



Universidad Nacional del Nordeste



Caracterización Fisicoquímica Del Río Corriente. Reconocimiento E Identificación Dentro Del Sistema Hídrico Correntino.

Tesis presentada para optar al grado académico de Doctor en Química de la
Universidad Nacional Del Nordeste

Autor: Adriana Lucía Moresi

Director: Dr. Roberto Gerardo Pellerano

2019

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a todas las personas que de alguna u otra manera han colaborado en mi formación, en el desarrollo de esta carrera doctoral y en la elaboración del trabajo final.

Al director de la tesis Dr. Roberto Gerardo Pellerano por los conocimientos compartidos, a la Secretaría de Posgrado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, a la Comisión de Doctorado en Química, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura y a la universidad Nacional del Nordeste por permitirme alcanzar este grado académico.

En especial a mis compañeros de trabajo que han colaborado compartiendo generosa y desinteresadamente su conocimiento y tiempo, tanto en los análisis de muestras, como con su apoyo personal, ellos son el personal del Laboratorio de Química Ambiental, Dr. Francisco Antonio Vázquez, Esp. Juan Daniel Ruiz Díaz, a Oscar Insaurralde y Nancy Badán, a mis nuevas compañeras que me han ayudado en los últimos tiempos, Roxana, Lara, Alejandra, Cynthia, Vanina, Diana y Ramón.

Mi dedicatoria y agradecimiento especial es para mi familia. Porque en la vida no estamos solos, y aunque por causa de los objetivos que nos ponemos a veces los momentos compartidos pueden no ser tantos, porque quiero compartir con ellos todo y espero entiendan mis obsesiones y tiempos, porque espero humildemente inspirarlos a buscar ser mejores, porque entiendo que un título no te define, pero intentar superarnos nos hace mejores personas, todo mi trabajo y esfuerzo se lo dedico a mi familia, la que está conmigo apoyando y acompañándome, y la que no está pero ha dejado sus huellas en mí. Un lugar especial es para Monse que me entiende todos los días.

Especialmente esto es para Santi, Juli y Gustavo. Son mi centro.

Índice

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	9
CAPÍTULO I.....	15
INTRODUCCIÓN.....	17
ASPECTOS HIDROLOGICOS GENERALES DE LA REGION	19
COMPLEJO ALUVIAL VALLE DEL RÍO CORRIENTE	22
EL RÍO MIRIÑAY	25
LAGUNA IBERÁ	25
ACTIVIDADES ANTRÓPICAS EN LA ZONA.....	26
OBJETIVOS.....	32
OBJETIVO GENERAL	32
OBJETIVOS PARTICULARES	32
CAPÍTULO II.....	35
CONTEXTUALIZACIÓN	37
PREMISAS CONSIDERADAS	43
AMBIENTE Y SUSTENTABILIDAD	46
LEGISLACIÓN EN MATERIA AGUAS.....	48
SOBRE MONITOREO Y CALIDAD DE AGUA	49
CRITERIOS DE CALIDAD DEL AGUA	53
CONTROL DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS	53
DESARROLLO DE MODELOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DILUCIÓN Y DISPERSIÓN.	54
ASPECTOS PROPOSITIVOS DESTACADOS	55
CAPÍTULO III.....	59
MATERIALES Y MÉTODOS	61
MUESTREO	63
MATERIALES.....	65
ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS	68

TÉCNICAS APLICADAS PARA EL ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO	71
DETERMINACION MULTIELEMENTAL	88
ANÁLISIS DE ELEMENTOS A NIVEL DE VESTIGIOS	88
ANÁLISIS ESTADISTICO	97
GRÁFICOS ESTADÍSTICOS.....	97
ANÁLISIS MULTIVARIADO	98
TABLAS DE VALORES DE REFERENCIA.....	104
CAPÍTULO IV	105
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	107
ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS	107
SITUACIÓN HIDROLÓGICA	110
SITIOS DE MUESTREO (RÍO CORRIENTE).....	114
ESTACIÓN CLIMÁTICA	118
COMPARACIÓN DEL RÍO CORRIENTE RESPECTO A DIFERENTES CUERPOS DE AGUA DE LA CUENCA IBERÁ	124
ANÁLISIS MULTIELEMENTAL.....	126
ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO.....	133
SITUACIÓN HIDROLÓGICA Y SITIOS DE MUESTREO.....	133
ESTACIÓN CLIMÁTICA.....	136
IDENTIDAD DEL RÍO CORRIENTE DENTRO DEL SISTEMA IBERÁ.....	138
PROPUESTA DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE IDENTIDAD DEL RÍO CORRIENTE EN EL SISTEMA IBERÁ	143
CAPÍTULO V	156
CONCLUSIONES.....	158
ANEXOS	164
TABLA DE VALORES GUÍA PARA ELEMENTOS EN AGUAS SUPERFICIALES.....	165
VALORES GUÍA DE CALIDAD DE AGUA POTABLE EN CANADÁ.....	165
NIVELES GUÍA DE CALIDAD DE AGUA PARA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA EN CANADÁ (AGUAS SUPERFICIALES).....	167
NIVELES GUÍA DE CALIDAD DE AGUA PARA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA EN ARGENTINA.....	169
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	171
BIBLIOGRAFÍA.....	175
CREDITOS DE FOTOGRAFIAS.....	179

Resumen

La provincia de Corrientes está rodeada por dos importantes cuerpos de agua dulce, los ríos Paraná y Uruguay. En su vasto territorio, Corrientes posee gran cantidad de lagunas y esteros; entre ellos se destaca el río Corriente, objeto de estudio de este trabajo de tesis, cuya cuenca se encuentra dentro de la ecorregión de Bosques y esteros del Chaco húmedo y en la subregión de los esteros y Lagunas del Iberá. Es uno de los pocos ambientes que quedan en el país con bajo grado de intervención antrópica.

Los cultivos más representativos en la provincia, teniendo en cuenta el área sembrada, son el arroz, el maíz, el trigo y las pasturas. De estos cultivos, por su fisiología, tecnología de producción y superficie ocupada, el mayor demandante de agua es el arroz.

La calidad del agua que constituye el río es resultado de lo que acontece en su cuenca, del clima, la vegetación, la biota, las actividades humanas, entre otras cosas; es el resultado de su viaje a través de suelos y comunidades vegetales y animales. Esta interacción es dinámica y compleja, el agua es el resultado de la acción recíproca con la biota, los meandros, la zona de ribera y las llanuras.

La complejidad es mayor si se observa como los regímenes de afluentes forman una red ramificada y jerárquica. Además, todo este sistema modifica su tamaño y composición de acuerdo a la hidrología de la zona; lo que establece el cambio cinético del agua, la distribución de sustratos y materiales suspendidos. Este dinamismo se expresa tanto espacial como temporalmente.

A raíz de los resultados obtenidos en este trabajo se buscó lograr la determinación de bases (parámetros físicoquímicos), caracterización de un cuerpo de agua, como instrumento para proponer normalizaciones futuras sobre actividades antrópicas como por ejemplo límites de volcamiento de efluentes (industriales y domiciliarios), para permitir un control sobre los usos

posteriores predominantes, como tributario importante del sistema hídrico de la Cuenca del Plata.

El requerimiento de una “Evaluación de impacto ambiental estratégica y acumulativa” si bien plantea la necesidad de dar respuesta a una problemática específica, ya que da cuenta de los efectos de las actividades humanas sobre los ecosistemas, por otra parte, resulta una excelente oportunidad para encarar a futuro una gestión ambiental a través de la definición de políticas ambientales basadas, precisamente, en el conocimiento y manejo de los efectos de las intervenciones sobre el sistema natural, social y cultural.

La articulación del saber ambiental que contiene toda Evaluación Ambiental se sustenta en los complejos contextos espaciales (aspectos políticos, sociales, culturales y económicos), temporales (mediano y largo plazo) y culturales (diversidad cultural, pertenencia) en los que se desarrollan las actividades que dan lugar a las transformaciones ecosistémicas y a la provisión de beneficios.

A raíz de estas necesidades, el propósito de esta tesis es poder visualizar la composición actual del río Corriente como parte del Sistema Iberá, su caracterización, desde el punto de vista fisicoquímico.

Además, interesa producir una observación temporal y espacial instantánea en cuanto a la calidad en relación a los parámetros estudiados y celeridad en la obtención de diagnósticos certeros y preventivos en emergencias y/o potenciales impactos ambientales, desde el punto de vista fisicoquímico, cuáles serán las condiciones que se exigirán a futuros emprendimientos, ya sean industriales y/o urbanos que pudieran modificar en el futuro la calidad del Río Corriente como integrante del Sistema hídrico IBERA.

Estos estudios tienen por objetivo determinar la calidad fisicoquímica y bacteriológica de los recursos hídricos de la zona central de la Provincia de Corrientes a fin de modo de caracterizar estos cuerpos de aguas para conocer su naturaleza y poder prever o predecir probables cambios que ocurran como consecuencia de impactos antrópicos.

Esto permitirá tener una línea de base indispensable para poder comparar probables cambios futuros en la composición de los recursos hídricos y asociar esos cambios con actividades antrópicas (productivas o no), en particular sobre acciones producidas por la actividad específica en cuestión (arroceras).

