primavera-verano (noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo). Al comparar las oscilaciones de este nivel con las precipitaciones se observa que la respuesta no es directa para estos meses. Es por esto que se puede señalar que las precipitaciones no serían las únicas responsables de estas variaciones.

Como ya se mencionó, el acuífero de la ciudad no puede ser utilizado como agua de consumo, pero sí se utiliza con usos recreativos y para riego en algunos sectores. Si bien la ciudad se encuentra impermeabilizada casi en su totalidad (exceptuando la zona periférica y determinados espacios verdes donde el proceso de recarga por agua de lluvia es probable) es necesario considerar el aporte por pérdidas del sistema de distribución urbano de agua potable en Bahía Blanca que alcanzaría el 26% del total del caudal de agua cruda captada en la actualidad (Lexow et al., 2017). Estos resultados son coincidentes que los observados por Pera Vallejos (2021) en su tesis doctoral, donde expone que el nivel freático de la ciudad de Bahía Blanca presenta una marcada estacionalidad, con los valores más bajos en los meses de verano. Estos resultados son producto de la elevada evapotranspiración y el consumo antrópico estival.

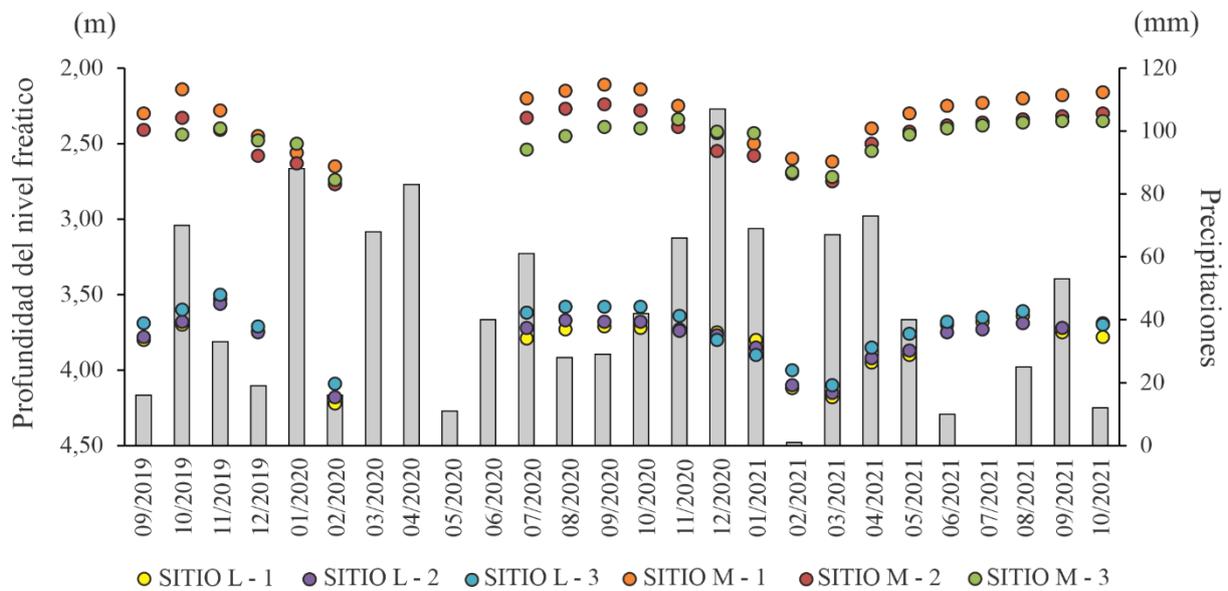


Figura 25. Variaciones mensuales de la profundidad del nivel freático (m) medidas en los pozos de los sitios M y L relacionado con las precipitaciones (mm) mensuales.

#### 4.4.3. Caracterización físico-química del acuífero freático

Las características químicas del agua subterránea del acuífero freático de Bahía Blanca fueron evaluadas a partir de nueve muestras tomadas en diferentes sitios de la ciudad. Los análisis fisicoquímicos incluyeron olor, turbiedad, pH, conductividad eléctrica, TSD (total de sólidos disueltos), alcalinidad total (en  $\text{CaCO}_3$ ), elementos minoritarios como arsénico y fluoruros y iones mayoritarios ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Los análisis completos se pueden observar en la Tabla 4, Anexo III.

En algunos sectores de la ciudad (Sitios F, L y M) se pudo realizar la medición in situ de los parámetros de acidez (pH) y conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Sin embargo, en otros esto no fue posible, por lo que el pH fue obtenido de los análisis químicos. En los sitios correspondientes a predios de estaciones de servicio se cuenta con más de un dato, por lo que se detalló el valor en cada uno de ellos. Además, en los pozos de los sitios L y M se realizó un seguimiento mensual de estos parámetros durante 2 años (09/2019 – 10/2021) (Tabla 3- Anexo III).

Como ya se mencionó anteriormente, el agua del acuífero freático de Bahía Blanca no es utilizada para consumo. Sin embargo, de manera conservadora, en este apartado se compararán los análisis químicos obtenidos con los valores que debe tener el agua para suministro público.

Según el Código Alimentario Argentino (CAA, 2011), las denominaciones de agua potable de suministro público y agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico por lo que no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en cantidades que resulten peligrosas para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente. El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios.

El agua del acuífero freático de Bahía Blanca es prácticamente inolora y con poca turbidez. La mayoría de las muestras analizadas no tuvieron olores extraños, salvo las muestras L2 y M1 que presentaron un fuerte olor a hidrocarburos. Para determinar la transparencia de las muestras se consideró que el agua debe tener un máximo de 3 NTU (CAA, 2011) NTU es la abreviación de *Nephelometric Turbidity Unit*, y es la unidad en la que se mide la turbidez de un fluido o la presencia de partículas en suspensión en el agua, cuantos más sólidos en suspensión haya en el agua, más alta será la turbidez. Esta característica no pudo ser medida en todas las muestras. De las muestras analizadas ninguna supera este valor, sin embargo, las muestras de los sitios B, I, K y M2 dieron un valor de 3, otorgándole una apariencia no tan transparente.

Otras características importantes del agua son el valor de pH, el de conductividad eléctrica y TSD. A pesar que el pH generalmente no tiene un impacto directo en los consumidores, es uno de los parámetros operativos más importantes de la calidad del agua (WHO, 2022). Para evaluar estas características no se contó únicamente con las nueve muestras enviadas a laboratorio, sino que se utilizó el monitoreo mensual. En todos los casos el agua subterránea presentó valores de pH entre 6,7 y 8,6 (Tabla 3, Anexo III). El Código Alimentario Argentino establece que el agua potable debe tener valores de pH entre 6,5 y 8,5. Además, Custodio y Llamas (1983) determinaron que aguas con pH menores a 7 suelen ser

agresivas y aguas con pH superior a 9 crean dificultades en las plantas y es un indicador de contaminación.

La conductividad eléctrica (CE) es la capacidad de un agua para conducir electricidad. La conductividad crece con la temperatura y es preciso tomar una temperatura de referencia, que suele ser 18 °C o 25 °C. Su importancia se basa en que se mide muy fácilmente y nos da un indicio aproximado de la salinidad del agua. Las aguas subterráneas llamadas dulces tienen valores entre 100 y 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; si el contenido es mayor, se consideran aguas salobres (Custodio y Llamas, 1983). En las muestras de agua analizadas, los valores de CE varían entre 950 y 5.573  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , correspondiendo a aguas dulces a levemente salobres. Otra forma de evaluar la cantidad de sales en el agua es a partir del concepto de sólidos disueltos totales (TSD), el cual comprende sales inorgánicas (principalmente calcio, magnesio, potasio, sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos) y pequeñas cantidades de materia orgánica que se disuelven en agua. El TSD en el agua potable se originan en fuentes naturales, aguas residuales, escorrentías urbanas y aguas residuales industriales. La palatabilidad del agua con un nivel de TSD de menos de 600 mg/L generalmente se considera buena. Sin embargo, cuando los valores de TSD son superiores a 1.000 mg/L el agua potable se vuelve significativa y cada vez más desagradable. En todas las muestras de agua analizadas se superan los 600 mg/L de TSD. Sin embargo, las muestras tomadas en el sitio K y en el pozo 2 del sitio M presentan valores muy cercanos a este valor guía. No se dispone de datos fiables sobre los posibles efectos en la salud asociados con la ingestión de TSD en el agua potable, y la OMS no propone ningún valor de referencia basado en la salud (WHO, 2022). Sin embargo, en el CAA el valor máximo permitido de TSD es 1500 mg/L. Tomando este valor como referencia los sitios que exceden son B, G, I, aunque el sitio H está muy cercano (Tabla 4, Anexo III).

Para el procesamiento de los elementos mayoritarios de los datos hidroquímicos se utilizó el programa Diagrammes (Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon). El mismo incluyó: balance de aniones y cationes y la clasificación de los distintos tipos de agua según iones mayoritarios. Complementariamente, se representaron las características químicas del agua mediante diagramas Stiff.

Las facies hidroquímicas que presentan los pozos muestreados se determinaron con el diagrama triangular de Piper-Hill-Langelier (Figura 26). Se comprobó que el agua del acuífero freático es

mayormente agua clorurada y/o sulfatada sódica, con valores de salinidad entre 1.847 y 5.564  $\mu\text{S}/\text{cm}$  correspondientes a aguas dulces a salobres. Los valores más altos de salinidad se observan en las muestras de los sitios B, I y G con valores que superan los 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabla 4, Anexo III). En cambio, el sitio H dio un valor apenas superior a este límite (2.287  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y las muestras del sitio L solo superan en un pozo este valor y por muy poco. Los sitios K, M y J clasificaron como agua bicarbonatada sódica y presentaron valores de salinidad inferiores a 1.400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , correspondientes a aguas dulces.

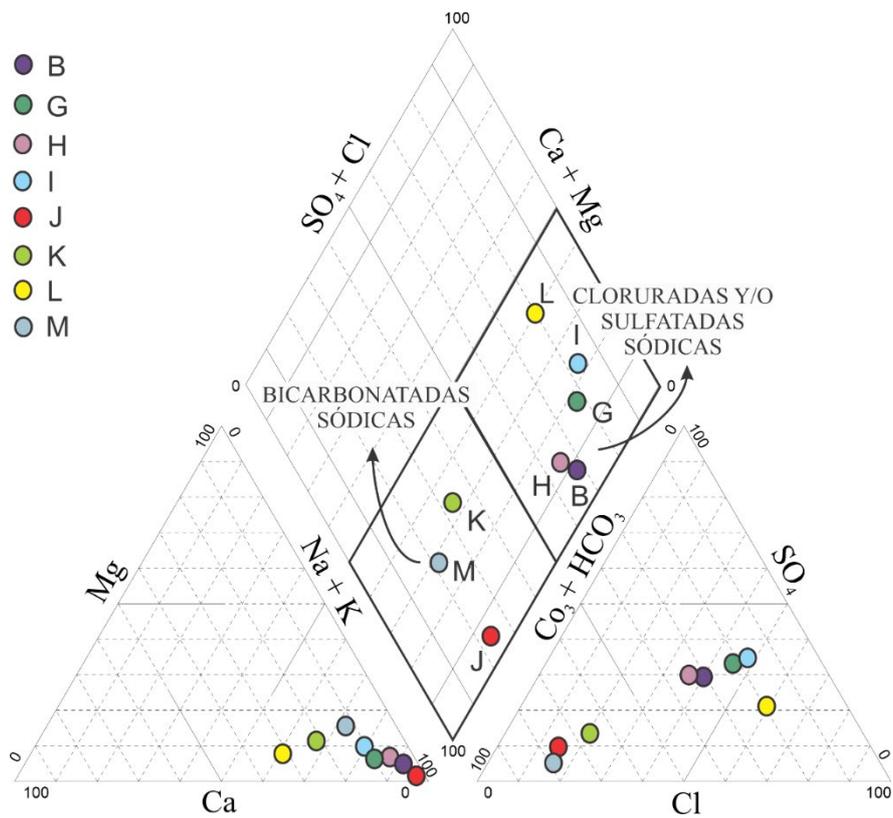


Figura 26. Diagrama Piper de las muestras de agua subterránea.

El comportamiento químico espacial del agua del acuífero freático de la ciudad Bahía Blanca se muestra en la Figura 27 a partir de diagramas de Stiff.

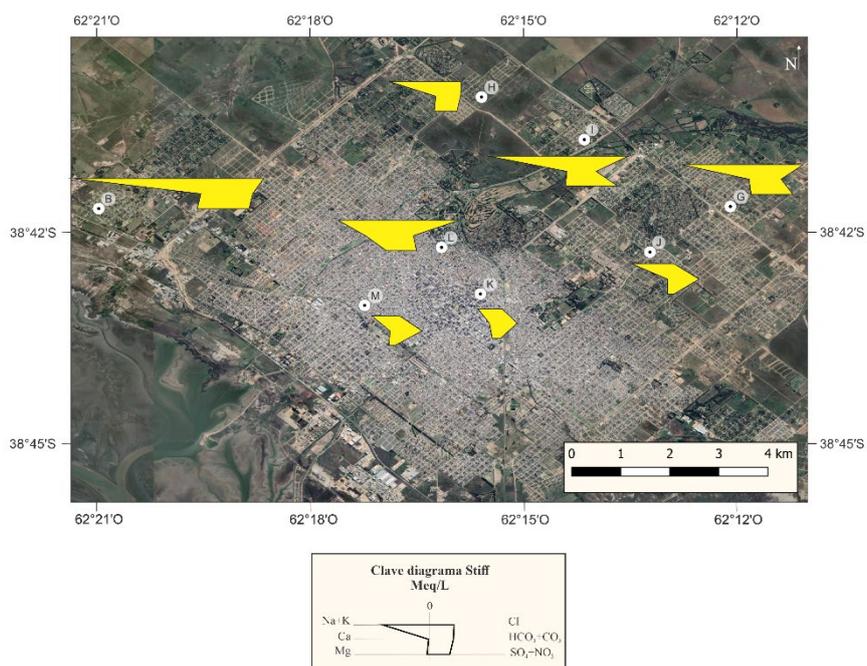


Figura 27. Distribución espacial de los diagramas Stiff.

Además de los elementos utilizados para clasificar las aguas, se evaluaron los valores de fluoruros ( $F^-$ ), arsénico (As), nitritos ( $NO_2^-$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ) y amonio ( $NH_4^+$ ) (Tabla 4, Anexo III). Para su interpretación se utilizó la comparación con los valores límites propuestos por el CAA (2021).

Según el CAA, el valor límite para As es de 0,01 mg/L, sin embargo, admite valores mayores en la zona de estudio (límite máximo de 0,05 mg/L) por la composición normal del agua y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección. Este límite es superado significativamente en los sitios B, G, H, I, J y K. En los sitios B, G y H tiene valores de 0,25 mg/L, los sitios I y K tienen valores de 0,1 mg/L y el sitio J tiene un valor de 0,5 mg/L, siendo no recomendable su ingesta en ninguno de los casos. El valor máximo de fluoruros está interpretado según el máximo permitido por el CAA sin tener en cuenta la variable temperatura media y máxima del año de la zona. Para el caso particular de Bahía Blanca y zona de influencia el límite superior admisible es 1,3 mg/L. Este límite es superado significativamente en todos los sitios, salvo el sitio L que presentó un valor de 1 mg/L. El origen de estos dos elementos se relaciona, en parte, con la meteorización de vidrio volcánico, componente común del loess pampeano (Nicolli et al., 1989).

Para los compuestos nitrogenados el CAA presenta unos valores máximos admisibles de 45 mg/L para  $\text{NO}_3^-$ , 0,10 mg/L para  $\text{NO}_2^-$  y 0,20 mg/L para  $\text{NH}_4^+$ . El nitrato y el amonio no superan nunca el valor máximo, ni se encuentran próximos a realizarlo. En cambio, para el nitrito, los sitios B, G, I y L presentan valores de 0,35, 0,35, 0,30 y 1,70 mg/L superando el valor máximo informado.

Para completar la información química del acuífero freático de la ciudad se utilizó la tesis doctoral de Pera Vallejos (2021) y el trabajo de Zanello et al. (2022). En la Figura 28 se pueden ver los diagramas Stiff del trabajo de Zanello et al (2022) junto con los análisis que se presentan en esta tesis. La composición química del agua del acuífero freático es, en general, del tipo clorurada sódica, salvo en el sector central de la ciudad donde es bicarbonatada sódica con una menor cantidad de iones disueltos. La caracterización de agua dulce en la zona central del mapa podría deberse a aportes antrópicos, generando la dilución del agua subterránea. Como ya se mencionó anteriormente, si bien la ciudad se encuentra impermeabilizada casi en su totalidad es necesario considerar el aporte por pérdidas del sistema de distribución urbana de agua potable en Bahía Blanca y los sistemas cloacales. Esta zona es la coincidente con la de mayor desarrollo urbanístico.

A su vez, se puede observar un incremento de la salinidad, en el sentido de la circulación del flujo subterráneo, tal como lo menciona Pera Vallejos (2021). La lenta dinámica subterránea en dicho sentido, sumado a la evaporación directa de la capa freática, produce un fuerte incremento de la salinidad, como se observa en la muestra que se encuentra más cercana al estuario. A su vez, el acuífero freático en este pozo se encuentra desarrollado en sedimentos arcillosos de la Fm. Maldonado. El proceso de salinización del agua se ve maximizado dado el origen marino de esta formación y la escasa velocidad del flujo subterráneo lateral que impide el normal lixiviado de las sales y favorece la concentración salina en el acuífero (Albouy et al., 2007).

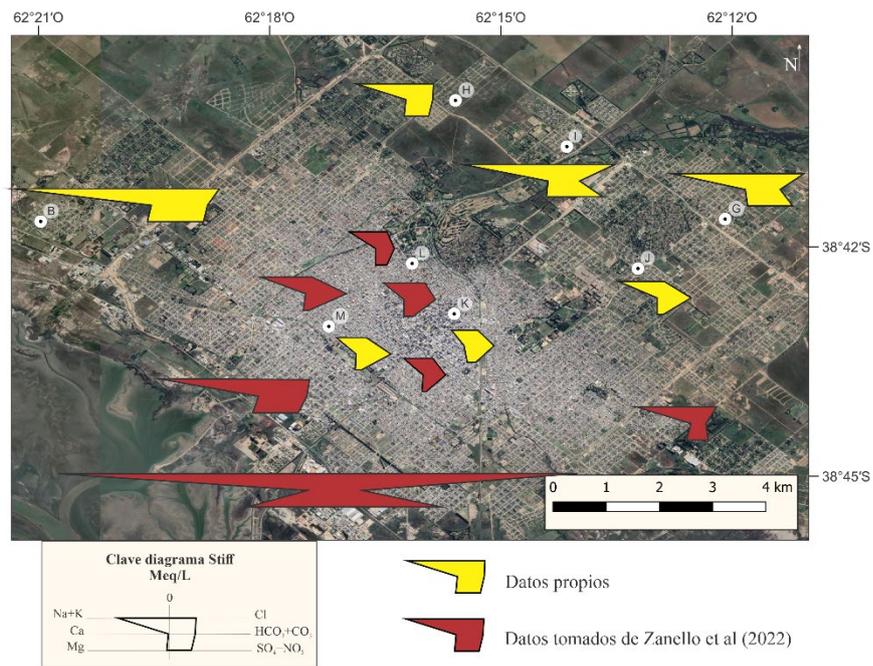


Figura 28. Distribución espacial de los diagramas Stiff presentados en este trabajo y los presentados en el trabajo de Zanello et al 2022.

#### 4.4.4 Conductividad hidráulica de la zona saturada

La conductividad hidráulica del acuífero fue medida en 5 sitios, todos ellos ubicados en la zona central del ejido urbano. Las profundidades del nivel freático oscilan entre 1,30 y 3,20 m. En la figura se puede observar que las barras naranjas indican los valores medios para cada sitio y las líneas negras corresponden al desvío estándar. Los valores de conductividad hidráulica obtenidos en todos los casos son de buenos acuíferos (Custodio y Llamas, 1983) y varían entre 2,7 y 10 m/día (Figura 29).

La mayor conductividad hidráulica fue determinada en el pozo del sitio E, mientras que el pozo del sitio A registra el valor más bajo. Los tres pozos restantes tienen valores similares entre ellos, entre 5 y 6,2 m/día. La heterogeneidad textural de los sedimentos que componen la porción central del subsuelo de la localidad se ve reflejada en los diferentes valores de conductividad hidráulica.

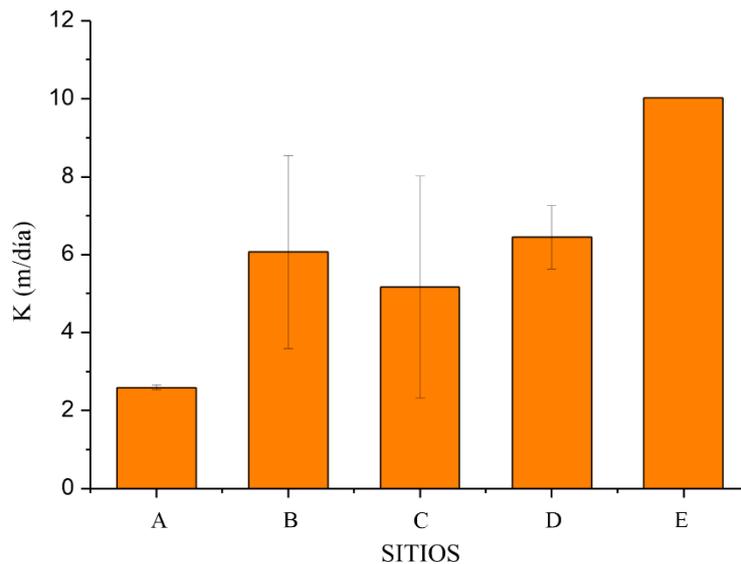


Figura 29. Conductividades hidráulicas calculadas para el acuífero freático. Las barras verticales negras indican el desvío estándar para cada ensayo de campo.

#### 4.5. Conclusiones

A partir de lo desarrollado en este capítulo se puede concluir:

- La litología de la ZNS, estudiada mediante muestras tomadas a diferentes profundidades en 6 sitios distribuidos de la ciudad de Bahía Blanca, es esencialmente heterogénea. Sin embargo, se observó una predominancia de niveles limosos en los primeros metros y presencia de gravas y/o arenas en los niveles acuíferos. En todos los casos se reconoció una importante presencia de  $\text{CaCO}_3$ .
- Los sedimentos del sitio 1 fueron asignados a la Formación Maldonado. Los sedimentos de los sitios 2, 3, 5 y 6 fueron adjudicados a la Formación Bahía Blanca y los sedimentos del sitio 4 a la Formación Luján.
- El comportamiento del nivel freático para el período junio – julio del 2019 muestra un sentido general de escurrimiento subterráneo hacia el sector SO de la ciudad, donde se encuentra el estuario, cuerpo de descarga regional.
- Los mayores valores de altura potenciométrica se encontraron en el sector NO-NE de la ciudad y decrecen uniformemente hacia el estuario.

- La evaluación del comportamiento del nivel freático de manera mensual determinó que no hay una relación directa con las precipitaciones y es fundamental considerar el aporte producto de los sistemas de abastecimiento de agua potable, cloacas y la extracción de agua para fines recreativos que se hacen desde este acuífero.
- A pesar de observar variaciones en la calidad del agua subterránea, su condición de no ser apta para consumo humano se confirmó.
- La composición del agua subterránea es mayormente clorurada sódica, salvo en la zona central del mapa que cambia a bicarbonatada sódica.

#### **4.6. Bibliografía**

Albouy, R., Carrica, J., Lafont, D. y Lexow, C. (2007). Acuífero libre del área industrial costera de Ingeniero White, Provincia de Buenos Aires, Argentina: análisis preliminar de procesos hidrogeoquímicos. V Congreso Argentino de Hidrogeología. Paraná, Entre Ríos.

Caló, J., Fernández, E., Marcos, A. y Aldacour, H. (1999). Construcción de mapas geológicos ingenieriles a partir de conocimientos previos compilados en un Sistema de Información Geográfico. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, 13, 1-10.

Carrica, J., Albouy, R., y Bonorino A. G. (2003). Modificaciones hidrodinámicas en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. III Congreso Argentino de Hidrogeología, Rosario, Santa Fe. Tomo 1, 113-122.

Código Alimentario Argentino (CAA) (2021). Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.

Custodio, E. y Llamas, M. R. (1983). *Hidrología subterránea*, Tomo I y II. Omega, Barcelona.

Day, P. R. (1965). Particle fractionation and particle-size analysis. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*, 9, 545-567.

Dewis, J. y Freitas, F. (1970). Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. *Boletín sobre suelos* N° 10. FAO, Roma, Italia.

Gee, G. W. y Bauder, J. W. (1986). Particle size analysis. Part 1 p. 383-409. In Klute, A. (ed.). Methods of soil analysis. American Society Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.

Hulsemann, J. (1966). On the routine analysis of carbonates in unconsolidated sediments. *Journal of Sediment Research*, 36(2):622–625.

Hvorslev, M. J. (1951). Time lag and soil permeability in groundwater observations. U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station Bulletin N°. 36.

Kruseman, G. P. y Ridder, N. A. (1989). Analysis and Evaluation of Pumping Test Data. ILRI, The Netherlands. 377. ILRI publication 47.

Lexow, C. (1994). Las estaciones de servicio como fuente de contaminación del agua subterránea. *Revista del Museo de Ciencias*. Año II (3): 5-8.

Lexow, C., Amorín, C., Bonorino, G., Bustos Cara, R., Fernández, S., Marchessi, G., Tedesco, L., Zalba, P., Andrada, A., Argañaraz, J., Bastianelli, N., Carrica, J., Cattáneo, C., Cristiano, G., De Lucía, M., Fernández, L., Garay, M., Gil, M., Lafont, D., Leonardi, V., Leyton, M., López, N., Pera Vallejos, G., Reguera, F., Temporelli, K., Torrez, M. y Tortul, M. (2017). Estudio de Impacto Ambiental Proyecto Acueducto Pedro Luro – Bahía Blanca. Convenio Universidad Nacional del Sur – Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la provincia de Buenos Aires. FUNS.

Nicolli, H., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. y Baleani, O. (1989). Groundwater contamination with Arsenic and other trace elements in an area of the La Pampa province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geological Water Science*, 14(1):3–16.

Pera Vallejos, G. (2021). Contaminación de hidrocarburos livianos en el acuífero freático de Bahía Blanca. Tesis Doctoral (Inédita). Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca.

Pera Vallejos, G., Lexow C, Spina, D. y Tonelli, S. (2016). Análisis del riesgo a la salud humana por contaminación del acuífero freático de Bahía Blanca con hidrocarburos procedentes de estaciones de servicio. *Calidad del agua subterránea*. (Eds. R.F. García y E. Mariño) Editorial Científica Universitaria – Universidad Nacional de Catamarca.

United States Department of Agriculture (USDA) (2005). National soil survey handbook. Natural Resources Conservation Service (NRCS), USA.

World Health Organization (WHO). (1996). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information, 2:2. Geneva.

Zanello, V., Scherger, L. E., Lafont, D., Pera Vallejos, G. y Lexow, C. (2022). Características hidrogeológicas de las unidades geoambientales identificadas en la ciudad de Bahía Blanca. XI Congreso Argentino Hidrogeológico. Bahía Blanca, Argentina.

# CAPÍTULO 5. PROCESOS BIOLÓGICOS INTRÍNSECOS DE LA ZONA SATURADA

---

## 5.1. Introducción

Las bacterias y hongos degradadores de hidrocarburos o hidrocarburoclásticos, son un grupo de microorganismos heterótrofos con capacidad de utilizar hidrocarburos lineales, cíclicos y aromáticos, como única fuente de carbono y energía. Estos microorganismos tienen la habilidad de degradar y metabolizar los componentes de los combustibles, lo que les permite prosperar en entornos contaminados por los mismos. Las bacterias degradadoras de hidrocarburos (BDH) forman parte de las comunidades quimiorganoheterótrofas de los ecosistemas terrestres y acuáticos, pudiendo utilizar otros sustratos en ausencia o muy baja cantidad de hidrocarburos. Sin embargo, en el momento en que un aporte de petróleo llega al ambiente, este grupo fisiológico encuentra una ventaja adaptativa significativa, que les permite multiplicarse rápidamente, convirtiéndose en un indicador claro de contaminación por combustibles (Atlas y Hazen, 2011).

La degradación microbiana o biodegradación es el mayor y último mecanismo natural por el cual se eliminan los contaminantes del ambiente. Este proceso va desde la fragmentación en moléculas más pequeñas hasta la conversión total en biomasa, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La capacidad inherente de un entorno para eliminar contaminantes depende de las habilidades metabólicas de los microorganismos presentes, del tipo de compuesto y, por supuesto, de la composición química y las características hidrogeológicas de la zona.

Los mencionados procesos naturales han llevado al desarrollo de técnicas de tratamiento para compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles no halogenados, así como derivados del petróleo. Sin embargo, la efectividad del tratamiento puede disminuir debido al tipo de contaminante y/o a la toxicidad microbiológica de estos compuestos (Moreno et al., 2004). En condiciones ambientales apropiadas, muchas de las fracciones más relevantes de los hidrocarburos presentes en los combustibles, como los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y ciertos hidrocarburos policíclicos

aromáticos (PAH), pueden degradarse de manera natural. En líneas generales, los hidrocarburos del petróleo que tienen una mayor movilidad en el entorno (con la excepción del MTBE) también son los más susceptibles a la biodegradación (Moreno et al., 2004).

El estudio de los microorganismos como responsables de la transformación de los hidrocarburos de petróleo se inició en 1895 cuando Miyoshi publicó el primer trabajo de degradación de hidrocarburos por hongos. En 1930, se aplicaron los principios de la microbiología para mejorar la exploración de yacimientos petrolíferos y prevenir la corrosión causada por la actividad microbiana en ductos, tanques y equipos de perforación. En 1946, Claude E. ZoBell revisó la acción de los microorganismos sobre los hidrocarburos donde reconoció que muchos microorganismos tienen la capacidad de utilizar estos compuestos orgánicos como única fuente de carbono y de energía y además de estar ampliamente distribuidos en la naturaleza (Zegarra, 2000). En 1970 se estudió el alcance del uso de elevadas temperaturas para estimular la degradación de los hidrocarburos y se sugirió la utilización de los microorganismos para la biorremediación de suelos contaminados con petróleo y sus derivados (Atlas, 1975; Dagley, 1975).

Las primeras tecnologías de biorremediación en ser utilizadas fueron las técnicas *ex situ*, las cuales al igual que las *in situ* involucraban el uso de microorganismos para degradar los compuestos orgánicos peligrosos en el medio ambiente (Ahlerlert y Kosson, 1983; Lee y Ward, 1985). La descontaminación microbiológica de los suelos contaminados con petróleo hacia 1990 fue considerada como una alternativa versátil, eficiente y económicamente viable para alternar con los tratamientos físicos y químicos (Bartha, 1986; Atlas, 1991). A pesar de décadas de investigación, las técnicas de biorremediación están en permanente cambio debido a la particularidad de cada caso (Rahman et al., 2003).

Se han aislado muchas bacterias que degradan los hidrocarburos del suelo, sedimentos y agua de mar (Hassanshahian et al., 2012). Sin embargo, la diversidad de microorganismos con capacidad de degradar los hidrocarburos de petróleo aislados del agua subterránea, es menor que los géneros aislados de los demás ambientes (Lima et al., 2009).

En resumen, las BDH son un grupo quimioorganoheterótrofo con capacidad de utilizar los hidrocarburos de distinta clase como única fuente de carbono y energía. Si bien se encuentran en todos los ambientes como miembros de la microbiota heterótrofa, en los ambientes no contaminados su número es muy bajo y muchas veces no pueden ponerse en evidencia. La llegada de hidrocarburos al sistema les brinda una ventaja adaptativa sobre el resto de la comunidad microbiana, por lo cual su población se incrementa notablemente. Así, la abundancia de BDH en un ambiente es un indicador de contaminación por estos compuestos orgánicos y un excelente sistema de alerta.

El conocimiento generado a partir de esta investigación será fundamental para la toma de decisiones en materia de gestión y conservación de los recursos hídricos, así como para garantizar la salud y bienestar de la comunidad en un entorno donde la contaminación por hidrocarburos representa un desafío ambiental significativo. Además, el estudio de las BDH en el acuífero freático brindará una visión más completa sobre el estado actual de sitios antiguamente impactados y posteriormente remediados y permitirá establecer acciones encaminadas hacia un desarrollo sostenible y responsable en la ciudad de Bahía Blanca.

El presente capítulo tiene como objetivo principal determinar la presencia y magnitud de BDH en el acuífero freático de la ciudad de Bahía Blanca. Un entorno altamente impactado por la actividad de estaciones de servicio y la presencia de combustibles producto de los sistemas de almacenamiento subterráneos. La importancia de este estudio radica en comprender el comportamiento y la capacidad de atenuación natural del medio subterráneo frente a la contaminación por hidrocarburos

## **5.2. Antecedentes**

La utilización de bacterias para descomponer o transformar contaminantes en formas elementales y compuestos menos tóxicos o no tóxicos es una técnica ampliamente conocida, denominada biorremediación. Muchas bacterias pertenecientes a más de 70 géneros tienen la capacidad de degradar uno o más tipos de hidrocarburos de petróleo (Feng et al., 2007 y Liang et al., 2009). A pesar de que los microorganismos que se encargan de este proceso son variados, a lo largo de este capítulo se va a

trabajar con bacterias que hemos aislado correspondientes a los géneros *Pseudomonas* spp y *Rhodococcus* spp.

El género *Pseudomonas*, constituido por bacilos gram negativos, aerobios, no esporógenos, está representado por más de 120 especies. La mayoría de sus miembros pueden utilizar un amplio rango de fuentes de carbono, tienen pocos requerimientos nutricionales y son capaces de vivir bajo diversas condiciones ambientales. Estas características las hacen muy ubicuas, tanto en ecosistemas acuáticos como terrestres. Algunas especies pueden ser patógenos oportunistas de plantas, animales y humanos (Anzai et al., 2000; Peix et al., 2009). Aunque también tienen gran potencial biotecnológico como agentes de biocontrol para la producción de antimicrobianos y por sus capacidades biodegradativas (Botelho y Mendonça-Hagler, 2006; Berendsen, et al., 2012). Dentro de este género hay un grupo que se caracteriza por la producción de pigmentos como la pioverdina, el cual es fluorescente cuando es expuesto a UV de color verde amarillento. Las especies productoras de pigmentos se las denomina *pseudomonas* del grupo fluorescente. Entre las especies más importantes de este grupo se puede mencionar a *Pseudomona. aeuruginosa*, *P. fluorescens*, *P.putida*, *P. chlororaphis* y *P. aureofaciens* entre otras (Young 1947; Frank y DeMoss, 1959; Meyer, 2000; Lamont y Martin. 2003; Tonini et al., 2010; Oliveira y Alves, 2013). Se ha informado en varias publicaciones que esta especie tiene potencial para degradar muchos grupos de hidrocarburos aromáticos diferentes (Bharti e Irafan, 2011; Vinothini et al., 2015).

Por otro lado, el género *Rhodococcus* posee un gran potencial de biodegradación de contaminantes en el ambiente porque tiene sistemas enzimáticos que hacen que sea adecuado para usos de biorremediación (Kuyukina e Ivshina, 2010; Alvarez et al., 2017; Blumenstein et al., 2022). El género *Rhodococcus* formado por especies aeróbicas, no esporógenas, gram positivas fue descrito por primera vez por Zopf (1891), reintroducido por Tsukamura (1974) y redefinido por Goodfellow y Alderson (1977). Hoy en día, este género pertenece a la familia de las Nocardiaceae, orden de las Corynebacteriales, clase de Actinomycetia y filo de las Actinobacterias, con base en la filogenia de las secuencias del gen 16S rRNA (Ludwig et al., 2012; Sangal et al., 2019; Cappelletti et al., 2020). El filo *Actinobacteria* es uno de los linajes más grandes del dominio bacteria (Salam et al., 2020). Estos

microorganismos han sido aislados de distintos hábitats como suelos y agua marina. Gracias a su arsenal enzimático y su pared celular, cuenta con las propiedades biotecnológicas considerables para la industria química, farmacéutica, además de su empleo en la remediación ambiental (Martínková et al., 2009)

En la zona estudio no se han reportado antecedentes sobre el aislamiento y evaluación de bacterias degradadoras de hidrocarburos en el acuífero freático de la ciudad. Sin embargo, hay varios estudios sobre esta temática en el estuario de Bahía Blanca (Cubitto y Cabezalí 1996 y 2001; Barengo et al., 2002; Gentili et al., 2006; Gentili 2009).

