

## CAPÍTULO 2

# Herramientas aplicadas a modelos multimediales

*German Castagnasso y Laura Massolo*

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

### Introducción

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

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

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

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

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

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

## Modelación de los suelos: escorrentía e infiltración

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

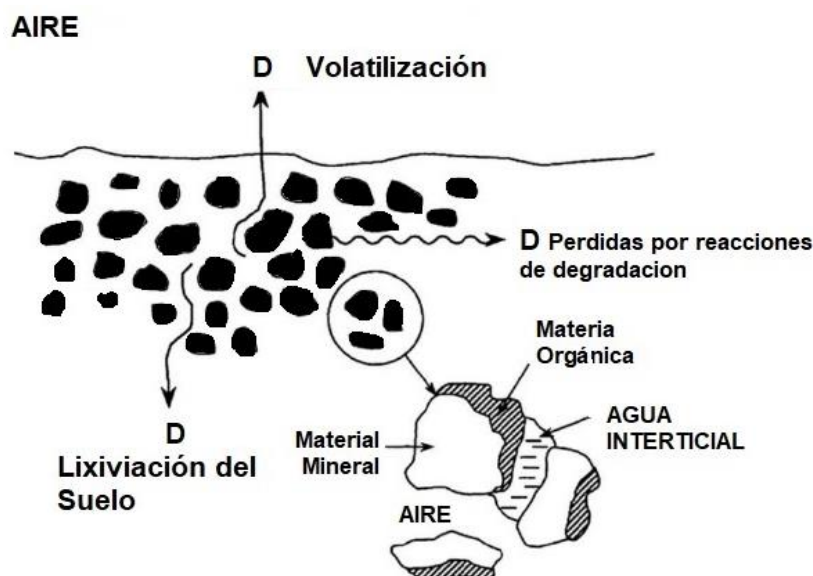


Figura 2.1: Procesos de transformación y transporte de un químico en un suelo superficial (imagen adaptada (Mackay J. M., 2021))

### Procesos de pérdida

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

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

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

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

La tasa de lixiviación del agua se especifica en unidades de mm / día. Esto puede representar el riego o la lluvia que puede anualizarse la tasa a 1 o 2 mm / día. Esta tasa se convierte en una tasa de flujo de agua total  $G_{Lixiviación}$  de suelo en unidades de m<sup>3</sup>/h, que se combina con el valor Z del agua ( $Z_w$ ) para dar el valor D para la lixiviación ( $D_{Lixiviación}$ ) por advección:

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

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

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

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

Jury et al. (1983) sugirió que la  $K_{suelo-aire}^{Volatilización}$  se calcule como la relación entre la difusividad molecular de la sustancia química en el aire B (siendo 0,43 m<sup>2</sup>/ día o 0,018 m<sup>2</sup>/ h para un valor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