Concretamente, el objeto de este trabajo radica en un estudio observacional del ambiente lótico de interés, el río Corriente, a través de dos dimensiones, la longitudinal que implica el análisis de la composición del río desde su nacimiento hasta los límites de la provincia de Corrientes, su desembocadura, y la dimensión temporal resultante de los cambios ambientales estacionales. Se compara con otros cuerpos de aguas de la misma cuenca, sometidos a similares características, hidrológicas y edafológicas que integran el sistema Iberá, una vasta superficie de la provincia, el río Miriñay, la Laguna Iberá, para establecer diferencias en su composición por intermedio de monitoreos, análisis y la aplicación de estudios quimiométricos.

Para llevar a cabo el objetivo propuesto se establecieron pautas metodológicas para realizar un seguimiento, como la generación de información analítica espacial y temporal, de forma de generar la mayor cantidad de elementos posibles para conseguir la caracterización de Río Corriente de manera confiable.

Se tomaron muestras de agua durante el período 2011-2018 en diferentes campañas realizadas de acuerdo a la posibilidad de acceso a los puntos de muestreo. Como resulta evidente que existen diferencias en la composición de un cuerpo de agua superficial según las épocas estacionales, por lo que, con la finalidad de facilitar su estudio, se dividieron las muestras según la estación del año en que fueron tomadas y analizadas.

Los parámetros que permiten evaluar la calidad del agua fueron analizados y agrupados de acuerdo al criterio propuesto en “Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales” del APHA-AWWA-WPCF. Además, se realizó la determinación de componentes a nivel vestigios, esta determinación microelemental se efectuó sobre muestras extraídas en las

mismas campañas mencionadas, en los mismos puntos de monitoreo, mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas ICP-MS.

Para el análisis de tendencias se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- ✓ Situación hidrológica.
- ✓ Sitio de muestreo.
- ✓ Estación climática.
- ✓ Comparación con las características fisicoquímicas determinadas en otros cuerpos de agua de la cuenca Iberá.

Se realizaron análisis de las variables individuales y estadísticos básicos, estudiando las tendencias antes mencionadas. Posteriormente, se aplicó estadística multivariada con el objeto de lograr una reducción de variables y comprensión del comportamiento del cuerpo de agua, para ello se realizaron análisis de clusters y Análisis de componentes principales. Finalmente, se recurrió a la aplicación de técnicas de árboles de decisión y clasificación (Random Forest) con el fin de lograr clasificar o segmentar las muestras estudiadas según el cuerpo de agua al que pertenecen.

Con estos estudios se puede visualizar las variaciones debidas al régimen hidrológico y estacional, como así también se evidenciaron diferencias entre los puntos de muestreo dentro del río Corriente. Además, se logró individualizar al mismo al compararlo con los puntos de referencia río Miriñay y laguna Iberá.

Con la información surgida de este trabajo de tesis se puede ver representada “la caracterización” que se requiere para valorar la naturaleza del recurso hídrico en su complejidad y como instrumento para establecer pautas de conservación como límites de volcamiento de efluentes (industriales y domiciliarios), de manera de garantizar su integridad dentro del sistema Hídrico Iberá para el futuro.



...Bendita Agua del cielo, que alimentas nuestros ríos,
sos la lluvia y el rocío, sos bendición de Tupá...
Bendita Agua del suelo, hija de los manantiales,
sos pan en los arrozales y alma del eucaliptal...

J. Zini y de M. Barbona

Introducción

Los ríos son sistemas que reciben recurrentemente perturbaciones antrópicas múltiples y naturales en forma de sequías o precipitaciones de manera más o menos regulares. La resiliencia fluvial es única, la biota es recolonizada desde río arriba o lateralmente y así se recupera en los tramos afectados por la perturbación. En los ecosistemas fluviales, la estructura está ligada a la forma y dimensión del cauce, a la naturaleza del suelo que baña, a la calidad química del agua, a la diversidad de hábitats y a las distintas comunidades biológicas que se establecen en los mismos. Su funcionamiento está ligado a procesos como el transporte y retención de sedimentos, nutrientes o materia orgánica, fotosíntesis de algas y otros productores primarios, etc. El caudal transportado por el río y sus variaciones temporales contribuyen a determinar la configuración geomorfológica y el hábitat fluvial. Así también el tipo y cantidad de materiales que llegan al sistema determinan sus características químicas. (Elosegui y Sabater 2009)

La calidad del agua que constituye el río es resultado de lo que acontece en su cuenca, del clima, la vegetación, la biota, las actividades humanas, entre otras cosas; es el resultado de su viaje a través de suelos y comunidades vegetales y animales. Esta interacción es dinámica y compleja, el agua es el resultado de la acción recíproca con la biota, los meandros, la zona de ribera y las llanuras.

La complejidad es mayor si se observa como los regímenes de afluentes forman una red ramificada y jerárquica. Además, todo este sistema modifica su tamaño y composición de acuerdo a la hidrología de la zona; lo que establece el cambio cinético del agua, la distribución de sustratos y materiales suspendidos. Este dinamismo se expresa tanto espacial como temporalmente. Las variaciones del caudal entre otros factores, determinan diferencias en la biota en los tramos de cabecera y bajos con un gradiente decreciente. Esta

heterogeneidad está correlacionada con el dinamismo temporal (estacional), la llegada de material disuelto y particulado varía en el tiempo y con los cambios hidrológicos en la zona de ribera.

La carga disuelta proviene de la naturaleza del valle de inundación, de las sales disueltas del suelo. Los microorganismos como algas y bacterias son relativamente abundantes e intervienen en los ciclos y equilibrios de los solutos de los ríos, tanto inorgánicos como orgánicos.

Como se mencionó antes, los sistemas lóticos se ven afectados por alteraciones fluviales y fisicoquímicas marcadas con un determinado dinamismo, a esto debe agregarse las alteraciones antrópicas que determinan cambios a veces irreversibles en el ecosistema de los ríos. El grado de alteración dependerá del nivel de actividad en la cuenca, a través de la agricultura, ganadería, explotación forestal o desarrollo urbano e industrial. Estas alteraciones repercuten en la composición del río influyendo en la biota y el funcionamiento del ecosistema, modificando su calidad. Las alteraciones generadas deben estudiarse en forma integral. La descarga de contaminantes modifica la calidad del agua y la biodiversidad, y su impacto depende de la cantidad, grado de toxicidad y capacidad de asimilación del recurso hídrico.

A lo largo de la trayectoria del cuerpo de agua ocurren interacciones con los componentes abióticos y bióticos modificando su composición, por lo que resulta muy importante su estudio espacial-temporal. Resulta una obviedad que la naciente del río es el punto más impoluto (Elosegui y Sabater 2009). También ocurren variaciones en la composición fisicoquímica y microbiológica en el mismo orden.

Se plantea el estudio del ambiente lótico de interés, el río Corriente, a través de dos dimensiones, la longitudinal que implica el análisis de la composición del río desde su nacimiento hasta los límites de la provincia de Corrientes, su desembocadura, y la dimensión temporal resultante de los cambios ambientales estacionales. Se compara con otros cuerpos de aguas de la misma cuenca, sometidos a similares características, hidrológicas y edafológicas que integran el sistema Iberá, una vasta superficie de la provincia,

el río Miriñay, la Laguna Iberá, para establecer diferencias en su composición por intermedio de monitoreos, análisis y la aplicación de estudios quimiométricos.

ASPECTOS HIDROLÓGICOS GENERALES DE LA REGIÓN

La provincia de Corrientes está situada en el extremo nororiental de la Argentina, entre los 27°15' a 30°44' de latitud Sur y los 59°37' a 55°40' de longitud Oeste.

Rodeada por dos cuerpos de agua dulce, como son los ríos Paraná y Uruguay, Corrientes posee gran cantidad de lagunas y esteros. Es posible separar el territorio de la provincia tomando como línea divisoria la Laguna del Iberá y su prolongación en el río Corriente, de nordeste a sudeste, en dos regiones de características peculiares: la zona occidental y la zona oriental.

La zona del Estero del Iberá es una amplia superficie pantanosa ubicada en el centro y norte de la provincia, cuyo volumen hídrico responde a fenómenos periódicos de inundaciones y sequías.

La actividad agropecuaria es característica en esta región.

En los bajos del río Corriente se advierten cordones arenosos paralelos a los ríos Santa Lucía, Batel, Batelito y Corriente. Lomas y depresiones otorgan al paisaje un relieve ondulado, con suelos planos donde se desarrollan extensos malezales. Estos territorios resultan aptos para la agricultura y la ganadería.

La cuenca del río Corriente se encuentra dentro de la ecorregión de Bosques y esteros del Chaco húmedo y en la subregión de los esteros y Lagunas del Iberá.

Se puede considerar que es uno de los pocos ambientes que quedan en el país con bajo grado de intervención antrópica.

En su interior el área es deprimida a plana, con pendiente general NE-SO muy suave, pero en relación a los valles fluviales circundantes, presenta una mayor altura relativa. Su alimentación es de origen pluvial, aunque se considera probable que también tenga alimentación por aguas subterráneas.