Los trabajos de Cubitto y Cabezalí (1996 y 2001) fueron pioneros en el reconocimiento y aislamiento de una bacteria marina aislada desde sedimentos intermareales. Esta cepa de *Alcanivorax borkumensis* mostró un buen potencial de degradación de compuestos orgánicos en laboratorio, principalmente hidrocarburos de cadenas lineales. También se aisló otra cepa degradadora de hidrocarburos perteneciente a la especie *Rhodococcus corynebacterioides* (GenBank: AY157677.1) a partir de suelos costeros (Barengo et al., 2002). La aplicación de esta cepa en la biorremediación de aguas marinas se estudió mediante el desarrollo de inoculantes sobre quitina y hojuelas de quitosano. Los resultados obtenidos pueden ser consultados en el trabajo de Gentili et al. (2006) y en la tesis doctoral de Gentili (2009).

### **5.3. Metodología de trabajo**

Para estudiar las poblaciones de BDH se tomaron muestras de agua del acuífero freático de la ciudad de Bahía Blanca.

#### **5.3.1. Sitios de muestreo**

En la Figura 30 se pueden observar los sitios donde se obtuvieron las muestras de agua subterránea. Estas muestras fueron tomadas desde los pozos de monitoreo ubicados en los predios de las estaciones de servicios. Los sitios F, L, M, N y O corresponden a estaciones de servicio que tienen registros de

pérdidas de combustible desde sus SASH a lo largo de la historia. Por el contrario, la estación de servicio ubicada en el sitio T no ha detectado pérdida alguna de sus sistemas.

Además, se buscó una muestra blanco del acuífero freático que no se relacione con los pozos de monitoreo de las estaciones, por lo que se tomó una muestra en la Universidad Nacional del Sur (sitio Z) y la muestra fue tomada desde la canilla más cercana al sistema de bombeo.



Figura 30. Mapa ubicación de los sitios de muestreo y ampliación de la ubicación de los pozos.

### 5.3.1.1. Antecedentes de los sitios de muestreo

Se considera importante para el análisis integral de este capítulo conocer la actividad histórica de los sitios en los cuales fueron tomadas las muestras de agua subterránea analizadas. Para la realización de este apartado se consultaron informes proporcionados por la Municipalidad de Bahía Blanca e información disponible en internet.

El Sitio F corresponde a una estación de servicio con actual bandera “SHELL” y se encuentran evidencias de su funcionamiento desde 1975. Hay registro de cambio de los tanques de almacenamiento subterráneo en el año 1998 y de la instalación de un sistema de monitoreo que permite reconocer la presencia de combustibles, en el año 2003. En el año 2008 y durante dos años se realizaron tareas de

remediación. No hay registro de nuevas pérdidas. En la campaña del año 2018 se realizó un análisis químico del agua del pozo de monitoreo F2 y no se registró presencia de ningún compuesto derivado de los combustibles.

El Sitio L corresponde a una estación de servicio con actual bandera “AXION” de la cual se encontraron informes de presencia de contaminación de nafta y diésel desde por lo menos el año 1999 hasta el año 2013. La estación de servicio ha sido remodelada en varias ocasiones. Los últimos datos químicos se obtuvieron de la campaña 2019, dónde en L1 se encontró presencia de varios mono aromáticos, entre ellos benceno 0,06 mg/L, tolueno 0,01 mg/L y etilbenceno 0,01 mg/L; en L2 se encontró benceno 0,02 mg/L y tolueno 0,01 mg/L y en L4 no se registró ninguno de estos compuestos. En el pozo L3 no se realizó el análisis, pero se percibió un fuerte olor a combustible al tomar la muestra biológica.

El Sitio M corresponde a una estación de servicio que se encuentra cerrada desde el año 2006. No se sabe la fecha en que empezó a funcionar, pero hay registros que en el año 2001 se cambiaron los tanques y se detallan tareas de remediación desde 1999 al 2001. Las tareas de monitoreo continuaron hasta el año 2013 donde hay registro de presencia de BTEX en los pozos. En la campaña del año 2018 se realizaron análisis químicos a las muestras de los pozos M2 y M3 obteniendo presencia de compuestos mono aromáticos en muy bajas concentraciones. El primero registró benceno y tolueno (0,02 y 0,01mg/L respectivamente), mientras que M3 detectó presencia de benceno, tolueno y etilbenceno (0,03, 0,02 y 0,01 mg/L respectivamente).

El Sitio N corresponde a la estación de servicio con actual bandera “PUMA”. Hay registros de presencia de combustibles en el agua subterránea hasta mayo del 2013. En la campaña del año 2018 se realizó el análisis químico a la muestra obtenida y se detectó presencia de benceno y etilbenceno (0,03 y 0,01 mg/L respectivamente).

El Sitio O corresponde a una estación de servicio que funcionó hasta el año 2015 y actualmente se encuentra cerrada. No se cuenta con informes que evidencien la presencia de compuestos derivados de los combustibles y tampoco se cuenta con análisis químicos para conocer el estado del acuífero freático.

Sin embargo, cuando se obtuvo la muestra para análisis biológico se evidenció un fuerte olor a combustibles.

Finalmente están los dos sitios que se utilizaron como blancos de comparación. El primero de ellos es el Sitio T, en el cual funciona la estación de servicio bajo bandera “AXION” desde el año 2006. Los informes del Municipio no informan la presencia de contaminación por combustibles. En la campaña del año 2019 se realizaron análisis químicos para las muestras de los dos pozos considerados y tampoco se registró presencia de compuestos BTEX. Finalmente, el Sitio Z corresponde a un pozo ubicado en el Laboratorio de Hidráulica del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur en el cual no se ha registrado ningún episodio de contaminación por hidrocarburos.

#### **5.3.1.1. Muestreo de agua subterránea**

Las campañas para la toma de muestras de agua del acuífero freático, para análisis biológico y químico, fueron realizadas en noviembre y diciembre del año 2018 y en abril del año 2019.

Las muestras fueron colectadas con muestreadores descartables tipo bailer de polietileno (Figura 31a). En el caso de las muestras para análisis biológico el agua fue almacenada en frascos estériles, se mantuvo refrigerada y se trasladó al laboratorio para su tratamiento inmediato (Figura 31b). La Municipalidad de Bahía Blanca estuvo a cargo de las muestras para análisis químico. Estas muestras fueron tomadas en frascos color caramelo, de vidrio, de 500 mL. Los análisis los realizó el Comité Técnico Ejecutivo (CTE) con la metodología ASTM D 3871-03. El límite de detección informado fue 0,01 mg/L para las campañas del año 2018 y 0,02 mg/L para las campañas del año 2019.



Figura 31. a) Toma de muestra desde pozo de monitoreo con muestreador tipo bailer. b) Frascos estériles donde se tomaron las muestras. c) Siembra de las muestras y sus diluciones. d) Tubos con siembra en medio Busnell Haas con petróleo crudo.

### 5.3.2. Cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos

Para el recuento y aislamiento de BDH se utilizó el caldo Bushnell-Haas (BH) (Bushnell y Haas, 1941). El medio BH es extensamente utilizado para evaluar la biodegradación de hidrocarburos y recomendado para el estudio microbiológicos de combustibles por la Sociedad de Microbiología Industrial (SIM) (Allred et al, 1963). El caldo BH consiste en un medio mínimo con la composición mineral necesarias para el crecimiento bacteriano a un pH 7, sin fuente de carbono (La composición se encuentra en el Anexo IV). La fuente de carbono pueden ser distintos tipos de hidrocarburos o mezclas o combustibles. En este caso se utilizó petróleo crudo (tipo Medanito, provisto por una refinería local) al 0,5 % p/v. Previo a su uso, el medio con la fuente de carbono, fue esterilizado en autoclave de Chamberland a 1 atm durante 15 min (Foto 5.3.2, Anexo Fotográfico).

Para evaluar la presencia y cuantificar las BDH se utilizó la técnica del Número Más Probable (NMP) adaptada para hidrocarburos, por Mills et al., (1978). El NMP es una técnica de rutina que permite cuantificar microorganismos en un medio líquido. Se trata de una estimación estadística del número de células presentes en una muestra y tiene su fundamento matemático en las distribuciones de Poisson y

Binomial. El NMP establece que hay un 95% de probabilidad de que la medida de la población microbiana se encuentre dentro de un determinado intervalo de confianza. La prueba se realiza en tubos múltiples con medios de cultivo líquidos que permitan identificar fácilmente la capacidad metabólica buscada. El procedimiento consiste en agitar vigorosamente cada muestra de agua subterránea, tomar 1 mL y realizar las diluciones decimales necesarias en agua corriente estéril. Cada dilución se sembró por triplicado en tubos con BH y petróleo crudo. Cuando la muestra provino de un sitio sin antecedentes conocidos de presencia de combustibles, también se sembraron tubos con 1 mL de la muestra, para asegurar la detección de las BDH. Por lo que se utilizó una combinación de 3 tubos por dilución (Figura 31c y 31d). Los mismos se incubaron a 25°C durante 30 días. El NMP por mililitro de agua se determinó utilizando las tablas de McCrady (McCrady 1915) (Anexo IV). Se registraron como positivos aquellos tubos que tenían turbidez y cambios visibles en el petróleo, comparado con los controles con petróleo, sin sembrar y los controles inoculados sin petróleo.

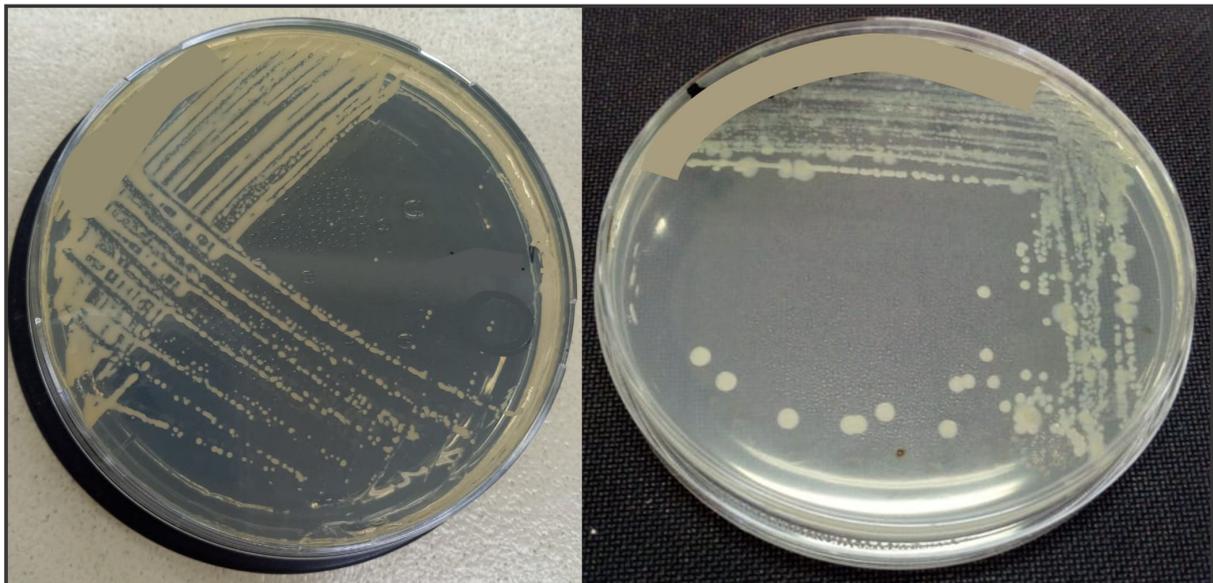
Este método es el elegido cuando se espera un bajo número de bacterias o se dificulta la siembra en medios sólidos (con agar agar). En el caso particular de las BDH, cuantificar en medio sólido suele presentar ciertos problemas, el principal es lograr que la fuente de carbono, como lo sería hidrocarburos hidrófobos, se distribuya uniformemente en la placa de agar, lo que determinaría que las colonias se acumularan en determinados sitios y perdieran individualidad dificultando el conteo, otro problema es que el agar agar podría proveer una fuente alternativa de carbono para algunas especies (Allred et al, 1963).

### **5.3.3. Aislamiento en agar**

El paso siguiente fue aislar las bacterias responsables de los tubos positivos. El aislamiento tiene el objetivo de separar un determinado microorganismo del resto de microorganismos que lo acompañan, y así avanzar en el estudio de sus propiedades y su tipificación. Para llevar a cabo este procedimiento se necesitó utilizar un medio sólido, en este caso el caldo BH (sin hidrocarburos) fue adicionado con 1,2% de agar agar de uso bacteriológico (Biokar Diagnostics A1010HA, Francia), el cual fue esterilizado en autoclave a 1 atmósfera por 15 minutos. Luego de la esterilización, el medio fundido y

enfriado a 50°C se volcó en placas de Petri estériles de 9 cm de diámetro y se dejó solidificar. De cada tubo positivo se tomó una porción con ansa estéril (0,2 mL) y se sembró por la técnica de agotamientos en superficie en el agar BH (ABH) (Figura 32). Para suplementar la fuente de carbono en la tapa de la caja se colocó un papel filtro estéril embebido en petróleo (Bade et al., 1994). Las placas se incubaron a 25°C durante 72-96 h.

Después de la incubación se observaron las placas de Petri con lupa estereoscópica (Arcano ZTX-T1:4) y se diferenciaron las colonias presentes. Cada colonia distinta, se transfirió a una nueva placa de Petri con medio ABH y petróleo para asegurar el aislamiento. Antes de guardar dicho aislamiento se realizó un re aislamiento en medio PCA sin petróleo, para asegurar que no hubiera otros microorganismos no degradadores, inhibidos por las condiciones del medio ABH + petróleo. Luego de obtener una colonia pura o cultivo axénico, y confirmar en PCA esta situación, cada colonia (a partir de ahora aislamiento o cepa), fueron transferidas a tubos tipo eppendorf con caldo nutritivo con 20% de glicerol y conservadas a -70°C (Ultrafreezer Presvac FH – 80V). Para cada estudio se retiró un tubo del ultrafreezer y se sembró en caldo nutritivo 24 h para su recuperación y uso en las experiencias siguientes.



*Figura 32. Siembra en placa con la técnica de agotamiento en superficie en agar BH.*

### **5.3.3. Tinción de Gram**

Para iniciar la identificación de los aislamientos obtenidos se realizó la coloración de Gram. La tinción de Gram es una técnica de laboratorio ampliamente utilizada en microbiología para diferenciar dos grupos dentro del dominio Bacteria: gram positivas y gram negativas. Esta tinción fue desarrollada por el bacteriólogo danés Hans Christian Gram en 1884 y es una herramienta fundamental para la identificación inicial de bacterias. Esta caracterización se realizó sobre los aislamientos de los sitios: F, L y O. El procedimiento de la técnica es explicado en detalle en el Anexo IV.

### **5.3.4. Ensayo dispersión de la gota**

En aquellos aislamientos procedentes de tubos de NMP positivos, donde además se había observado surfactación del petróleo (Figura 33 a y b), se realizó una técnica rápida para confirmar esta actividad e identificar a la cepa responsable de tal efecto. La técnica de dispersión de la gota es un método sencillo y útil para comprobar la actividad de compuestos producidos por las bacterias, como los tensioactivos o surfactantes. Estos compuestos tienen la capacidad de reducir la tensión superficial de los líquidos y facilitar la formación de emulsiones y dispersiones.

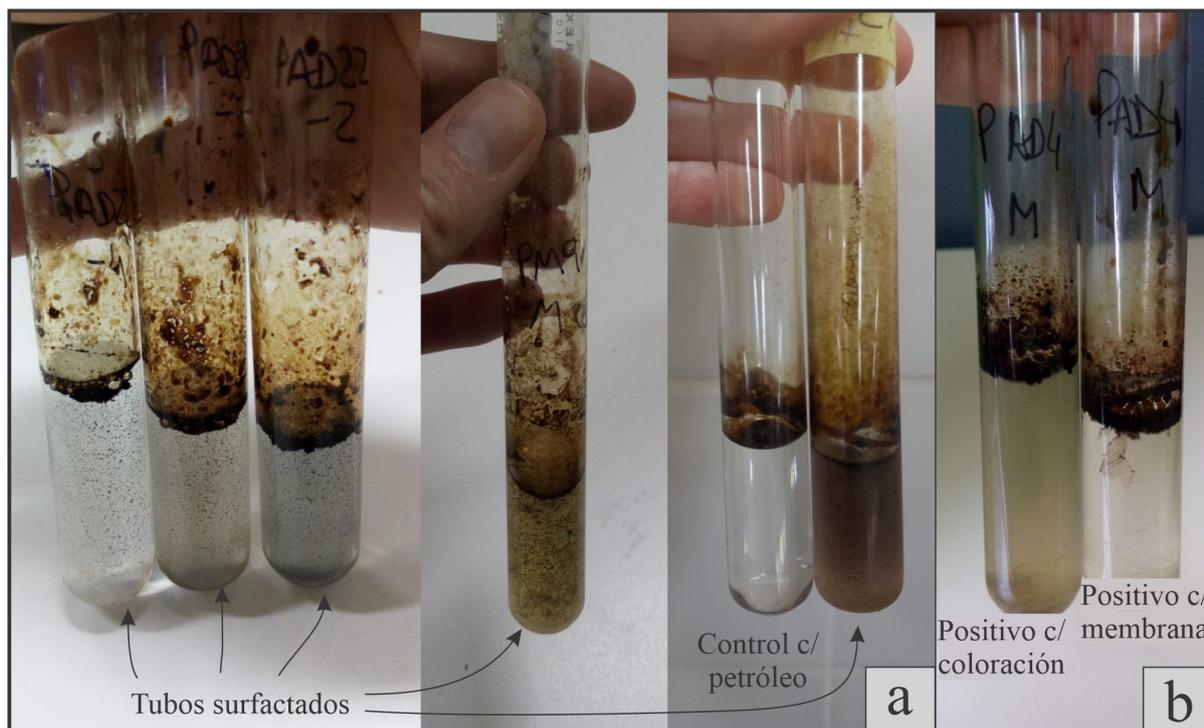


Figura 33.a) Tubos positivos con actividad surfactante. b) Tubos positivos sin generación de surfactantes.

Para la realización de la llamada actividad de desplazamiento de la gota de aceite se utilizó el procedimiento descrito por Morikawa et al., (1993 y 2000). Cada cepa aislada, se cultivó nuevamente en caldo BH con petróleo crudo, durante 5 días. Para el ensayo de dispersión de la gota, se colocaron 50 mL de agua destilada en una placa de petri de 9 cm de diámetro, seguido por la adición de 20  $\mu$ L de petróleo crudo en la superficie del agua. Se dejó estabilizar la gota a temperatura ambiente durante 2 minutos y se añadieron 10  $\mu$ L de cultivo a la superficie del petróleo. Si el biosurfactante estaba presente en el caldo, la película de petróleo se desplazaba dejando un halo estable libre de petróleo, estable. El diámetro de esta zona clara se midió y se comparó con un control realizado con agua destilada. Fueron determinados los diámetros de cada cepa por triplicado.

### 5.3.5. Ensayo de degradación

El ensayo de degradación se realizó para evaluar la capacidad de ciertas bacterias aisladas para degradar hidrocarburos y por lo tanto reducir la cantidad de petróleo crudo. Este ensayo se realizó sobre cuatro cepas aisladas y seleccionadas por su actividad surfactante lo cual se supuso que dicha capacidad

mejoraría su actividad degradativa. Las cepas utilizadas fueron denominadas como PAD4A1.2A, PAD4A1.2C, PAD11 y VY, correspondientes a los sitios L las tres primeras y al sitio O la última.

Para llevar a cabo este ensayo se realizó el cultivo de las cepas mencionadas en tubos con caldo BH y petróleo crudo, como se indicó antes y durante 5 días. Estos tubos constituyeron el inóculo para la experiencia. La misma se ejecutó por triplicado en frascos herméticos con 70 mL de BH, 1 mL de petróleo crudo (del cual se registró el peso inicial) y 1 mL de cepa incubada por 5 días. El petróleo fue pesado en balanza Ohaus a la cuarta cifra digital. Los pesos obtenidos fueron similares por los que se consideró el promedio como peso inicial: 0,7778 g. Además, se realizaron 3 controles preparados de la misma forma que los anteriores, pero sin presencia de bacterias (Foto 5.3.5a, Anexo fotográfico). El objetivo de los controles es evaluar la pérdida de las fracciones más livianas de hidrocarburos por evaporación producto del proceso del ensayo (pérdidas abióticas). Todos los frascos se dejaron durante 10 días en incubadora (SHZ 88) a 25°C con agitación constante a 130 rpm (Foto 5.3.5b, Anexo fotográfico).

Para confirmar el tamaño del inóculo bacteriano utilizado en el ensayo se realizó la técnica de recuento estándar en placa. El recuento se realizó en medio PCA (el detalle de su preparación se encuentra en el Anexo IV) y se incubó 48 hs a 25°C. Las colonias obtenidas se contaron bajo lupa (Lenomex) (Foto 5.3.5c, Anexo Fotográfico). Los resultados se informaron como unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL). El procedimiento se explica en el Anexo IV.

Cumplidos los 10 días en incubadora, el hidrocarburo remanente se extrajo mediante la técnica de extracción líquido a líquido con hexano (Merck Art 822280). Los pasos llevados a cabo en esta técnica se detallan en el Anexo IV.

Para evaluar las pérdidas por volatilización de las fracciones más livianas se utilizó la siguiente fórmula (3):

$$\% \text{ pérdidas por volatilización} = \frac{\Delta \text{ pesos controles}}{\text{peso inicial}} * 100 \quad (3)$$

Para evaluar el % de degradación de las bacterias aisladas se utilizó la fórmula (3)

$$\% \text{ degradación} = \frac{\Delta \text{pesos tratamientos} - \Delta \text{pesos controles}}{\text{peso inicial}} * 100 \quad (4)$$

### **5.3.6. Identificación de los aislamientos por secuenciación del ADNr 16S**

Los aislamientos seleccionados para el ensayo de degradación fueron también elegidos para su identificación por métodos moleculares como la secuenciación del gen que codifica el ARNr16S (ADNr16S).

Con este fin los aislamientos fueron enviados a la empresa Macrogen Inc, (Corea del Sur). Se utilizaron en la amplificación los primers 785F y 907R. La secuenciación de ambas hebras de los amplificadores por PCR fue llevada a cabo utilizando la terminación didioxy. La secuencia parcial del gen que codifica para el ARNr 16S obtenidas, fueron comparadas con la base de datos del GenBank con el software BLAST. Las secuencias obtenidas se ensamblaron utilizando la herramienta GAP5 (Bonfield y Whitwham 2010).

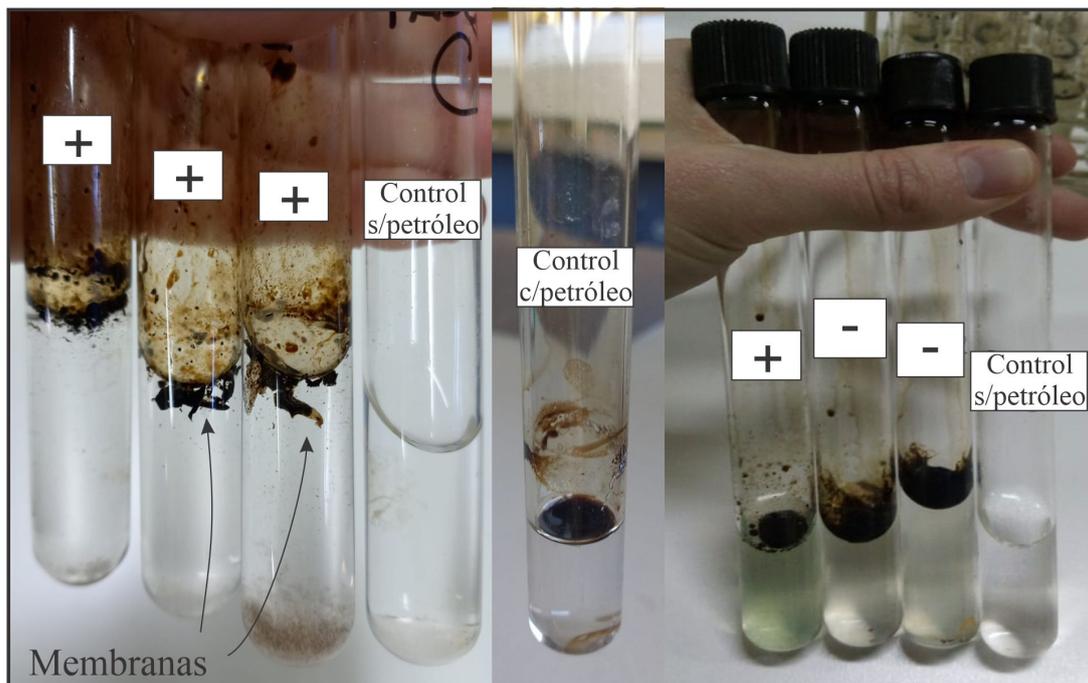
## **5.4. Resultados**

### **5.4.1. Cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos en muestras de agua de los sitios estudiados**

Las BDH, son un grupo de microorganismos heterótrofos con capacidad de utilizar los combustibles como única fuente de carbono y pueden presentarse incluso en aquellos ambientes que no reciben el aporte de hidrocarburos, donde se encuentran en muy bajo número y la mayoría de las veces no pueden ser detectadas por las técnicas de cultivo recomendadas. La llegada de hidrocarburos les brinda una ventaja adaptativa por lo cual su número se incrementa notablemente. Así, la abundancia de BDH es un indicador de este tipo de contaminación.

En este estudio, la presencia y cantidad de BDH fue puesta de manifiesto con la técnica del NMP en caldo BH con petróleo crudo como única fuente de carbono y energía. Dentro de los 30 días de incubación a 25°C se observaron tubos positivos y no se registraron cambios en el número de positivos y negativos prolongando la incubación. Se consideraron tubos positivos aquellos que presentaron

turbidez abundante a simple vista, cambios en la apariencia del petróleo crudo, formación de membranas adheridas a la capa de petróleo, coloración y/o la observación de actividad surfactante (Figura 34). Todos ellos fueron comparados con controles sin petróleo sembrados con 1 mL de la muestra a fin de descartar turbidez por nutrientes presentes en la misma y controles con petróleo sin inocular. Los tubos negativos fueron aquellos que no mostraron cambios con respecto a los controles (Figura 34).



*Figura 34. Tubos con actividad de bacterias (+), tubos sin actividad de bacterias (-), tubos control con y sin petróleo. En algunos tubos positivos se puede observar la generación de membranas y de coloración.*

De los sitios relevados en la ciudad de Bahía Blanca (Figura 30) es posible afirmar que en todos se detectó la presencia de BDH con la técnica utilizada, lo cual indica la exposición en menor o mayor grado del acuífero freático a hidrocarburos. Sin embargo, los valores de abundancia varían en varios órdenes de magnitud de un sitio a otro. Los resultados se muestran en la Figura 35 y en la Tabla 17 del Anexo IV.

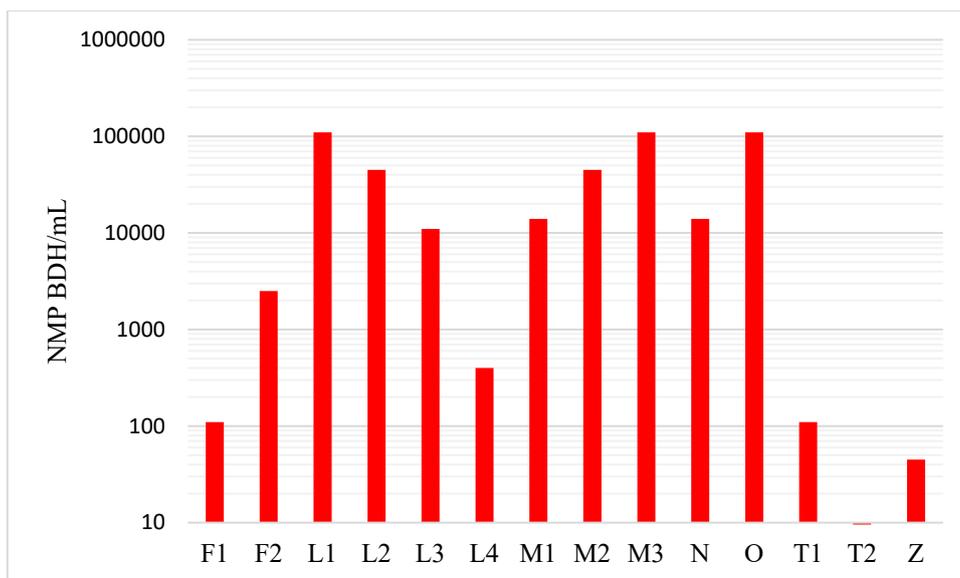
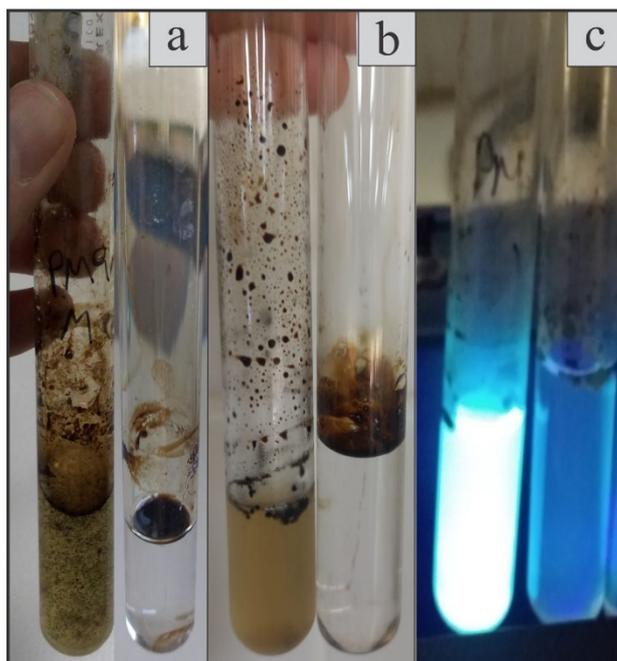


Figura 35. Recuento de bacterias degradadoras de hidrocarburos en agua del acuífero de Bahía Blanca. Resultados expresados en NMP de BDH/mL para cada sitio

En el sitio F, las dos muestras analizadas dieron los valores dispares de 110 y 2.500 NMP BDH/mL. En tubos de ambas muestras se observó el petróleo emulsionado por surfactantes, sin embargo, esta característica se encontraba mejor desarrollada en la muestra F2.

En el sitio L se tomaron cuatro muestras, de las cuales sólo L4 mostró un recuento relativamente bajo (400 NMP/mL). Del resto de las muestras se obtuvieron recuentos significativamente mayores de BDH con valores de 11.000 NMP/mL para L3, 45.000 NMP/mL para L2 y 110.000 NMP/mL para L1. En algunos tubos se observó una alta actividad surfactante, coloración verde-amarillenta y fluorescencia bajo UV (Figura 36). Estos pigmentos son indicativos de la presencia de *Pseudomonas* ssp. del grupo fluorescente.



*Figura 36. a) Tubo positivo con coloración y petróleo emulsionado por surfactantes junto con tubo control con petróleo. b) Tubo positivo con coloración junto con tubo control con petróleo. c) Tubo positivo con reflectancia UV y tubo positivo sin reflectancia.*

En el sitio M se tomaron tres muestras, dónde se obtuvieron importantes valores de BDH, siendo para M1 14.000, para M2 45.000 y para M3 110.000 NMP/mL. M1 y M3 mostraron pigmento verde-amarillento en todos los tubos positivos y fluorescencia bajo UV. En cambio, M2 mostró una moderada actividad surfactante.

En el sitio N se tomó solamente una muestra y la misma registró un valor de 14.000 NMP BDH /mL. La actividad surfactante observada fue muy leve y sólo en algunos tubos.

En el sitio O se tomó una única muestra y se registró un valor muy alto de bacterias (110.000 NMP BDH/mL). Varios tubos, además presentaron intensa actividad surfactante y presencia pigmentos fluorescentes bajo UV.

En los sitios control Z y T se observaron números muy bajos de BDH. En el sitio Z registró 45 NMP BDH/mL y en las muestras del sitio T dieron valores de 110 y 3,5 NMP BDH/mL (T1 y T2 respectivamente), este último está en el límite de detección de la técnica. Por lo cual se considera que estos sitios no han sido impactados por la actividad de almacenamiento de combustible.

### **5.4.2 Aislamiento y estudio de las cepas bacterianas más representativas**

A partir de los tubos positivos con mayor actividad emulsionante sobre el petróleo, se realizó el aislamiento de las bacterias cultivables en agar PCA. El objetivo de este aislamiento es estudiar la microbiota presente y, en particular, evaluar su posible aplicación en biorremediación en futuros estudios.

Una vez aisladas las cepas bacterianas, se volvieron a sembrar en BH con petróleo, a fin de confirmar su actividad hidrocarbonoclástica y la producción de surfactante. También se hicieron determinaciones básicas de identificación como la coloración de Gram y observación de características morfológicas y culturales. Los resultados se indican en la Tabla 17 del Anexo IV.

### **5.4.3. Capacidad surfactante**

La técnica de dispersión de la gota es un método sencillo pero efectivo para comenzar a estudiar la capacidad de una cepa microbiana de producir surfactantes. Cuando a la película estable de petróleo se le agrega una microgota del cultivo y no hay modificaciones en la superficie (Figura 37a), las cepas no presentan la capacidad de producir algún compuesto tensoactivo. En cambio, cuando la microgota en cuestión genera un halo estable libre de petróleo, se considera que hubo producción de compuestos surfactantes en el medio (Figura 37b). Dicha área es está directamente relacionado con la actividad del o los biosurfactantes producidos en el medio. En este caso las cepas se cultivaron en BH con petróleo crudo a fin de evaluar la actividad en una condición similar al medio natural.

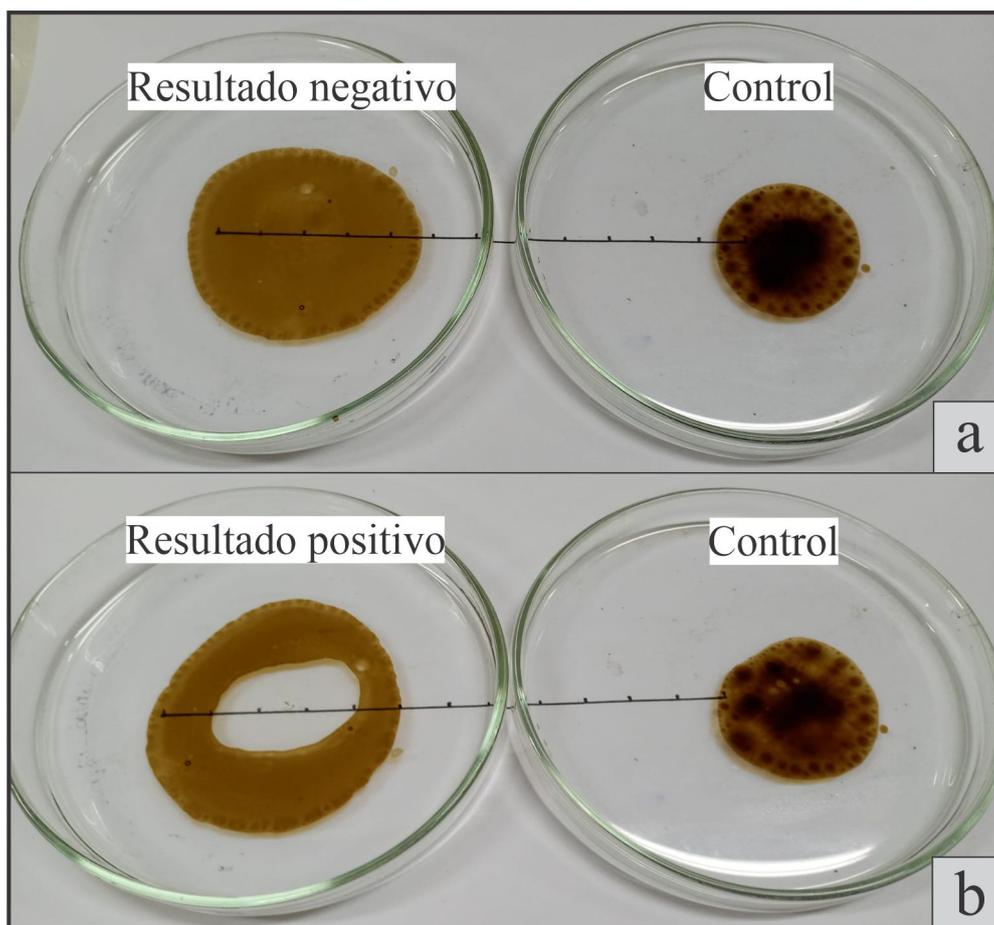


Figura 37.a) Ensayo de la dispersión de la gota de aceite con resultado negativo. b) Ensayo de la dispersión de la gota de aceite con resultado positivo.