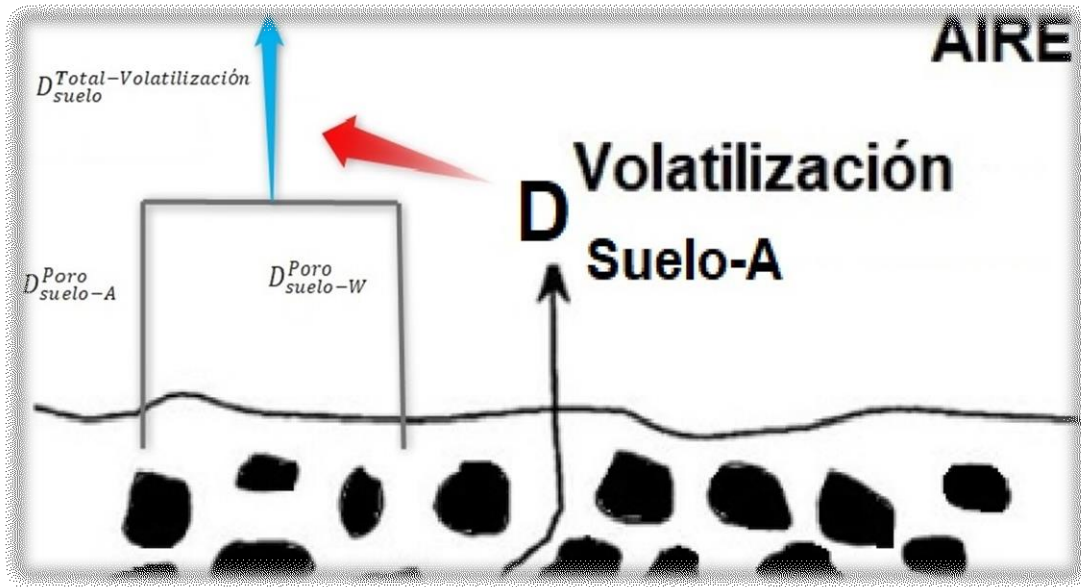


Figura 2.2: Tasas de transporte asociadas a las pérdidas por vaporización contemplando el aire y agua del poro intersticial del suelo

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

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

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

siendo las tasas individuales de remoción:

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

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

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

Luego la constante de velocidad global está dada por:

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

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

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

Luego la vida media  $\tau_i$  atribuible a cada proceso individualmente será:

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

Entonces:

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

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

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



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

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

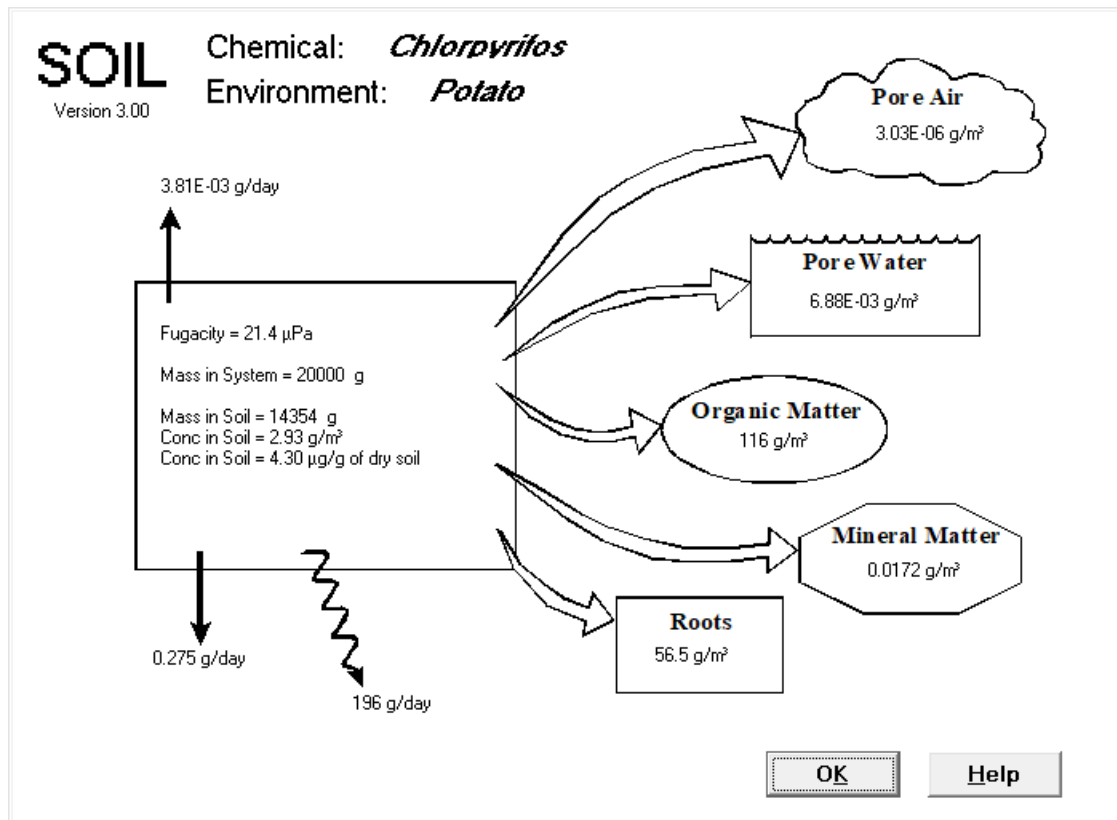


Figura 2.3: Salida resumen modelo Soil V3.0 se observan la distribución en la matriz suelo considerando el aire y agua de poro, la materia orgánica, la mineral, y las raíces como los subcompartimientos dentro del sistema.