Los dos principales cauces de la provincia de Corrientes son el río Paraná y el río Uruguay, muchos de los ríos interiores de la provincia desaguan en ellos. El río Corriente, el río Santa Lucía y el arroyo Batelito son afluentes del Paraná. Los arroyos Pay Ubre Grande, Cuenca, Villanueva, María Grande y Batel desembocan en el río Corriente.



Meandros del río Corriente

Para comprender las características fundamentales de los cuerpos de agua del noreste argentino es necesario estudiarlos desde el contexto del ecosistema al que pertenecen. El régimen térmico tiene características de clima cálido influenciado por masas de aire oceánicas y continentales con frentes tropicales y polares que dependen de las tendencias locales. Se presenta una estacionalidad creciente en las precipitaciones con un gradiente mayor en la época estival. El clima corresponde al tipo mesotermal húmedo con temperaturas medias anuales próximas a 22°C (Neiff 1981). Los inviernos son suaves con temperaturas mínimas absolutas que descienden a -2 °C, y veranos calurosos que llegan a 44 °C. Las lluvias sobre el Iberá varían entre 1200 y 1700 mm anuales, y la estación seca se registra en invierno (Poi 2017).

En su recorrido el río Corriente atraviesa, en sus 247 km, un paisaje llano con una pendiente menor a 20 cm/km. Por este motivo, los meandros caracterizan el diseño de su cauce y el agua circula con variable velocidad. La escasa pendiente media del Iberá establece flujos locales en diferentes

direcciones entre lagunas y esteros, desplazamientos que dependen de la magnitud de las lluvias y del estado hidrológico del sistema. Lo frecuente es que el agua de lluvia escurra por flujo laminar –en capas horizontales que se mueven superficialmente– desde las lagunas a los esteros y, durante el período más lluvioso, desde los esteros perimetrales a las grandes lagunas (Poi 2017).

Estos ríos cuyo lecho está formado por basalto y areniscas rojas atraviesan unos 200 a 300 m de desnivel en su recorrido por lo que se considera que tienen una capacidad erosiva importante. Como consecuencia de esto, los ambientes lénticos no revisten significación y se ajustan a los bañados con escasa permanencia de agua, situados en los tramos inferiores de los cursos lóticos.

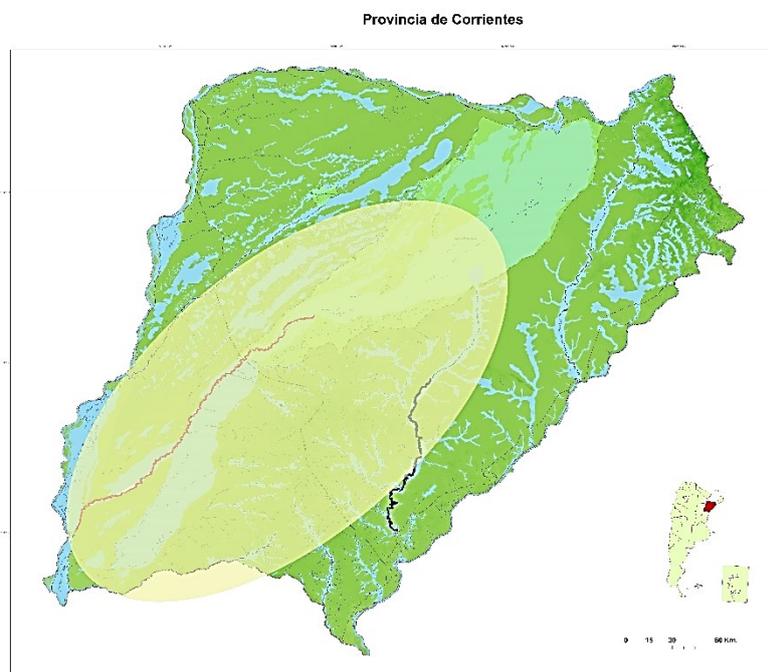


Figura I.1. Área de estudio objeto de este trabajo de tesis.

Los ríos de mayor importancia son el Corriente, Santa Lucía, Miriñay y Aguapei, típicos ríos de llanura, con un desnivel medio entre nacientes y desembocadura de unos 30 metros, presentan cursos sinuosos, con abundantes meandros, naciendo en áreas anegables como esteros y cañadas.

El conglomerado de cuerpos de aguas interrelacionados responde a la tipología de los sistemas denominados equipotenciales, en los cuales los flujos se dan en distintos sentidos (desde los esteros a las lagunas y en forma inversa), según la cantidad y distribución de las lluvias, generándose variados flujos horizontales y verticales de agua.

COMPLEJO ALUVIAL VALLE DEL RÍO CORRIENTE

En su carácter de emisario del Macrosistema, el río Corriente esboza sus nacientes en medio de una compleja maraña de formas sumergidas, prolongación de todas las descritas precedentemente.

El afloramiento del tope de paleo cordones, derrames laterales, albardones, a modo de pequeñas islas, o canales fluviales enmascarados por los embalsados, hablan de ciclos anteriores ajenos al estadio actual. El mejor ejemplo es el paleo modelado fluvial, situado sobre el sector terminal de la Depresión de Iberá en el que se define el arroyo Plumero, curso que se definiera no como una divagación o derrame proveniente del norte, sino como un afluente de la margen izquierda del Corriente, que drenara a la depresión antes de que se cerrara y tornara de forma de estero al escurrimiento fluvial que hoy claramente se evidencia sumergido.

El Valle Aluvial del Corriente se define en una amplia depresión en la cual el valle fluvial adopta un típico modelo meandriforme poco después de recibir al riacho Capitá Miní.

El Proyecto GEF/PNUD/ECOS ARG 02 G35 caracteriza al Gran Paisaje valle aluvial del río Corriente como: "Paisajes predominantes: terrazas bajas inundables-bañados, esteros, bancos de arena, planos de inundación y cuerpos de agua (PNUD y Gobierno de la Provincia de Corrientes 2006).

El drenaje se considera imperfecto a muy pobre, con limitaciones como inundaciones y sedimentación localizada. Cuenta con unidades fisonómicas relevantes: Esteros, Pajonales, praderas.

Su uso actual es el ganadero, arrocero, explotación de fauna, turismo.

CUENCA DEL RÍO CORRIENTE:

Cuencas principales: Figura I.2.

1- La Cuenca del Arroyo Carambola. Con una superficie de 291.580 has. recibe los escurrimientos provenientes de la Unidad de Lomas y Planicies embutidas y del sector occidental de la unidad de Cordones en abanico, planicies y depresiones. Recibe los afluentes de 3º orden: esteros Ayucú, Carambolita, San Antonio Cué, Guayabal, Pucú, San Joaquín e Iberá. Como afluentes de 4º orden llegan: 1- al estero Ayucú las aguas de Laguna Ipacarapá y estero Yegua Retá; 2- al estero Carambolita el estero Santa Ana; 3- al estero San Antonio Cué, el estero Cambá. Como cuenca afluyente de 5º orden llega al estero Cambá, la cuenca del estero Chivé Cué.

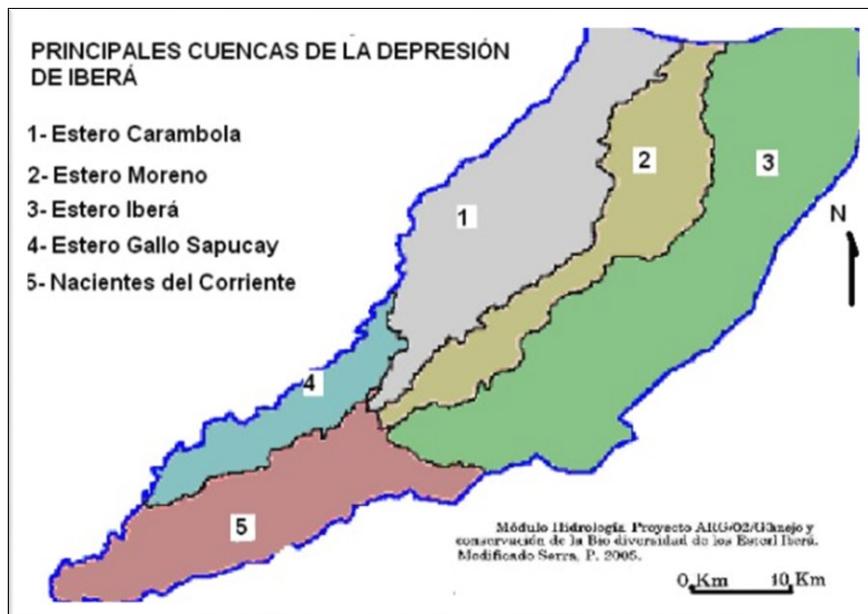


Figura I.2. Cuencas Principales de la depresión del Iberá. Fuente: Proyecto GEF/PNUD ARG02/G35 (Dra Serra 1981).