En la Tabla 3 se indican el diámetro de las zonas claras obtenido en cada ensayo, el valor promedio y el desvío estándar. Todas las cepas fueron ensayadas por triplicado. Se puede observar que, el asilamiento VY, presuntamente perteneciente al género *Pseudomonas*, produce los diámetros de zona clara mayores (2,38 cm). Todos los halos se produjeron dentro de los 5 min de puesta en contacto con el cultivo y se mantuvieron estables por más de 1 h.

Tabla 3. Resultados obtenidos con el ensayo de dispersión de la gota de aceite,  $\bar{x}$  corresponde a la media y  $\sigma$  al desvío estándar calculados.

Muestra	L1-0			L1-1			L3			O1		
Aislamiento	PAD4A1.2A			PAD4A1.2C			PAD11			VY		
Diámetros (cm)	2,00	2,30	2,50	1,00	1,00	1,25	1,75	1,30	1,50	2,50	2,25	2,40
$\bar{x}$	2,27			1,08			1,52			2,38		
$\sigma$	0,21			0,12			0,18			0,10		

#### 5.4.4. Ensayo de degradación

Estos ensayos se realizaron con los aislamientos más activos en los ensayos previos. Además, se experimentó con aquellos que producían pigmentos, presuntivamente pertenecientes al género *Pseudomona* del grupo fluorescente, (PAD4A1.2A, PAD11 y VY) todos Gram negativos y con un aislamiento Gram positivo no productor de pigmentos de pigmentos fluorescentes, pero con colonias con pigmentación (rosa-anaranjado) (PAD4A1.2C) (Figura 38).

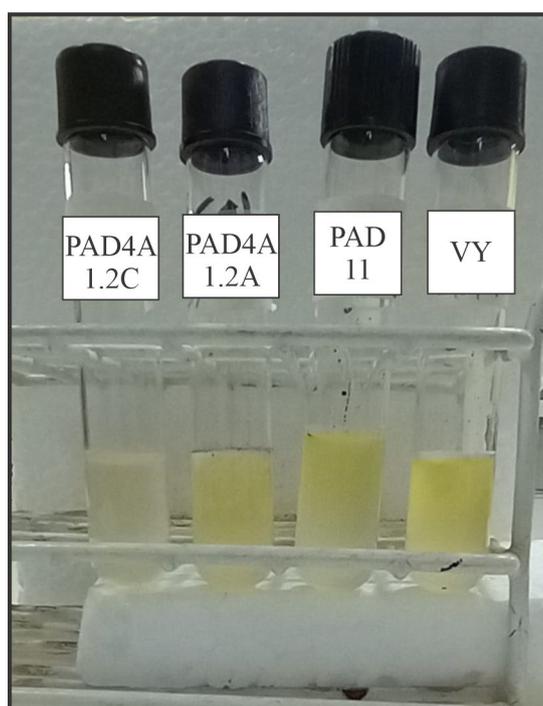


Figura 38. Cepas en tubos previo al ensayo de degradación, se puede observar la coloración amarillenta que tienen los tubos pertenecientes a las cepas PAD4A1.2A, PAD11 y VY

El tamaño de los inóculos utilizados fue de  $2,23 \times 10^8$  UFC/mL de PAD4A1.2A,  $1,54 \times 10^8$  UFC/mL de PAD4A1.2C,  $6,24 \times 10^8$  UFC/mL de PAD11 y  $2,22 \times 10^8$  UFC/mL de la cepa VY.

Los valores obtenidos corresponden a un promedio de los pesos de los extractos de petróleo de cada una de las réplicas (Figura 39). La pérdida de volátiles durante el proceso pudo ser registrada a partir de los controles sin inocular, siendo un promedio de 34%, lo cual se descontó de los valores obtenidos en los tratamientos (Fórmula 3, sección 5.3.5). El aislamiento PAD11 presentó los mejores resultados, con porcentajes de degradación del 47,81% (Fórmula 4, sección 5.3.5). Los restantes aislamientos Gram

negativos ensayados (VY y PAD4A1.2A), presentaron valores menores del 26,56% y 18,29% respectivamente. Finalmente, la muestra correspondiente a la cepa Gram positiva (PAD4A1.2C) presentó un porcentaje de degradación del 33,87%.

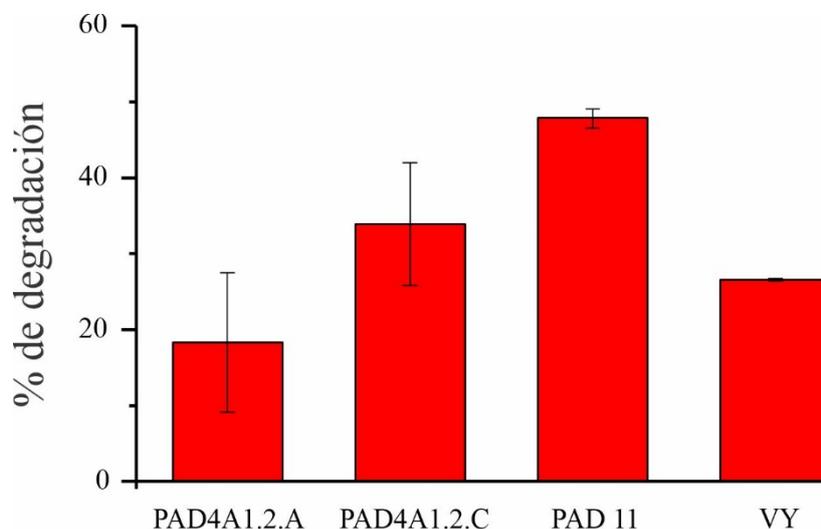


Figura 39. Porcentaje de degradación de los aislamientos con sus desvíos estándares indicados como líneas negras. Valores calculados por la Fórmula 3, sección 5.3.5

### 5.4.5 Identificación molecular

En la Tabla 4 se muestra los resultados de la secuenciación parcial del gen que codifica para el ARNr 16S aislamientos PAD4A1.2A, PAD4A1.2C, PAD 11, VY. Detalles de la secuenciación se muestran en el Anexo V.

Tabla 4. Especie con la mayor similitud con los aislamientos secuenciados.

Aislamiento	Especie con la mayor coincidencia (Número de acceso al GenBank)	Similitud (%)
PAD4A1.2A	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (CP012001.1)	99,72
PAD4A1.2C	<i>Rhodococcus qingshengii</i> (NR_115708.1)	99,93
PAD11	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (CP012001.1)	99,93
VY	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (CP012001.1)	99,72

### 5.5. Discusión

Como se indicó en la introducción de este capítulo, las BDH son un grupo de microorganismos quimioorganoheterótrofos con capacidad de utilizar hidrocarburos como única fuente de carbono y

energía. Esta capacidad les permite prosperar en entornos contaminados con petróleo y/o combustibles derivados. Si bien son un grupo ubicuo en la naturaleza, están en muy baja proporción con respecto al resto de las bacterias heterótrofas en ambientes no impactados. El tamaño de la población de BDH se incrementa significativamente con la presencia de estos compuestos orgánicos. Estos cambios han sido muy bien documentados y convierten a este grupo en un indicador de la presencia de petróleo y/o sus derivados (Hara et al., 2003; Cappello et al., 2007; Ghanavati et al., 2008; Hassanshahian et al., 2010), y permite mayor sensibilidad que los métodos químicos, ya que se mide la respuesta de una comunidad microbiana.

En todos los pozos muestreados (excepto las zonas control) se detectó un número de BDH/mL alto (NMP BDH  $\geq$  1000/mL), indicando la presencia de compuestos derivados de los combustibles. A pesar que, en la mayoría de estos sitios se han llevado a cabo tareas de limpieza y de remediación, estos hidrocarburos pueden encontrarse adsorbidos a las partículas del subsuelo como saturación residual. No es sorprendente que varias de las BDH aisladas, tuvieran la capacidad de generar un efecto surfactante sobre la película de petróleo. Esta capacidad de producir agentes tensoactivos, permite a algunas bacterias poner en suspensión las microgotas de combustibles y aumentar la biodisponibilidad de los mismos para la degradación (Chhatre et al., 1996). En este caso, los recuentos de BDH, que contrastan claramente con los pozos control, indican la persistencia de hidrocarburos en los sitios estudiados.

Si bien los valores en los sitios controles son muy bajos o cercanos al límite de detección de la técnica, se han registrado la presencia de BDH. En el caso del sitio T1, se encuentra entre los surtidores de combustibles, sin embargo, se trata de una estación de servicio con pocos años de operación. En el caso del sitio Z, ubicado en el Complejo Alem de la UNS, se considera que podría deberse a algún aporte que esté recibiendo el acuífero freático del Arroyo Napostá, el cual se encuentra a unos 200 metros aguas arriba del pozo de donde fue tomada la muestra.

La utilización de los hidrocarburos como fuente de energía genera compuestos de menor peso molecular y menor toxicidad o bien son oxidados totalmente a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Además, como ya se indicó, estos microorganismos pueden producir biosurfactantes. Estos compuestos, por su composición química pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, poseen propiedades emulsificantes, dispersantes y ayudan

a disminuir los contaminantes del medio permitiendo la desorción de éstos desde las partículas del subsuelo. Los surfactantes sintetizados por las bacterias presentan bajos valores de concentración micelar crítica (CMC), gran actividad superficial, con adsorción gradual y actividad continuada, por lo que su eficacia se equipara y, en algunos casos supera, a los surfactantes sintéticos (Michoka et al., 2019). Además, son biocompatibles, de baja toxicidad y biodegradables (Mulligan, 2005; Das et al., 2009). Los métodos para detectar esta capacidad en los organismos son variados, en este caso se utilizó la dispersión de la gota de aceite que permite resultados confiables para una primera selección (Thavasi et al., 2011). Se observó que las tres cepas ensayadas de *Pseudomonas aureginosa*. (PAD4A1.2A, PAD11 y VY) producen los diámetros de zona clara mayores entre 2,4 cm y 1,5 cm. Thavasi et al. (2011) reportó valores de zona clara similares en una cepa de esta especie, cultivadas en un medio mineral con petróleo. Por otro lado, la cepa correspondiente *Rhodococcus qingshengii* (PAD4A1.2C), en nuestro trabajo presentó un diámetro menor a las cepas anteriores, siendo el valor promedio de 1,1 cm. A pesar de esto, el género ha sido reportado como un buen productor de surfactantes (Cappelletti et al., 2020; Kuyukina e Ivshina, 2010). Cabe aclarar que el tiempo de cultivo utilizado fue de 5 días en un medio mínimo, lo cual podría haber subestimado la actividad de algunas cepas más lentas en la producción.

Como se indicó en párrafos anteriores, la tipificación molecular de los 4 aislamientos seleccionados indicó la presencia de *Pseudomonas aeuruginosa* (cepas PAD4A1.2A, PAD11 y VY), lo cual no sorprende porque el género *Pseudomonas* comprende bacterias ubicuas y comúnmente aisladas de suelo, agua y sedimentos marinos. La mayoría de los miembros de este grupo se caracterizan por su gran versatilidad metabólica y bajas exigencias nutricionales. Hay una gran cantidad de reportes de cepas de *Pseudomonas* spp degradadoras de hidrocarburos (Hasanuzzaman et al., 2004; Esmacil et al., 2009) y en particular varias cepas han sido reportadas por la producción de surfactantes (Wongsa et al., 2004; Yin et al., 2009). A partir del ensayo de degradación se observó que el aislamiento PAD 11 generaba una reducción de la masa inicial cercana al 50% para los 10 días de experiencia. Los demás aislamientos generaron reducciones significativamente menores (entre el 18 y 26%). Las propiedades observadas en las cepas PAD4A1.2A, PAD11 y VY, sumado a su adaptación al sistema del cual

proviene, les dan una interesante perspectiva para la biorremediación de acuíferos de la zona, que sin duda se podrá abarcar en futuros estudios.

El aislamiento PAD4A1.2C, corresponde a *Rhodococcus qingshengii*. El importante rol de miembros del género *Rhodococcus* en la biodegradación de hidrocarburos ha sido indicado por varios autores (Chaerun et al., 2004; Zhukov et al., 2007; Margesin et al., 2013). La presencia de miembros de este género, ha sido reportada en sedimentos de Bahía Blanca (*Rhodococcus corynebacterioides*, cepa QBTo) impactados por barros de refinería (Barengo et al., 2002). Dicha cepa ha sido ensayada con éxito en un proceso de biorremediación de suelos por land farming (Cubitto y Gentili, 2015). En este caso, el aislamiento de una cepa *Rhodococcus qingshengii* (PAD4A1.2C) es importante, porque no se ha reportado como degradadora de hidrocarburos hasta el momento, aunque sería importante avanzar en la secuenciación de otros fragmentos de ADN. Si bien PAD4A1.2C presentó menor actividad degradadora y surfactante que las correspondientes a las cepas de *Pseudomonas*, también tiene un potencial interesante para la biorremediación. Esta especie pertenece al orden de las *Actinomycetales*, las cuales están muy adaptadas al ambiente del suelo y tienen particular resistencia a la desecación y los cambios ambientales, lo cual favorecería su aplicación y supervivencia en los tratamientos.

Sería interesante abordar en futuros estudios el potencial degradador de los aislamientos en consorcios, ya que es bien conocido que los cultivos bacterianos mixtos son los que proporcionan el porcentaje máximo de degradación de hidrocarburos (Bento et al., 2005; Adebusoye et al., 2007).

## 5.6. Conclusiones

A partir de lo desarrollado en este capítulo se puede concluir:

- La respuesta de las poblaciones bacterianas actúa como alerta de contaminación. En este caso, los recuentos de BDH, que contrastan claramente con los pozos control, indican la persistencia de hidrocarburos en los sitios estudiados que han sido sometidos a remediación. En todos los pozos muestreados (excepto las zonas control) se detectó un número de BDH/mL alto (NMP BDH  $\geq$  1000/mL), indicando la presencia de compuestos derivados de los combustibles. La cuantificación de BDH podría ser un aporte importante a los controles de rutina de los sistemas

de almacenamiento subterráneo de las estaciones de servicio que complementarían los resultados químicos.

- Las cepas más prometedoras por su capacidad surfactante y su poder de degradación corresponden a la especie *Pseudomonas aeruginosa*.
- El aislamiento *Rhodococcus qingshengii* resultó interesante porque no se reportó hasta el momento como degradadora de hidrocarburos. Sin embargo, no es un resultado extraño ya que su especie cuenta con numerosos estudios que indican este potencial.

## 5.7. Bibliografía

Adebusoye, S. A., Ilori, M. O., Amund, O. O., Teniola, O. D., y Olatope, S. O. (2007). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons in a polluted tropical stream. *World journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 1149-1159.

Ahlert R. y Kooson D. (1983). In situ and on-site biodegradation of industrial landfill leachate. Report to Dept. of the Interior, Washington, DC, on contract N° 14-34-0001-1132.

Allred, R. C., DeGray, R. J., Edwards, R. W., Hedrick, H. G., Klemme, D. E., Rogers, M. Wulf, M. y Hodge, H. (1963). Proposed procedures for microbiological examination of fuels. SIM Special Publications, No. 1. Merck, Sharp y Dohme Research Laboratories, Rahway, N.J

Alvarez, A., Saez, J. M., Costa, J. S. D., Colin, V. L., Fuentes, M. S., Cuozzo, S. A., Benimeli, C. S., Polti, M. A y Amoroso, M. J. (2017). Actinobacteria: current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*, 166, 41-62.

Anzai, Y., Kim, H., Park, J. Y., Wakabayashi, H., y Oyaizu, H. (2000). Phylogenetic affiliation of the pseudomonads based on 16S rRNA sequence. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 50(4), 1563-1589.

Atlas R. (1975). Effects of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation. *Applied Microbiology* 30, 396-403.

Atlas R. (1991). Microbial hydrocarbons degradation-bioremediation of oil spills. *Journal Chemistry Technology and Biotechnology* 52, 149-156.

Atlas, R. y Hazen, T. C. (2011) Oil biodegradation and bioremediation: a tale of the two worst spills in US history. 6709-6715.

Bade, G. M., Vecchioli, G. I., Del Panno, M. T., y Paineira, M. T. (1994). Conservación de bacterias degradadoras de hidrocarburos. *Revista Argentina de Microbiología*, 116-23.

Barengo, N. G., Cubitto, M. A., Siñeriz, F., y Chiarello, N. M. (2002). *Rhodococcus corynebacterioides* strain QBTo isolated from soils polluted with crude oil refinery sludge. NCBI Genbank.

Bartha, R. (1986). Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microbial ecology*, 12, 155-172.

Bento, F. M., de Oliveira Camargo, F. A., Okeke, B. C., y Frankenberger Jr, W. T. (2005). Diversity of biosurfactant producing microorganisms isolated from soils contaminated with diesel oil. *Microbiological research*, 160(3), 249-255.

Berendsen, R. L., Kalkhove, S. I., Lugones, L. G., Baars, J. J., Wösten, H. A., y Bakker, P. A. (2012). Effects of fluorescent *Pseudomonas* spp. isolated from mushroom cultures on *Lecanicillium fungicola*. *Biological Control*, 63(2), 210-221.

Bharti, P., e Irfan, M. (2011). *Pseudomonas aeruginosa* is present in crude oil contaminated sites of Barmer Region (India). *Journal of bioremediation and biodegradation*, 2(5).

Blumenstein, J., Rädisch, R., Stepánek, V., Grulich, M., Dostalová, H., y Pátek, M. (2022). Identification of *Rhodococcus erythropolis* promoters controlled by alternative sigma factors using in vivo and in vitro systems and heterologous RNA polymerase. *Current Microbiology*, 79(2), 55.

Bonfield, J. K. y Whitwham, A. (2010). Gap5—editing the billion fragment sequence assembly. *Bioinformatics*, 26(14), 1699-1703.

Botelho, G. R., y Mendonça-Hagler, L. C. (2006). Fluorescent *Pseudomonads* associated with the rhizosphere of crops: an overview. *Brazilian Journal of Microbiology*, 37, 401-416.

Bushnell, L. D., y Haas, H. F. (1941). The utilization of certain hydrocarbons by microorganisms. *Journal of bacteriology*, 41(5), 653-673.

- Cappelletti, M., Presentato, A., Piacenza, E., Firrincieli, A., Turner, R. J., y Zannoni, D. (2020). Biotechnology of *Rhodococcus* for the production of valuable compounds. *Applied microbiology and biotechnology*, 104, 8567-8594.
- Cappello, S., Caruso, G., Zampino, D., Monticelli, L. S., Maimone, G., Denaro, R., ... & Giuliano, L. (2007). Microbial community dynamics during assays of harbour oil spill bioremediation: a microscale simulation study. *Journal of Applied Microbiology*, 102(1), 184-194.
- Chaerun, S. K., Tazaki, K., Asada, R., y Kogure, K. (2004). Bioremediation of coastal areas 5 years after the Nakhodka oil spill in the Sea of Japan: isolation and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria. *Environment International*, 30(7), 911-922.
- Chhatre, S., Purohit, H., Shanker, R., y Khanna, P. (1996). Bacterial consortia for crude oil spill remediation. *Water Science and Technology*, 34(10), 187-193.
- Cubitto, M. A., y Cabezali, C. B. (1996). Biodegradation of crude oil by a marine bacterium isolated from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1(37), 123.
- Cubitto, M. A., y Cabezali, C. B. (2001). Typing and evaluation of hydrocarbon-degrading activity of a bacterial strain isolated from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Revista Argentina de Microbiología*, 33(3), 141-148.
- Cubitto, M. A., y Gentili, A. R. (2015). Bioremediation of crude oil-contaminated soil by immobilized bacteria on an agroindustrial waste—sunflower seed husks. *Bioremediation Journal*, 19(4), 277-286.
- Dagley S. (1975). A biochemical approach to some problems of environmental pollution. *Essays Biochem* 11, 81-138
- Das, P., Mukherjee, S., y Sen, R. (2009). Biosurfactant of marine origin exhibiting heavy metal remediation properties. *Bioresource technology*, 100(20), 4887-4890.
- Esmacil, A. S., Drobiova, H., y Obuekwe, C. (2009). Predominant culturable crude oil-degrading bacteria in the coast of Kuwait. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4), 400-406.

- Feng, L., Wang, W., Cheng, J., Ren, Y., Zhao, G., y Wang, L. (2007). Genome and proteome of long-chain alkane degrading *Geobacillus thermodenitrificans* NG80-2 isolated from a deep-subsurface oil reservoir. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(13), 5602-5607.
- Frank, L. H., y DeMoss, R. D. (1959). On the biosynthesis of pyocyanine. *Journal of bacteriology*, 77(6), 776-782.
- Gentili, A. R., Cubitto, M. A., Ferrero, M., y Rodríguez, M. S. (2006). Bioremediation of crude oil polluted seawater by a hydrocarbon-degrading bacterial strain immobilized on chitin and chitosan flakes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 57(4), 222-228.
- Gentili, A. (2009). Inmovilización de bacterias degradadoras de hidrocarburos sobre quitina y derivados para procesos de biorremediación. Tesis doctoral (Inédita). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- Ghanavati, H., Emtiazi, G., y Hassanshahian, M. (2008). Synergism effects of phenol-degrading yeast and ammonia-oxidizing bacteria for nitrification in coke wastewater of Esfahan Steel Company. *Waste Management & Research*, 26(2), 203-208.
- Goodfellow, M., y Alderson, G. (1977). The actinomycete-genus *Rhodococcus*: a home for the 'rhodochrous' complex. *Microbiology*, 100(1), 99-122.
- Gram, H. C. (1884). Über die isolierte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten. *Fortschr Med* 2:185–189.
- Hara, A., Syutsubo, K., & Harayama, S. (2003). *Alcanivorax* which prevails in oil-contaminated seawater exhibits broad substrate specificity for alkane degradation. *Environmental Microbiology*, 5(9), 746-753.
- Hassanshahian, M., Emtiazi, G., Kermanshahi, R. K., y Cappello, S. (2010). Comparison of oil degrading microbial communities in sediments from the Persian Gulf and Caspian Sea. *Soil and Sediment Contamination*, 19(3), 277-291.
- Hassanshahian, M., Emtiazi, G., y Cappello, S. (2012). Isolation and characterization of crude-oil-degrading bacteria from the Persian Gulf and the Caspian Sea. *Marine pollution bulletin*, 64(1), 7-12.

Hasanuzzaman, M., Umadhay-Briones, K. M., Zsiros, S. M., Morita, N., Nodasaka, Y., Yumoto, I., y Okuyama, H. (2004). Isolation, identification, and characterization of a novel, oil-degrading bacterium, *Pseudomonas aeruginosa* T1. *Current microbiology*, 49, 108-114.

Kuyukina, M. S., y Ivshina, I. B. (2010). Application of *Rhodococcus* in bioremediation of contaminated environments. *Biology of Rhodococcus*, 231-262.

Lamont, I. L., & Martin, L. W. (2003). Identification and characterization of novel pyoverdine synthesis genes in *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiology*, 149(4), 833-842.

Lee M. y Ward C. (1985). Environmental and biological methods for the restoration of contaminated acuifers. *Environmental Toxicology Chemistry* 4, 743-750.

Liang, Y., Van Nostrand, J. D., Wang, J., Zhang, X., Zhou, J., y Li, G. (2009). Microarray-based functional gene analysis of soil microbial communities during ozonation and biodegradation of crude oil. *Chemosphere*, 75(2), 193-199.

Ludwig, W., Euzéby, J., & Whitman, W. B. (2012). Taxonomic outline of the phylum Actinobacteria. In *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology*. Springer, New York, NY.

Margesin, R., Moertelmaier, C., y Mair, J. (2013). Low-temperature biodegradation of petroleum hydrocarbons (n-alkanes, phenol, anthracene, pyrene) by four actinobacterial strains. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 185-191.

Martín Moreno, C., González Becerra, A., y Blanco Santos, M. J. (2004). Biological treatments for contaminated soils: hydrocarbon contamination. Fungal applications in bioremediation treatment. *Rev Iberoam Micol*, 21, 103-20.

Martínková, L., Uhnáková, B., Pátek, M., Nešvera, J., y Kren, V. (2009). Biodegradation potential of the genus *Rhodococcus*. *Environment international*, 35(1), 162-177.

McCrary, M. H. (1915). The numerical interpretation of fermentation-tube results. *The Journal of Infectious Diseases*, 183-212.

- Meyer, J. M. (2000). Pyoverdines: pigments, siderophores and potential taxonomic markers of fluorescent *Pseudomonas* species. *Archives of microbiology*, 174, 135-142.
- Michocka, K., Staszak, K., Gwiazdowska, D., y Wieczorek, D. (2019). Synthesis, surface and antimicrobial activity of new lactose-based surfactants. *Molecules*, 24(21), 4010.
- Lima, D., Viana, P., André, S., Chelinho, S., Costa, C., Ribeiro, R., Sousa, J.P., Fialho, A.M., y Viegas, C.A. (2009). Evaluation a bioremediation tool for atrazine contaminated soils in open soil microcosms: the effectiveness of bioaugmentation and bioestimulation approaches. *Chemosphere* 74 (2), 187-192.
- Mills, A. L., Breuil, C., y Colwell, R. R. (1978). Enumeration of petroleum-degrading marine and estuarine microorganisms by the most probable number method. *Canadian Journal of Microbiology*, 24(5), 552-557.
- Miyoshi M. (1895): Die Durchbohrung von Membranen durch Pilzfaden. *Jahrb. Wiss. Botan.*, 28, 269–289.
- Morikawa, M., Daido, H., Takao, T., Murata, S., Shimonishi, Y., y Imanaka, T. (1993). A new lipopeptide biosurfactant produced by *Arthrobacter* sp. strain MIS38. *Journal of bacteriology*, 175(20), 6459-6466.
- Morikawa, M., Hirata, Y., y Imanaka, T. (2000). A study on the structure–function relationship of lipopeptide biosurfactants. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1488(3), 211-218.
- Mulligan C. N. (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution* 133: 183-198.
- Oliveira R. M., y Alves F. (2013) Diversidade microbiana utilizada na biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados. *Acervo da Iniciação Científica* 3: 1-14.
- Peix, A., Ramírez-Bahena, M. H., y Velázquez, E. (2009). Historical evolution and current status of the taxonomy of genus *Pseudomonas*. *Infection, genetics and evolution*, 9(6), 1132-1147.
- Rahman, K. S., Rahman, T. J., Kourkoutas, Y., Petsas, I., Marchant, R., y Banat, I. M. (2003). Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. *Bioresource technology*, 90(2), 159-168.
- Salam, N., Jiao, J. Y., Zhang, X. T., y Li, W. J. (2020). Update on the classification of higher ranks in the phylum Actinobacteria. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 70(2), 1331-1355..

Sangal, V., Goodfellow, M., Jones, A. L., Seviour, R. J., y Sutcliffe, I. C. (2019). Refined systematics of the genus *Rhodococcus* based on whole genome analyses. *Biology of Rhodococcus*, 1-21.

Thavasi, R., Sharma, S., y Jayalakshmi, S. (2011). Evaluation of screening methods for the isolation of biosurfactant producing marine bacteria. *Journal of Environmental Biotechnology S*, 1(2), 1-7.

Tonini, R. M. C. W., de Rezende, C. E., y Grativol, A. D. (2010). Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: revisão. *Oecologia Australis*, 14(4), 1025-1035..

Tsukamura, M. (1974). A further numerical taxonomic study of the rhodochrous group. *Japanese Journal of Microbiology*, 18(1), 37-44.

Vinothini, C., Sudhakar, S., y Ravikumar, R. (2015). Biodegradation of petroleum and crude oil by *Pseudomonas putida* and *Bacillus cereus*. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(1), 318-329.

Yin, H., Qiang, J., Jia, Y., Ye, J., Peng, H., Qin, H., ... & He, B. (2009). Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater. *Process Biochemistry*, 44(3), 302-308.

Young, G. (1947). Pigment production and antibiotic activity in cultures of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of bacteriology*, 54(2), 109-117.

Zhukov, D. V., Murygina, V. P., & Kalyuzhnyi, S. V. (2007). Kinetics of the degradation of aliphatic hydrocarbons by the bacteria *Rhodococcus ruber* and *Rhodococcus erythropolis*. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43, 587-592.

Zegarra, H. (2000) Optimización de la biodegradación de diesel industrial en un suelo contaminado mediante la metodología de superficie de respuesta. Tesis de Maestría (Inédita), Facultad de Ingeniería de la UNAM. México, D.F.

Zobell, C. E. (1946). Action of microorganisms on hydrocarbons. *Bacteriological reviews*, 10(1-2), 1-49.

Zopf, W. (1891). Über ausscheidung von fettfarbstoffen lipochromen seitens gewisser spaltpilze. 9, 22–28.

## CAPÍTULO 6. MODELO NUMÉRICO CON HYDRUS 2D/3D

---

### 6.1. Introducción

En la actualidad, la gestión y el control de las fugas de combustibles, particularmente aquellas que involucran compuestos BTEX, representan un desafío crítico en el ámbito ambiental y de la salud pública. Los SASH son infraestructuras esenciales para el almacenamiento de combustibles, pero su funcionamiento seguro se ve amenazado por la posibilidad de fugas, que pueden generar impactos negativos significativos en los recursos hídricos y la calidad del subsuelo.

Como se mencionó anteriormente, cuando los combustibles se derraman, infiltran e interactúan con los distintos elementos del medio poroso dividiéndose en fases residual, acuosa, adsorbida y de vapor (Hussain et al., 2018; Lari et al., 2019). La partición en diferentes fases ocurre debido a las diferencias en la solubilidad, densidad y afinidad entre los componentes del combustible y los materiales del subsuelo. En este proceso, los combustibles se separan en varias fracciones, cada una con diferentes proporciones y propiedades. La nafta o el gasoil, al ser hidrocarburos livianos, permanecen en gran medida en la ZNS y en la zona capilar. La partición de fases de estos compuestos en esta zona se produce principalmente debido a mecanismos de volatilización, disolución, sorción y biodegradación (Martin et al., 2014).

Debido al creciente interés en la protección de las aguas subterráneas, los modelos para simular el destino y el transporte de contaminantes en la ZNS son una herramienta valiosa y útil (Luo et al., 2006; Swartjes et al., 2012; Nham et al., 2015; Pullan et al., 2016; Mohanadhas et al., 2019). La modelización de los procesos de transporte en la ZNS es una tarea desafiante (Falciglia et al., 2018), más compleja que la modelización del destino y transporte de contaminantes en agua (Fiorentino et al., 2018). Por un lado, una amplia gama de químicos con propiedades físico-químicas variables pueden migrar a través de la ZNS e interactuar entre ellos y con los materiales del subsuelo; por otro lado, diferentes mecanismos de transporte (advección, dispersión-difusión) y procesos de reacción (sorción, transformación abiótica, biodegradación) pueden actuar simultáneamente en el acuífero (Karapanagioti et al., 2003; Dafny et al., 2017).

En la literatura científica se encuentran disponibles varios enfoques de modelización, que van desde modelos que resuelven una sola ecuación (transporte de soluto) (Sudicky et al., 2012; Guan et al., 2014; Moranda et al., 2018, entre otros) hasta modelos más complejos que resuelven un conjunto de ecuaciones como, por ejemplo, flujo de agua subterránea, transporte de solutos, movimiento de calor, etc. (Mao et al., 2006; Wu y Jeng, 2017).

El presente capítulo se centra en la aplicación de un modelo numérico avanzado, basado en el uso del software HYDRUS 2D/3D (Simunek et al., 2018), para abordar de manera integral el comportamiento de los compuestos BTEX en el medio subterráneo. La aplicación de este modelo numérico se presenta como una contribución significativa para la comprensión y gestión de las fugas de combustibles, proporcionando una herramienta valiosa para la toma de decisiones informada y la implementación de medidas preventivas y correctivas. La integración de la simulación numérica, en este contexto específico, contribuirá no solo a la identificación de riesgos potenciales, sino también al diseño de estrategias efectivas de mitigación que salvaguarden la integridad ambiental y la salud pública.

## **6.2. Antecedentes**

En Bahía Blanca no hay antecedentes de modelos generados para estudiar los compuestos BTEX en la zona no saturada, sólo los realizados bajo el desarrollo de esta tesis doctoral (Zanello et al., 2021a y 2021b). Sin embargo, la información sobre este tema es amplia y variada. Se han realizado numerosos estudios en el último tiempo para investigar la migración de los compuestos BTEX en el medio subterráneo (Lu et al., 1999; Prommer et al., 1999 y 2000; Essaid et al., 2003; Atteia and Guillot, 2007, Ojuri y Ola, 2010, Valsala y Govindarajan, 2018, entre otros).

La capacidad del subsuelo para transmitir fluidos y solutos varía con su porosidad, nivel de saturación y distribución de granos en la zona no saturada. El estudio de la influencia de la textura de los sedimentos en el transporte y destino del contaminante es un tema que despierta interés desde hace muchos años. Hay diversos trabajos sobre el comportamiento de compuestos BTEX en diferentes litologías (Feyen et al., 1998; Stoppiello et al., 2020; Srivastava y Valsala, 2023, entre otros). Feyen et al., 1998 discuten modelos relacionados con el transporte de solutos en medios heterogéneos,

presentando sus aspectos teóricos y aplicaciones relacionadas. En el trabajo de Stoppiello et al., 2020 se compararon 6 modelos existentes en la literatura para evaluar el transporte y destino de los contaminantes orgánicos disueltos en la fase acuosa de la ZNS hasta el acuífero. Las simulaciones se realizaron usando contaminantes representativos (benceno, benzo(a)pireno, cloruro de vinilo, tricloroetileno, aldrina), diferentes propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, densidad, solubilidad, tasas de biodegradación), tres tipos de sedimentos (arena, limo y arcilla) y tres espesores de la fuente contaminante. Srivastava y Valsala (2023) realizaron un trabajo para investigar el impacto de las texturas del suelo en el transporte de hidrocarburos de petróleo en la ZNS. Para esto formularon un modelo numérico que simula el flujo y el transporte multicomponente especialmente de los compuestos BTEX en esta zona de aireación.

Generalmente se emplean modelos de flujo multifásico para simular el destino de los hidrocarburos en zonas no saturadas. Sin embargo, el efecto de los procesos de transporte y atenuación sobre los destinos de los hidrocarburos de petróleo generalmente no se incorpora en estos modelos de flujo. Lu et al. (1999) desarrollaron un modelo de transporte y flujo reactivo que incorpora reacciones bioquímicas para estudiar el transporte y la transformación de compuestos BTEX disueltos en condiciones naturales. Prommer et al. (1999) formularon un modelo numérico 1-D basado en técnicas de división de operadores para modelar el transporte de BTEX y solutos inorgánicos considerando la advección, la dispersión y la biodegradación. En su trabajo del 2000 extienden este concepto a un modelo 3D. Ojuri and Ola (2010) realizaron experimentos de laboratorio en un tanque de arena saturado para investigar el transporte y la atenuación natural de los compuestos BTEX. Berlin et al. (2015) realizaron un modelo para investigar el transporte vertical de benceno en la ZNS involucrando las reacciones físico-químicas del medio. En el estudio se consideró disolución, volatilización, biodegradación y sorción. Valsala y Govindarajan, (2018) han investigado la influencia de la interacción de la disolución, sorción y biodegradación aeróbica de múltiples componentes en la distribución espacial y temporal de la concentración de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno disueltos en un acuífero.