## Modelación AIRE-AGUA

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



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

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

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

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

El concepto básico es que, si se conocen las concentraciones de una sustancia química en el aire y en el agua, la dirección neta del movimiento químico y su distribución relativa a los diferentes modos de transferencia puede calcularse de manera instantánea. Dado que el modelo solo se centra en las tasas instantáneas de transferencia entre el agua y el aire, no se necesitan los volúmenes de los dos compartimentos. Las tasas de transferencia se pueden comparar sobre la base del flujo o "tasa por 1 m<sup>2</sup> de área de contacto de la interfaz aire-agua", como se ilustra a continuación. El modelo asume fases estáticas bien mezcladas de aire que contiene aerosoles y agua que contiene partículas en suspensión. Los procesos de transporte entre el aire y el agua que se incluyen son la deposición por lluvia, la deposición de partículas húmedas y secas y el intercambio de difusión aire-agua. Estos están mediados por la transferencia de difusión de aerosol-aire, lluvia-aire y partículas suspendidas-agua. El resultado general es una medida de las tasas relativas de los diversos contribuyentes a una tasa general de transferencia aire-agua.

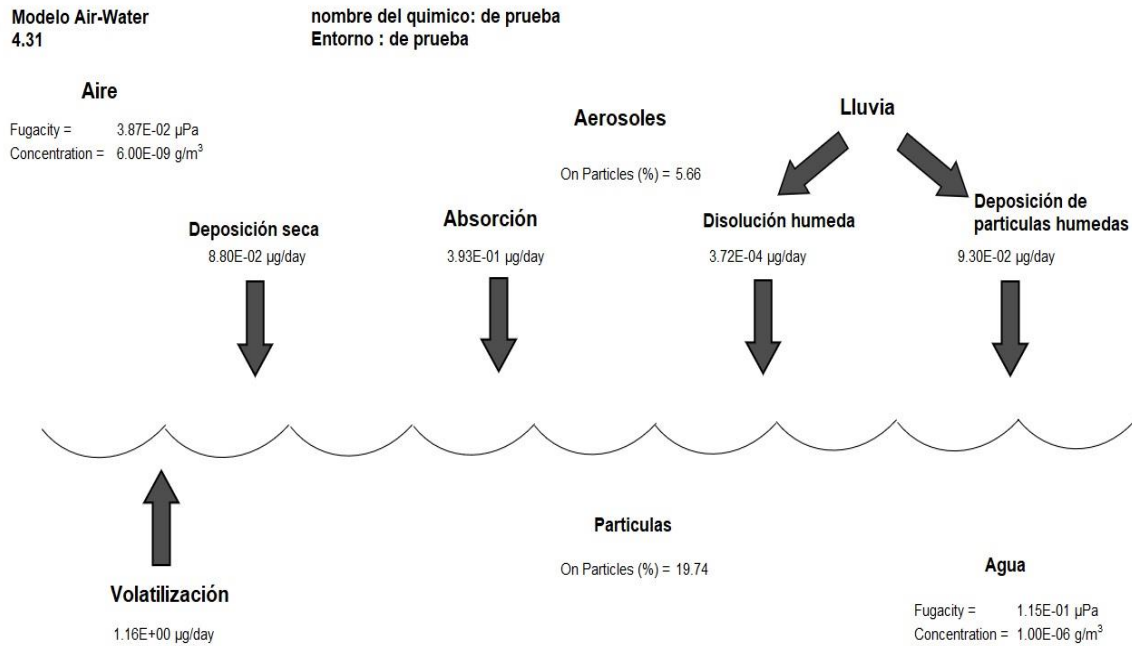


Figura 2.4 Diagrama de salida del modelo Air-Water del CEMC de acceso gratuito donde se observa los principales mecanismos de distribución incluidos valores ilustrativos de fugacidad y tasas de transferencia.