2- La Cuenca del Estero Moreno. Con una superficie de 200.696 ha sumamente compleja, en gran parte submersa, colecta las aguas del sector oriental de la unidad de Cordones en abanico, planicies y depresiones y de gran parte de la de Cordones submersos y depresiones. Tiene innumerables

transfluencias con la cuenca del Estero del Iberá y recibe como cuencas afluentes de 3º orden las de los esteros: Poí, Santo Domingo y Ataré o Camby Retá.

3- La Cuenca de Esteros del Iberá. Con una superficie de 496.372 ha recibe el agua de precipitación caída en el espacio de la Depresión Periférica Oriental, sobre un sector de los Cordones y Planicies submersos y sobre las pequeñas cuencas que se describiera en la Planicie de Erosión Oriental. Como subcuencas de 3º orden en el sector noroccidental recibe las de los esteros San Nicolás y del Rosario.

4- La Cuenca del Estero Gallo Sapucay

Con una superficie de 98.326 has. Organiza los escurrimientos provenientes de la planicie arenosa desde el sur de la cuenca del estero Ayucú. Recibe como afluente de 3º orden la cuenca del Estero Grande.

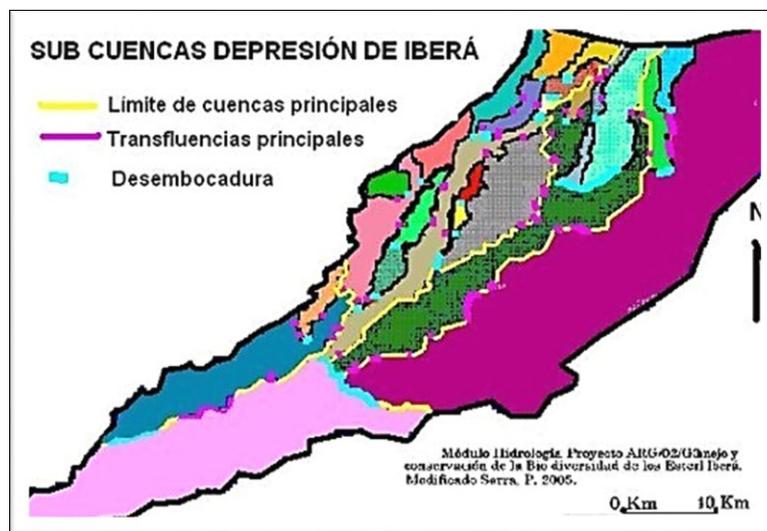


Figura I.3. Sub Cuencas Principales. Fuente: Proyecto GEF/PNUD ARG02/G35 (Dra Serra 1981).

5- La Cuenca de las Nacientes del río Corriente. Con una superficie de 222.012 ha, sus límites toman contacto y reciben los aportes de las otras cuatro cuencas de 2º Orden.

Datos generales: el 57,5 % de la superficie corresponde a las clases de suelo muy pobre a pobremente drenado y tan solo el 7,5 % corresponden a las bien o moderadamente bien drenadas. La superficie con agua permanente

representa el 43 % del total, mientras que las tierras “no inundables” representan el 23 %.

La presión de uso de la tierra por sistemas agrícolas y forestales es a julio-agosto 2004 de tan solo el 3,9 % del total del área. Los sistemas forestales representan el 91% de ese valor de los cuales 80 % son pinos. Figura I.2.

EL RÍO MIRIÑAY

Es otro de los principales cuerpos de agua de la provincia, con 212 km de longitud, que vuelca sus aguas en el Río Uruguay. Su cuenca está ubicada en el centro sur de la provincia de Corrientes, abarcando principalmente al departamento de Mercedes, y en menor medida a los de Curuzú Cuatiá, Monte Caseros, San Martín y Paso de los Libres. Dentro del departamento de Mercedes, la superficie que corresponde a la cuenca del río Miriñay, es de 281.887,6 ha, identificándose cinco subcuencas: Ayuí Grande-Curupí (158.012,4 ha); Yuquerí-Aguaceritos-Baí (37.801,7 ha); Curupicay-Itá Paso (49.434,7 ha); Ayuí Grande-Miriñay (13.257,8 ha) y Miriñay (23.381,4 ha).

LAGUNA IBERÁ

Los esteros poseen un sistema de escurrimiento difuso que funciona en tres niveles diferentes (superficial, intersticial y profundo) y el sentido del desplazamiento del agua se define usualmente desde los esteros marginales hacia las lagunas y canales, en sentido global NE-SO, para finalmente desagotar en el Paraná medio a través del río Corriente. El balance hídrico es favorable a la permanencia de las aguas, favorecido por lluvias otoñales y las bajas térmicas invernales que reducen el efecto de la evapotranspiración.

La laguna Iberá, se ubica en el centro-este del sistema, le da su nombre al conjunto. Como sustenta varias especies de flora y fauna vulnerables y amenazadas, fue declarada como Sitio Ramsar (Convenio relativo a los

Humedales de Importancia Internacional, especialmente como Hábitat de Aves Acuáticas), en 2002.

Las aguas en la laguna Iberá, acusan muy poca mineralización. El bajo taponamiento y la alta cantidad de materia orgánica determinan un pH ácido, el oxígeno disuelto tiene valores relativamente elevados y la transparencia es en general alta limitada en ocasiones por el desarrollo estacional de plancton o la remoción del fondo por la acción eólica.

La Laguna del Iberá presenta una profundidad promedio de aproximadamente 3 m, con un fondo completamente plano y con escasísimo microrelieve. La media térmica anual para la región es de 21°C, en tanto que las medias mensuales van de 16°C en junio/julio a 27°C en enero/febrero. Las máximas absolutas de temperatura han llegado a 44°C mientras que las mínimas absolutas a -2°C. La humedad relativa es elevada, con mínimas en verano del orden del 60% y máximas en invierno que superan en promedio el 75%.

Las lluvias oscilan entre 1.200 y 1.500 mm anuales, aunque estos valores pueden variar periódicamente. No existe una clara estacionalidad hídrica, no obstante, se registran lluvias pronunciadas en primavera y otoño, principalmente.

ACTIVIDADES ANTRÓPICAS EN LA ZONA_____

La cuenca abarca los siguientes departamentos de la provincia de Corrientes: San Miguel, Ituzaingó, Santo Tomé, San Martín, Mercedes, Concepción, San Roque, Lavalle, Goya, Curuzú Cuatiá y Esquina. La producción arrocerá está concentrada en el litoral argentino, por el tipo de clima y suelo de la región que favorece la inundación necesaria para el cultivo.

Los cultivos más representativos en la zona, de acuerdo al área sembrada, son el arroz, el maíz, el trigo y las pasturas. De estos cultivos, por su fisiología, tecnología de producción y superficie ocupada, el mayor demandante de agua es el arroz (Defilipis et al. 2009).

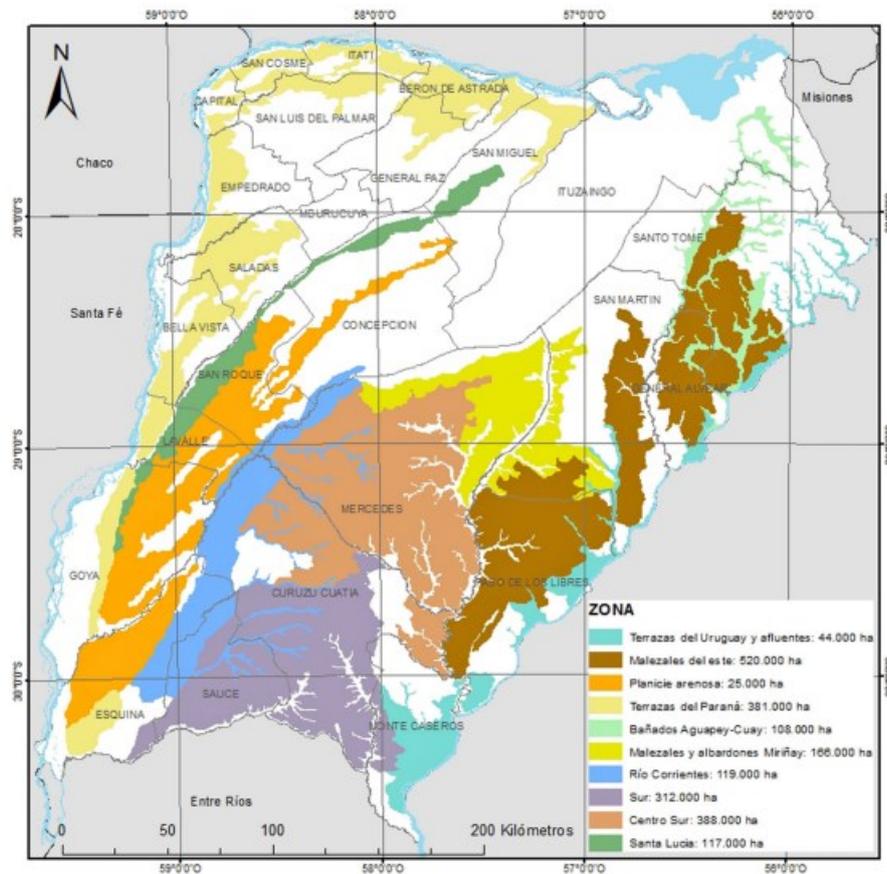


Figura I.4. Zonas arroceras de la provincia de Corrientes. Fuente: <http://www.acpaarrozcorrientes.org.ar/Paginas/GUIA.BPA.ARROZ.CTES%20.2016.pdf>

En la provincia de Corrientes, el arroz bajo riego es el cultivo anual de mayor importancia considerando el producto bruto geográfico (Gariboglio et al. 2014). Al ser un cultivo de regadío, el agua representa un recurso

indispensable para el desarrollo de la actividad y el control y seguimiento de su calidad constituye un importante factor a tener en cuenta.