Essaid et al., (2003) utilizaron los extensos datos históricos sobre el sitio Bemidji entre 1986 y 1997 para estimar las tasas de biodegradación y disolución a escala de campo para ajustar los modelos inversos.

Los trabajos dónde se simula el comportamiento de los compuestos BTEX a partir de modelos matemáticos o diferentes softwares es amplio (León Carrera 2001; Tomas y Tellam 2004; Rodrigo Illari et al., 2018, entre otros). Sin embargo, la utilización del código computacional HYDRUS para modelar estos compuestos no es tan común. Algunos trabajos son van der Zon, (2012), da Silva Santos et al., (2016), Shores et al., (2017). Entre ellos, el trabajo de tesis de van der Zon (2012), investiga el efecto de un derrame controlado en la zona no saturada de un compuesto que es 85% etanol y 15% gasoil. Los resultados fueron analizados en una dimensión con el software HYDRUS 1D. Rodrigo Illari et al., (2018) propusieron cuantificar las concentraciones de contaminantes orgánicos BTEX en la ZNS mediante la aplicación del modelo matemático unidimensional VLEACH. León Carrera (2001) ha realizado un estudio de la contaminación de un acuífero al romperse un tanque de gasolina en una zona de España, usando el programa Hydrocarbon Spill Screening Model que simula el comportamiento del hidrocarburo en el subsuelo y el acuífero transcurrido un tiempo definido por el operador. Tomas y Tellam (2004), desarrollaron un modelo matemático para evaluar la contaminación del agua subterránea por combustibles a partir de un derrame a escala pequeña, centrándose principalmente en los compuestos BTEX.

Asociado a este tipo de contaminantes viene el concepto de riesgo a la salud humana, dónde muchas veces estas simulaciones se hacen para poder evaluar el riesgo que hay para la población. Este es el caso del trabajo de da Silva Santos et al., (2016) que tiene como objetivo evaluar el riesgo toxicológico para la salud humana causado por el benceno, proveniente de los combustibles utilizados en la exploración de arenas silíceas en Santa María Eterna. La simulación del flujo de soluto se realizó mediante software HYDRUS 1D.

### **6.3. Hipótesis de movilidad de los combustibles**

A lo largo de este trabajo se consideró que cuando se produce una pérdida desde un SASH los caminos que pueden recorrer los compuestos BTEX son variados (Figura 1, *capítulo 2, sección 2.3.*). Por lo

tanto, para comprender las características de las plumas de contaminación que generarían, es necesario conocer el comportamiento del combustible en el subsuelo, así como los mecanismos de transporte.

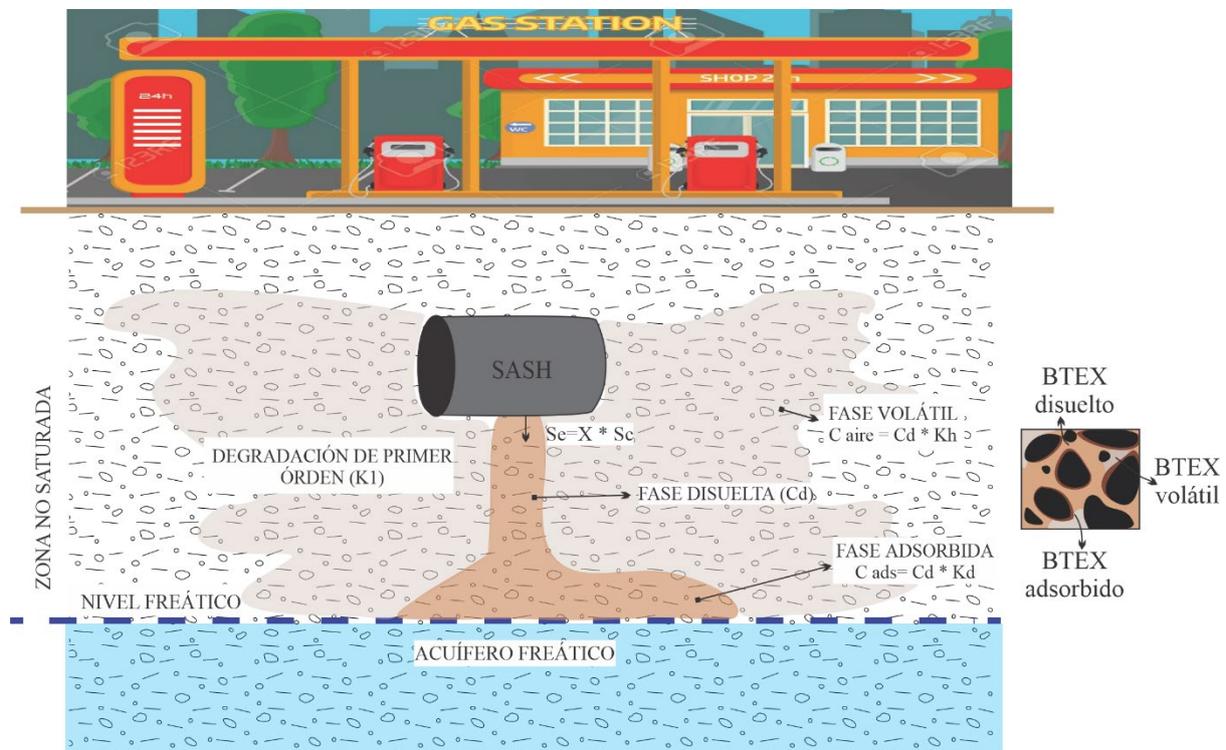


Figura 40. Modelo conceptual de transporte BTEX en la ZNS, fases y procesos.

Recordando lo visto en capítulo 2, la fase libre está constituida por hidrocarburos que forman una fase separada del agua y que migra a través de un frente continuo, comúnmente llamada fase libre no acuosa (FLNA). La movilidad está determinada por el medio poroso. Al migrar a través de la zona no saturada, el producto queda parcialmente retenido por las partículas del subsuelo y se presenta como pequeñas cantidades aisladas dentro de los poros, caracterizando la fase residual que no presenta movilidad en el medio poroso. Sin embargo, una parte de este hidrocarburo va a alcanzar la zona saturada, donde se va a disolver en el agua formando una pluma de contaminación llamada fase disuelta. La fase disuelta tiene una alta movilidad y es responsable de transportar el contaminante a largas distancias desde la fuente. Finalmente, la fase vapor, está presente principalmente en la ZNS y en cantidades insignificantes en la ZS. Esta fase presenta alta movilidad y puede acumularse en espacios confinados como garajes subterráneos, sótanos, etc.

Si la FLNA está presente, el combustible se distribuirá en todas las fases, de acuerdo con los principios de equilibrio termodinámico y las cinéticas de transferencia de masa. El estudio de la cantidad de contaminante en cada una de las fases del subsuelo se fundamenta en los coeficientes de reparto, los cuales determinan la cantidad o concentración de una determinada sustancia cuando se encuentra en una mezcla de fases, ya sea en fase sólida, líquida, gaseosa o libre. Los coeficientes de reparto utilizados fueron el coeficiente de distribución ( $K_d$ ), la solubilidad en agua ( $S$ ) y la constante de Henry ( $K_h$ ) (Rodrigo Ilarri, et al., 2018).

Debido a la alta movilidad de la fase disuelta y la fase de vapor y también la insignificante movilidad que caracteriza la fase residual y adsorbida, con el tiempo estas fases de hidrocarburos tienden a ser cada vez más distintas.

Se puede decir que las fases principales en las que se particionan los combustibles son:

Fase disuelta: conformada por los componentes más solubles del combustible, los cuales se disuelven en el agua presente en el subsuelo. Esta fase contiene hidrocarburos y otros compuestos orgánicos presentes en el combustible que tienen una alta afinidad por el agua. La fase disuelta puede migrar con el flujo del agua subterránea, transportando los posibles contaminantes lejos de la fuente.

Fase libre: algunos componentes del combustible son menos solubles en agua y tienden a formar una fase separada de la fase disuelta. Esta fase se encuentra en los poros más grandes y en los espacios entre las partículas del sedimento. Es importante porque puede persistir en el subsuelo y actuar como una fuente continua de contaminación.

Fase adsorbida: una parte del combustible se adhiere físicamente a la superficie de las partículas del subsuelo en una capa muy delgada. Esta fase adsorbida puede estar sujeta a intercambios con otras sustancias presentes en los sedimentos, lo que afecta su movilidad y bioaccesibilidad.

Fase vapor: algunos componentes de los combustibles son volátiles lo que les confiere la facilidad de moverse a través del subsuelo y migrar hacia la superficie o acumularse en capas subterráneas.

Fase biodegradada: a través de procesos biológicos, algunas fracciones del combustible pueden ser transformadas o degradadas por microorganismos presentes en el subsuelo. Estos microorganismos pueden utilizar los hidrocarburos como fuente de alimento, lo que lleva a una reducción gradual de la concentración de contaminantes.

Es importante tener en cuenta que la partición de los combustibles en estas diferentes fases puede variar según las características específicas de los sedimentos, las condiciones ambientales y las propiedades del combustible derramado. El conocimiento de cómo se distribuyen estas fracciones en el subsuelo es fundamental para diseñar estrategias de remediación efectivas y para prevenir la contaminación del agua subterránea y otros recursos naturales sensibles.

## **6.4. Metodología**

### **6.4.1. Sitios de estudio**

En la Figura 41 se pueden observar los sitios que se consideraron para las simulaciones. Los sitios elegidos corresponden a predios de estaciones de servicio para los cuales se cuenta con información sobre la litología, posición del nivel freático y condiciones climáticas.



Figura 41. Ubicación de los sitios dónde se realizaron las simulaciones.

#### 6.4.2. Modelo conceptual

Las simulaciones fueron realizadas usando el software HYDRUS 2D/3D (Simunek et al., 2018). Fue considerado un ingreso continuo de compuestos BTEX desde los sistemas de almacenamiento subterráneo. El transporte de compuestos BTEX fue modelado para 3 escenarios diferentes y los mismos fueron duplicados para considerar la biodegradación activa o nula. El período de tiempo considerado fue de 5 años (1.825 días). Este tiempo se asumió como el tiempo máximo sin control de fugas desde los SASH cuando son nuevos, según la Resolución 1102/2004 (*ver capítulo 2, sección 2.1*).

La concentración inicial de cada compuesto BTEX fue considerada constante en el tiempo de simulación e igual a la solubilidad efectiva ( $Se$ ) de cada compuesto en la mezcla de combustible. Esta variable fue calculada utilizando la ley de Raoult (5):

$$Se = X * S_i \quad (5)$$

Dónde,  $X$  es la fracción molar del contaminante en el combustible (-),  $S$  es la solubilidad en agua del contaminante (g/L) e  $i$  se refiere a cada compuesto BTEX.

Para estos cálculos se consideró el volumen de cada compuesto en el combustible (Tabla 5) teniendo en cuenta los valores publicados por USGS (EEUU), los límites establecidos por la Resolución 1102 / 2004 (Argentina) y el Real Decreto 61/2006 (España). La Resolución 1102/2004 no establece límites para todos los compuestos BTEX, pero sí establece que el contenido máximo de hidrocarburos aromáticos totales, medido como porcentaje en volumen, será inferior al 35% y el contenido máximo de benceno no deberá exceder el 1%. Para el resto de compuestos, el USGS ha establecido que el límite BTEX para gasolina típica es del 16% y el Real Decreto 61/2006 informa el porcentaje en peso de cada compuesto en la gasolina (Tabla 2). Los parámetros químicos de los compuestos BTEX son los informados en la *Tabla 1, capítulo 2, sección 2.2.1*, sin embargo, se vuelven a presentar con las unidades en las que fueron trabajados en esta sección.

*Tabla 5. Parámetros de los compuestos BTEX.*

<b>BTEX</b>	<b>Porcentaje de peso en la nafta (%)</b>	<b>PM promedio de la nafta (mg/mol)</b>	<b>Peso molecular (mg/mol)</b>	<b>Solubilidad en agua (mg/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad del compuesto (mg/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad de la nafta (mg/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Benceno</b>	1	1.048.000	78.110	1,78	876	700
<b>Tolueno</b>	5		92.140	0,51	867	
<b>Etilbenceno</b>	1		106.170	0,15	866	
<b>Xileno</b>	7		106.170	0,19	865	

Para estimar una fuga continua desde los SASH se han tenido en cuenta los valores proporcionados por la Agència de Residus de Catalunya (2009), que informa las tasas de fuga potencial de estos sistemas en base a la EPA. Para este trabajo se asumió que la apertura desde donde se produce la fuga es de 45 cm y se genera una pérdida de 1 a 2 gotas por segundo. El caudal total de contaminante que ingresa es de 3000 L/año o 0,82 cm/d y la solubilidad efectiva es de: benceno 0,030 mg/cm<sup>3</sup>, tolueno 0,036 mg/cm<sup>3</sup>, etilbenceno 0,002 mg/cm<sup>3</sup> y xileno 0,017 mg/cm<sup>3</sup>.

### **6.4.3. Modelo numérico**

El programa utilizado corresponde a un código matemático que se puede ejecutar con Windows y es ampliamente utilizado para las simulaciones de flujo de agua y soluto tanto en medio saturado como no

saturado. El código HYDRUS resuelve numéricamente la ecuación de Richards (6) para el flujo de agua variablemente saturado y las ecuaciones de advección-dispersión (7) para el transporte de solutos. Las ecuaciones de transporte de solutos consideran tanto el transporte advectivo-dispersivo en fase líquida como la difusión en fase gaseosa (Simunek et al., 2018).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ K(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A) \right] \quad (6)$$

Dónde  $\theta$  es el contenido de agua volumétrico (-),  $h$  es la tensión matricial (L),  $x_i$  y  $x_j$  son coordenadas espaciales en dirección x-y,  $t$  es tiempo (T),  $K_{ij}^A$  y  $K_{iz}^A$  son componentes de un tensor de anisotropía adimensional y  $K$  es la conductividad hidráulica no saturada (L/T).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_l}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_g}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \theta D_{ij}^l \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( n_a D_{ij}^g \frac{\partial g}{\partial x} \right) - \frac{\partial qc}{\partial x} - k_l \theta c - k_g n_a - k_s \rho S \quad (7)$$

Dónde  $c$  es la concentración en la fase acuosa (M/L);  $s$  es la fase sólida de la concentración en equilibrio de bacterias; los subíndices l, s y g corresponden a las fases líquidas (M/L<sup>3</sup>), sólidas (M/M) y gaseosas (M/L<sup>3</sup>) respectivamente;  $q$  es componentes de la densidad de flujo del fluido darciano;  $k_l$ ,  $k_g$  y  $k_s$  son las constantes de degradación de primer orden para solutos en estado líquido, gaseoso y sólido respectivamente (1/T),  $\rho$  es la densidad aparente (M/L<sup>3</sup>);  $n_a$  es el contenido volumétrico de aire (-);  $D_{ij}^l$  y  $D_{ij}^g$  son los tensores de dispersión (L<sup>2</sup>/T) para la fase líquida y gaseosa respectivamente;  $S$  es la concentración sorbida.

Las propiedades hidráulicas de la zona no saturada,  $\theta(h)$  y  $K(h)$ , en (5) son generalmente funciones lineales de la tensión. El software permite el uso de cinco modelos analíticos diferentes para el modelo hidráulico. En este estudio se seleccionaron las funciones hidráulicas del suelo de van Genuchten (1980), quien utilizó el modelo estadístico de distribución de tamaño de poro de Mualem (1976) para obtener una ecuación predictiva de la función de conductividad hidráulica no saturada en términos de los parámetros de retención de agua del subsuelo. Las expresiones de van Genuchten (1980) están dadas por:

$$Se = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_w - \theta_r} = 1 + [(ah)^n]^{-m} \quad (8)$$

$$K(Se) = K_w Se^l \left[ 1 - \left( 1 - Se^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (9)$$

Dónde Se es la saturación efectiva de agua (-);  $\theta_r$  es el contenido de agua residual (-);  $\theta_w$  es el contenido de agua saturado (-);  $\alpha = ha^{-1}$  está relacionado con la inversa de la succión de entrada de aire (1/L); h es la tensión matricial (L); n y m son parámetros empíricos  $m=1-1/n$  (-);  $K_s$  es la conductividad hidráulica saturada (L/T) y l es el parámetro de conectividad de poros en la función de conductividad hidráulica (-), se estima que es aproximadamente 0,5 como promedio para muchos sedimentos (Mualem,1976).

Los valores que se consideraron para cada uno de los parámetros hidráulicos de los sedimentos son mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros hidráulicos de los sedimentos.

Estaciones	Litología	$\theta_s$ (-)	$\theta_r$ (-)	$\alpha$ (1/cm)	n (-)	$K_s$ (cm/d)
L	Franco	0,09	0,46	0,02	130,62	9,24
	Arena franca	0,04	0,39	0,03	14,48	38,25
F	Limo	0,09	0,46	0,02	130,62	9,24
	Arena franca	0,04	0,39	0,03	14,48	38,25
M	Franco arcilla	0,08	0,44	0,02	14,15	8,18
	Arena	0,05	0,37	0,04	31,80	642,98

### 6.4.3.1. Propiedades de dominio, condiciones iniciales y de borde

#### 6.4.3.1.1. Definición del dominio

Se consideró un dominio rectangular 2D, de 15 m de ancho y profundidad variable (Figura 42). Se ha creado una abertura en el centro del dominio para simular la ubicación de un tanque de almacenamiento. Las dimensiones utilizadas corresponden a un tanque de 5 x 1m en vista longitudinal y se lo ubicó a 1 m de profundidad, estos datos fueron considerados teniendo en cuenta la legislación nacional (*ver capítulo 2, sección 2.1.*). El dominio se discretizó en una malla con subdominios triangulares.

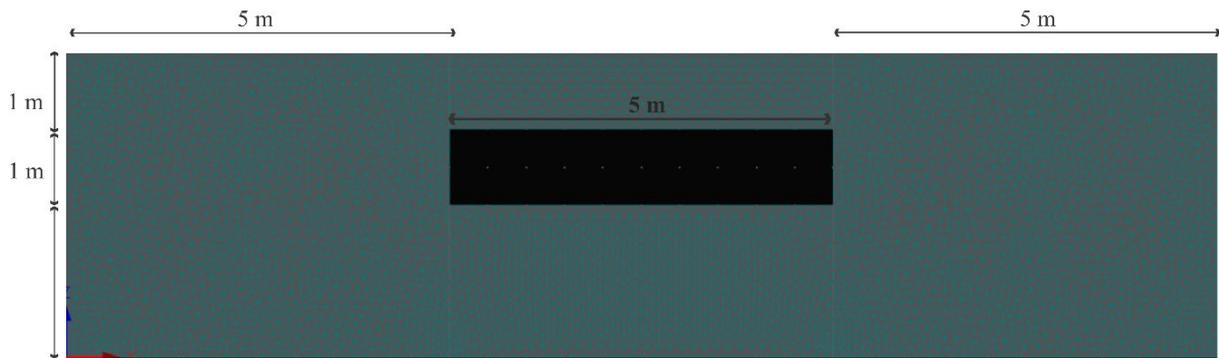


Figura 42. Definición del dominio de trabajo y dimensiones.

#### 6.4.3.1.2. Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales de altura de presión ( $h$ ) en cada escenario se establecieron como una distribución lineal con la profundidad, considerando un valor inicial de -800 cm en la parte superior y 0 cm en la parte inferior (Figura 43).

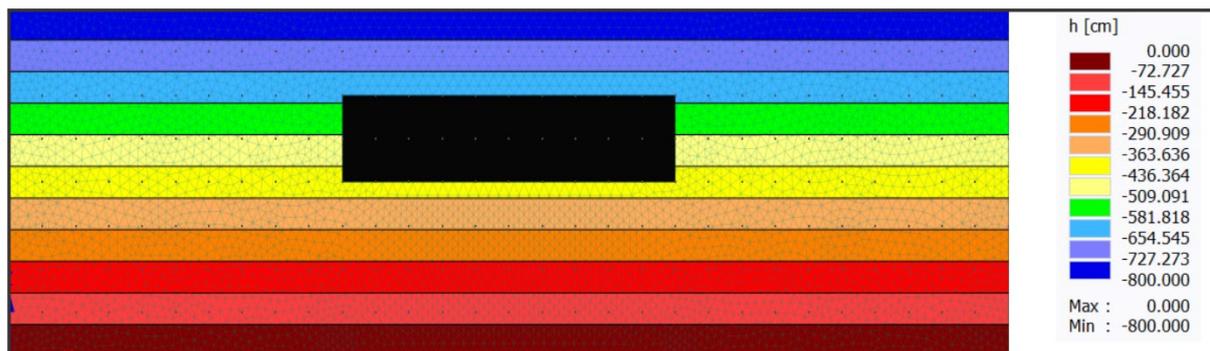


Figura 43. Condiciones iniciales de altura de presión ( $h$ ) definidas linealmente.

La información sobre la litología de la ZNS fue simplificada de los datos reales que se encuentran en la Tabla 7 y en la Figura 44. Se supone que las texturas del subsuelo consideradas en el presente estudio son vertical y lateralmente homogéneas. La litología del sitio F fue elegida en función de la información que se disponía de los informes elaborados cuando se realizaron los pozos de monitoreo en la estación de servicio. Para el sitio L, en cambio, se realizó una combinación de información, entre los datos que se encuentran en los informes y los obtenidos en la perforación realizada en el sitio 3 (ver capítulo 4, sección 4.3.2.). Finalmente, los datos utilizados en el sitio M corresponden a una simplificación de los datos obtenidos en la perforación realizada en el sitio 2 (ver capítulo 4, sección 4.3.2.).

Tabla 7. Propiedades físicas de los sedimentos.

Sitios de estudio	Espesor (cm)	Profundidad del nivel freático (cm)	Litología	Porosidad total	Densidad aparente (mg/cm <sup>3</sup> )
L	0-200	400	Franco	0,40	1.590
	200-400		Arena franca	0,30	1.860
F	0-200	300	Limo	0,40	1.590
	200-300		Arena franca	0,30	1.860
M	0-150	250	Franco arcilla	0,45	1.460
	150-250		Arena	0,35	1.720

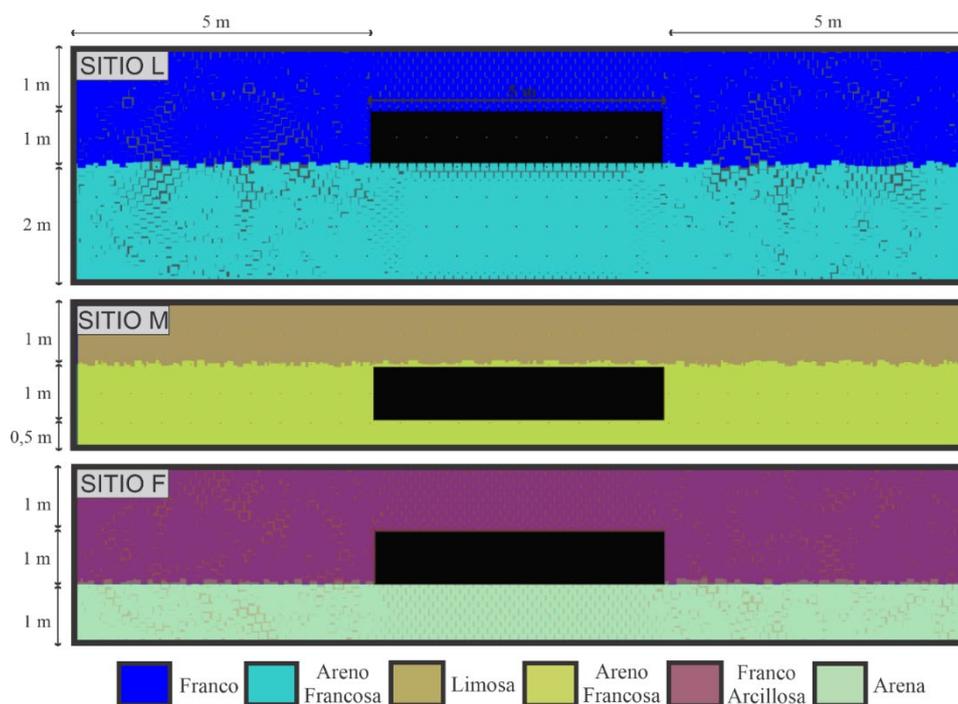


Figura 44. Litología por sitio de estudio y dimensiones.

#### 6.4.3.1.3. Condiciones de borde

Las condiciones de los límites fueron definidas iguales para todos los escenarios. El límite superior se consideró como una condición de frontera atmosférica pero únicamente en el lado derecho (Figura 45). Esto se hizo teniendo en cuenta que las estaciones de servicio suelen estar ubicadas en zonas urbanas con suelos total a parcialmente impermeabilizados. No se consideró flujo para el resto del límite superior y los límites laterales (Figura 45). El flujo de agua que ingresa al sistema por este borde corresponde únicamente a precipitaciones. El límite inferior se consideró como una condición de

tensión matricial constante igual a 0 cm para representar la posición del nivel freático estático (Figura 45). La profundidad del nivel freático fue elegida teniendo en cuenta los valores registrados para el período 2019-2021 que se informan en el *Capítulo 4, sección 4.4.2*. El valor considerado para cada sitio corresponde al valor promedio de las profundidades registradas, siendo 4 m para el sitio L, 3 m para el sitio F y 2,5 m para el sitio M. Los límites de la apertura se establecieron sin flujo, excepto los nodos en el centro inferior que representan la entrada de BTEX con un límite de flujo variable (Figura 45). Para el transporte de solutos, las condiciones de contorno se asumieron como tipo Cauchy o tercer tipo. Esta condición se utiliza para prescribir el flujo de concentración a lo largo de un segmento límite (Simunek et al., 2018).

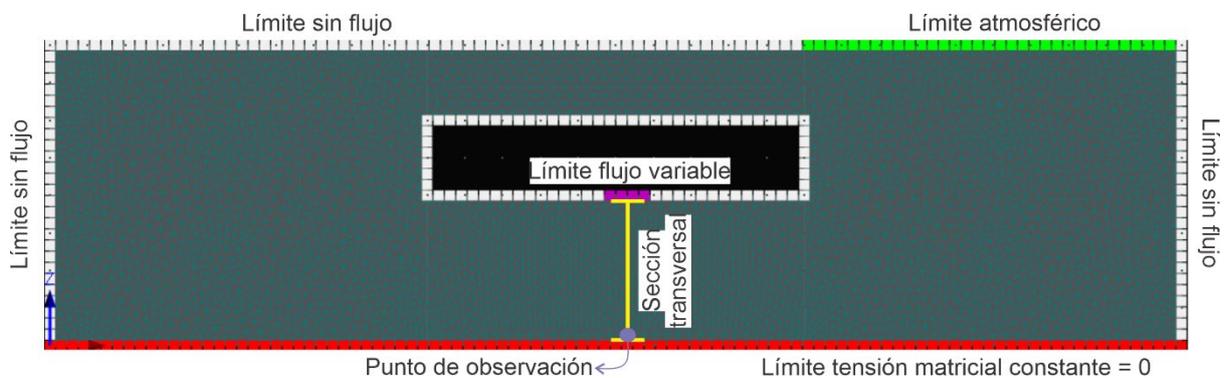


Figura 45. Condiciones de borde impuestas y tipos de flujos.

## 6.4.3.2. Parámetros para el transporte de soluto

### 6.4.3.2.1. Porosidad total y densidad aparente

La porosidad total es el volumen de huecos dividido el volumen total del medio. Es un parámetro que es común seleccionarlo teniendo en cuenta la literatura, basado en la litología presente. En este caso se consideraron los datos de porosidad total ( $n$ ) (Tabla 7) publicados por Freeze y Cherry (1979). Los mismos fueron utilizados para el cálculo de la densidad aparente ( $\delta a$ ) de cada litología (Tabla 7), teniendo en cuenta además la densidad mineral ( $\delta m$ ). La densidad mineral de los sedimentos fue estimada en  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , valor normal para sedimentos minerales con bajo tenor de componentes orgánicos (Hillel, 1998). Se calculó con la siguiente fórmula (10):

$$\delta a = (1 - n) * \delta m \quad (10)$$

#### 6.4.3.2.2. Coeficiente de distribución

El coeficiente de distribución ( $K_d$ ) se calculó basado en el coeficiente de adsorción de carbono orgánico ( $K_{oc}$ ) y la fracción de carbono orgánico ( $f_{oc}$ ) de la siguiente forma:

$$K_d = f_{oc} * K_{oc} \quad (11)$$

El  $K_{oc}$  es el coeficiente de partición químico específico entre el carbono orgánico del subsuelo y la fase acuosa. Los valores más grandes de  $K_{oc}$  indican una mayor afinidad de los contaminantes por la fracción de carbono orgánico. Los valores utilizados de  $K_{oc}$  y  $f_{oc}$  se informan en la Tabla 18, Anexo V.

Los valores de  $K_{oc}$  fueron tomados de ASTM (1998) y los  $f_{oc}$  fueron calculados a partir de los valores informados en el *capítulo 4, sección 4.3.2.2*. Altos valores de carbono orgánico natural resultan en una gran fuerza de adsorción.

Para representar el proceso de adsorción se utilizó el modelo teórico de tipo lineal. Tal como lo indican Reddy y Dunn (1986), Alloway (1995), Gomes et al. (2001) y Tahervand y Jalali (2017) dónde el  $K_d$  puede ser calculado a partir de la concentración adsorbida (mg/mg) y la concentración disuelta (mg/cm<sup>3</sup>):

$$K_d = \frac{C_{ab}}{C_d} \quad (12)$$

#### 6.4.3.2.3. Coeficiente de dispersividad

La dispersividad longitudinal se refiere a la capacidad de un medio poroso, como un sedimento o una roca, para dispersar o extender un contaminante a lo largo de una dirección específica. Ésta se ve incrementada con el tiempo o con la distancia recorrida desde la fuente (Gelhar, 1993; Zhang y Neuman, 1990). Existen varios métodos para estimar la dispersividad longitudinal aparente. El método más simple es la llamada regla general (Gelhar, 1993). Esta regla se basa en la observación de que la dispersividad longitudinal ( $\alpha_L$ ) aumenta con una escala general o la distancia de viaje. Esta variable se calculó teniendo en cuenta la siguiente ecuación (Xu y Eckstein, 1995):

$$\alpha_L = 0,83 * (\log L)^{2,414} \quad (13)$$

Donde L es la dimensión de la celda de procesamiento en la dirección principal de estudio.

Para todos los casos de estudio se utilizó una  $\alpha_L = 1$  cm, ya que la dimensión de la celda fue para todos los escenarios la misma (L= 15 cm)

La dispersividad transversal (Dt) se consideró como el 10% de la dispersividad longitudinal. El aumento de la dispersividad con el aumento de la distancia de viaje en los sedimentos concuerda con las mediciones de dispersividad reportadas en estudios de trazadores de aguas subterráneas (Gelhar et al., 1992).

#### **6.4.3.2.4. Constante de Henry**

Corresponde a la constante de distribución de equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. Esta constante sirve para caracterizar cuál es la solubilidad de un gas en agua y se puede calcular de la siguiente forma:

$$Kh = \frac{Cg}{Pv} \quad (14)$$

Siendo Cg la concentración de la sustancia gaseosa y Pv la presión de la sustancia de estudio en la fase gaseosa. Los valores utilizados se pueden consultar en la Tabla 8.

#### **6.4.3.2.5. Índices de degradación**

La existencia de bacterias que degradan el combustible es abundante en la literatura (Elazhari-Ali et al., 2013; da Silva et al., 2013; Cassidy et al., 2015). En el área de estudio se han reconocido bacterias degradadoras de hidrocarburos para el acuífero freático (Zanello et al., 2019). Por tanto, se considera importante contemplar la degradación de los compuestos. Para ello se consultaron los índices de degradación de la Evaluación de Riesgos de la Unión Europea (2006). Las tasas de degradación de cada compuesto se calcularon por separado en pruebas de laboratorio. Sin embargo, es importante considerar que estos compuestos se encuentran juntos en las aguas subterráneas. Por este motivo, se consultó una fuente adicional, los valores publicados por Chen et al. (2010), los cuales se obtuvieron a partir de pruebas de laboratorio para determinar la tasa de degradación bacteriana de los compuestos BTEX actuando en conjunto.

Las tasas de degradación propuestas por la Evaluación de Riesgos de la Unión Europea (2006) sobreestimarían la biodegradación porque existe competencia entre compuestos en condiciones de campo que no fueron consideradas en las pruebas de laboratorio. Al mismo tiempo, las condiciones propuestas por Chen et al. (2010) son muy locales, ya que la profundidad de la contaminación, la aireación, los nutrientes, etc., pueden cambiar con el tiempo y el espacio, por lo que la acción degradante de las bacterias también cambiaría. Por lo tanto, en las simulaciones se utilizó una constante de caída de primer orden (K1) como promedio de ambos valores (Tabla 8).

#### 6.4.3.2.6. Coeficiente de difusividad molecular en aire y agua

El coeficiente de difusividad molecular es una medida de la velocidad a la cual un compuesto se difunde en un medio. En este caso, el coeficiente de difusividad molecular en aire ( $D_g$ ) se refiere a la capacidad de un compuesto BTEX para dispersarse en el aire y el coeficiente de difusividad molecular en agua ( $D_w$ ) indica cómo se difunden estos compuestos en el agua.

Es importante señalar que la determinación precisa de estos coeficientes requiere datos experimentales específicos del compuesto y condiciones ambientales. Para este trabajo se consideraron los valores informados en el trabajo de Shores et al., (2017), tomados de ASTM (2015) (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros de los solutos utilizados en el modelo para cada sitio.

Estaciones	Compuesto	Litología	Parámetros de transporte de solutos				
			Kd (cm <sup>3</sup> /g)	Kh (-)	Dw (cm <sup>2</sup> /d)	Dg (cm <sup>2</sup> /d)	K1 (1/d)
L	Benceno	Franco	0,00034	0,18	0,9504	8.035,20	0,01475
		Arena franca	0,00030				
	Tolueno	Franco	0,00135	0,22	0,8122	7.344,00	0,01958
		Arena franca	0,00118				
	Etilbenceno	Franco	0,00356	0,24	0,7344	6.566,40	0,01530
		Arena franca	0,00311				
	Xileno	Franco	0,00252	0,19	0,7344	6.220,80	0,01490
		Arena franca	0,00221				
F	Benceno	Limo	0,00017	0,18	0,9504	8.035,20	0,01475
		Arena franca	0,00030				
	Tolueno	Limo	0,00068	0,22	0,8122	7.344,00	0,01958
		Arena franca	0,00118				
	Etilbenceno	Limo	0,00178	0,24	0,7344	6.566,40	0,01530
		Arena franca	0,00311				
	Xileno	Limo	0,00126	0,19	0,7344	6.220,80	0,01490

		Arena franca	0,00221				
<b>M</b>	<b>Benceno</b>	Franco arcilla	0,00030	0,18	0,9504	8.035,20	0,01475
		Arena	0,00080				
	<b>Tolueno</b>	Franco arcilla	0,00118	0,22	0,8122	7.344,00	0,01958
		Arena	0,00318				
	<b>Etilbenceno</b>	Franco arcilla	0,00311	0,24	0,7344	6.566,40	0,01530
		Arena	0,00836				
	<b>Xileno</b>	Franco arcilla	0,00221	0,19	0,7344	6.220,80	0,01490
		Arena	0,00592				

#### 6.4.3.2.7. Datos meteorológicos

Para la realización de las simulaciones se utilizó la serie de precipitaciones 2017-2021. Esta serie tiene una precipitación promedio de 552,50 mm. La evapotranspiración potencial ( $ET_0$ ) se determinó mediante el método de Hargreaves basado en datos de temperatura (Hargreaves y Samani, 1985). Los datos climatológicos corresponden a una frecuencia diaria y son los que se informan en el *Capítulo 3, sección 3.4.2.* (Figura 46).