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

## Modelación de los Sedimentos

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

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

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

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

Dentro de las consideraciones generales del cuerpo de agua tenemos la definición del área y la profundidad (y por lo tanto el volumen) de la fase del agua, asumiendo que el agua está bien mezclada. Se considera además que el agua contiene material particulado en suspensión, que puede contener el material mineral o inorgánico y el orgánico. Se define la concentración del material en suspensión en mg / litros o gramos / m<sup>3</sup>, así como su contenido de carbono orgánico como una fracción de masa (gramos de carbono orgánico por gramos de partículas secas). Las fracciones de volumen se calculan de forma similar a las del intercambio aire-agua.

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

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

La distribución de partición de equilibrio se calcula usando valores Z para las fases de agua y sedimento usando concentraciones específicas del químico expresadas en gramos / m<sup>3</sup> o mg / litro en el agua y mg / gramos de sólidos de sedimento seco, en el sedimento.

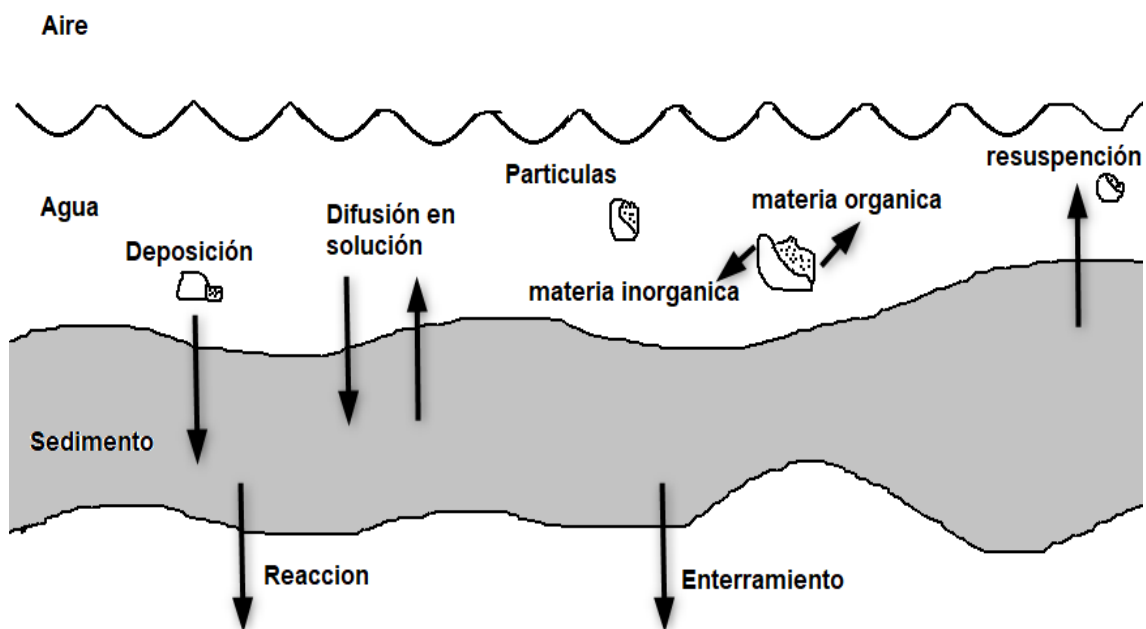


Figura 2.5: Esquema general de los principales procesos de intercambio sedimento agua

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Se tratan varios procesos de transporte y transformación:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Se considerará que el compuesto hipotético está presente en un cuerpo de agua en una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  g / m<sup>3</sup> y en el sedimento asociado a una concentración de 10 µg / g de peso de sólidos de sedimento seco. Dadas las siguientes propiedades químicas y ambientales,

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

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

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

Chemical Name	Hypothene
CAS	

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

References and Notes	

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

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

**ENVIRONMENTAL PROPERTIES**

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

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

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

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

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

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

Organic Lipid Fraction	
Water Organsims	0.05
Benthic Organsims	0.03

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

**Additional Comments**

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

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

Se asumirán los valores por defecto para las concentraciones a utilizar tal como se ingresaron en la hoja de entrada "Concentraciones":

Total Chemical Conc. in Water (g/m <sup>3</sup> )	1.00E-04
Chemical Conc. in Sediment (µg/g)	1.00E+01