Desde 2012, Corrientes se ubicó como la primera provincia productora de arroz, luego de varios años de alternar el primer lugar con Entre Ríos. En 2015, la producción de arroz alcanzó las 683.200 toneladas (43,6% de la producción nacional). Ello, con respecto a 2010, refleja un incremento del 67,5%. Sin embargo, el hito en términos de producción se obtuvo en 2013 con 756.000 toneladas. En la provincia el sistema de inundación más difundido es la construcción de represas creadas mediante la remoción de tierras.

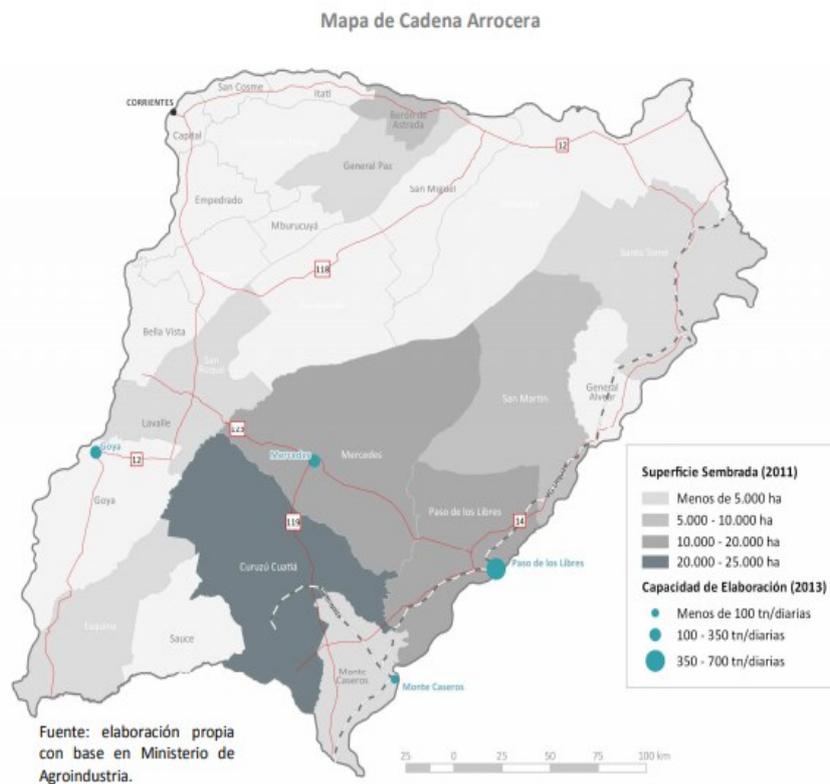


Figura I.5. Mapa de cadena de actividad arrocera. Fuente: Ministerio de la Producción de la Provincia de Corrientes.

También se utiliza en menor medida agua proveniente de ríos, lagunas y arroyos. Se registran 100.000 hectáreas cultivadas en toda la provincia (2015); las principales zonas productivas se concentran entre la zona Centro-Sur

(departamentos de Curuzú Cuatiá, Mercedes y Monte Caseros) y la zona Costa del Río Uruguay (departamento de Santo Tomé, Gral. Alvear, Paso de los Libres, San Martín).

Por otra parte, la ganadería bovina de Corrientes se concentra en los departamentos de Mercedes y Curuzú Cuatiá, ambos con el 12% de las existencias, seguido por el departamento de Goya, con el 8% del stock. Los departamentos de Corrientes Capital, Mercedes y Paso de los Libres concentran el 50% de la faena.

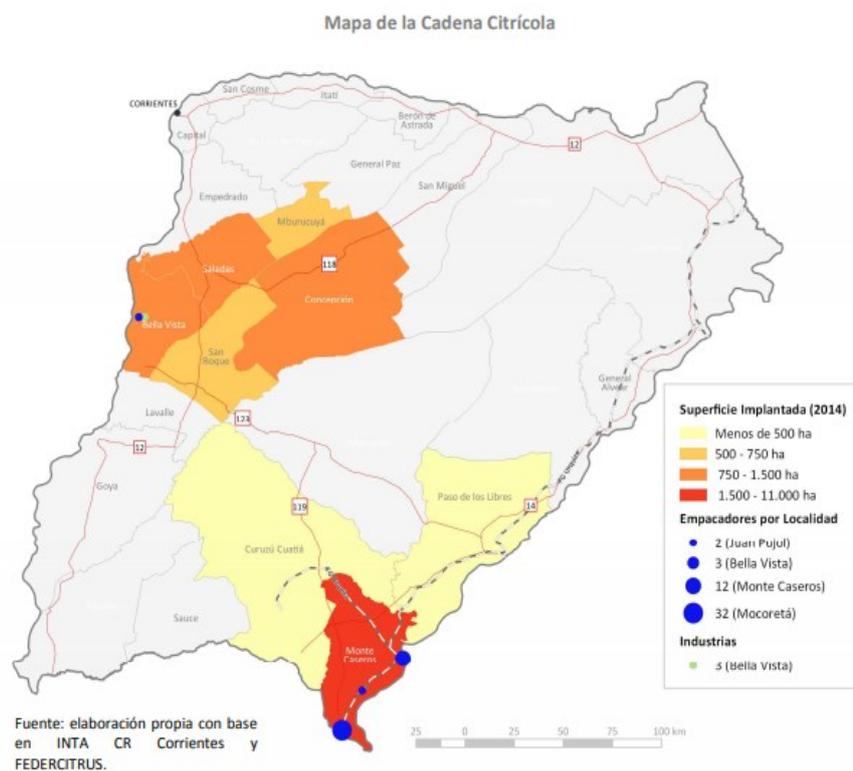


Figura I.6. Mapa de cadena Ganadera Bovina. Fuente: Ministerio de la Producción de la Provincia de Corrientes.

La cadena bovina comprende las actividades de cría, recría e invernada dentro de la producción primaria; la etapa industrial consiste en la faena en frigoríficos y mataderos. En los últimos años la ganadería de la provincia sufrió

un cambio importante, transformándose hacia sistemas de recría y engorde de novillos. La ganadería correntina se caracteriza por un extenso sistema de producción, basado en el aprovechamiento de pasturas naturales de crecimiento primavero-estival, con escasa participación de las pasturas cultivadas y de otras fuentes de alimentación complementarias.

Otra actividad importante en la provincia de Corrientes es el cultivo de citrus, posee 19.974 hectáreas destinadas a plantaciones de cítricos, de las cuales el 84% corresponde a naranja y mandarina. En 2014, la producción de naranja fue de 300 mil toneladas (34% del total nacional) y la de mandarina 164 mil toneladas (29% del total nacional). También se produce limón (109 mil toneladas) y pomelo (27 mil toneladas). La producción se localiza principalmente en dos regiones: la Cuenca Bellavistense y sobre el Río Uruguay.

La primera incluye los departamentos de Bella Vista, Concepción, Saladas, San Roque, San Miguel, Lavalle, Goya, Ituzaingó, Mburucuyá, Empedrado y Esquina (concentran casi el 40% de la superficie en explotación), mientras que la región sobre el río Uruguay está integrada por los departamentos de Monte Caseros (principal), Curuzú Cuatiá, Paso de los Libres y San Martín, concentrando el 60% restante de la superficie en explotación (Lacoste et al. 2016).

La identificación de recursos hídricos, su gestión y monitoreo de calidad representan la garantía de desarrollo productivo sustentable y armónico con el medio ambiente. La productividad y la salud del ambiente y de las personas dependen en gran medida de la calidad del agua utilizada en el proceso productivo. La toxicidad, la carga orgánica y algunos otros parámetros inciden sobre la calidad del agua disponible.

El control y seguimiento de la calidad físicoquímica de las aguas destinadas a riego de arroz constituye un mecanismo imprescindible para

asegurar tanto un rendimiento adecuado en cantidad y calidad, como un manejo adecuado del ecosistema acuático y su conservación.