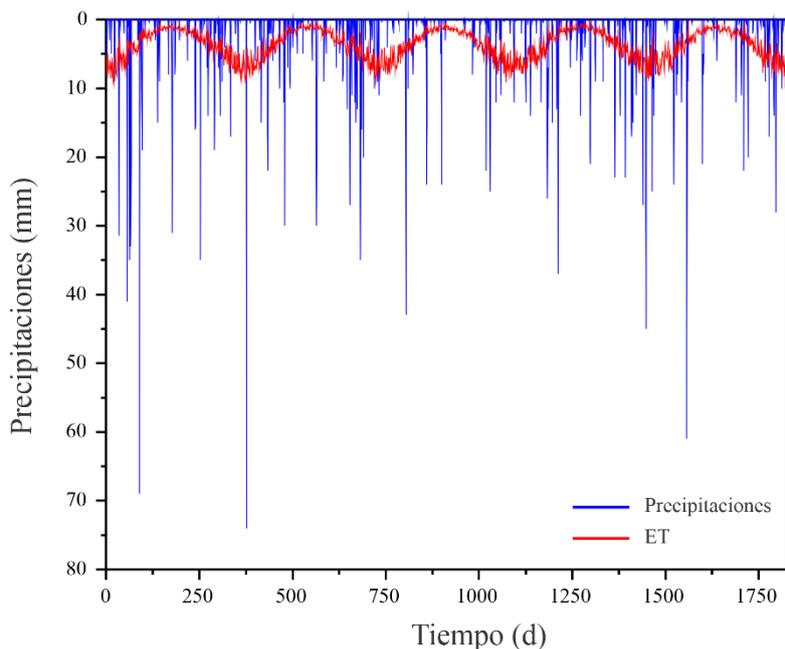


Figura 46. Variables atmosféricas de ingreso al modelo para el periodo 2017-2021.

#### 6.4.4. Legislación

Se compararon las concentraciones de los compuestos BTEX que lixivian al acuífero con las Directrices Españolas (D.E., 2020) y las concentraciones adsorbidas en el suelo con la Ley 24051, Decreto 831/93 (Argentina).

Se han utilizado estándares internacionales (Directrices Españolas en este caso) para los niveles guías de las aguas subterráneas ya que la legislación de nuestro país no cuenta con valores generales para este tipo de agua. Si bien la legislación nacional informa valores para calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional, para protección de vida acuática, agua dulce superficial, para irrigación, para recreación, entre otros; no existe una categoría donde sea posible encuadrar el agua subterránea sin tratamiento o natural. Debido a esto, se consideraron los valores informados por las Directrices Españolas (Tabla 9), siendo 0,060 mg/L de benceno, 0,60 mg/L de tolueno, 0,23 mg/L de etilbenceno y 0,45 mg/L de xileno.

Para evaluar la situación de la ZNS, se consideraron los valores informados en la Ley 24051, Decreto 831/93. Esta ley contiene niveles guías de calidad de suelos para uso agrícola, industrial o residencial. En este caso se utilizaron los valores informados para suelos de uso urbano (Tabla 9), siendo para benceno 0,5 µg/g, tolueno 3 µg/g, etilbenceno 5 µg/g y xileno 5 µg/g.

Tabla 9. Valores guías.

	<b>Directrices Española 2020 (mg/L)</b>	<b>Ley 24051 (Argentina) (µg/g) calidad de suelos uso residencial</b>
<b>Benceno</b>	0,060	0,5
<b>Tolueno</b>	0,60	3
<b>Etilbenceno</b>	0,23	5
<b>Xileno</b>	0,45	5

#### 6.5. Análisis de sensibilidad

Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad sistemático (Saltelli, 2002) para evaluar la contribución de los parámetros a los resultados del modelo numérico. El análisis de sensibilidad se basó en 22

simulaciones realizadas durante el mismo período de tiempo (1825 días). El escenario elegido para realizar el análisis de sensibilidad fue el sitio F.

El procedimiento utilizado fue presentado por Wallis et al. (2011). Las simulaciones se realizaron variando los parámetros de entrada del modelo en un 20% y manteniendo constantes los demás parámetros de entrada. La magnitud del cambio en la cantidad de contaminantes lixiviados al acuífero se utilizó para determinar la sensibilidad de la salida a las variaciones en cada parámetro. Los parámetros de entrada analizados fueron: parámetros hidráulicos de los sedimentos ( $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $\alpha$ ,  $K_s$ ), parámetros de transporte de solutos ( $K_d$ ,  $K_h$ ,  $D_w$ ,  $D_g$ ,  $K_1$ ) y condiciones de contorno ( $q$ ,  $P$ ). El análisis de la biodegradación se realizó diferente, se mantuvo como escenario original el sitio F con biodegradación activa y a partir de ahí se consideró la variación del 20%. Los valores utilizados pueden ser observados en la Tabla 19, Anexo V.

## **6.6. Resultados**

### **6.6.1. Movilidad de compuestos BTEX en fase disuelta.**

La distribución de contaminantes en la ZNS a lo largo del tiempo se puede observar rápida y sencillamente utilizando el software HYDRUS 2D. Se realizaron 6 secuencias de movilidad considerando la progresión de la fase disuelta para benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. Estas secuencias se llevaron a cabo considerando cada sitio en estudio y los escenarios con y sin biodegradación. Para los casos donde se estudió la movilidad de los contaminantes con la presencia de degradación biológica los tiempos en los que se extrajeron los resultados fueron: 0, 90, 180, 270, 360 y 1.825 días. Sin embargo, en los escenarios donde la biodegradación no fue considerada, se extrajeron los resultados en los tiempos: 0, 365, 730, 1.095, 1.460 y 1.825 días. En todas las imágenes se observa una escala de colores que indica las concentraciones (mg/L) de los compuestos. A su vez, se consideraron los límites propuestos por la Directrices del Gobierno de España (2020), donde a partir del color verde al rojo se muestran los sectores que están por encima de los valores permitidos por la ley.

Con el propósito de estudiar el comportamiento de los contaminantes en la fase disuelta, se requirió llevar a cabo una evaluación de la saturación de agua en los sedimentos para cada escenario. Dado que la humedad del subsuelo guarda una relación directa con la granulometría, cada sitio de simulación exhibirá condiciones particulares en este aspecto.

La Figura 47 muestra la distribución del contenido de agua en el sitio L para los siguientes intervalos de tiempo: 0, 90, 180, 270, 365, 730, 1.095, 1.460 y 1.825 días. Los valores de humedad varían entre un máximo de  $0,42 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  y un mínimo de  $0,18 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Se pueden distinguir dos comportamientos generales de la humedad, que coinciden con el cambio litológico (*ver sección 6.4.3.1.2., en este capítulo*). Producto de las diferentes conductividades hidráulicas de los sedimentos se genera un límite entre litología que permite el pasaje de humedad desde un nivel a otro de manera lenta. Se puede observar que en el nivel inferior el contenido de humedad se mantiene estable a lo largo del tiempo, producto de un ingreso constante en el tiempo de carga contaminante y un nivel freático estático. En cambio, en el nivel superior se observa que el único ingreso y egreso de humedad al sistema es por medio del borde atmosférico, producto de las precipitaciones y la ET. A pesar de esto es posible observar que, en el sector izquierdo, donde no hay ingresos ni egresos de agua por condiciones atmosféricas, hay valores de humedad moderados. Este ingreso se debe a un flujo ascendente producido por capilaridad desde el nivel inferior.

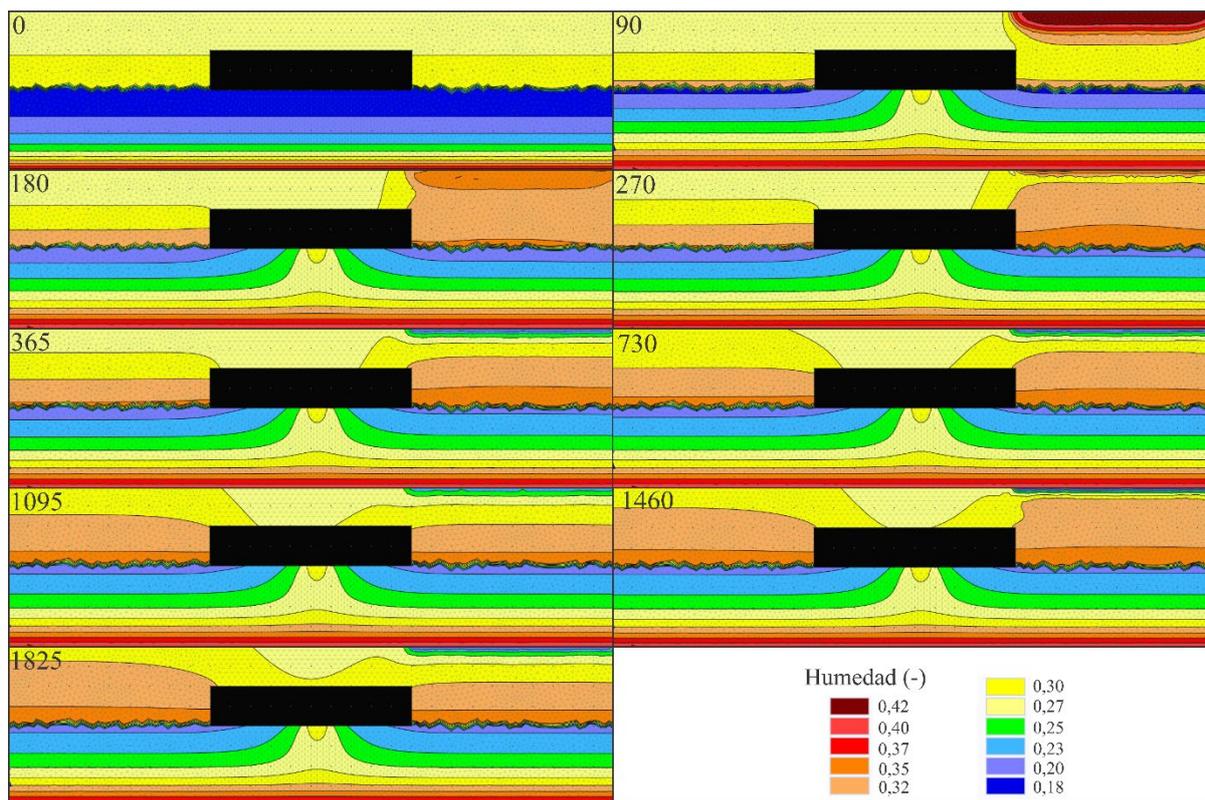


Figura 47. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio L para los diferentes tiempos.

La Figura 48 muestra la distribución del contenido de humedad en el sitio F para los mismos intervalos de tiempo que el caso anterior. El comportamiento observado a lo largo del tiempo es análogo al descrito en el sitio L, los valores de humedad máximos y mínimos son similares y también se pueden distinguir dos comportamientos generales de la humedad, coincidentes con los cambios litológicos. Sin embargo, se observa que, en este sitio, los valores de humedad a través del tiempo son superiores con un mayor pasaje de humedad desde el nivel inferior al superior. El comportamiento del nivel superior con respecto a las condiciones atmosféricas es el mismo en todos los casos planteados, sin embargo, el contenido de humedad se mantiene a lo largo del tiempo, seguramente potenciado por la litología limosa. Por su parte, en el nivel inferior, el contenido de humedad también se mantiene estable a lo largo del tiempo, producto de un ingreso constante en el tiempo de carga contaminante y un nivel freático más somero que el caso anterior, registrando valores levemente mayores.

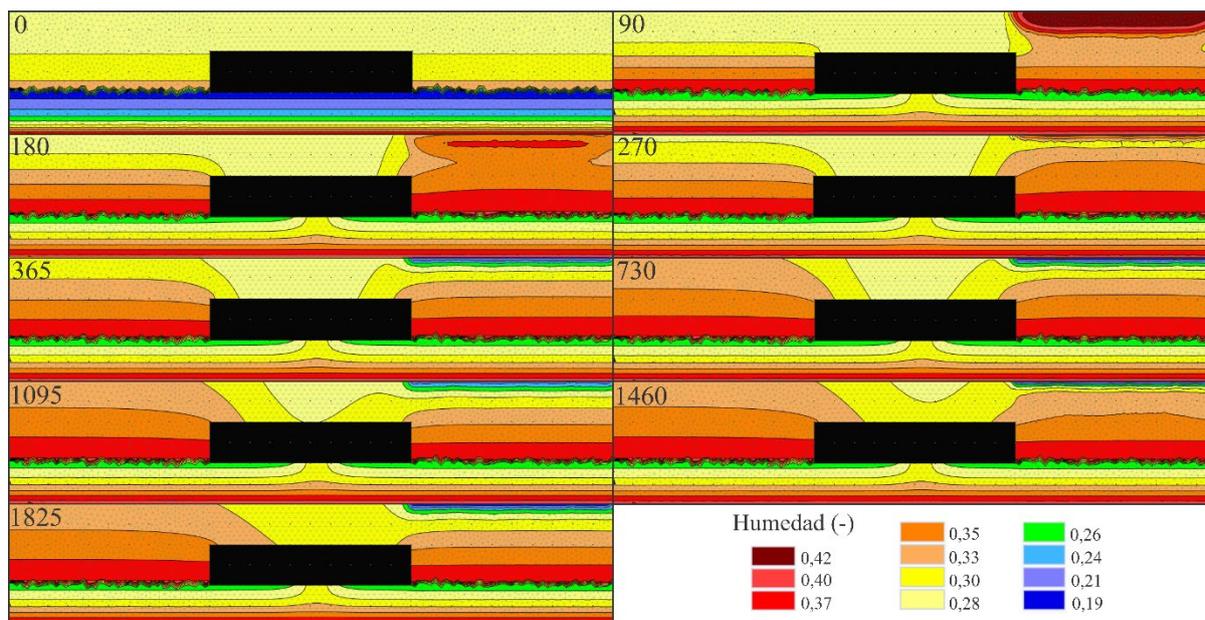


Figura 48. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio F para los diferentes tiempos.

La Figura 49 muestra la distribución del contenido de humedad en el sitio M para los mismos intervalos de tiempo que los casos anteriores. En este caso la litología juega un papel muy importante. La capa superior corresponde a una litología franco arcillosa que dificulta la distribución de humedad. Sin embargo, se observa que el flujo ascendente desde el nivel inferior adquiere mayor importancia y se genera el almacenamiento en esta litología. El nivel inferior está compuesto de arenas, por lo cual pierde el agua de manera más rápida, generando que los valores más elevados se encuentren inmediatamente después de la posición del nivel freático. También varían los contenidos humedad máximos y mínimo, siendo  $0,39 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  y  $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  respectivamente.

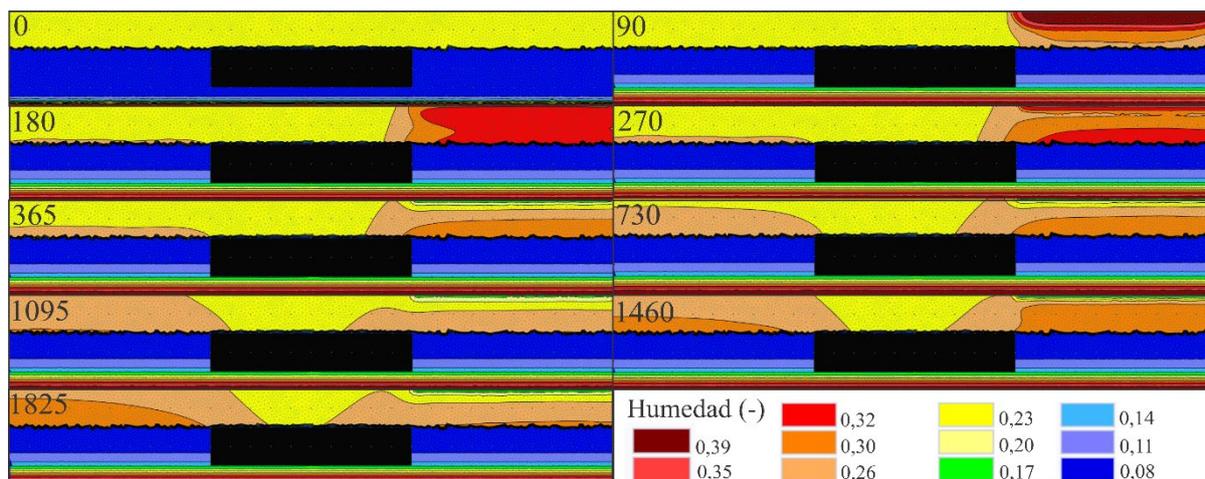


Figura 49. Distribución del contenido de agua en la ZNS del sitio M para los diferentes tiempos.

La Figura 50 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta que se genera con las condiciones impuestas para el sitio F y condiciones de biodegradación activas. La simulación del comportamiento del benceno disuelto permite observar que las concentraciones por encima del límite permitido alcanzan el nivel freático a partir de los 180 días. El tolueno, etilbenceno y xileno, no alcanzan el nivel freático durante el período simulado de 1.825 días, siendo el etilbenceno el contaminante con menor movilidad.

### Sitio F con biodegradación activa

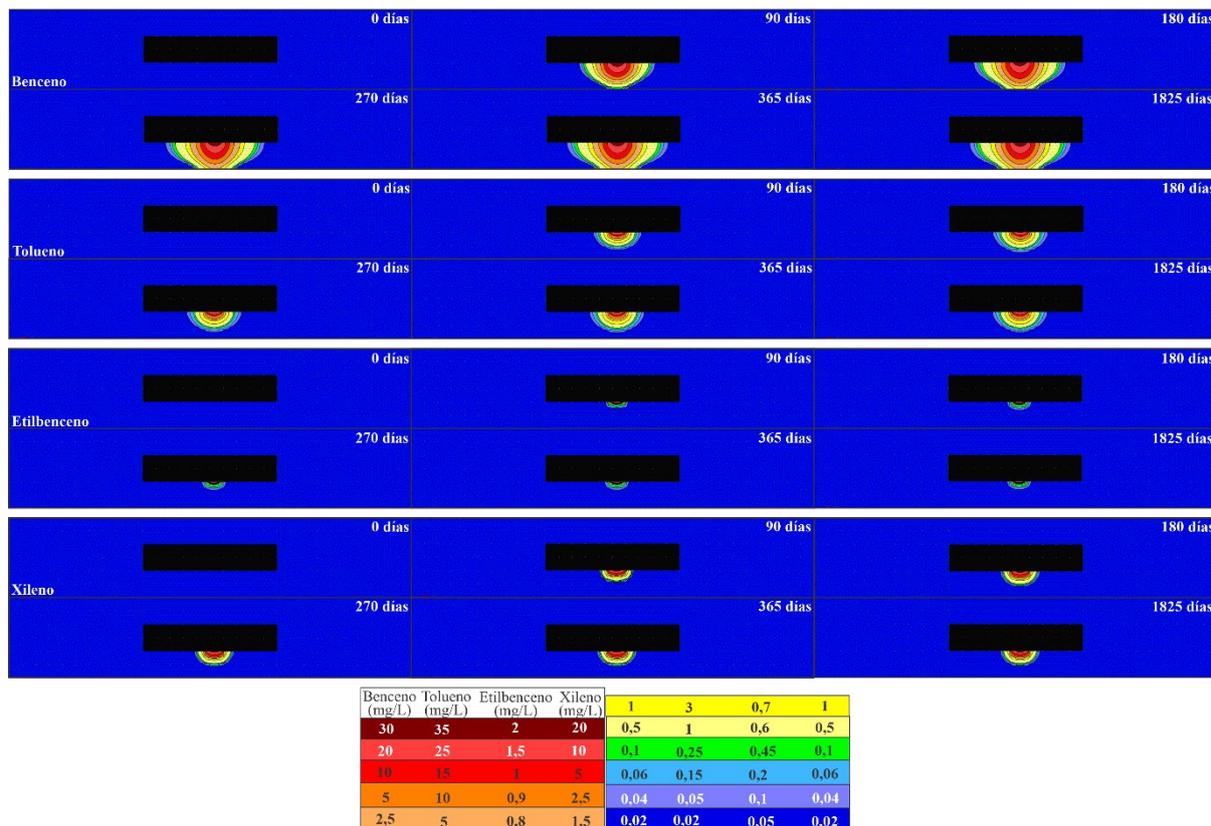


Figura 50. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio F con biodegradación activa.

La Figura 51 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta para el mismo escenario, pero en este caso no se tiene en cuenta la biodegradación. Después de 1.825 días, todos los contaminantes alcanzaron el nivel freático y con valores superiores a los informados por la legislación. El benceno alcanzó valores que superan los propuestos por la ley el primer año, ya para el segundo año la concentración lixiviada al acuífero era la misma concentración que la fuente. El tolueno excedió los límites legales también a los 365 días, sin embargo, no alcanzó la concentración de la fuente hasta el día 1.460. El etilbenceno alcanza los valores superiores a los permitidos recién a los 1460 días. El xileno superó los límites después de 730 días, alcanzando valores de concentración muy cercanos a los de la fuente para el día 1.825.

### Sitio F sin biodegradación activa

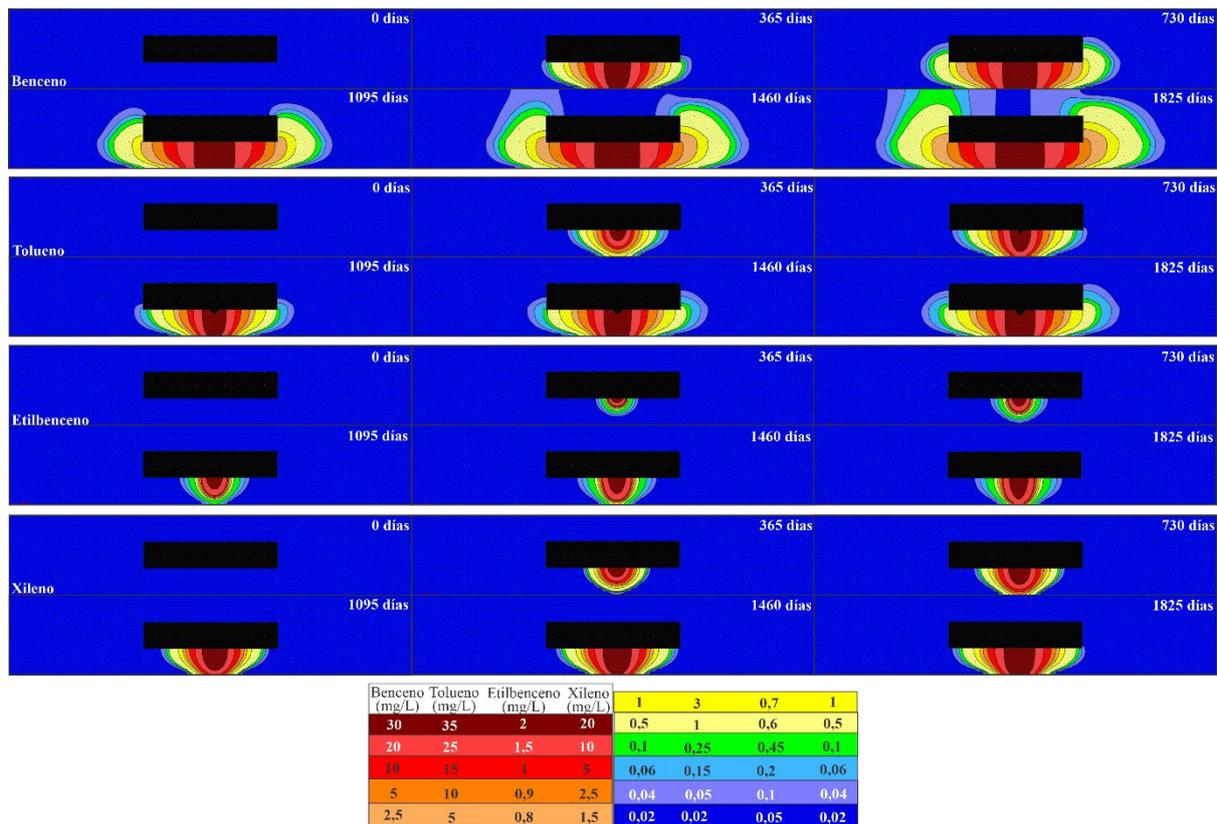


Figura 51. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio F sin biodegradación.

La Figura 52 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta que se genera con las condiciones impuestas para el sitio L y condiciones de biodegradación activas. Las simulaciones realizadas permiten observar que ningún compuesto alcanza el nivel freático con concentraciones de interés.

### Sitio L con biodegradación activa

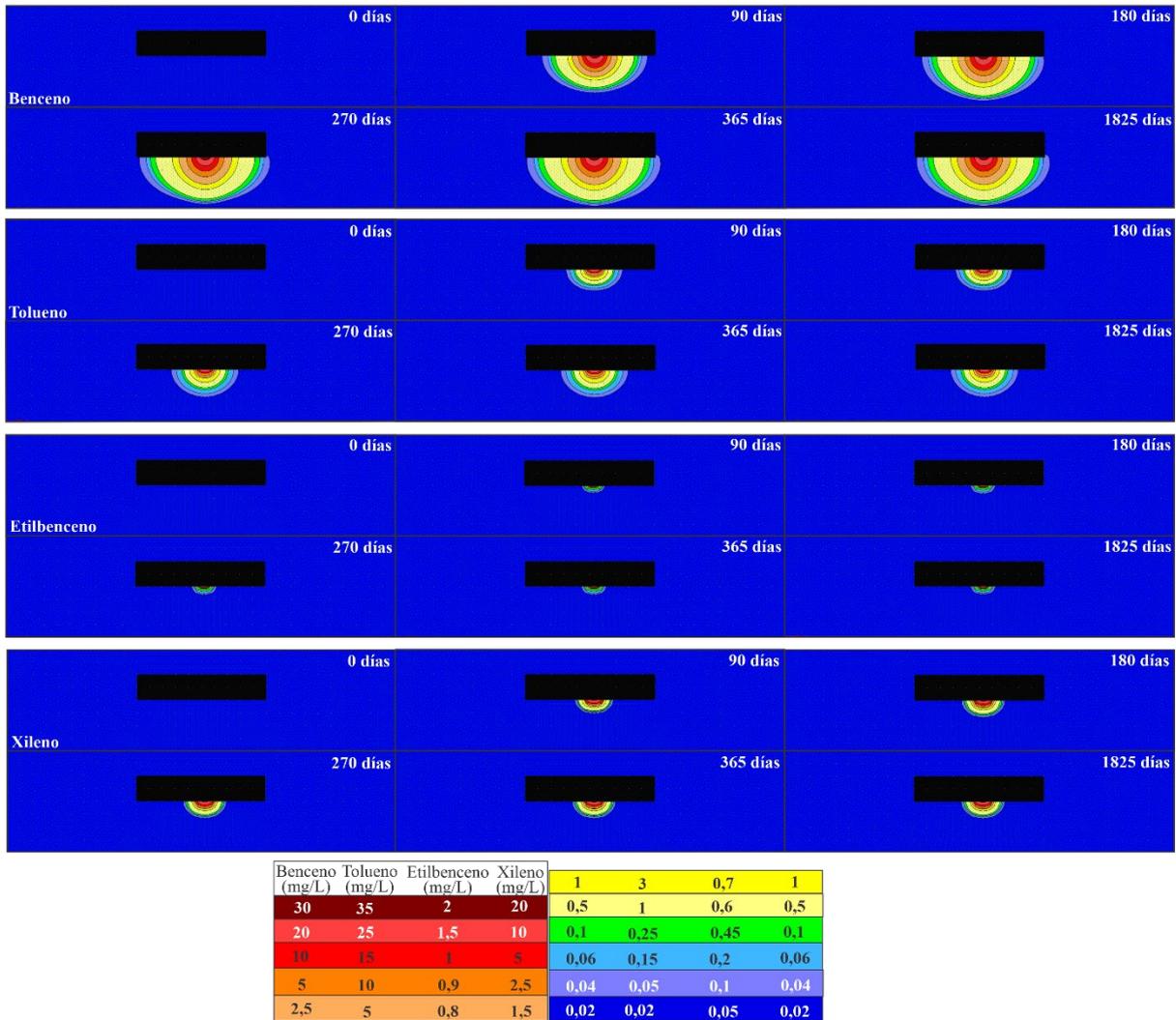


Figura 52. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio L con biodegradación activa.

La Figura 53 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta para el mismo escenario, pero en este caso no se tiene en cuenta la biodegradación. Después de 1.825 días, los compuestos benceno y tolueno alcanzaron el nivel freático con valores superiores a los permitidos por la legislación. El benceno alcanzó valores que superan los propuestos por la ley a partir del primer año. El tolueno excedió los límites legales a partir del tercer año. Las concentraciones de etilbenceno que alcanzaron el acuífero freático no son de consideración, manteniéndose siempre por debajo de lo permitido por la ley. El xileno superó los límites permitidos a partir del cuarto año.

### Sitio L sin biodegradación activa

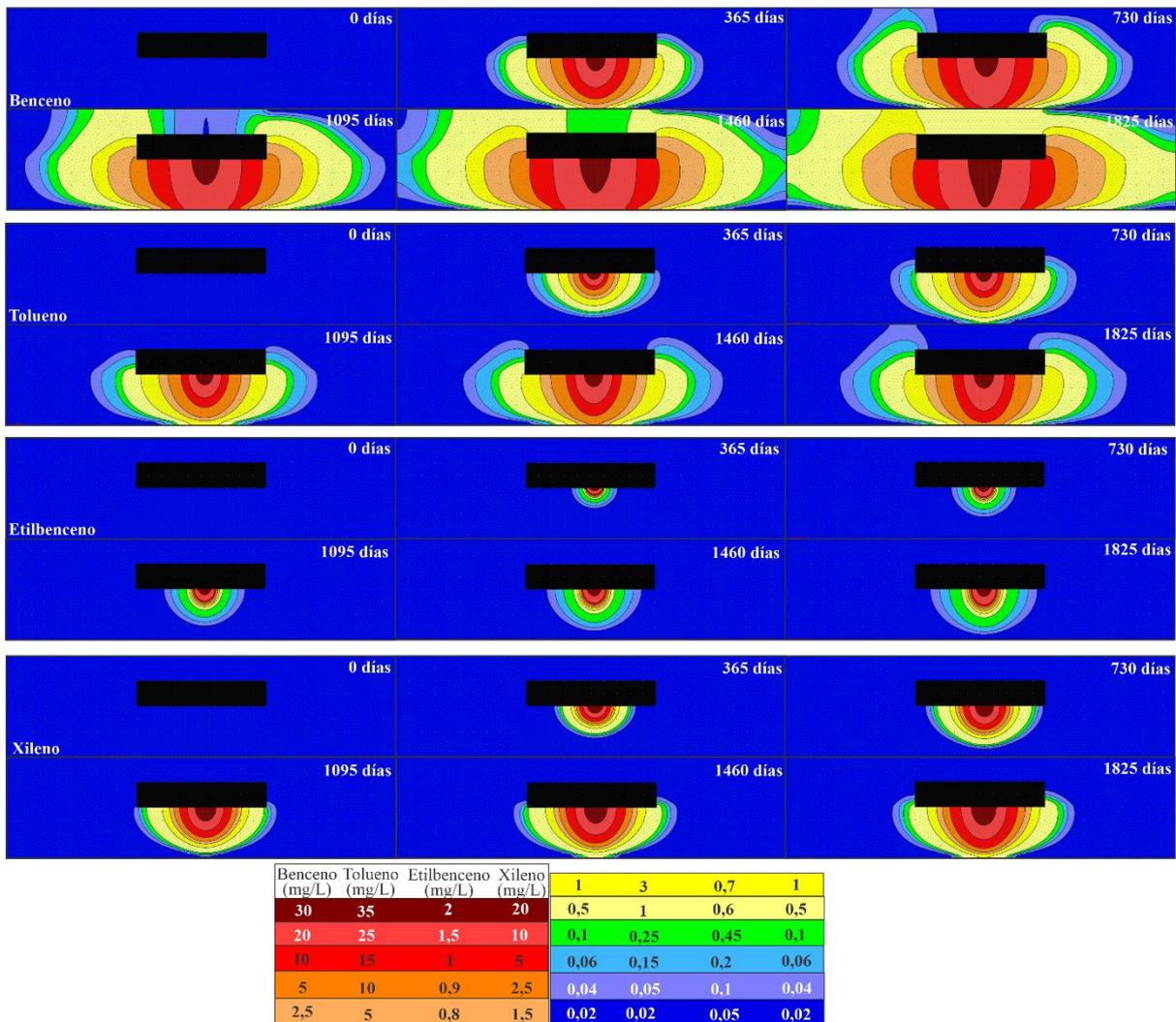


Figura 53. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio L sin biodegradación.

La Figura 54 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta que se genera con las condiciones impuestas para el sitio M y condiciones de biodegradación activas. Las simulaciones realizadas permiten observar que únicamente el benceno alcanza el nivel freático con concentraciones que superan los valores permitidos por la ley a los 90 días. El resto de los compuestos no alcanza el nivel freático en el tiempo simulado (1.825 días).

### Sitio M con biodegradación activa

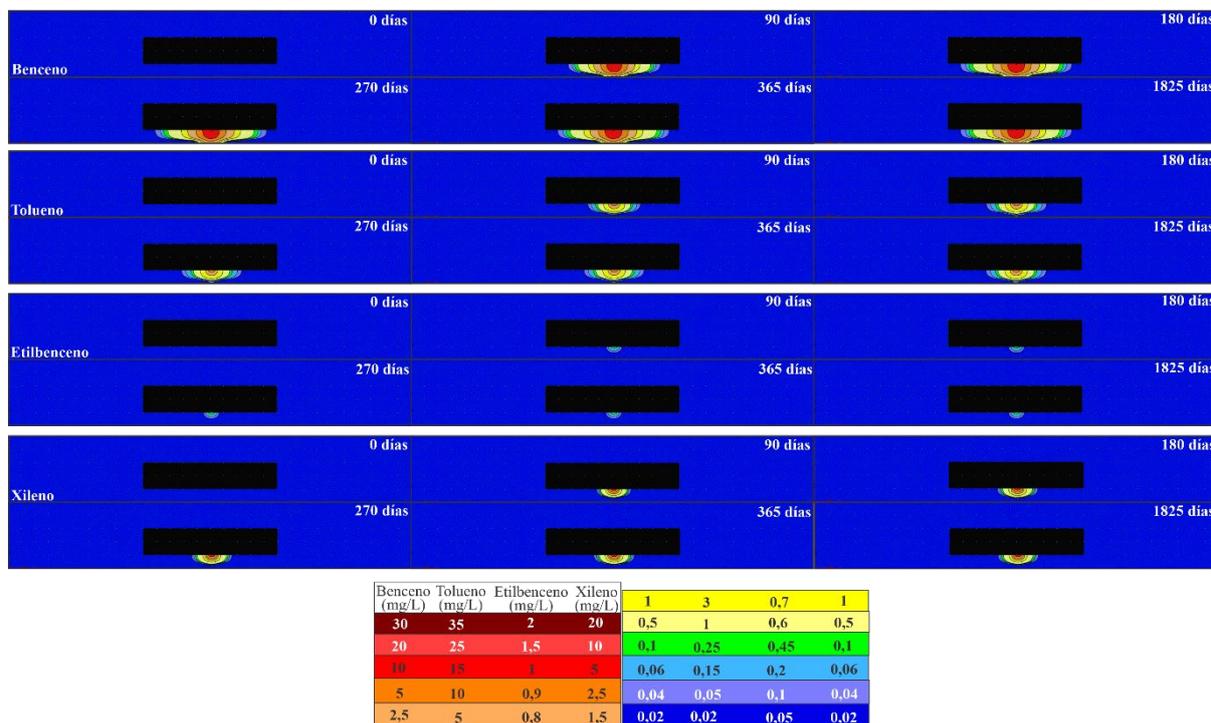


Figura 54. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio M con biodegradación activa.