Luego la salida del modelo para este escenario propuesto se visualiza de la siguiente manera Figura 2.9:

<b>Chemical Name</b>	Hypothene		<b>Half-time</b>
<b>Environment Name</b>	Default (Sediment)		

	Half-time	
	hours	years
Water-Sediment Transfer	1624.1	0.185
Sediment-Water Transfer	197927.0	22.594
Sediment Burial and Reaction	66004.5	7.535
Sediment Losses and Transfer	49498.0	5.650

Total Chemical Conc. in Water	1.00E-04	g/m <sup>3</sup>
Chemical Conc. in Sed. Soldis (dry)	1.00E+01	µg/g
	mol	g
Chemical in System	4.48E-01	1.34E+02

<b>Fugacity</b>		
Water	6.612E-05	Pa
Sediment	4.878E-04	Pa
Sediment to Water Ratio	7.38E+00	

<b>Prediction of Fugacities at Steady-State</b>	
Sediment to Water Ratio at Steady-State	3.40
Water Fugacity	1.43E-04 Pa
Sediment Fugaicty	2.25E-04 Pa

<b>Biota</b>		
<b>Biotic Concentrations</b>	mol/m <sup>3</sup>	µg/g
Water Organisms	1.10E-02	3.31E+00
Sediment Organisms	4.88E-02	1.46E+01
<b>Bioconcentration Factor (BCF)</b>	unitless	
Water Organisms	5.00E+04	
Sediment Organisms	3.00E+04	



Phase Properties

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

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

Transfer Rates

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

Figura 2.9 Resultados en formato tipo tabla

Finalmente, un esquema con los resultados obtenidos Figura 2.10

Sediment Spreadsheet

Chemical Name: Hypothene

Environment: Default (Sediment)

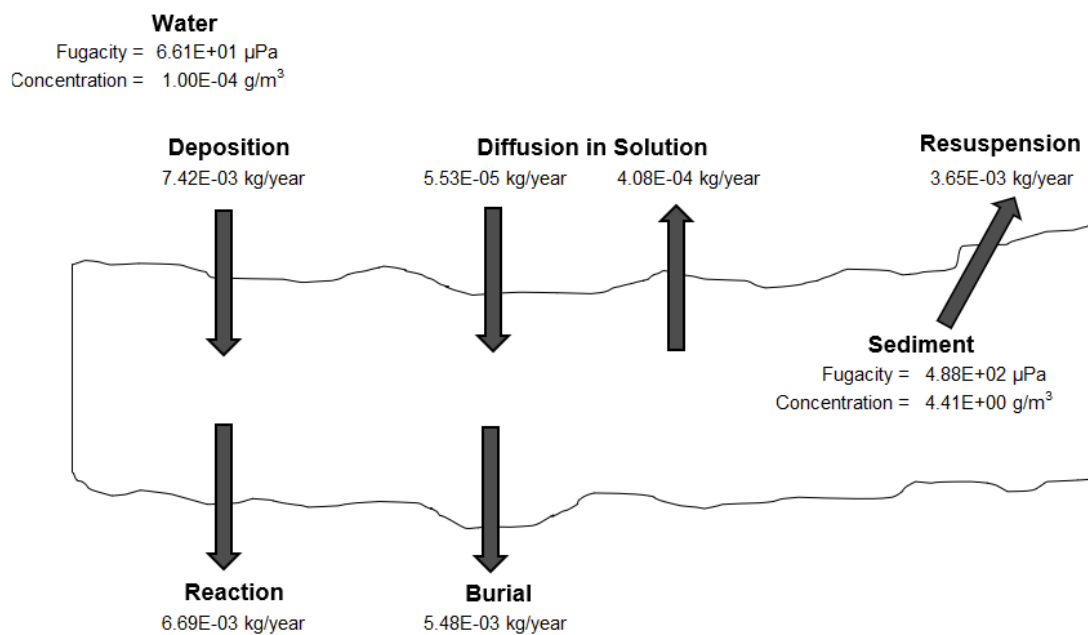


Figura 2.10 Diagrama ilustrativo de los procesos de distribución y transporte de un compuesto hipotético utilizando el modelo Sedimento

## Bibliografía

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

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

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

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

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