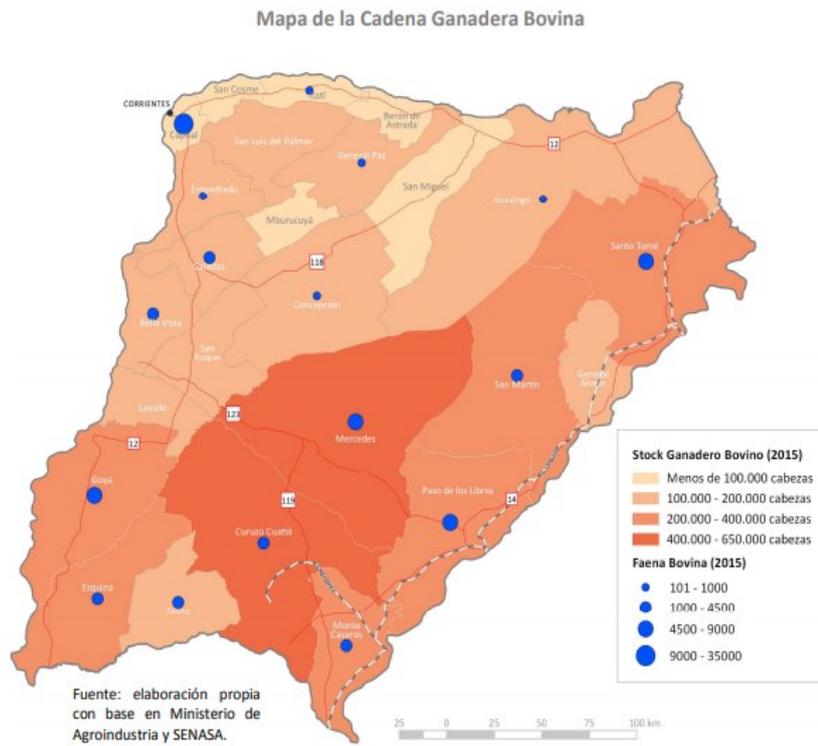


Figura I.7. Mapa de cadena Citrícola. Fuente: Ministerio de la Producción de la Provincia de Corrientes

OBJETIVOS

Al día de hoy, se puede especular sin cometer gran error que el cuerpo de agua en estudio se encuentra escasamente poluído. No obstante, la confirmación de esta **hipótesis**, así como la detección de potenciales alteraciones en el cuerpo de agua se podrá efectuar mediante la caracterización a través del seguimiento y correlación de parámetros fisicoquímicos de componentes mayoritarios y minoritarios que determinaran su naturaleza indubitable.

OBJETIVO GENERAL

Determinación de bases (parámetros fisicoquímicos), caracterización del cuerpo de agua río Corriente, como instrumento para proponer normalizaciones futuras sobre actividades antrópicas como por ejemplo límites de volcamiento de efluentes (industriales y domiciliarios), según usos ulteriores predominantes, como tributario importante del sistema hídrico de la Cuenca del Plata.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Utilización de información existente y de generación propia para determinar y cuantificar las propiedades fisicoquímicas de muestras de aguas provenientes del Río Corriente, incluyendo la determinación de la composición de elementos a nivel de vestigios.
- Identificar la presencia de patrones en las relaciones entre las variables determinadas, mediante el uso de métodos quimiométricos.
- Proponer y validar modelos de comportamiento de las propiedades fisicoquímicas del cuerpo de agua bajo estudio en el contexto del sistema hídrico de la Provincia de Corrientes.

En consecuencia, es propósito de esta tesis:

I.- Visualizar la composición actual del río Corriente como parte del Sistema Iberá recurso hídrico de la Provincia de Corrientes-Argentina. Caracterización, desde el punto de vista fisicoquímico.

II.- Producir observación temporal y espacial instantánea en cuanto a la calidad en relación a los parámetros estudiados y celeridad en la obtención de diagnósticos certeros y preventivos en emergencias y/o potenciales impactos ambientales, desde el punto de vista fisicoquímico.

El plan abarca el estudio de parte de los recursos hídricos de Corrientes, dentro de la zona mesopotámica Argentina que tiene la particularidad de constituir una región común y lindante con Uruguay, Paraguay y Brasil incluyendo los sistemas hídricos, Uruguay por un lado y Paraná-Paraguay por el otro, con sus afluentes, Pilcomayo y Bermejo

Por ello es vital disponer de información fidedigna, real y actual de los cuerpos receptores, en este caso, del río Corriente para que a partir de ella se puedan establecer, según políticas de conservación, cuáles serán las condiciones que se exigirán a futuros emprendimientos, ya sean industriales y/o urbanos que pudieran modificar en el futuro la calidad del río Corriente como integrante del Sistema hídrico IBERA.

CAPÍTULO II



..Y el agua me contestó: Soy el Río de la Plata
y el Paraná y Paraguay...Soy el Río de los Pájaros
y El Salto y Yaciretá...bajando soy Cataratas,
brillando soy Yverá, y en el vientre de la tierra
soy la Vida que vendrá...

J. Zini y de M. Barbona

Contextualización

Los argumentos, fundamentos y razones expuestos en este capítulo evidencian la importancia, creatividad e innovación del trabajo presentado en esta tesis como una herramienta para el correcto gerenciamiento ambiental en cuanto a calidad de aguas, puntualmente del río Corriente como parte integrante del Sistema Iberá, protegido como reserva natural.

La Reserva Natural Iberá fue creada en el año 1983 por la Ley PROVINCIAL N° 3771, posteriormente en el año 1993 por Ley N° 4736 incorpora al sistema estatuido a esta, establece su régimen y crea por su art. 12 el Parque Provincial Iberá, y el Decreto 1440/09 procede a reglamentar la Ley 4736.

La autoridad de aplicación es la Dirección de Parques y Reservas la cual depende del Ministro de Producción, Trabajo y Turismo de la Provincia de Corrientes y el Instituto Correntino del Agua y del Ambiente (ICAA) es autoridad de aplicación de la Ley 5067 de Evaluación de Impacto Ambiental y del Decreto Ley 191/01 Código de Aguas de la Provincia de Corrientes. Estos organismos actúan coordinadamente en la aplicación de la normativa vigente existente en la Reserva Natural del Iberá.

La Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) constituye la incorporación de una nueva exigencia ambiental para la integración y coordinación en los procesos de preparación y adopción de directrices y lineamientos públicos que supera la tradicional sectorialización en el diseño de políticas y planes. La Evaluación Ambiental Estratégica (EAE), es uno de los instrumentos más completos en la toma de decisiones en aquellas iniciativas de desarrollo que constituyan una amplia afectación del ambiente.

Es superadora de la Evaluación de Impacto Ambiental (aunque tiene una lógica similar, pero en la ejecución el enfoque es diferente, son complementarias y no repetitivas) en la medida que la primera asciende en jerarquía respecto de la toma de decisiones, esto se traduce en una alerta temprana o estratégica sobre los posibles efectos que una política, plan o

programa pudiera ocasionar sobre el ambiente al predecir y evaluar con anterioridad al proyecto los potenciales efectos adversos sobre el ambiente y, por lo tanto, posibilitar no sólo la mitigación (como en la EIA) sino la modificación lisa y llana de lo propuesto. Con matices, según algunos autores, la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) surge como reconocimiento de los límites de eficiencia y eficacia de las Evaluaciones de Impacto Ambiental para evaluar ambientalmente situaciones complejas.

En realidad, el concepto, tal como se formula y aplica actualmente, abarca una amplia gama de definiciones conceptuales, que surgen según la nomenclatura generada por países o instituciones, Evaluación de Impacto Ambiental Estratégica y Acumulativa de las Plantaciones de Arroz en el Área de la Reserva Iberá en realidad se refieren a como se evalúan las actividades situadas por sobre el nivel de proyectos de inversión individuales, sean estos públicos o privados.

Del universo de estas, se destaca la que suscribe Brian Clark y que sostiene que la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) se puede entender como un concepto relativamente sencillo basado en aplicar los principios de la Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) a políticas gubernamentales, planes (sectoriales y territoriales) y programas de acción, en ejecución o propuestos (Clark 1996).

Por su parte Partidario (Partidário 2012) agrega que la EAE ha demostrado que sus objetivos requieren de un enfoque de pensamiento estratégico en torno a la toma de decisiones, fomentando la integración de ambiente y sustentabilidad y fijando condiciones para acoger propuestas de desarrollo que conllevan opciones lo que exige promover la cooperación institucional y el diálogo y evitar el conflicto.

Finalmente el BID en su Guía para la aplicación de la EAE, como una herramienta de gestión (Banco Interamericano de Desarrollo-BID 2009) señala que la aplicación práctica de la conceptualización de la EAE ha llevado a que se plantee que el instrumento sea visto como una “familia de herramientas”, la que incluye desde enfoques más ligados a la evaluación de impacto ambiental

de proyectos hasta perspectivas más recientes basadas en evaluaciones de sostenibilidad ambiental y social que han ampliado el alcance estratégico de la Evaluación Ambiental.

En este marco sostiene, entonces, que la EAE debe ser entendida como un proceso altamente adaptativo y flexible a los contextos político-institucionales, no solo de los países, sino también de la cultura de decisión que permite un enfoque preventivo de la evaluación ambiental consistente en identificar y revisar las consecuencias de las decisiones antes de que ellas sean asumidas y ejecutadas.

En realidad, el concepto, tal como se formula y aplica actualmente, abarca una amplia gama de definiciones conceptuales, lo cual a veces conduce a confusiones y ambigüedades, las que surgen, especialmente, porque los diferentes países y organizaciones han creado su propia nomenclatura y definiciones conceptuales respecto de cómo deben ser evaluadas las actividades que se sitúan por sobre el nivel de proyectos de inversión.