La Figura 55 muestra la movilidad de los compuestos BTEX en fase disuelta para el mismo escenario, pero en este caso no se tiene en cuenta la biodegradación. Después de 1.825 días, todos los compuestos BTEX alcanzaron el nivel freático con valores superiores a los permitidos por la legislación. En el caso del benceno, alcanzó valores que superan los propuestos por la ley a partir del primer año. Además, a partir del año 3 las concentraciones registradas en el nivel freático son las mismas que las observadas en la fuente. El tolueno también excedió los límites legales a partir del primer año. Las concentraciones de etilbenceno que alcanzaron el acuífero freático son muy cercanas al valor permitido por la ley y lo alcanzan al cuarto año. El xileno superó los límites permitidos a partir del primer año.

### Sitio M sin biodegradación activa

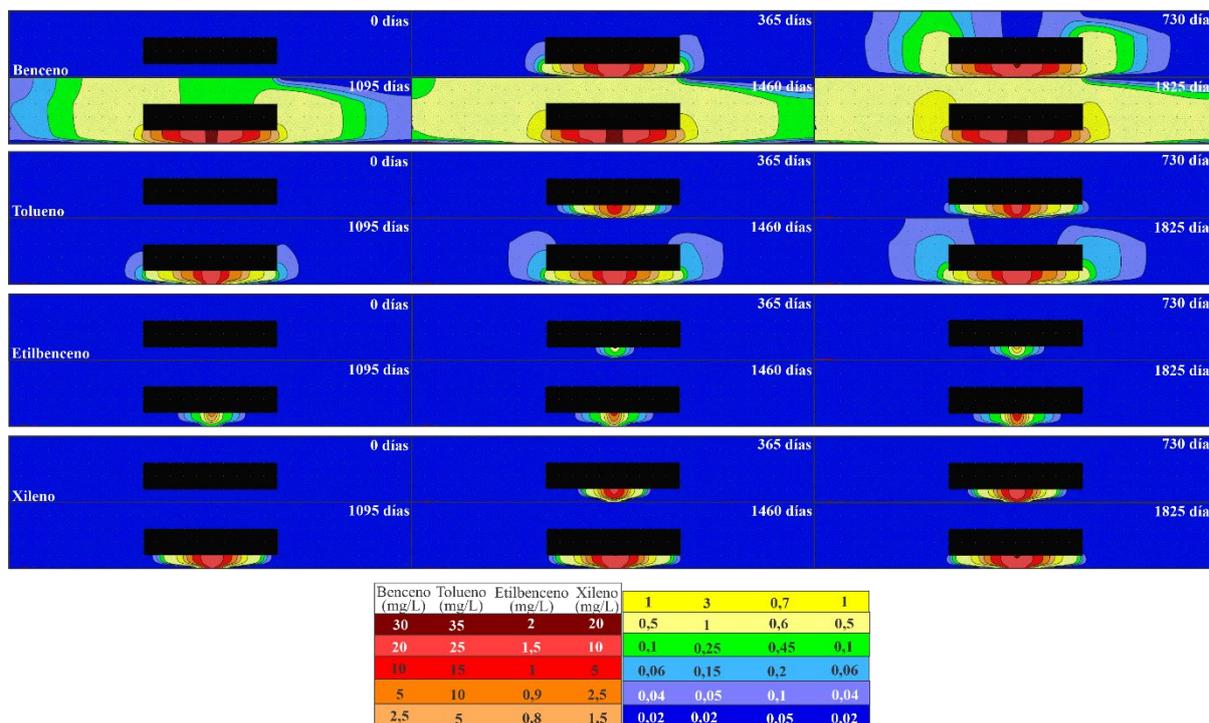


Figura 55. Movilidad de la pluma contaminante para el sitio M sin biodegradación.

#### 6.6.2. Adsorción de BTEX en zona no saturada

La adsorción de compuestos BTEX se analizó en una sección transversal, desde el centro de la base del SASH hasta el nivel freático (Figura 56). La distribución vertical de BTEX adsorbido se analiza a los 1.825 días y para los 6 escenarios considerados. Los resultados se compararon con los valores guías de cada compuesto BTEX para calidad de suelos de uso residencial (Ley 24051).

Para los escenarios en los cuales no se consideró actividad biológica, las concentraciones de compuestos adsorbidos a los sedimentos es significativamente mayor en comparación con los escenarios con biodegradación (Figura 56). En el sitio L se puede observar que todos los compuestos superan en alguna parte del perfil los límites establecidos por la legislación. En el caso del etilbenceno, sólo lo hace en los primeros 20 cm. Sin embargo, el xileno se encuentra por encima del valor de seguridad durante 170 cm y el tolueno y el benceno a lo largo de todo el perfil. En cambio, en el sitio M, los compuestos superan los valores permitidos a lo largo de todo el perfil. En el sitio F, el benceno, tolueno y xileno están por encima de los valores sugeridos por la legislación. El etilbenceno deja de considerarse un riesgo a los 80 cm.

Para los escenarios con biodegradación, se realizó una ampliación en el eje de las concentraciones para tener mayor precisión (Figura 57). En el sitio L se puede observar que, a lo largo de todo el perfil, el etilbenceno es el único compuesto que no supera el valor sugerido por la ley. En el caso del xileno supera el límite durante los primeros 40 cm, el tolueno hasta los 50 cm y el benceno hasta los 90 cm. En el sitio M y F el comportamiento es similar al del sitio anterior. El etilbenceno no supera nunca el límite propuesto por la legislación nacional. Sin embargo, el resto de los compuestos sí lo hacen, pero a diferentes profundidades. En el caso del sitio M, sitio con el nivel freático más somero, las profundidades hasta las cuales el sedimento se encuentra comprometido son: xileno 28 cm, tolueno 35 cm y benceno 50 cm. En el caso del sitio L, el xileno supera el valor de referencia los primeros 30 cm, el tolueno hasta los 40 cm y el benceno hasta los 90 cm.

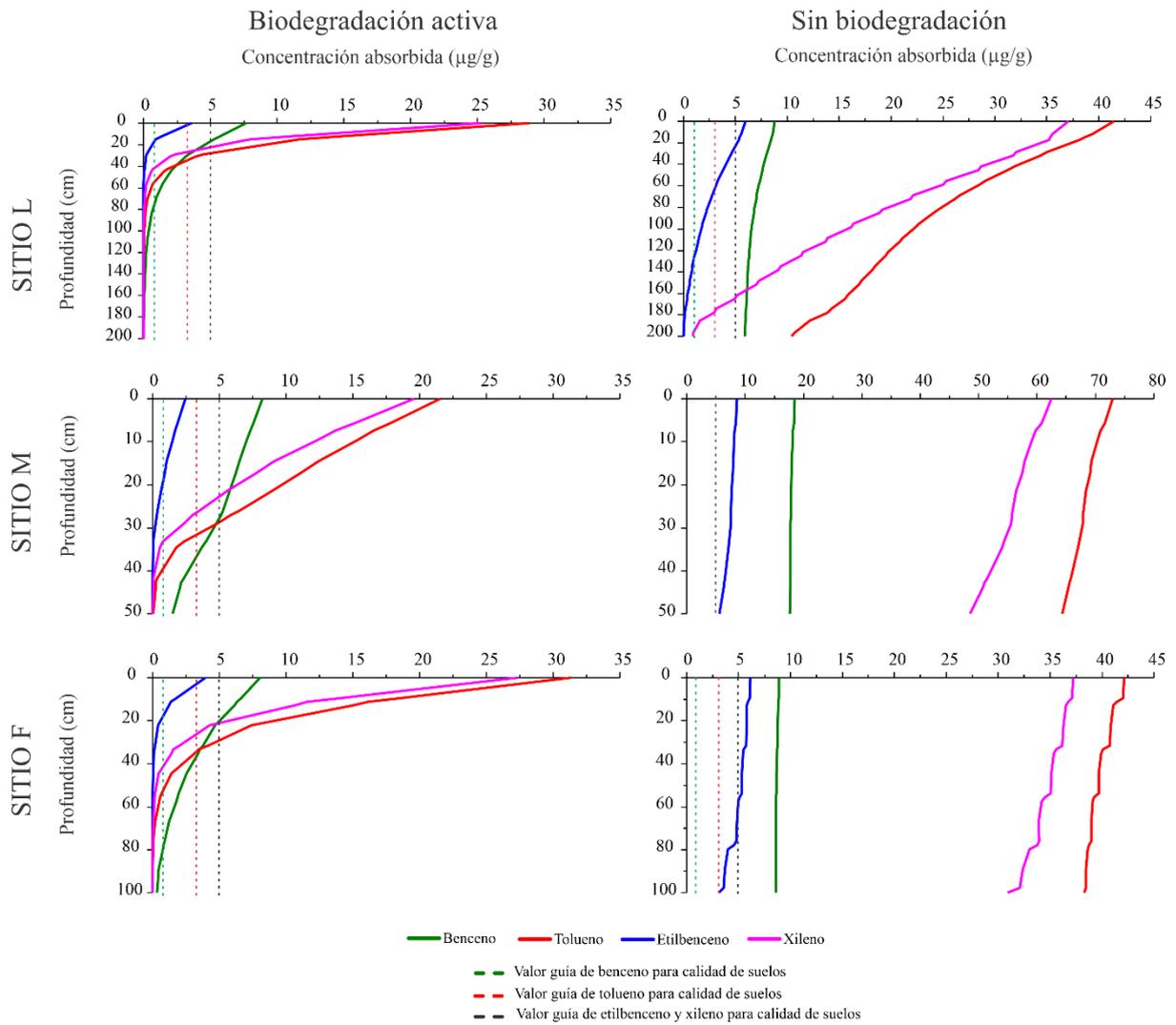


Figura 56. Adsorción de compuestos BTEX después de 1825 días. Escenarios con biodegradación activa y sin biodegradación. Valores guías para calidad de suelos de uso urbano.

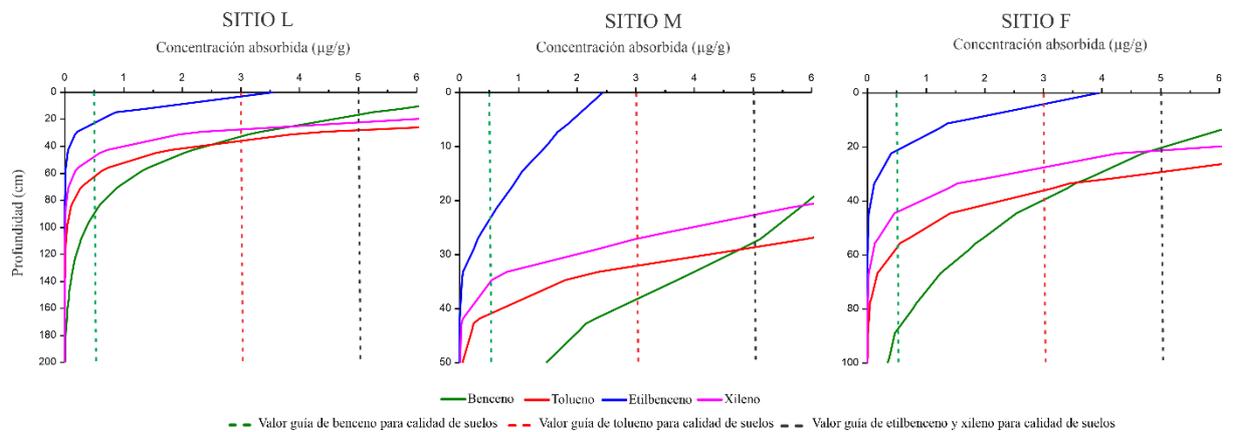


Figura 57. Ampliación de las concentraciones adsorbidas en los escenarios con biodegradación.

### 6.6.3. Concentración de BTEX lixiviados en el acuífero

Uno de los objetivos de este análisis es conocer la cantidad de compuestos BTEX que lixivian al acuífero. Para obtener esta información se utilizó un nodo de observación ubicado inmediatamente debajo de la fuga sobre el límite inferior (Figura 45). La Figura 58 muestra la concentración (mg/L) de compuestos BTEX que llegan al agua subterránea a lo largo del tiempo (d). Esta situación se analizó para los 6 escenarios que se vienen trabajando hasta el momento. Además, se agregaron los límites máximos para agua subterránea de acuerdo con las Directrices del Gobierno de España (2020) los cuales se indican como líneas punteadas y horizontales.

Se puede observar que la respuesta de los escenarios con y sin biodegradación difiere ampliamente. En el caso de los escenarios que se simularon con la acción de bacterias activa, el único compuesto que llega al nivel freático es el benceno en los sitios M y F. En ambos escenarios, el benceno aparece antes de los 250 días y crece rápidamente, superando el nivel de referencia para calidad de agua subterránea. En el sitio L no llega ningún compuesto BTEX en el tiempo simulado.

Para analizar en detalle los escenarios sin biodegradación se realizó una ampliación en el eje de las concentraciones (Figura 59). En los sitios M y F todos los compuestos superan los valores permitidos, a diferentes tiempos. El benceno y el tolueno son los que arriban más rápido, superando los valores permitidos antes de los 250 días. En el caso del xileno llega con valores que se consideran peligrosos entre los 300 y 500 días y finalmente el etilbenceno es el último en llegar, luego de los 1.300 días. En el caso del sitio L podemos observar que los compuestos superan el valor permitido más tarde, salvo el etilbenceno que no presenta valores significativos en el tiempo simulado. El benceno llega a los 250 días, el tolueno luego de los 750 días y el xileno casi al final de la simulación (1.750 d).

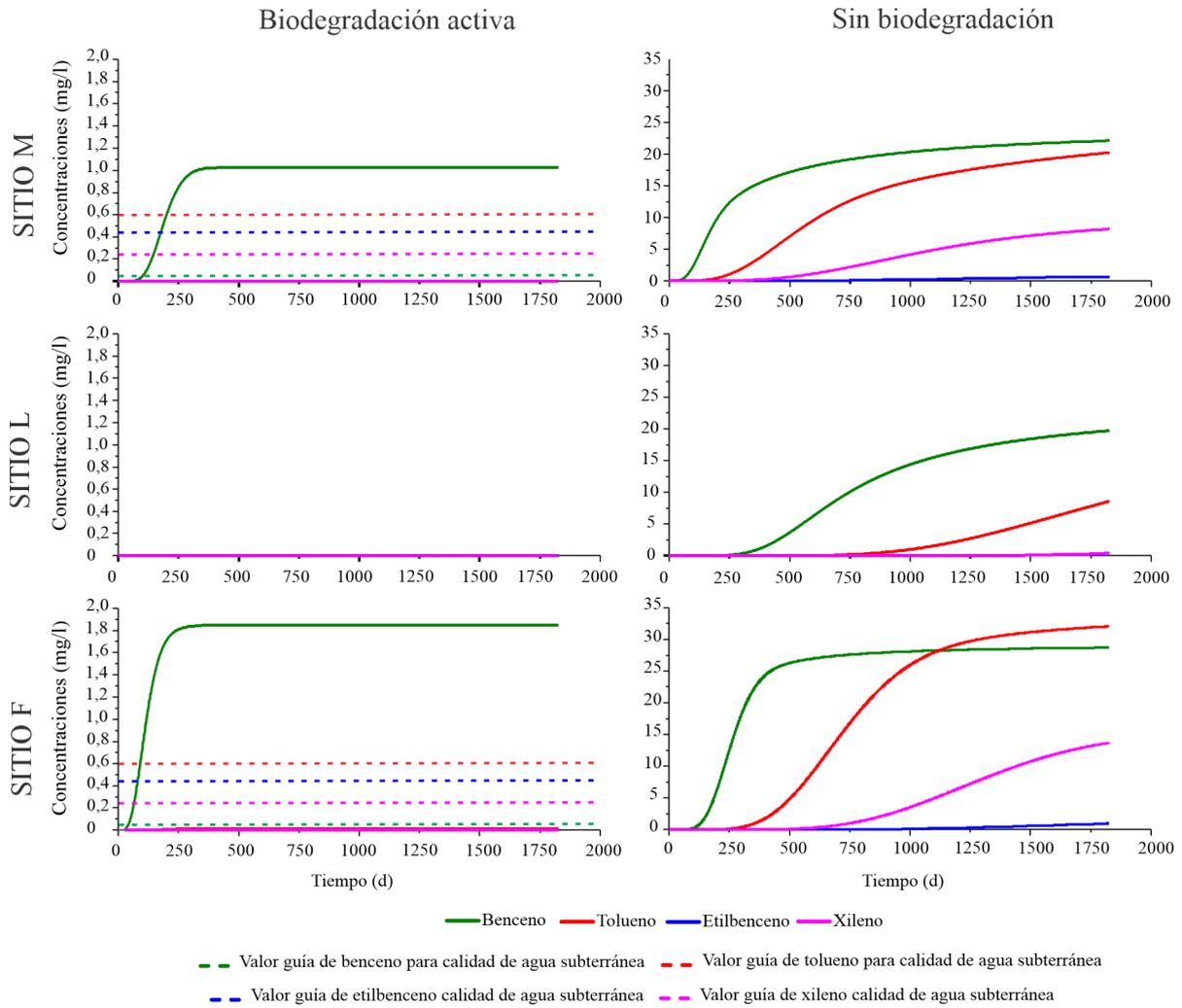


Figura 58. Lixiviación al nivel freático de compuestos BTEX a lo largo del tiempo. Escenarios con biodegradación activa y sin biodegradación. Valores guías para calidad de agua subterránea.

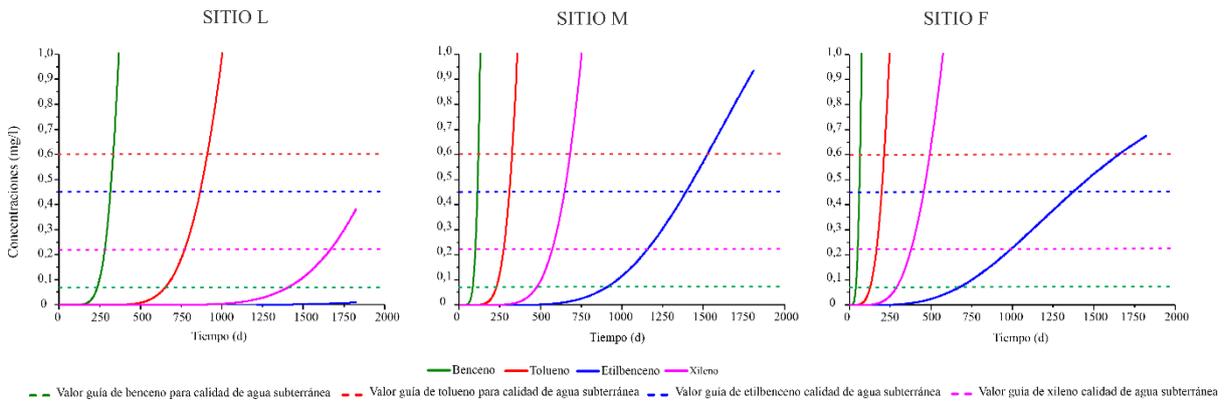


Figura 59. Ampliación de las concentraciones adsorbidas en los escenarios sin biodegradación

#### 6.6.4. Análisis de sensibilidad

Los resultados del análisis de sensibilidad del modelo numérico se detallan en la Tabla 20 del Anexo V. Los parámetros de entrada que fueron más sensibles a la lixiviación de los compuestos BTEX al acuífero fueron la biodegradación y el caudal. Sin embargo, teniendo en cuenta las propiedades hidráulicas de los materiales, los parámetros tuvieron el siguiente orden:  $\theta_s > \alpha > \theta_r > K_s$ . Para los parámetros de transporte de solutos siguieron el orden:  $K_1 > K_D > K_H > D_g > D_w$ . Para las condiciones de contorno, el flujo entrante fue el más sensible, sin cambios al variar la precipitación (P). El orden general de sensibilidad de todos los parámetros evaluados fue el siguiente:  $K_1 > q > K_D > \theta_s > \alpha > K_H > D_g > \theta_r > K_s > D_w > P$ . Es de destacar que, no todos los compuestos se ven igualmente afectados. Los compuestos con mayor variación son el etilbenceno y los xilenos, seguidos del tolueno. Siendo el benceno el que menos afectación tiene en todos los casos.

#### 6.7. Discusiones

La movilidad de la fase disuelta de los compuestos BTEX en los diferentes sitios fue analizada teniendo en cuenta la degradación por bacterias (Figura 11, 13 y 15) y los mismos escenarios fueron considerados sin tener en cuenta la biodegradación (Figura 12, 14 y 16). Es destacable que, en todos los escenarios, donde no se consideró la actividad de bacterias, la movilidad de los compuestos benceno y tolueno tiene mayor relevancia lateralmente. Se pueden observar concentraciones de interés en los laterales, superando el ancho de los SASH, incluso por encima del mismo. Mientras que, cuando la biodegradación está activa, se genera un bulbo que en ningún caso supera los límites del tanque simulado. Los compuestos BTEX son varios órdenes menos difusos en agua que en aire, por lo que tienden a migrar hacia áreas con menos humedad. En las áreas no contaminadas, el contaminante se divide en las fases restantes en busca del equilibrio. Sin embargo, para todos los escenarios planteados se pudo observar que el benceno y el tolueno son los compuestos más móviles, siendo el etilbenceno y el xileno varios órdenes menos. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por numerosos autores, entre ellos Shores et al. (2017), Zanello et al. (2021) y Srivastava y Valsala (2023), quienes investigaron la influencia de diferentes texturas del subsuelo en la movilidad de los compuestos BTEX. Cuando se supone que la biodegradación es nula, los tiempos de llegada de los compuestos aumentan,

pero el orden sigue siendo el mismo. Los movimientos laterales y ascendentes mencionados anteriormente también son importantes. La vía principal para el movimiento de BTEX es a través de la fase de vapor, por lo que en subsuelos con elevado contenido de agua habría menos espacio de aire y, por lo tanto, menos movimiento de BTEX (Shores et al., 2017).

La evaluación de la fase adsorbida en los sedimentos se realizó al final de la simulación (1.825 días) y a lo largo de un corte transversal desde el centro del SASH hasta el límite con el nivel freático (Figura 17). Del análisis de esta imagen se observó que los compuestos con mayores concentraciones son el tolueno y el xileno, seguido del benceno y el etilbenceno. Es un orden lógico si tenemos en cuenta la concentración de ingreso al sistema y el coeficiente de partición ( $K_d$ ).

Es destacable que la concentración de compuestos BTEX adsorbidos en el subsuelo aumenta a medida que el nivel freático se encuentra más somero. Zanello et al. (2021) también encontraron que la adsorción de BTEX aumentaba con la proximidad al nivel freático, y este efecto variaba con las litologías. Los autores mencionan que, aunque estas diferencias fueron más evidentes para las arenas, las texturas más finas no resultaron en diferencias significativas.

Una de las principales preocupaciones relacionada a esta temática es la lixiviación de los compuestos BTEX en el acuífero, debido a su toxicidad. Es por eso que se analizó la concentración de cada compuesto que llega al nivel freático y se lo comparó con los límites permitidos para agua subterránea de acuerdo a las Directrices del Gobierno de España (2020) (Figura 19). En los escenarios para los cuales se consideró la acción de las bacterias, el benceno es el único compuesto que llega y supera el valor permitido rápidamente (antes de los 250 días). Cuando se consideró la biodegradación nula, el benceno y el tolueno son los que superan este valor de seguridad más rápido, seguidos por el xileno que llega más tarde en todos los casos y finalmente el etilbenceno. Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los presentados por Shores et al. (2017) quienes concluyen que el benceno y el tolueno serían los contaminantes más problemáticos y dominarían las categorías de riesgo.

A lo largo de este capítulo se pudo determinar que la litología y la posición del nivel freático afectan el comportamiento de los compuestos BTEX. Srivastava y Valsala (2023) concluyeron que la textura del subsuelo influye de manera crítica en la infiltración y la movilidad de los compuestos BTEX en la ZNS.

## 6.8. Conclusiones

A partir de lo desarrollado en este capítulo se puede concluir:

- A partir del estudio del contenido de humedad del modelo se observó que, en el nivel superior, la humedad responde a las condiciones hidrodinámicas impuestas por la precipitación y la evapotranspiración, en esta porción es donde se generan las mayores variaciones impuestas por las condiciones atmosféricas. Sin embargo, se observó un pasaje de humedad del nivel inferior al superior, mucho más lento y uniforme que el generado en proximidad al límite atmosférico. Este pasaje se genera a partir de un flujo capilar ascendente. En cambio, el contenido de humedad del nivel inferior, está influenciado directamente por la posición del nivel freático y por el caudal de ingreso del contaminante.
- Según el análisis de transporte de los compuestos en la fase disuelta, se determinó que el benceno y el tolueno son los compuestos más móviles. El etilbenceno y el xileno presentan una movilidad significativamente inferior. Cuando no se considera biodegradación, los tiempos de llegada de los compuestos aumentan, pero el orden sigue siendo el mismo al mencionado.
- También es interesante notar los movimientos laterales y ascendentes observados en las secciones 2D, que cobran importancia para los escenarios sin biodegradación, alcanzando incluso valores superiores a los límites permitidos.
- Al analizar el comportamiento de la fase adsorbida en la ZNS, se observa que tolueno y xileno son los compuestos con mayores concentraciones, seguidos por el benceno y el etilbenceno. Además, cabe destacar que la concentración de compuestos adsorbidos es mayor cuando el nivel freático se encuentra más somero.
- La cantidad de benceno y tolueno que lixivian al acuífero en fase disuelta después de cinco años demuestra que son los compuestos más peligrosos. No sólo porque superan los límites propuestos por la legislación, sino porque lo hacen en poco tiempo y en la mayoría de los

escenarios. El benceno es el compuesto más móvil y que representa el mayor peligro en todos los casos evaluados. El tolueno representa un riesgo importante cuando la biodegradación no es considerada y el etilbenceno no representa nunca un riesgo.

- El modelo es muy sensible a las variaciones del flujo ( $q$ ) y no responde a los cambios de precipitación ( $P$ ). Esto se debe al hecho de que la mayor parte del aporte de humedad es proporcionado por el caudal de ingreso del contaminante, lo que hace que los cambios debidos a la precipitación sean insignificantes. Otro parámetro muy sensible a los cambios es la constante de degradación ( $K_1$ ). Esta es una constante difícil de determinar con precisión. Por este motivo, es importante enfatizar la evaluación de los resultados de ambos escenarios, con y sin biodegradación. Los parámetros asociados con las propiedades hidráulicas del modelo son razonablemente sensibles y no cambian sustancialmente los resultados.

## 6.9. Bibliografía

Agència de Residus de Catalunya (2009). Guía de prevención de la contaminación del suelo para las actividades potencialmente contaminantes del suelo.

Alloway, B. J. (1995). Soil processes and the behavior of metals. In: Heavy Metals in Soils, 2nd ed. Alloway, B.J. (Ed.), Blackie Academic and Professional, London.

Atteia, O., y Guillot, C. (2007). Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *Journal of contaminant hydrology*, 90(1-2), 81-104.

Berlin, M., Vasudevan, M., Kumar, G. S., y Nambi, I. M. (2015). Numerical modelling on fate and transport of petroleum hydrocarbons in an unsaturated subsurface system for varying source scenario. *Journal of earth system science*, 124, 655-674.

Elazhari-Ali, A., Singh, A. K., Davenport, R. J., Head, I. M., y Werner, D. (2013). Biofuel components change the ecology of bacterial volatile petroleum hydrocarbon degradation in aerobic sandy soil. *Environmental pollution*, 173, 125-132.

da Silva, A. S. F. G y Luzardo, H. M. (2016). Evaluation of exposure to benzene in silica sand field: calculation of toxicological risk. *Revista Ambiência* 12(1)

Cassidy, D. P., Srivastava, V. J., Dombrowski, F. J., y Lingle, J. W. (2015). Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 347-355.

Chen, K. F., Kao, C. M., Chen, C. W., Surampalli, R. Y., y Lee, M. S. (2010). Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation. *Journal of Environmental Sciences*, 22(6), 864-871.

da Silva, M. L., Gomez, D. E., & Alvarez, P. J. (2013). Analytical model for BTEX natural attenuation in the presence of fuel ethanol and its anaerobic metabolite acetate. *Journal of contaminant hydrology*, 146, 1-7.

Dafny, E. (2017). TCE longevity in the vadose zone and loading to the groundwater—The case of episodic NAPL releases from near-surface source. *Environmental Technology y Innovation*, 7, 128-140.

Essaid, H. I., Cozzarelli, I. M., Eganhouse, R. P., Herkelrath, W. N., Bekins, B. A., y Delin, G. N. (2003). Inverse modeling of BTEX dissolution and biodegradation at the Bemidji, MN crude-oil spill site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 67(1-4), 269-299.

Falciglia, P. P., Scandura, P., y Vagliasindi, F. G. (2018). Modelling and preliminary technical, energy and economic considerations for full-scale in situ remediation of low-dielectric hydrocarbon-polluted soils by microwave heating (MWH) technique. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 2350-2360.

Feyen, J., Jacques, D., Timmerman, A., y Vanderborght, J. (1998). Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: A review of recent approaches. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 70(3), 231-256.

Fiorentino, A., De Luca, G., Rizzo, L., Viccione, G., Lofrano, G., y Carotenuto, M. (2018). Simulating the fate of indigenous antibiotic resistant bacteria in a mild slope wastewater polluted stream. *Journal of Environmental Science*, 69, 95–104.

Freeze, R. A. y Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall.

Gelhar, L. W. (1993). *Stochastic Subsurface Hydrology*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall.

Gelhar, L. W., Welty, C., y Rehfeldt, K. R. (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water resources research*, 28(7), 1955-1974.

- Gomes, P. C., Fontes, M. P., da Silva, A. G., de S. Mendonça, E., y Netto, A. R. (2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65(4), 1115-1121.
- Guan, C., Xie, H. J., Wang, Y. Z., Chen, Y. M., Jiang, Y. S., y Tang, X. W. (2014). An analytical model for solute transport through a GCL-based two-layered liner considering biodegradation. *Science of the total environment*, 466, 221-231.
- Hargreaves, G. H., y Samani, Z. A. (1985). Reference crop evapotranspiration from temperature. *Applied engineering in agriculture*, 1(2), 96-99.
- Hillel, D. (2014). *Environmental soil physics: fundamentals, applications, and environmental considerations*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science.
- Hussain, K., Hoque, R. R., Balachandran, S., Medhi, S., Idris, M. G., Rahman, M., y Hussain, F. L. (2018). Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment. *Handbook of environmental materials management*, 1-35.
- Karapanagioti, H. K., Gaganis, P., y Burganos, V. N. (2003). Modeling attenuation of volatile organic mixtures in the unsaturated zone: codes and usage. *Environmental modelling y software*, 18(4), 329-337.
- Lari, K. S., Davis, G. B., Rayner, J. L., Bastow, T. P., y Puzon, G. J. (2019). Natural source zone depletion of LNAPL: A critical review supporting modelling approaches. *Water research*, 157, 630-646.
- León Carrera, M. (2001). *Modelización del desplazamiento de BTEX en un acuífero por la ruptura de un tanque de gasolina en la zona de Alicante (Tesis de grado)*. Universidad de Alicante, España.
- Lu, G., Clement, T. P., Zheng, C., y Wiedemeier, T. H. (1999). Natural attenuation of BTEX compounds: Model development and field-scale application. *Groundwater*, 37(5), 707-717.
- Luo, Y., Gao, Q., y Yang, X. (2007). Dynamic modeling of chemical fate and transport in multimedia environments at watershed scale—I: Theoretical considerations and model implementation. *Journal of environmental management*, 83(1), 44-55.
- Mao, X., Prommer, H., Barry, D. A., Langevin, C. D., Panteleit, B., y Li, L. (2006). Three-dimensional model for multi-component reactive transport with variable density groundwater flow. *Environmental Modelling y Software*, 21(5), 615-628.

Martin, B. C., George, S. J., Price, C. A., Ryan, M. H., y Tibbett, M. (2014). The role of root exuded low molecular weight organic anions in facilitating petroleum hydrocarbon degradation: current knowledge and future directions. *Science of the Total Environment*, 472, 642-653.

Mohanadhas, B., y Kumar, G. S. (2019). Numerical experiments on fate and transport of benzene with biological clogging in vadoze zone. *Environmental Processes*, 6, 841-858.

Moranda, A., Cianci, R., y Paladino, O. (2018). Analytical solutions of one-dimensional contaminant transport in soils with source production-decay. *Soil Systems*, 2(3), 40.

Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water resources research*, 12(3), 513-522.

Nham, H. T. T., Greskowiak, J., Nödler, K., Rahman, M. A., Spachos, T., Rusteberg, B., Massmann, G.; Sauter, M.; y Licha, T. (2015). Modeling the transport behavior of 16 emerging organic contaminants during soil aquifer treatment. *Science of the Total Environment*, 514, 450-458.

Ojuri, O. O., y Ola, S. A. (2010). Estimation of contaminant transport parameters for a tropical sand in a sand tank model. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7, 385-394.

Prommer, H., Barry, D. A., y Davis, G. B. (1998). A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. *Environmental Modelling y Software*, 14(2-3), 213-223.

Prommer, H., Davis, G. B., y Barry, D. A. (2000). Biogeochemical transport modelling of natural and enhanced remediation processes in aquifers. *Land Contamination y Reclamation*, 8(3), 217-223.

Pullan, S. P., Whelan, M. J., Rettino, J., Filby, K., Eyre, S., y Holman, I. P. (2016). Development and application of a catchment scale pesticide fate and transport model for use in drinking water risk assessment. *Science of the Total Environment*, 563, 434-447.

Reddy, M. R., y Dunn, S. J. (1986). Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 11(4), 303-313.

Rodrigo Ilarri, J., Romero Ballesteros, L., y Rodrigo Clavero, M. E. (2018) Modelación matemática de la concentración de BTEX en la zona no saturada: evaluación de la distribución de masa entre las fases. *Agua subterránea, medio ambiente, salud y patrimonio. Congreso Ibérico, Salamanca*, 497-506.

- Saltelli, A. (2002). Sensitivity analysis for importance assessment. *Risk analysis*, 22(3): 579-590.
- Shores, A., Laituri, M., y Butters, G. (2017). Produced water surface spills and the risk for BTEX and naphthalene groundwater contamination. *Water, Air, y Soil Pollution*, 228, 1-13.
- Šimůnek, J. I. R. K. A., Van Genuchten, M. T., y Šejna, M. (2006). The HYDRUS software package for simulating two-and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Technical manual, version, 1, 241.
- Srivastava, A., y Valsala, R. (2023). Numerical modeling to assess the effect of soil texture on transport and attenuation of petroleum hydrocarbons in unsaturated zone. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(16), 46132-46146.
- Stoppiello, M. G., Lofrano, G., Carotenuto, M., Viccione, G., Guarnaccia, C., y Cascini, L. (2020). A comparative assessment of analytical fate and transport models of organic contaminants in unsaturated soils. *Sustainability*, 12(7), 2949.
- Sudicky, E. A., Hwang, H. T., Illman, W. A., Wu, Y. S., Kool, J. B., y Huyakorn, P. (2013). A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions. *Journal of contaminant hydrology*, 144(1), 20-45.
- Swartjes, F. A., Rutgers, M., Lijzen, J. P. A., Janssen, P. J. C. M., Otte, P. F., Wintersen, A., Brand, E., y Posthuma, L. (2012). State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. *Science of the Total Environment*, 427, 1-10.
- Tahervand, S., y Jalali, M. (2017). Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 148-159.
- Thomas, A., y Tellam, J. (2007). Development of a GIS model for assessing groundwater pollution from small scale petrol spills. In *Urban Groundwater, Meeting the Challenge*. CRC Press. London.
- Valsala, R., y Govindarajan, S. K. (2018). Interaction of dissolution, sorption and biodegradation on transport of BTEX in a saturated groundwater system: Numerical modeling and spatial moment analysis. *Journal of Earth System Science*, 127, 1-21.

- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5), 892-898.
- van der Zon, P. W. (2012). Modeling the behavior of ethanol and BTEX in groundwater contaminated with ethanol-85. (Inédito). University Utrecht, Países bajos.
- Wallis, K. J., Candela, L., Mateos, R. M., y Tamoh, K. (2011). Simulation of nitrate leaching under potato crops in a Mediterranean area. Influence of frost prevention irrigation on nitrogen transport. *Agricultural Water Management*, 98(10), 1629-1640.
- Wu, S., y Jeng, D. S. (2017). Numerical modeling of solute transport in deformable unsaturated layered soil. *Water Science and Engineering*, 10(3), 184-196.
- Xu M., y Eckstein Y. (1995) Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale. *Ground Water* 33(6):905–908.
- Zanello, V., Cubitto, M. A., y Lexow, C. (2019). Evaluación de la contaminación de hidrocarburos en el acuífero freático de Bahía Blanca mediante la cuantificación de bacterias degradadoras de hidrocarburos. Libro de resúmenes. Asociación Argentina de Microbiología. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. 187.
- Zanello, V., Scherger, L. E., Castoldi, M. C., y Lexow, C. (2021a). A theoretical model for predicting the behaviour of BTEX in the unsaturated zone and groundwater (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 15 (2): 117-125.
- Zanello, V., Scherger, L. E., y Lexow, C. (2021b). Assessment of groundwater contamination risk by BTEX from residual fuel soil phase. *SN Applied Sciences*, 3, 1-20.
- Zhang, Y. K., & Neuman, S. P. (1990). A quasi-linear theory of non-Fickian and Fickian subsurface dispersion: 2. Application to anisotropic media and the Borden site. *Water Resources Research*, 26(5), 903-913.

## CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 7.1. Conclusiones finales

El presente trabajo tuvo como objetivo general identificar y evaluar los procesos condicionantes de la movilidad y persistencia de los combustibles en la zona no saturada y saturada en Bahía Blanca. Las principales conclusiones a las que se llegaron durante este estudio son:

- El análisis granulométrico de las muestras del subsuelo permitió observar clases texturales diferentes según el sitio de estudio, confirmando la hipótesis de la presencia de un subsuelo heterogéneo en la ciudad. Los sedimentos analizados se adjudicaron a 3 unidades formacionales: Formación Maldonado, Formación Bahía Blanca y Formación Luján.
- Las diferencias litológicas afectan las propiedades hidráulicas de la ZNS y de la ZS. Un ejemplo de esta situación es la conductividad hidráulica, que presentó valores muy dispares según el sitio y la profundidad a la que fue ensayada.
- La morfología de la capa freática mostró un sentido general de escurrimiento subterráneo hacia el sector SO de la ciudad, donde se encuentra el estuario.
- La calidad del agua presentó variaciones según la zona de muestreo, sin embargo, su condición de no apta para consumo humano se mantuvo en todos los casos.
- El agua subterránea clasifica, en general, como clorurada sódica, salvo en la zona central de la localidad que se torna bicarbonatada sódica, probablemente como producto del aporte de agua de red.
- Se determinó la falta de relación entre las precipitaciones y las oscilaciones del nivel freático.
- Se confirmó la segunda hipótesis del trabajo dando a conocer la existencia de población microbiana autóctona en sitios contaminados por hidrocarburos y su poder degradador.
- El tamaño de la población de BDH es alto, salvo en las zonas control, ( $NMP\ BDH \geq 1.000/mL$ ), indicando la persistencia de compuestos derivados de los combustibles.
- Con la amplificación y secuenciación del gen del ARNr 16 S sobre 4 aislamientos, se determinó la presencia de dos géneros: *Pseudomonas* y *Rhodococcus*.

- Las cepas más prometedoras por su capacidad surfactante y su poder de degradación corresponden a la especie *Pseudomonas aeruginosa*. Sin embargo, el aislamiento de *Rhodococcus qingshengii* resultó interesante por no ser reportado hasta el momento como degradadora de hidrocarburos.
- Se propuso un modelo hidrodinámico para predecir el comportamiento en la ZNS de los compuestos BTEX utilizando los datos obtenidos a lo largo de esta tesis.
- El estudio del contenido de humedad en el modelo permitió inferir que, en el nivel superior las variaciones de humedad responden a las condiciones hidrodinámicas impuestas por las condiciones atmosféricas a través de la precipitación y la evapotranspiración. Se observó un nivel de transición de humedad del nivel inferior al superior, cuya movilidad es más lenta y uniforme que el generado en proximidad al límite atmosférico. Este flujo ascendente se genera a partir de fuerzas capilares. En cambio, el contenido de humedad del nivel inferior, se encuentra influenciado directamente por la posición del nivel freático y por el caudal de ingreso del contaminante.
- Del análisis del transporte de los compuestos en la fase disuelta se desprende que el benceno y el tolueno son los compuestos con mayor movilidad. Por otro lado, el etilbenceno y el xileno presentaron una movilidad significativamente inferior. Cuando se consideró la ausencia de biodegradación, los tiempos de arribo de los compuestos al acuífero aumentaron significativamente, manteniendo el orden de llegada mencionado.
- Se comprobó los movimientos laterales y ascendentes de los compuestos en la fase disuelta en los escenarios sin biodegradación. En algunos casos los compuestos alcanzaron incluso valores superiores a los límites permitidos.
- Al analizar el comportamiento de la fase adsorbida en la ZNS, se observó que el tolueno y el xileno son los compuestos con mayores concentraciones, mientras que el benceno y el etilbenceno lo hacen en menor proporción. Además, cabe destacar que la concentración de compuestos adsorbidos fue mayor cuando el nivel freático se encontraba más somero.
- La cantidad de benceno y tolueno que son lixiviados al acuífero en fase disuelta después de cinco años demuestra que, junto a su condición de toxicidad, son los compuestos más

peligrosos. No sólo porque superan los límites propuestos por la legislación, sino porque lo hacen en poco tiempo y en la mayoría de los escenarios.

- El benceno es el compuesto más móvil y representa el mayor peligro en todos los casos evaluados. El tolueno acusa un riesgo importante cuando la biodegradación no es considerada mientras que ocurre lo contrario con el etilbenceno.
- A partir del análisis de sensibilidad realizado al modelo numérico se determina que el mismo es muy sensible a las variaciones de caudal de contaminante que ingresa y no responde a la influencia de la precipitación, pues el volumen de ingreso de agua asociado a esta variable es mucho menor. Otro parámetro muy sensible a los cambios es la constante de degradación. Esta es una constante difícil de determinar con precisión. Por este motivo, es importante enfatizar la evaluación de los resultados de ambos escenarios, con y sin biodegradación. Los parámetros asociados con las propiedades hidráulicas del modelo son razonablemente sensibles y no cambian sustancialmente los resultados.
- En función del estudio integral desarrollado en esta tesis se puede determinar que la ZNS actúa como primera y más eficiente barrera para la protección del acuífero donde se manifiestan los principales procesos sumideros para las diferentes fases de los hidrocarburos. De estos procesos la biodegradación es la que contribuye, en gran medida, a la degradación y neutralización de los hidrocarburos en el subsuelo.
- La disminución en las concentraciones de BTEX disueltos en el acuífero a valores nulos o insignificantes en lapsos de una década demuestran que el proceso de atenuación natural, una vez removida la FLNA, es muy eficiente tanto para la zona no saturada como en el acuífero.

## **7.2. Recomendaciones**

La zona no saturada y el agua subterránea son recursos naturales fundamentales que desempeñan un papel crucial en la sustentabilidad ambiental de cualquier ciudad. La puesta en peligro de estos recursos por el desarrollo de actividades del día a día, especialmente la pérdida de combustibles desde los SASH en estaciones de servicio, plantea un riesgo para el medio ambiente y la salud pública.

Basándonos en los hallazgos y conclusiones obtenidos a lo largo de esta investigación sobre los procesos condicionantes de la movilidad de hidrocarburos en estaciones de servicio en Bahía Blanca, se presentan las siguientes recomendaciones para mejorar la gestión y mitigar los impactos ambientales asociados:

- Continuar con el muestreo de la ZNS y ZS para generar una base de información más densa, en especial del área urbana de la ciudad. El detalle de la composición litológica y textural del subsuelo, así como sus propiedades hidráulicas permitirá tomar decisiones más certeras a la hora de proponer planes de remediación y permitirá elegir lugares más seguros para la implantación de nuevas bocas de expendio.
- Aplicación de sistemas de monitoreo en todas las instalaciones de expendio de combustible de la localidad, necesario para el monitoreo periódico de la calidad del agua subterránea por parte del ente regulador. Además, debería procurarse el acceso libre de los ciudadanos a este tipo de información.
- Considerar la cuantificación de BDH como una alternativa o complemento a los controles de rutina de los sistemas de almacenamiento subterráneo de las estaciones de servicio. Se observó que son un método efectivo, de bajo costo y que puede detectar la presencia de hidrocarburos en el sistema aun cuando los controles de rutina no pueden hacerlo.
- La aplicación de un modelo numérico a una problemática tan común se presenta como una contribución significativa para la comprensión y gestión de las fugas de combustibles, proporcionando una herramienta valiosa para la toma de decisiones informada y la implementación de medidas preventivas y correctivas. La integración de la simulación numérica, en este contexto específico, contribuirá no solo a la identificación de riesgos potenciales, sino también al diseño de estrategias efectivas de mitigación que salvaguarden la integridad ambiental y la salud pública. Sin embargo, sería interesante poder validar con datos de campo el modelo de simulación realizado.

# **ANEXO I**

## **Anexo fotográfico**



Foto 4.2.1.1.1. a) Equipo de percusión en seco. b) Sacamuestra Terzaghi.



Foto 4.2.1.2.1. Toma de muestras de agua subterránea.



Foto 4.2.2. a) Tamizado en húmedo. b) Mezclador dispersor de sedimentos HAMILTON. c) Probetas graduadas con sedimentos en 1 l de agua destilada para método de la pipeta.



Foto 4.2.2. a) Tamizadora FRITSCH. b) Sedimento mayor a 0,5 mm. c-f) Sedimento entre 0,5 mm y 0,063 mm. g) Sedimento menor a 0,063 mm. h) Reacción de los sedimentos al HCl.



Foto 5.3.2. Autoclave de Chamberland.



Foto 5.3.5a. Crecimiento hermético de cepa inoculada en medio BH con 1% de petróleo crudo por triplicado y los controles sin inocular también por triplicado.



Foto 5.3.5b. Incubadora (SHZ 88) a 25°C con agitación constante a 130 rpm.

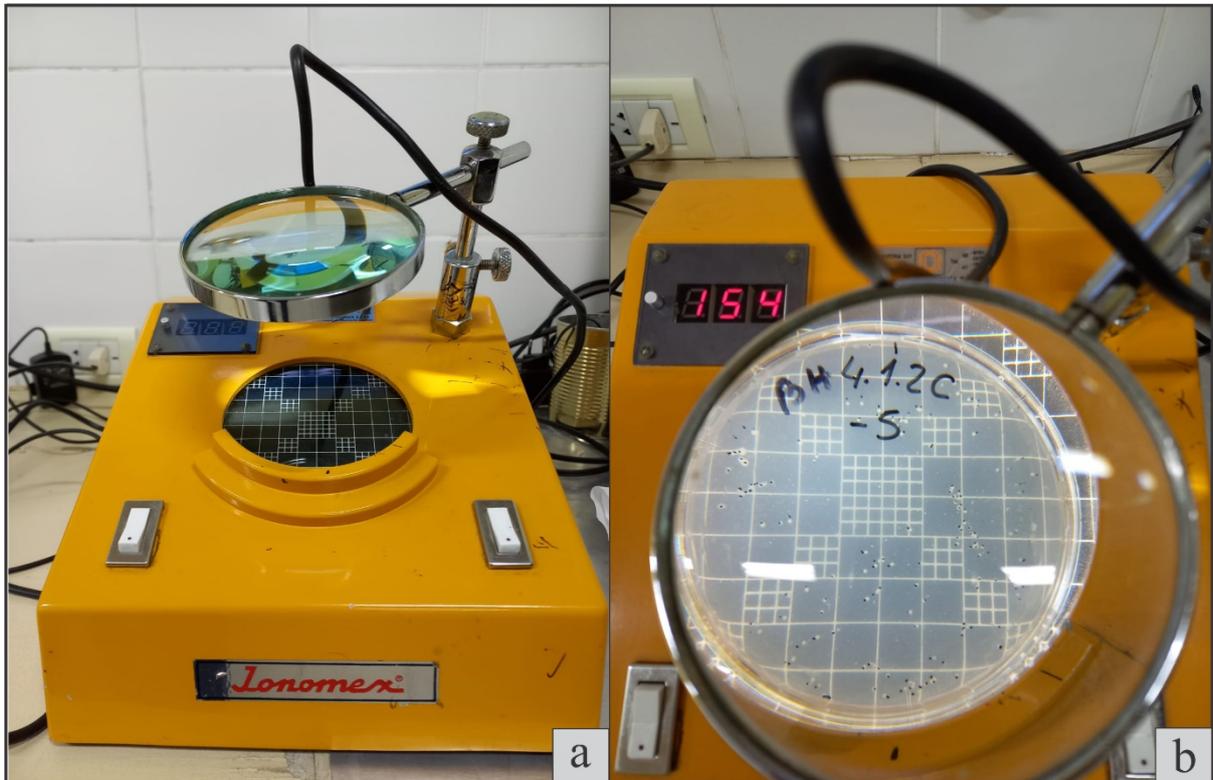


Foto 5.3.5c. a) Lupa Lenomex para contar colonias en placa. b) Placa con cultivo en medio BH y con una dilución -5.

# **ANEXO II**

## **Hidro meteorología**

Tabla 10. Valores de precipitación para la serie de datos 2008-2021

Estación/año	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Promedio de la serie 2008-2021
<b>Verano</b>	168,10	158,80	321,10	299,20	143,70	169,90	193,70	287,50	222,20	265,80	158,00	72,00	172,00	137,00	197,79
<b>Otoño</b>	40,80	35,00	50,10	76,50	58,90	61,50	230,20	117,70	170,90	130,30	103,00	89,00	134,00	123,00	101,49
<b>Invierno</b>	55,00	69,90	55,70	31,10	106,20	160,50	184,80	80,30	35,00	130,00	107,00	18,00	118,00	78,00	87,82
<b>Primavera</b>	111,50	206,80	135,50	186,00	217,00	156,00	238,40	141,00	100,50	125,10	228,00	122,00	215,00	133,00	165,41
<b>Precipitación anual</b>	375,40	470,50	562,40	592,80	525,80	547,90	847,10	626,50	528,60	651,20	596,00	301,00	639,00	471,00	552,51

Tabla 11. Valores de temperatura para la serie de datos 2008-2021

Datos/año	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
<b>Temperatura máxima</b>	38	40,3	39,5	39	41,4	40,8	40,4	38,6	39,2	40,3	39	37	35	37
<b>Temperatura mínima</b>	-5,8	-4,5	-7,6	s/d	-7,6	-7,9	-5	-8	-5,4	-3,4	-3	-4	-2	-4
<b>Temperatura media</b>	16,5	15,4	14,99	s/d	16,04	15,96	15,24	14,88	14,78	15,68	15,79	16,08	16,17	16,63

## **ANEXO III**

### **Caracterización física y química de la zona no saturada y zona saturada.**

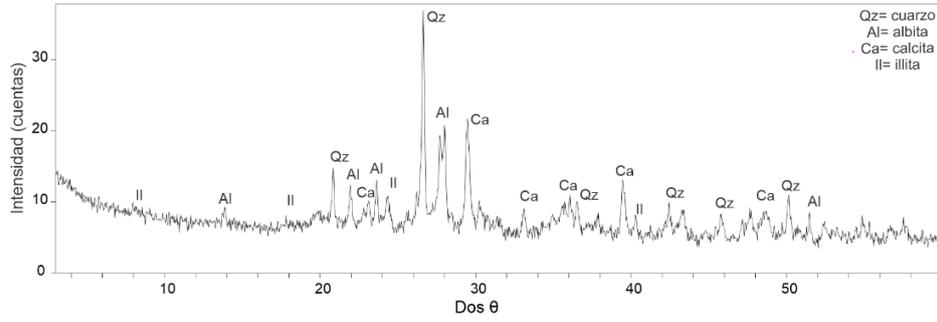
Tabla 12. Posición geográfica de los sitios de estudio de la zona no saturada y profundidad del nivel freático.

Sitio	Coordenadas		Nivel freático (m)
	X	Y	
1	-62,283617	-38,752436	1,2
2	-62,289383	-38,718694	0,8
3	-62,269392	-38,703744	4
4	-62,229308	-38,685672	2,3
5	-62,261333	-38,711522	4,5
6	-62,248236	-38,706728	3,5

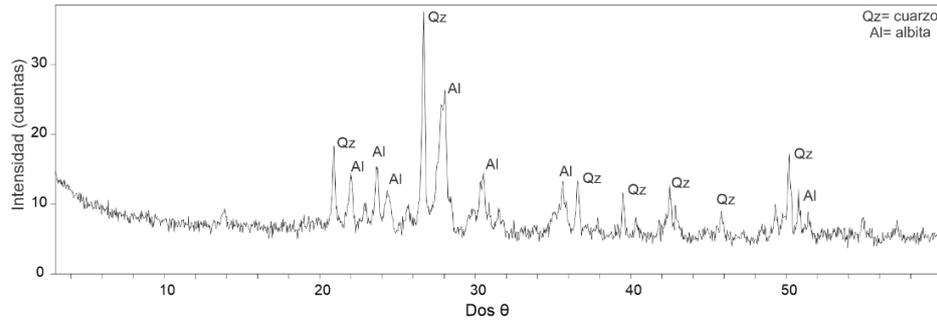
Tabla 13. Posición geográfica de los sitios de estudio de la zona saturada, profundidad del nivel freático y nivel piezométrico.

Sitio	Coordenadas		Profundidad de perforación (m)	Nivel freático (m)	Altura topográfica (m)	Nivel piezométrico (m)
	X	Y				
A	-38,690834	-62,309752	6	2,62	22	19,38
B	-38,694453	-62,349538	18	8	14	6
C	-38,733932	-62,286155	8	1,27	15,2	13,93
D	-38,716495	-62,285427	5	2,94	21,6	18,66
E	-38,717174	-62,273307	8	3,2	22,8	19,6
F	-38,692807	-62,279087	5	3	27,7	24,7
G	-38,693954	-62,201492	40	26	59,5	33,5
H	-38,668071	-62,259821	45	21	65,5	44,5
I	-38,678135	-62,235722	15	27	44,5	17,5
J	-38,704723	-62,220342	25	40	75	35
K	-38,714616	-62,260085	5	2,7	22,2	19,5
L	-38,703621	-62,269183	5	4	27,1	23,1
M	-38,717337	-62,28721	5	2,6	21	18,4
N	-38,752261	-62,284239	5	1,3	9,5	8,2
O	-38,702464	-62,291177	5	4	23	19
P	-38,718674	-62,254075	5	2,3	20,8	18,5
Q	-38,721014	-62,26252	5	2,7	19,9	17,2
R	-38,723243	-62,270528	5	2,5	19,5	17
S	-38,724358	-62,290931	5	1,4	17,8	16,4
T	-38,686069	-62,231535	5	2,3	46,5	44,2
U	-38,699702	-62,243716	27	2,5	62,8	60,3
W	-38,709781	-62,27727	5	3,5	24,7	21,2

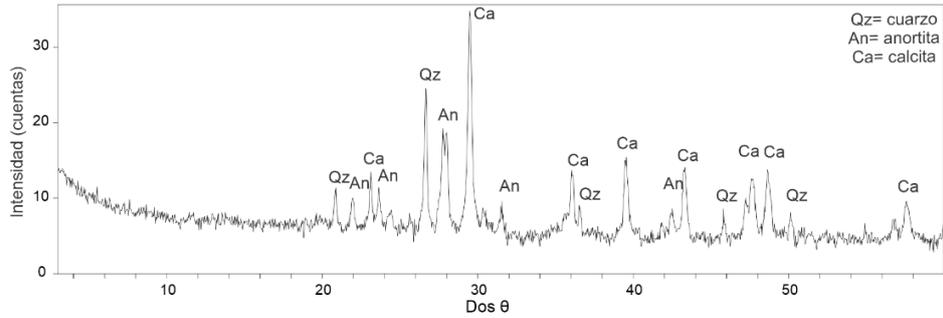
SITIO 1  
55 - 70 cm



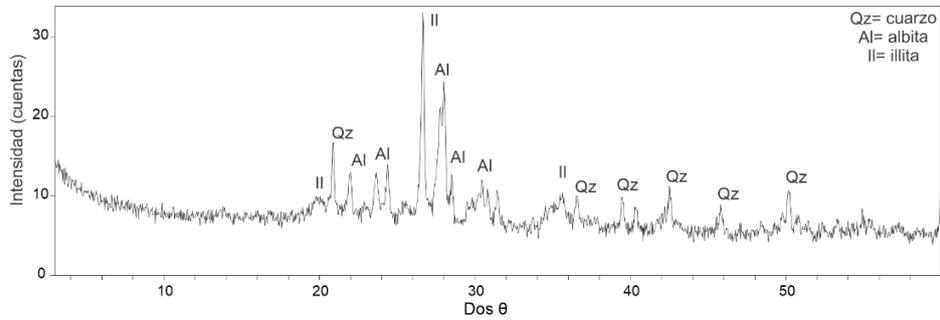
SITIO 1  
90 - 110 cm



SITIO 2  
250 - 300 cm



SITIO 4  
70 - 110 cm



SITIO 5  
200 - 300 cm

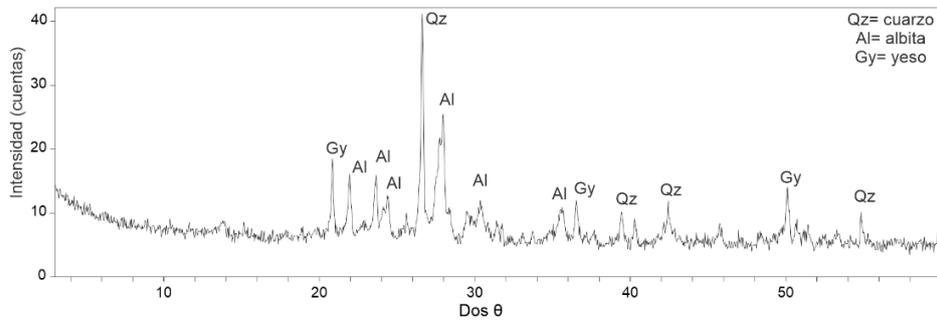


Figura 4.3.2.1. Diagramas de DRX para los sitios 1, 2, 4 y 5

Tabla 14. Variaciones mensuales del nivel freático (NF), conductividad eléctrica (Cond.) para los pozos de los sitios L y M.

Fecha	P (mm)	SITIO L - 1				SITIO L - 2				SITIO L - 3				SITIO M - 1			SITIO M - 2				SITIO M - 3		
		NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)	NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	NF (m)	pH	Cond. (µS/cm)
1/9/2019	16	3,8	6,72	1890	23,6	3,78	6,85	1450	23,4	3,69	6,8	1250	23,6	2,3	7,1	1500	2,41	-	-	-	0	-	-
1/10/2019	70	3,7	6,75	1850	23,3	3,68	6,93	1500	23,2	3,6	6,92	1342	23,2	2,14	-	-	2,33	-	-	-	2,44	-	-
1/11/2019	33	3,53	6,89	1821	23,5	3,56	7	1588	23	3,5	6,68	1436	23,3	2,28	-	-	2,41	7,15	1170	24	2,4	7,89	1153
1/12/2019	19	3,74	6,75	1840	25	3,75	7,33	1424	25,3	3,71	6,94	1238	24,6	2,45	-	-	2,58	7,35	1136	23,5	2,48	8	1133
1/1/2020	88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,63	7,18	1002	25	2,5	7,85	955
1/2/2020	16	4,22	6,92	1800	26,4	4,18	7,37	1355	26,3	4,09	7,83	1235	26	2,65	-	-	2,77	7,93	1005	25,5	2,74	8,17	994
1/3/2020	68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/4/2020	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/5/2020	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/6/2020	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/7/2020	61	3,79	6,7	1800	16,2	3,72	6,97	1794	16,7	3,62	6,98	805	17	2,2	-	-	2,33	7,27	1060	17	2,54	8,08	932
1/8/2020	28	3,73	6,75	1870	15,1	3,67	7,04	1800	15,5	3,58	6,9	760	16	2,15	-	-	2,27	7,13	1015	16,3	2,45	7,83	920
1/9/2020	29	3,71	6	-	-	3,68	7,42	1884	16,4	3,58	7,26	820	16,3	2,11	-	-	2,24	7,16	1102	16	2,39	7,94	971
1/10/2020	42	3,72	-	-	-	3,68	7,43	1890	18,5	3,58	7,31	818	19	2,14	-	-	2,28	7,45	1140	16,8	2,4	7,92	1010
1/11/2020	66	3,73	-	-	-	3,74	7,59	1855	23	3,64	7,27	696	22,5	2,25	-	-	2,39	7,38	1064	23,3	2,34	7,9	1009
1/12/2020	107	3,75	-	-	-	3,77	7,35	1800	23,4	3,8	7	750	23,5	2,43	-	-	2,55	7,38	1140	22,8	2,42	8,1	1100
1/1/2021	69	3,8	-	-	-	3,85	-	-	-	3,9	-	-	-	2,5	-	-	2,58	-	-	-	2,43	-	-
1/2/2021	1	4,12	-	-	-	4,1	-	-	-	4	-	-	-	2,6	-	-	2,7	-	-	-	2,69	-	-
1/3/2021	67	4,18	-	-	-	4,15	-	-	-	4,1	-	-	-	2,62	-	-	2,75	-	-	-	2,72	-	-
1/4/2021	73	3,95	-	-	-	3,92	-	-	-	3,85	-	-	-	2,4	-	-	2,5	-	-	-	2,55	-	-
1/5/2021	40	3,9	-	-	-	3,87	7,35	2200	16,3	3,76	-	-	-	2,3	-	-	2,42	7,65	1032	17	2,44	8,23	957
1/6/2021	10	3,7	-	-	-	3,75	-	-	-	3,68	-	-	-	2,25	-	-	2,38	-	-	-	2,4	-	-
1/7/2021	0	3,68	-	-	-	3,73	-	-	-	3,65	-	-	-	2,23	-	-	2,36	-	-	-	2,38	-	-
1/8/2021	25	3,64	-	-	-	3,69	-	-	-	3,61	-	-	-	2,2	-	-	2,34	-	-	-	2,36	-	-
1/9/2021	53	3,75	-	-	-	3,72	-	-	-	7,68	-	-	-	2,18	-	-	2,32	-	-	-	2,35	-	-
1/10/2021	12	3,78	-	-	-	3,69	7,1	700	17	3,7	-	-	-	2,16	-	-	2,3	7,77	1086	16,5	2,35	8	1000

Tabla 15. Análisis físico-químicos para los diferentes sitios. In: incolora; HC: hidrocarburos; CE: conductividad eléctrica; TSD: total de sólidos disueltos.

Sitio Pozo	Unidad	B	F		G	H	I	J	K	L			M	
			1	2						1	2	3	1	2
Olor	-	In	In	In	In	In	In	In	In	In	Olor HC	In	Olor HC	In
Turbiedad	NTU	3	-	-	1	2	3	2	3	-	-	2	-	3
pH	-	8,1	8,4	7,9	6,5	8,3	8	8,4	7,5	7,4	8	7,3	8,5	7,6
TSD	mg/L	3567	928	717	2425	1464	2691	895	691	1184	781	2401	794	733
Alcalinidad en CaCO <sub>3</sub>	mg/L	969	-	-	316	450	375	613	438	-	-	412	-	575
Arsénico	mg/L	0,25	-	-	0,25	0,25	0,1	0,5	0,1	-	-	0,05	-	0,05
Fluoruros	mg/L	10	-	-	5,2	5,9	3,6	14	2,7	-	-	1	-	2,5
Calcio	mg/L	32	-	-	72	22	85	7	47	-	-	225	-	32
Magnesio	mg/L	36	-	-	33	20	61	4	16	-	-	35	-	24
Sodio	mg/L	1203	-	-	704	448	814	334	167	-	-	504	-	205
Nitratos	mg/L	16	-	-	18	15	21	23	16	-	-	7	-	6
Nitritos	mg/L	0,35	-	-	0,35	0,05	0,3	0,09	0,05	-	-	1,7	-	0,05
Amonio	mg/L	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	-	0,1
Sulfatos	mg/L	842	-	-	667	347	749	74	84	-	-	437	-	32
Cloruros	mg/L	840	-	-	647	334	724	75	90	-	-	930	-	85

# **ANEXO IV**

## **Metodologías y conceptos microbiológicos**

## **Medios de cultivos utilizados**

### **Bushnell Hass (BH)**

Composición por litro de agua destilada:

0,2 g MgSO<sub>4</sub>, 0,02 g CaCl<sub>2</sub>, 1,0 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,0 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1,0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,05 g FeCl<sub>3</sub>.

pH 7.

### **PCA (Biokar, Francia)**

Por sus siglas en inglés, Plate Count Agar,

Composición por litro de agua destilada: triptona 5 g, extracto de levadura 2,5 g, glucosa 1 g y agar 12 g. Listo para usar 25°C, pH 7.

Tabla 16. Tabla Mac Grady para 3 tubos por dilución. NC: n° característico, NMP: n° más probable.

NC	NMP	NC	NMP	NC	NMP
000	0,0	201	1,4	302	6,5
001	0,3	202	2,4	310	4,5
010	0,3	210	1,5	311	7,5
011	0,6	211	2,0	312	11,5
020	0,6	213	3,0	313	16,0
100	0,4	220	2,0	320	9,5
101	0,7	221	3,0	321	15,0
102	1,1	222	3,5	322	20,0
110	0,7	223	4,0	323	30,0
111	1,1	230	3,0	330	25,0
120	1,1	231	3,5	331	45,0
121	1,5	232	4,0	332	110,0
130	1,6	300	2,5	333	110,0
200	0,9	301	4,0		140,0

## Tinción de Gram, procedimiento

Se tomó una muestra, con ansa estéril, de una colonia de bacterias de un medio de cultivo sólido y se colocó sobre un portaobjetos limpio, con una gota de agua. Se mezcló con el agua hasta homogeneizar, se extendió y se dejó secar al aire. Luego, se pasó 3 veces el portaobjetos por la llama del mechero para fijar las bacterias al vidrio (fijación física). A continuación, se cubrió el preparado con violeta de genciana durante 5 minutos (Foto Anexo IV.1). Una vez transcurrido el tiempo se lavó el colorante con agua y se agregaron unas gotas de solución yodo (solución de I-INa ó I-IK). El ingrediente activo es el yodo que penetra en las células bacterianas y actúa como mordiente, es decir, se combina con el colorante y forma un complejo insoluble en agua. Luego de 1 min, se lavó nuevamente con agua para quitar los excedentes. Después, se agregó una mezcla de alcohol-acetona (50:50) durante 20 segundos como decolorante y se enjuagó rápidamente con abundante agua. Finalmente, el preparado se cubrió con safranina durante 20-30 segundos y se enjuagó con agua por última vez. Se dejó secar al aire.

La observación se realizó en microscopio óptico (ZIES, PRIMO STAR, Alemania) de campo claro con objetivo de inmersión (mayor aumento 100x). Las bacterias Gram positivas se vieron de color azul o violetas, en cambio las bacterias Gram negativas se vieron rojas o rosas al microscopio.



*Foto Anexo V.1. Aplicación de violeta de genciana sobre dos extendidos.*

## Recuento de bacterias en placa

Se realizaron diluciones seriadas decimales en tubo que contenían 9 mL de agua destilada estéril o agua de red estéril. Estas diluciones se prepararon para asegurar que el número de colonias que se desarrollaran en las placas sea manejable y se encuentren dentro del rango de 30 y 300 colonias. Luego de realizar las diluciones se colocaron 100 µl en la superficie de una placa de PCA o BH con agar (ABH) y se extendieron con espátula de vidrio estéril (tipo Drigalsky). Las placas con PCA se cultivaron por 48 h a 25°C. A las placas con ABH, se les agregó un papel de filtro estéril en la contratapa embebido en petróleo estéril y se incubaron durante 10 días a 25°C. Finalizado este tiempo, se observaron las placas y se contaron las colonias visibles que habían crecido en cada una de ellas utilizando la lupa Lenomex. Se calculó el recuento de unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL) de la muestra original utilizando la fórmula:

$$\text{Recuento de } \frac{\text{UFC}}{\text{ml}} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de colonias contadas}}{\text{Volúmen de la muestra inoculada en la placa}} * \text{factor de dilución}$$

## Técnica de extracción líquido a líquido

Luego de los 10 días de incubación se extraen los hidrocarburos restantes en el caldo BH a partir de la técnica de extracción líquido a líquido con hexano (Merck Art 822280). El procedimiento se detalla a continuación:

1. La extracción se realiza en ampolla de decantación de 250 mL, limpias y enjuagadas con hexano.
2. Se agregaron 3 mL de hexano al frasco de cultivo y se pasó todo el contenido a una ampolla.
3. Se dejó estabilizar unos minutos hasta que las fases se separaron (fase acuosa – fase de solvente con los hidrocarburos) (Foto Anexo V.2 a-b).
4. Se extrajo la fase con hidrocarburos a un vaso de precipitado, limpio y enjuagado con hexano, previamente pesado. La fase acuosa volvió al frasco inicial (Foto Anexo V.2 c).
5. Se repiten los pasos 2, 3 y 4, dos veces más. Cuando la cantidad de surfactante era importante, se formaron emulsiones, lo cual hizo más difícil la separación de las fases, por lo que se realizaron entre 4 y 5 extracciones en total.
6. Los vasos de precipitado con el extracto hexánico se dejaron bajo la campana, a temperatura ambiente hasta la evaporación total del hexano y se obtuvo peso constante (Foto Anexo V.2 d). Los vasos con el extracto se pesaron en una balanza analítica a la cuarta cifra digital (Ohaus).
7. Los pesos obtenidos fueron comparados con el peso inicial de 1 mL de petróleo crudo utilizado (0,7778 g).

Todas las muestras fueron tratadas de la misma forma, por lo que las pérdidas de hidrocarburos por volatilización pudieron ser consideradas a partir de los controles. Después de la evaporación, se determinó gravimétricamente la cantidad de hidrocarburos recuperados.



*Foto Anexo V.2 a) Ampolla control. b) Ampolla tratamiento. c) Separación de fases. d) Vasos de precipitado extracto hexánico.*

Tabla 17. Características de las muestras estudiadas.