Por lo tanto, hoy abundan en la literatura términos tales como evaluación de políticas, evaluación de toda un área, evaluación ambiental regional, evaluación ambiental sectorial. Cabe destacar que el concepto de EAE también se asocia actualmente con la creación de la Agenda Local 21, esto es, los planes nacionales de desarrollo sustentable, indicadores de sustentabilidad y otros métodos que se han adoptado para implementar la Agenda Ambiental derivada de la Cumbre Ambiental efectuada en Río de Janeiro en 1992.

De entre las múltiples definiciones que registra la literatura específica se recogen aquellas consideradas representativas de las cuestiones clave que articulan la EAE y que además muestran el proceso evolutivo seguido en los últimos veinte años.

Desde los países europeos definen a la EAE como el “proceso formalizado, sistemático y exhaustivo de evaluar los efectos ambientales de una política, plan o programa y sus alternativas, que incluye la preparación de un informe sobre hallazgos de la evaluación cuyos resultados utiliza para una toma de decisiones transparentes”; dos años después la Commonwealth

Environment Protection Agency de Australia basándose en la definición anterior indica que se trata de un “procedimiento para considerar los impactos ambientales de políticas, planes y programas en los niveles más altos del proceso de decisión con el fin de alcanzar un desarrollo sostenible” (Thérivel, R., Wilson, E., Thompson, S., Heany, D. and Pritchard 1992).

Sadler y Verheem desde el Ministerio de Vivienda, Planeamiento Espacial y Ambiente de Holanda, definen un concepto más afinado diciendo que “es el proceso formalizado, sistemático y amplio para determinar y evaluar las consecuencias ambientales de las políticas, planes o programas propuestos para asegurar que se incorporen plenamente y se aborden adecuadamente en la etapa más temprana posible de la adopción de decisiones, simultáneamente con consideraciones económicas y sociales” (Sadler y Verheem 1996).

Poco más tarde, en la década del 2000 se consignan al menos dos definiciones que actualizan el valor y sentido de la EAE, mostrando, asimismo, una evolución que confirma su valor.

Mercier y Ahmed (2004) la definen como “Una aproximación participativa para elevar los aspectos ambientales y sociales para influenciar la planificación del desarrollo, la toma de decisión y la implementación a un nivel estratégico”; en tanto que Partidário (Partidário 2012) formuló una definición de las EAEs calificándolas como “un instrumento de apoyo a la decisión que se desarrolla en la forma de un proceso, se aplica a decisiones de naturaleza estratégica, normalmente traducidas en políticas, planes, programas, y se constituye como un proceso sistemático de identificación, análisis y evaluación previa de impactos de naturaleza estratégica.”

En términos más específicos, en el año 2006, la Comisión Holandesa para la Evaluación Ambiental describe la EAE como “instrumento para estructurar el debate público y gubernamental en la preparación de políticas, planes y programas; alimentar este debate a través de una sólida evaluación de las consecuencias ambientales y sus interrelaciones con los aspectos sociales y económicos; y asegurar que los resultados de la evaluación y el debate se tomen en cuenta durante la adopción de decisiones y la implementación”.

De este modo, la protección de los ecosistemas se ha convertido en un asunto de Estado y un objetivo de prioritaria importancia en los temas de sustentabilidad ambiental que lleva a enfrentar grandes retos en todos los aspectos de la agenda ambiental, que comprende temas fundamentales como la conciliación de la protección del medio ambiente con la competitividad de los sectores productivos y con el desarrollo social, que trasciendan las esferas de actuación de una sola dependencia o institución gubernamental, y que involucren la participación activa de la sociedad en su conjunto.

Se puede decir que el valor de la EAE está dado por los propósitos que cumple en términos de toma de decisiones ya que apunta a la comprensión de las consecuencias para el ambiente de las Políticas, Planes y Programas, la consideración de los temas ambientales junto con los factores económicos y sociales y la transparencia del proceso de toma de decisiones. A ello se puede agregar una cuestión no menor, como es la validación ante la comunidad de los distintos instrumentos de planificación.

Sin embargo, la toma de decisiones presenta requerimientos distintos que están asociados a los niveles en que se tomen tales decisiones; así en el nivel de políticas se evalúa el significado ambiental de las grandes decisiones, se toman opciones de protección y se definen acciones e instrumentos para alcanzar los objetivos ambientales. En el nivel de Planes y Programas, por otra parte, se valora el ambiente, se eligen las alternativas más adecuadas según los efectos ambientales potenciales, pero referenciándola a los aspectos políticos, sociales, económicos y técnicos.

La Evaluación Ambiental Estratégica puede aplicarse a la totalidad de un sector como a la política nacional sobre energía o a una zona geográfica como puede ser una propuesta de manejo de una cuenca hídrica o en el contexto de un plan de desarrollo regional; es decir, que como instrumento de gestión puede, alternativamente, aplicarse a la evaluación de políticas, a la de un área determinada, a la evaluación ambiental regional o a la evaluación ambiental sectorial.

En los últimos años se han tomado varias iniciativas importantes a fin de extender la gama y alcance de la EAE, las modalidades más aplicadas se refieren a las evaluaciones regionales, las acumulativas y las sectoriales.

La Evaluación Ambiental Regional es el proceso que determina las implicancias de alcance regional, ambientales y sociales de desarrollos multisectoriales contenidos en un área geográfica definida y durante un cierto período; permite una visualización y posibilidad interpretativa para la toma de decisiones sobre áreas o espacios singulares ya sea por su complejidad o dinamismo o vulnerabilidad, en el que se superponen o superpondrán numerosas actividades, incluso las de carácter urbano, algunas de ellas potencialmente problemáticas para la conservación de los recursos naturales.

Con frecuencia las EARs se aplican en procesos de planificación de nuevos lugares para iniciar emprendimientos diferentes a los ya existentes tales como: el paso de un ambiente natural dedicado a la actividad ganadera extensiva a una explotación agrícola como la forestal o arrocera (cambios en los usos de suelo), cambios en la accesibilidad del territorio, modificación en el consumo de recursos, afectación directa a espacios valiosos, entre otros.



Esteros del Iberá

La Evaluación Ambiental Acumulativa es el proceso que permite verificar los efectos de un proyecto que se suma a desarrollos ya establecidos en un área; puede aceptarse que es la manera más efectiva de actuar ante la presencia de uno o más proyectos en una porción de territorio con actividades preexistentes, ya que la aplicación de varias EIAs parciales si bien podrían

identificar los problemas, no resultan ser el camino más eficiente para evitarlos o corregirlos. Consiste en evaluar los impactos acumulativos concentrándose en la relación sinérgica entre impactos de desarrollos actuales, pasados y en algunos casos futuros, pero habitualmente también en un área definida, por lo que la EAA suele coincidir en parte con la Evaluación Ambiental Regional (AER), especialmente si se toma en cuenta que cada lugar tiene una capacidad de carga o unos límites aceptables de cambio que en la sumatoria de proyectos podrá ser superado.

La Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) utiliza de manera funcional a los contenidos conceptuales, metodológicos e instrumentales que la sustentan.

PREMISAS CONSIDERADAS

Los aportes de esta tesis parten de la definición de conceptos y reflexiones generales que articulan lo ambiental con la sustentabilidad del desarrollo y la toma de decisiones para la acción en el largo plazo, vinculadas a la calidad del agua del río Corriente, cuestiones que están en la base de una Evaluación Ambiental Estratégica.

Sin duda la gestión ambiental llevada a cabo en las últimas tres décadas muestra que la perspectiva ambiental en el proceso de desarrollo ha tenido como eje central, y la experiencia lo ha demostrado, la adecuación de los proyectos al entorno, apreciación que incluye el reconocimiento de aciertos y errores en los procedimientos, así como los avances y limitaciones en el instrumental generado para ello.

Estas cuestiones se refieren a la integración entre los diversos factores y procesos que forman parte del sistema complejo socio-físico-cultural que constituye el medio ambiente y la o las formas en que se producen las modificaciones a que dan lugar las acciones propias de las actividades de una sociedad en procura de su sostenibilidad en un determinado espacio.

El requerimiento de una “Evaluación de impacto ambiental estratégica y acumulativa” si bien, por una parte, plantea la necesidad de dar respuesta a

una problemática específica, ya que da cuenta de los efectos de las actividades humanas sobre los ecosistemas, por otra parte resulta una excelente oportunidad para encarar a futuro una gestión ambiental a través de la definición de políticas ambientales basadas, precisamente, en el conocimiento y manejo de los efectos de las intervenciones sobre el sistema natural, social y cultural.

Este trabajo, ha basado su tarea con la valiosa información disponible, la consulta a referentes, trabajos científicos sometidos a juicios de pares y documentos producidos por organizaciones internacionales ampliamente reconocidas.

La articulación del saber ambiental que contiene toda Evaluación Ambiental se sustenta en los complejos contextos espaciales (aspectos políticos, sociales, culturales y económicos), temporales (mediano y largo plazo) y culturales (diversidad cultural, pertenencia) en los que se desarrollan las actividades que dan lugar a las transformaciones ecosistémicas y a la provisión de beneficios.