Sitio	Muestra	NMP/mL	Aislamiento	Características culturales	Gram	Morfología	Producción de pigmentos	Actividad surfactante en tubo	Fluorescencia bajo UV	Ensayo de degradación	Género
F	F1	110	PM 2	Colonias marrones de bordes irregulares	Negativa	Bacilos largos	-	+	No	-	-
	F2	2500	PM 4	Colonias marrones de bordes irregulares	Negativa	Bacilos cortos o cocos ?	Verdosa	++	No	-	-
L	L1	110000	PAD4A1.2A	Colonias chicas transparentes	Negativa	Bacilos chicos	Verde-amarillenta	+++	Si	18,29%	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
			PAD4A1.2C	Colonias cremosas-salmón	Positiva	Formación de filamentos ramificados. Cocos-bacilos	-	+++	No	33,87%	<i>Rhodococcus qingshengii</i>
	L2	45000	PAD1A	-	Negativa	Bacilos largos	-	-	No	-	-
	L3	11000	PAD11	Colonias transparentes con centro elevado y borde irregular	Negativa	Bacilos chicos	Verde-amarillenta	+++	Si	47,81%	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
	L4	400	PAD12	-	-	-	-	-	No	-	-
M	M1	14000	PM1	-	-	-	Verdosa	-	No	-	-
	M2	45000	PAD14	-	-	-	Amarillenta	++	No	-	-
	M3	110000	PAD22	-	-	-	Verdosa	+	No	-	-
N	N	14000	PM9	-	-	-	Leve verdosa	+	Si	-	-
O	O	110000	VY	Colonias circulares naranja pálido	Negativa	Bacilos	Amarillenta	+++	Si	26,56%	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
T	T1	110	PAD4	-	-	-	Verde-amarillenta	-	No	-	-
	T2	3,5	PAD1	-	-	-	-	-	No	-	-
Z	Z	45	UNS	-	-	-	-	-	No	-	-

## Amplificación y secuenciación del gen del ARNr 16 S

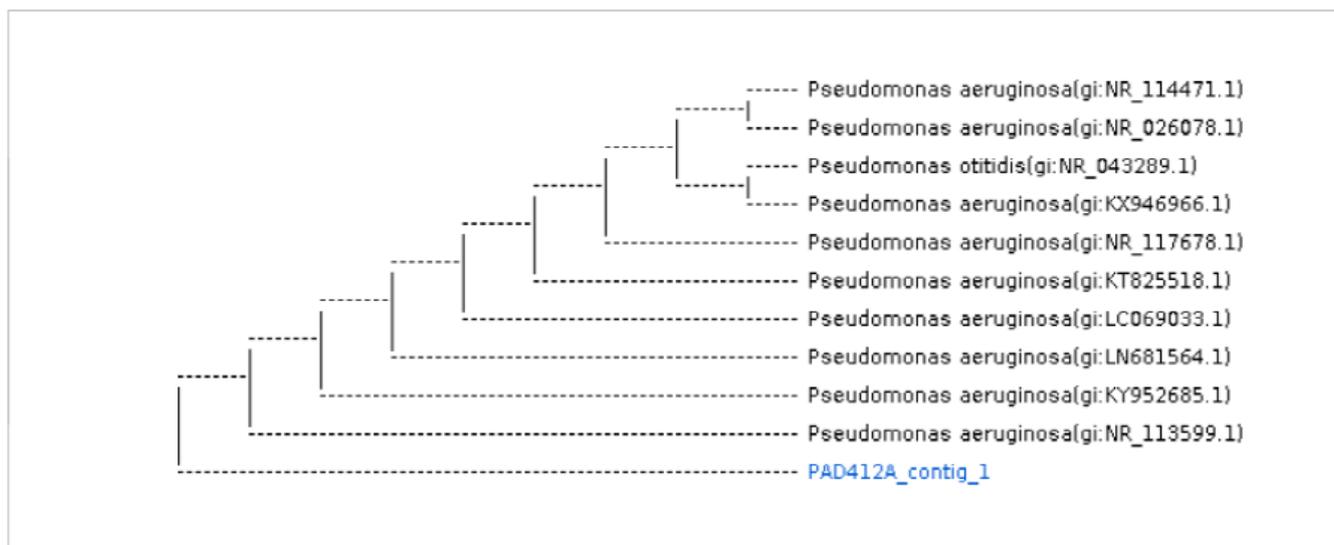
Detalle aislamiento PAD4A1.2A

### Primer Information

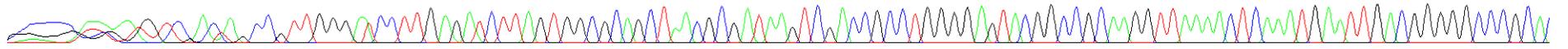
Sequencing Primer Name Primer Sequences	PCR Primer Name Primer Sequences
785F 5' (GGA TTA GAT ACC CTG GTA) 3'	27F 5' (AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG) 3
907R 5' (CCG TCA ATT CMT TTR AGT TT) 3'	1492R 5' (TAC GGY TAC CTT GTT ACG ACT T) 3'

Subject						Score		Identities	
Accession	Description	Length	Start	End	Coverage	Bit	E-Value	Match/Total	Pct.(%)
CP012001.1	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	631705 0	69696 1	69843 4	0	2697	0.0	1470/1474	99.72

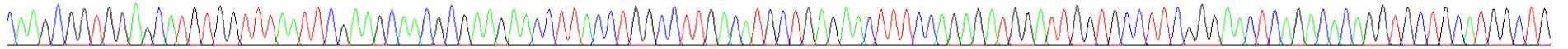
Kingdom	Family	Genus	Species
Bacteria	Pseudomonadaceae	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>



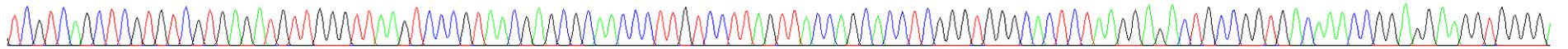
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120  
G GACGGGKCG ATG TCGACTAGCCGTTGGG ATCCTTG AGATCTTAGTGGCGCAGCTAACGCGATAAGTCGACCGCCTGGGGAGTACGGCCGCAAGGTTAAAACTCAAATGAATTGACGGGGGCCCGCA



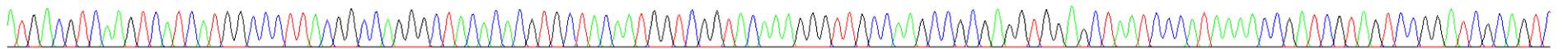
130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250  
CAAGCGGTGGAGCATGTGGTTTTAATTCGAAGCAACGCGAAGAACCTTACCTGGCCTTGACATGCTGAGAACTTCCAGAGATGGATTGGTGCCITTCGGGAACCTCAGACACAGGTGCTGCATGGCTG



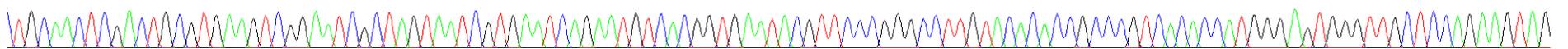
260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370  
TCGTCACTCGTGTCTGTGAGATGTTGGGTAAAGTCCCGTAACGAGCGCAACCCTTGTCCCTTAGTTACCAGCACCTCGGGTGGGCCTCTAAGGAGACTGCCGGTGACAAACCGGAGGAAGGTGGGG



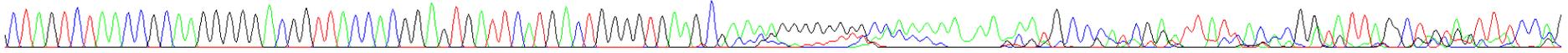
380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500  
ATGACGTCAAGTCATCATGGCCCTTACGGCCAGGGCTACACACGTGCTACAATGGTCCGGTACAAAGGGTTGCCAAGCCGCGAGGTGGAGCTAATCCCATAAAAACCGATCGTAGTCCGGATCGCAGTTC



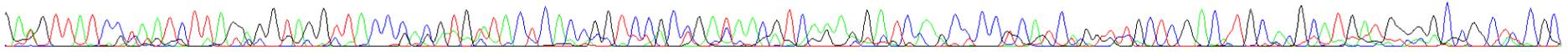
510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630  
TGCAACTCGACTGCCGTGAAGTCGGAATCGCTAGTAATCGTGAATCAGAAATGTCACGGTGAATACGTTCCCGGGCCTTGTACACACCCGCCCCGTACACCATGGGGAGTGGGTTGCTCCAGAAAGTAG



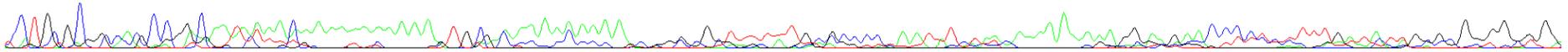
640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750  
CTAGTCTAACCGCAAGGGGGACGGTTACCACGGAGTGATTCATGACTGGGGTGAAGCGAAAAGGGGGGGCCAA C AAA AA GAATG CCCATCGAATTATCACACGGTATTA GCGTAGTAGTTTCCA



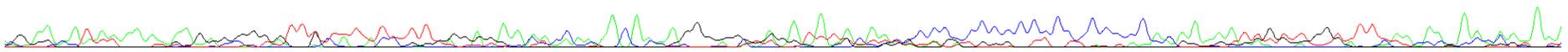
760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870  
GATGTTATCCC AATCTTAGG CGTAGGTTACC CACGTGTTACTCACCGGTC CGCCGATAACGTG AAGGATCCA GCTCCG CAGCAGGT T GCTC GACATGC ACGCATGATGGGG GCGGCTCCGC



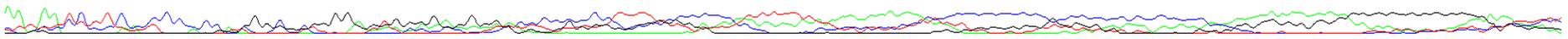
880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000  
TATGCGCGG CACC CGG AATCAAA CAAAAA AAAAA GTGC GA AAACA AAAAGC GGG CGCTTTTATGC GCCCTAATATA TACAAAAA GAGGAAGAAC CCCTCTTTT GATA TTGCGCGGGCGGA



1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110 1120  
CGAA CATAAAAAAGAG GGG GTTG TTTATC TTGGGAGAAACCA ACAACA GGGAGATAGATATACAAAGC CCC CCC CCC CC CC AC AAAAATTGT TGGTATTCAACA GAACAATAA



1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230 1240 1250 1260  
AATAATC TT CACC CC CCA CCGCGCGGGAGTGGAGA GGGGTCTCCCCCTT TCC CCC C TTTTTAAAAA AAAA CTCCC CCC CCC GCCCAC CACCACAGGAAAGAGGGGGGGGGGAGATGCT

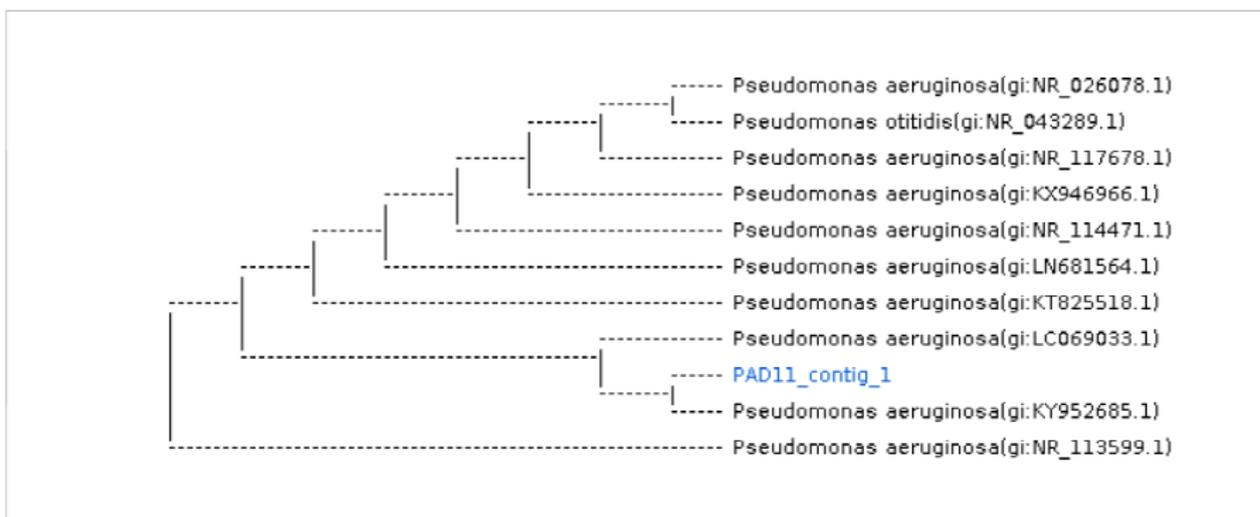


**Primer Information**

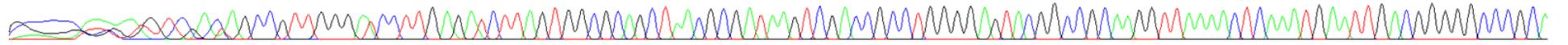
Sequencing Primer Name Primer Sequences	PCR Primer Name Primer Sequences
785F 5' (GGA TTA GAT ACC CTG GTA) 3'	27F 5' (AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG) 3'
907R 5' (CCG TCA ATT CMT TTR AGT TT) 3'	1492R 5' (TAC GGY TAC CTT GTT ACG ACT T) 3'

Subject						Score		Identities	
Accession	Description	Length	Start	End	Coverage	Bit	E-Value	Match/Total	Pct.(%)
CP012001.1	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	631705 0	69695 9	69842 3	0	2699	0.0	1464/1465	99.93

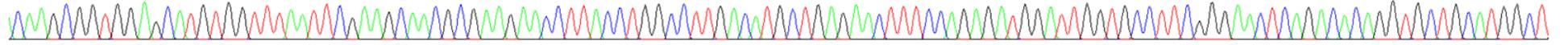
Kingdom	Family	Genus	Species
Bacteria	Pseudomonadaceae	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>



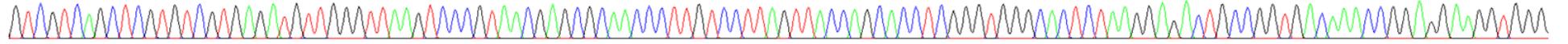
CGGAGG AG ATG TCGACTAGCCGTTGGGATCCTTGAGATCTTAGTGCGCAGCTAACGCGATAAGTCGACCGCCTGGGGAGTACGGCCGC AAGGTTAAAAC TCAAATGAATTGACGGGGGCCCGCA



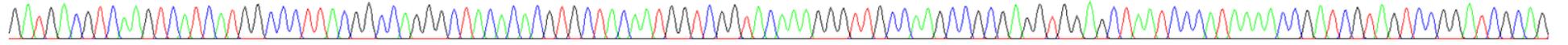
CAAAGCGGTGGAGCATGTGGTTTAAATTCGAAGCAACGCGAAGAACCTTACCTGGCCTTGACATGCTGAGAACTTTCCAGAGATGGATTGGTGCCTTCGGGAAC T CAGACACAGGTGCTGCATGGCT



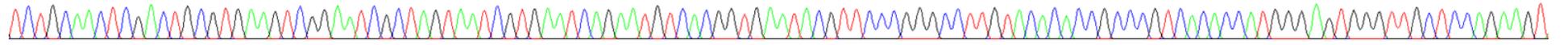
GTCGTCAGCTCGTGTCTGAGATGTTGGGTTAAGTCCCGTAACGAGCGCAACCCTTGTCTTAGTTACCAACACCTCGGGTGGGCACTCTAAGGAGACTGCCGGTGACAAACCGGAGGAAGGTGGG



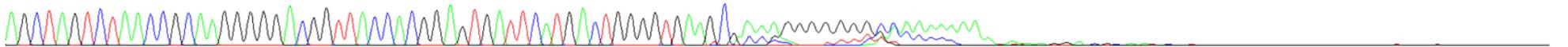
GATGACGTC AAGTCATCATGGCCCTTACGGCCAGGGCTACACACGTGCTACAATGGTTCGGTACAAAAGGTTGCCAAGCCGCGAGGTGGAGCTAATCCCATAAAACCGATCGTAGTCCGGATCGCAG



TCTGCAACTCGACTGCGTGAAGTCGGAAATCGCTAGTAATCGTGAATCAGAATGTCACGGTGAATACGTTCCCGGGCCTTGTACACACCGCCCGTACACCATGGGAGTGGGTTGCTCCAGAAGT



630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750  
AGCTAGTCTAACCGCAAGGGGGACGGTTACCACGGAGTGTTCATGACTGGGGTGAAGCGAAA GGGGGGGCCAAAAAAA TAAAGGAGCGTAAGTCATGATTGCCATCTCCC ACTGACGAGTGCATG



760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870  
ACAAGAGTT CGT TTA GACCGAGCGTTCACCCTTCATCAGCCA CCGATTC AACGAGCTTAGAAC AGTCGCCGCACGCC CGACGCGCGAACGACTGACGATAA C G TGCGGTGCACAC

880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990  
CACGGTGT TAGGC CAGAGGGA TATAGCACACC AAGCTGGGGCA GACCCTCTTGAGG GGTGATAATGCCGGCCTAAATTA TAAAAAAACAGC TAGACATCTTTCTTTGGTACTACGGGGTGGG

1000 1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110 1120  
GGCGGATAAAATAAAAAGAGCGGGGATTTGTTCCTTTTGGGGAAAATCATACAAAGGGGG GAGATAAGTACTCTCCCGCTCCCTCCCAAATAAATGTTGGGGTTAAATACACCGC

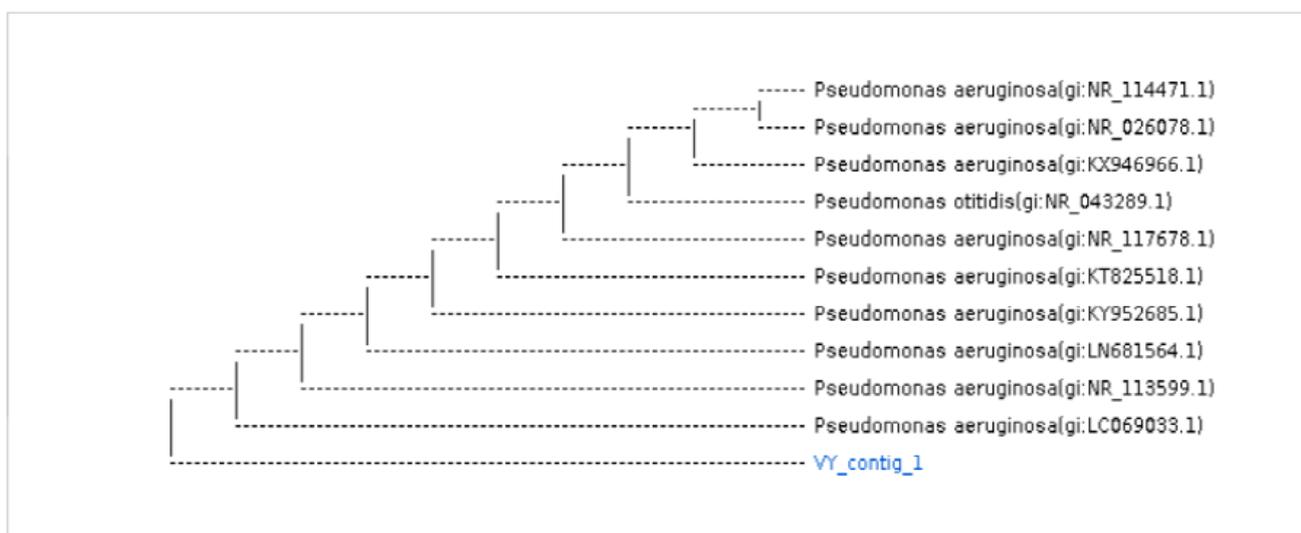
1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230  
AAAACTCCTCC CCCCCCTGGGCGGTGAGGAGGG AAGGAAACCGC GGTGTGGGACAATT TAAACAGAAACATCCGGCCCGCAC CACACCCAAAAGAA A A GGGGGGGGA

**Primer Information**

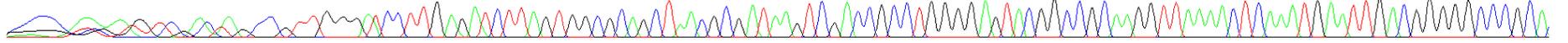
Sequencing Primer Name	Primer Sequences	PCR Primer Name	Primer Sequences
785F	5' (GGA TTA GAT ACC CTG GTA) 3'	27F	5' (AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG) 3'
907R	5' (CCG TCA ATT CMT TTR AGT TT) 3'	1492R	5' (TAC GGY TAC CTT GTT ACG ACT T) 3'

Subject						Score		Identities	
Accession	Description	Length	Start	End	Coverage	Bit	E-Value	Match/Total	Pct.(%)
CP012001.1	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	6317050	696958	698426	0	2687	0.0	1465/1469	99.72

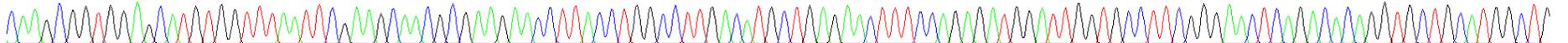
Kingdom	Family	Genus	Species
Bacteria	Pseudomonadaceae	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>



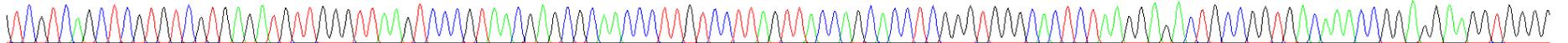
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120  
T G A C G G A C G A T G T C G A C T A G C C G T T G G G A T C C T T G A G A T C T T A G T G G C G C A G C T A A C G C G A T A A G T C G A C C G C C T G G G G A G T A C G G C C G C A A G G T T A A A A C T C A A A T G A A T T G A C G G G G C C C G C A



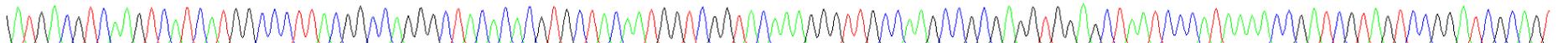
130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250  
C A A G C G G T G G A G C A T G T G G T T T A A T T C G A A G C A A C G C G A A G A A C C T T A C C T G G C C T T G A C A T G C T G A G A A C T T T C C A G A G A T G G A T T G G T G C C T T C G G G A A C T C A G A C A C A G G T G C T G C A T G G C T G



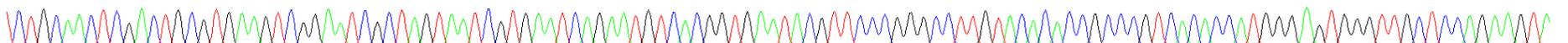
260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370  
T C G T C A G C T C G T G T C G T G A G A T G T T G G G T T A A G T C C C G T A A C G A G C G C A A C C C T T G T C C T T A G T T A C C A G C A C C T C G G G T G G G C A C T C T A A G G A G A C T G C C G G T G A C A A A C C G G A G G A A G G T G G G G



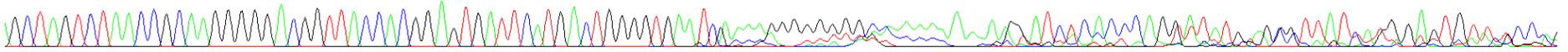
380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500  
A T G A C G T C A A G T C A T C A T G G C C C T T A C G G C C A G G G C T A C A C A C G T G C T A C A A T G G T C G G T A C A A A G G G T T G C C A A G C C G C G A G G T G G A G C T A A T C C C A T A A A A C C G A T C G T A G T C C G G A T C G C A G



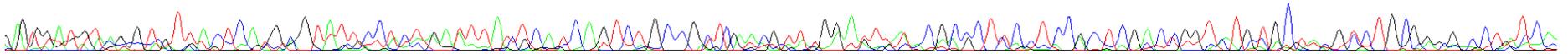
510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620  
T C T G C A A C T C G A C T G C G T G A A G T C G G A A T C G C T A G T A A T C G T G A A T C A G A A T G T C A C G G T G A A T A C G T T C C C G G G C C T T G T A C A C A C C G C C C G T C A C A C C A T G G G A G T G G G T T G C T C C A G A A G T A



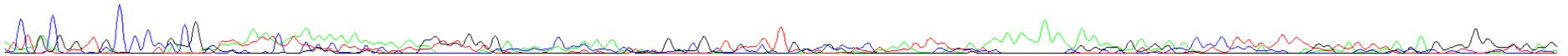
630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750  
GCTAGTCTAACCGCAAGGGGGACGGTTACCAACGGAGTGATTCATGACTGGGGTGAATCGAAAGGGGGGGACAAAAAAA GTATCTCACCCAGTATATGTGGGTTATCATG GAGTGTATTC CA



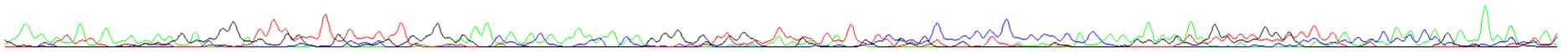
760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870  
G GGGATGTATGTGTTACTCAGCGGTATT CCTCT GATTTACTCATCAGTCT GC CGCTG ACGTT TGGATTGTACGCCCTTCCTCCGC TCGACCGGTATG TGCTACGTCTG GGG GCCTGTCA



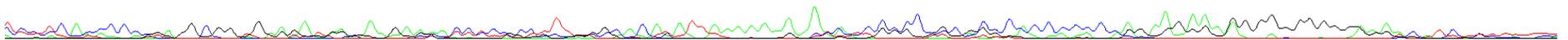
880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990  
CCTACGGTGC CCCGCGGTTAATCTAAAAACAAG TGGTGA AACCCAACTT GACGCTGTT TGGTCTCTAATTCCATAAAAAACAAAAGTGA ACCCTTTCTTAG TACTTAGAGGTGGCTGAG



1000 1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110  
AAAATAT AAT AAAGA GGGATTTGTTGT TTTTGGGGAAACA AAAAA CAGGGTGT TTTT AGATATGTCGCC CCC CCCCCAC AA GA AA AGTTTGGGTT TACCCAA CAGAAACTA



1120 1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230  
TCC TCACCCCGAGGCGG TGAAATGA GAA GAAAA CCTCCCTTCCGCAC ACATTA AAAAAA AATATC CCCC GC GCCAC CCCCCAG AA GAA GG GG GGGGG GAA AAC ATCTCTTT TTT

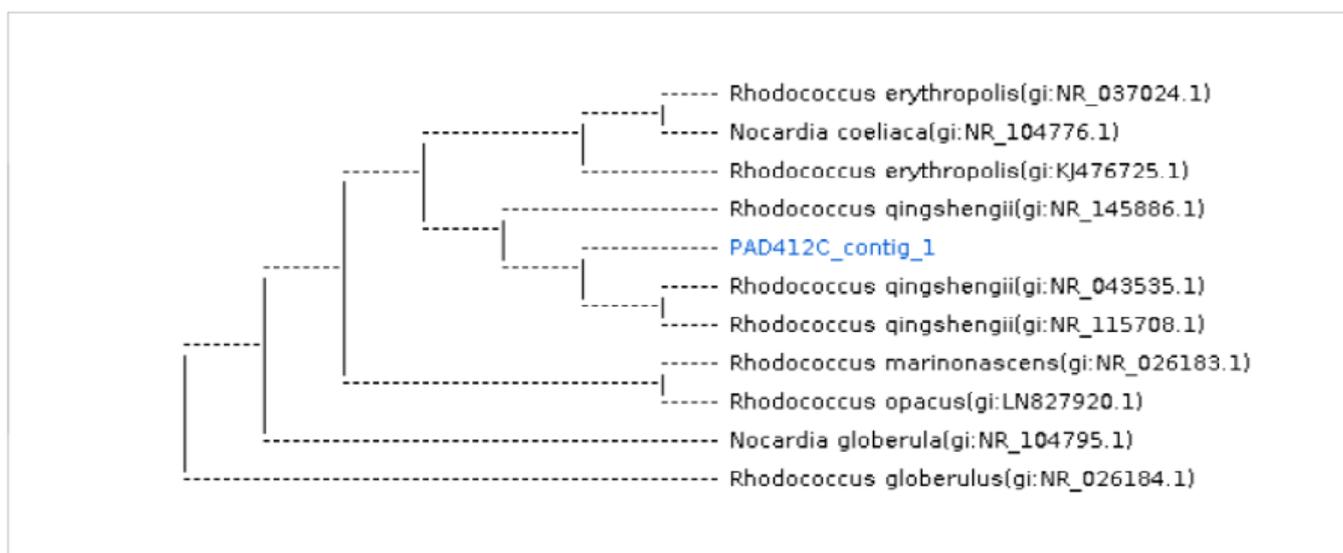


**Primer Information**

Sequencing Primer Name	Primer Sequences	PCR Primer Name	Primer Sequences
785F	5' (GGA TTA GAT ACC CTG GTA) 3'	27F	5' (AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG) 3'
907R	5' (CCG TCA ATT CMT TTR AGT TT) 3'	1492R	5' (TAC GGY TAC CTT GTT ACG ACT T) 3'

Subject						Score		Identities	
Accession	Description	Length	Start	End	Coverage	Bit	E-Value	Match/Total	Pct.(%)
NR_115708.1	Rhodococcus qingshengii	1489	19	1464	97	2663	0.0	1445/1446	99.93

Kingdom	Family	Genus	Species
Bacteria	Nocardiaceae	Rhodococcus	Rhodococcus qingshengii



G GACG TCGG ATGGGCGC TAG GTGT GGGTTCCTTCCACGG AATCCGTGCCGTAGCTAACGCATTAAAGCGCCCCGCCTGGGGAGTACGGCCGCAAGGCTAAAACCTCAAAGGAATTGACGGGGGCCCG

CACAAGCGGCGGAGCATGTGGATTAATTTCGATGCAACGC GAAGAACCTTACCTGGGTTTGACATATACCGGAAAGCTGCAAGAGATGTGGCCCCCTTGTGGTCGGTATACAGGTGGTGCATGGCTG

TCTGTCAAGCTCGTGTCTGTGAGATGTTGGTTAAGTCCC GCAACGAGCGCAACCCCTATCTTATGTTGCCAGCACGTTATGGTGGGGACTCGTAAGAGACTGCCGGGGTCAACTCGGAGGAAGGTGGG

GACGACGTCAAAGTCATCATGCCCTTATGTCCAGGGCTTACACATGCTACAATGGCCAGTACAGAGGGCTGCGAGACCCTGAGGTGGAGCGAATCCCTTAAAGCTGGTCTCAGTTCGGATCGGGG

TCTGCAAAGCTCGACCCCGTGAAAGTTCGGAGTTCGCTAGTAATCGCAGATCAAGCAACGCTGCGGTGAATACGTTCCCGGGCCTTGTACACACCCGCCCGTCAAGTCATGAAAAGTTCGGTAACACCCGAA

# ANEXO V

## Modelo numérico

Tabla 18. Valores de las constantes utilizadas para el cálculo del  $K_d$ .

Sitio	Profundidad (m)	$F_{oc}$		$K_{ow}$	$K_{oc}$ (L/kg)	$K_d$ (L/kg)
L	0 - 2,0	0,004	Benceno	135	85,05	0,34
			Tolueno	537	338,31	1,35
			Etilbenceno	1412	889,56	3,56
			Xileno	1000	630,00	2,52
L	2,0 - 4,0	0,0035	Benceno	135	85,05	0,30
			Tolueno	537	338,31	1,18
			Etilbenceno	1412	889,56	3,11
			Xileno	1000	630,00	2,21
F	0 - 2,0	0,002	Benceno	135	85,05	0,17
			Tolueno	537	338,31	0,68
			Etilbenceno	1412	889,56	1,78
			Xileno	1000	630,00	1,26
F	2,0 - 3,5	0,0035	Benceno	135	85,05	0,30
			Tolueno	537	338,31	1,18
			Etilbenceno	1412	889,56	3,11
			Xileno	1000	630,00	2,21
M	0 - 1,5	0,0035	Benceno	135	85,05	0,30
			Tolueno	537	338,31	1,18
			Etilbenceno	1412	889,56	3,11
			Xileno	1000	630,00	2,21
M	1,5 - 2,5	0,0094	Benceno	135	85,05	0,80
			Tolueno	537	338,31	3,18
			Etilbenceno	1412	889,56	8,36
			Xileno	1000	630,00	5,92

Tabla 19. Parámetros de ingreso para el análisis de sensibilidad.

		Parámetros hidráulicos de los sedimentos				Condiciones de contorno	
		$\theta_r$ (-)	$\theta_s$ (-)	$\alpha$ (1/cm)	Ks (cm/d)	q	P
Original	Limo	0,09	0,46	0,02	924,66	0,82	
	Arena franca	0,04	0,39	0,03	38,25		
+20%	Limo	0,11	0,55	0,02	1109,59	0,98	
	Arena franca	0,05	0,46	0,03	45,90		
-20%	Limo	0,07	0,37	0,01	739,73	0,66	
	Arena franca	0,03	0,31	0,02	30,60		
		Parámetros de transporte de solutos					
			Kd	Kh	Dw	Dg	K1
Original	Benceno	Limo	0,00017	0,18	0,9504	8035,20	0,01475
		Arena franca	0,00030				
	Tolueno	Limo	0,00068	0,22	0,8122	7344,00	0,01958
		Arena franca	0,00118				
	Etilbenceno	Limo	0,00178	0,24	0,7344	6566,40	0,01530
		Arena franca	0,00311				
Xileno	Limo	0,00126	0,19	0,7344	6220,80	0,01490	
	Arena franca	0,00221					
+20%	Benceno	Limo	0,00020	0,22	1,1405	9642,24	0,0177
		Arena franca	0,00036				
	Tolueno	Limo	0,00081	0,26	0,9746	8812,80	0,0235
		Arena franca	0,00142				
	Etilbenceno	Limo	0,00213	0,29	0,8813	7879,68	0,0184
		Arena franca	0,00374				
Xileno	Limo	0,00151	0,23	0,8813	7464,96	0,0179	
	Arena franca	0,00265					
-20%	Benceno	Limo	0,00014	0,14	0,7603	6428,16	0,0118
		Arena franca	0,00024				
	Tolueno	Limo	0,00054	0,18	0,6497	5875,20	0,0157
		Arena franca	0,00095				
Etilbenceno	Limo	0,00142	0,19	0,5875	5253,12	0,0122	

		<b>Arena franca</b>	0,00249				
	<b>Xileno</b>	<b>Limo</b>	0,00101	0,15	0,5875	4976,64	0,0119
		<b>Arena franca</b>	0,00176				

Tabla 20. Resultados obtenidos para cada caso donde fue aplicado el análisis de sensibilidad.

		Tiempo	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Xileno	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Xileno	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Xileno
<b>Original</b>		1825	0,028720	0,032060	0,000954	0,013690								
<b>Caso 1</b>	MAS $\theta_r$	1825	0,028870	0,032430	0,000960	0,013900	101	101	101	102	1	1	1	2
<b>Caso 2</b>	MENOS $\theta_r$	1825	0,028560	0,031670	0,000948	0,013480	99	99	99	98	-1	-1	-1	-2
<b>Caso 3</b>	MAS $\theta_s$	1825	0,027860	0,030150	0,000904	0,012540	97	94	95	92	-3	-6	-5	-8
<b>Caso 4</b>	MENOS $\theta_s$	1825	0,029440	0,033940	0,001011	0,015070	103	106	106	110	3	6	6	10
<b>Caso 5</b>	MAS $\alpha$	1825	0,027870	0,030260	0,000957	0,012920	97	94	100	94	-3	-6	0	-6
<b>Caso 6</b>	MENOS $\alpha$	1825	0,029480	0,034010	0,000933	0,014610	103	106	98	107	3	6	-2	7
<b>Caso 7</b>	MAS $K_s$	1825	0,028640	0,031800	0,000948	0,013500	100	99	99	99	0	-1	-1	-1
<b>Caso 8</b>	MENOS $K_s$	1825	0,028840	0,032430	0,000966	0,013980	100	101	101	102	0	1	1	2
<b>Caso 9</b>	MAS $q$	1825	0,029250	0,033690	0,001370	0,015800	102	105	144	115	2	5	44	15
<b>Caso 10</b>	MENOS $q$	1825	0,027810	0,029150	0,000557	0,009853	97	91	58	72	-3	-9	-42	-28
<b>Caso 11</b>	MAS P	1825	0,028720	0,032060	0,000954	0,013690	100	100	100	100	0	0	0	0
<b>Caso 12</b>	MENOS P	1825	0,028720	0,032060	0,000954	0,013690	100	100	100	100	0	0	0	0
<b>Caso 13</b>	MAS $K_d$	1825	0,028620	0,031330	0,000612	0,011190	100	98	64	82	0	-2	-36	-18
<b>Caso 14</b>	MENOS $K_d$	1825	0,028810	0,032700	0,001350	0,015150	100	102	141	111	0	2	41	11
<b>Caso 15</b>	MAS $K_h$	1825	0,028240	0,031140	0,000936	0,013120	98	97	98	96	-2	-3	-2	-4
<b>Caso 16</b>	MENOS $K_h$	1825	0,029190	0,033040	0,000973	0,014360	102	103	102	105	2	3	2	5
<b>Caso 17</b>	MAS $D_w$	1825	0,028700	0,032010	0,000952	0,013610	100	100	100	99	0	0	0	-1
<b>Caso 18</b>	MENOS $D_w$	1825	0,028740	0,032110	0,000956	0,013770	100	100	100	101	0	0	0	1
<b>Caso 19</b>	MAS $D_g$	1825	0,028290	0,031060	0,000938	0,013150	99	97	98	96	-1	-3	-2	-4
<b>Caso 20</b>	MENOS $D_g$	1825	0,029140	0,033130	0,000971	0,014320	101	103	102	105	1	3	2	5
<b>Original</b>			0,001026	0,000001	0,000000	0,000000								
<b>Caso 21</b>	MAS $K_1$	1825	0,000587	0,000000	0,000000	0,000000	57	0	0	0	-43	-100	-100	-100
<b>Caso 22</b>	MENOS $K_1$	1825	0,001835	0,000008	0,000000	0,000000	179	539	0	0	79	439	-100	-100