Las visiones de desarrollo no son únicas y los diferentes actores sociales privilegiarán las propias tanto en la definición de objetivos como valoración de perjuicios y beneficios derivados de las acciones; esto es particularmente importante teniendo en cuenta que en la provincia de Corrientes las visiones de desarrollo derivadas según sea de una lógica del mercado, del desarrollismo o de los movimientos ambientalistas van asociadas a la cuantificación objetiva de procesos ecosistémicos que requiere instalar la discusión en una etapa anterior a la de los beneficios, posibilitando una definición de la visión del desarrollo y una valoración de las consecuencias de las acciones por parte de los actores.

La calidad de un recurso hídrico para sostener un desarrollo sustentable requiere decisiones que suponen evaluaciones de sostenibilidad, proyección de escenarios, la provisión de conflictos potenciales y el diseño de estrategias para abordarlos; la aplicación de la política ambiental con criterios de transversalidad; desafíos y oportunidades ambientales en los contextos de

territorios, mejoramiento de la competitividad y protección del capital natural; incremento de bienes y servicios ambientales, entre otros. Y entonces es aquí donde la información generada en esta tesis expresamente sobre calidad de aguas del río Corriente adquiere vital predominancia.

La expansión de la agricultura y ganadería viene generando transformaciones que generan diferentes opiniones: por una parte, el sector productivo celebra y fomenta la incorporación de nuevas áreas productivas al mapa agrícola del país y la generación de ingresos que ello, indudablemente, implica. En general produce modificaciones en la capacidad de los ecosistemas de proveer servicios ecosistémicos esenciales como mantenimiento de la biodiversidad, control de erosión, regulación de la concentración de gases, regulación climática e hídrica, entre otros, pero también y de forma más actualizada la Evaluación de los Ecosistemas del Milenio (*MEA -Millennium Ecosystem Assessment*. 2005) reconoce como un servicio ecosistémico de soporte a los propios ecosistemas, de manera que las actividades agropecuarias, bajo prácticas de manejo adecuado podría considerarse también un servicio ecosistémico como producción de alimentos.

Por otra parte, otros sectores de la comunidad científica y las ONGs alertan sobre los riesgos que implica el modelo adoptado, en relación a la sustentabilidad de los ecosistemas y de los sistemas sociales.

En relación al caso que nos ocupa, la Reserva Iberá, la presencia de un variado conjunto interactivo de paisajes le aporta una alta ecodiversidad y las aguas le confieren un valor estratégico para el desarrollo sostenible, motivos centrales por los que el Iberá puede ser considerado un sitio clave de biodiversidad. Las funciones ecológicas de un ecosistema de este tipo acuerdan, a su vez, al Iberá un valor monetario significativo que requiere una adecuada distribución de beneficios económicos y ambientales. En medio de ello la sociedad toda se debe una discusión acerca de cómo dotar al Estado de los instrumentos que regulen las consecuencias de las decisiones privadas sobre los recursos naturales.

AMBIENTE Y SUSTENTABILIDAD ---

La sustentabilidad ambiental del desarrollo expresa o debe expresar, una relación entre la mantención de la capacidad de sustento de los ecosistemas para absorber y recomponerse ante la presión de uso sobre los recursos que contienen; es un concepto complejo cuya operativización exige aceptar que tanto las tasas de recomposición de los recursos naturales como las de regeneración para los ecosistemas deben considerarse como “capital natural”.

La Evaluación Ambiental Estratégica constituye la incorporación de una nueva exigencia ambiental para integración y coordinación en los procesos de preparación y adopción de directrices y lineamientos públicos que supera la tradicional sectorialización en el diseño de políticas y planes.

A las preocupaciones tradicionales (la programación del gasto público y su distribución sectorial, los desequilibrios regionales, la productividad económica y la distribución social de la riqueza, los incentivos al proceso de industrialización, al incremento de la productividad, la adquisición y producción de tecnologías, etc., se suma ahora la consideración del cómo hacerlo, hasta donde presionar los sistemas naturales, cómo mejorar la calidad ambiental.

En esta línea y más allá de los matices, el enfoque ambiental no puede dejar de tener en cuenta aquellas cuestiones consideradas el núcleo del pensamiento ambiental con el que se deberá contar para obtener las modificaciones buscadas:

a) La caracterización de lo ambiental como un sistema contextual. Es decir que estamos observando los hechos de una realidad o mejor un trozo de esa realidad, que pertenece a un sistema cuyos componentes a seleccionar para la observación requieren definir los límites del sistema y sus interrelaciones internas y externas.

b) La identificación y análisis de situaciones ambientales caracterizadas por su complejidad bajo un enfoque procesual, en tanto el análisis de los procesos permite definir los cambios que tienen lugar en el sistema. En lo

específico ello supone analizar los cambios producidos en el medio físico, en los métodos de producción, en las condiciones de vida, en las relaciones socioeconómicas y que en su conjunto hacen a las modificaciones de los modelos productivos, de uso del suelo, de provisión de infraestructura y servicios, etc.

c) La procesualidad como comportamiento a lo largo del tiempo, tomando en cuenta la dinámica de los sistemas y las circunstancias que desestructuran y reestructuran, es decir aquellas situaciones que redefinen el sistema en estudio y sus componentes.

Pero estas cuestiones que hacen al nudo central en el análisis ambiental, han puesto en evidencia las dificultades de la aplicación práctica, a la hora de la acción; una condición limitante es la organización sectorial que presentan las estructuras gubernamentales ya que plantea la dificultad de abordar cuestiones ambientales, esencialmente intersectoriales o multisectoriales en esquema con orientación sectorial.



Puente sobre el río Miriñay

LEGISLACIÓN EN MATERIA AGUAS

La legislación local, Decreto ley 191/01. Código de aguas de la provincia de Corrientes en su capítulo I “de la clasificación de las aguas en relación a su dominio y uso” de los cursos de agua-Artículo 23, se extrae que pertenecen al dominio público de la Provincia de Corrientes, todas las aguas que corren por cauces naturales, quedando comprendidos los ríos, arroyos y torrentes provenientes de aguas de vertientes, de fuentes pluviales y otras que las alimenten o formen, y los respectivos cauces y sus playas que se extienden hasta la línea de ribera. Cualquier uso especial de agua subterránea, requerirá permiso de la Autoridad de Aplicación (art. N°45). El Instituto Correntino del Agua (I.C.A.) será la Autoridad de Aplicación de todo el sistema normativo hídrico con facultad y atribución jurisdiccional y de política administrativa según se prevé en este Código. (art. N°20) Ejerce el poder de policía comprende, en especial, la administración, control y vigilancia del aprovechamiento, uso, conservación y preservación de los recursos hídricos y de aquellas actividades que puedan afectarlos. A requerimiento del ICAA, en cumplimiento de su cometido, le será prestado el uso de la fuerza pública. El ICAA o quienes estén debidamente autorizados por ella, podrán ingresar, previa notificación, en cualquier lugar de la propiedad pública o privada, a los fines de fiscalizar o realizar estudios u obras públicas. Tratándose de propiedad privada, en caso de mediar oposición justificada, la Autoridad de Aplicación deberá considerarla y resolver por acto fundado (*Decreto ley 191/01. Código de aguas de la provincia de Corrientes 2001*).

Excepcionalmente, sin previa notificación, podrán ingresar para evitar o remover un daño o peligro inminente, siempre que las circunstancias lo justifiquen y que no se exceda de los límites indispensables para ello. Otorga concesiones de uso de las aguas públicas, para usos especiales (art. N°200).

Cualquier aprovechamiento de agua pública o privada y/ u obras de defensas contra los efectos nocivos de las aguas, deberá encuadrarse en las previsiones de la Ley N° 5067 de Impacto Ambiental. Los usos de las aguas

públicas pueden asumir las siguientes formas: 1) Uso común: es aquel que se ejerce directamente por el usuario y sin previa autorización de los órganos administrativos competentes; 2) Uso especial: es aquel que requiere permiso o concesión otorgado por la Autoridad de Aplicación. La concesión de uso del agua pública otorgada de conformidad con el Código de Aguas no implica la enajenación alguna del recurso hídrico en sí mismo, es el acto administrativo mediante el cual el Estado Provincial otorga un derecho subjetivo al uso especial de aguas, obras, materiales en suspensión, márgenes, cauces y lechos. Regula y administrará los usos de las aguas para fines agrícolas. Autoriza y aprueba la construcción de obras hidráulicas, pudiendo disponer el retiro, modificación, demolición o cambio de ubicación de las obras privadas.

SANCIONES: Ante la infracción o incumplimiento a las disposiciones del Decreto Ley 191/01 y a la Reglamentación que en su consecuencia se dicte, constituyen contravención, y habilita al ICAA, previa audiencia del interesado, a imponer las sanciones que pueden ser: 1) multa de mil a cincuenta mil pesos; 2) caducidad de la concesión o del permiso, y de la prohibición de que el usuario continúe con la explotación de sus industria o comercio mientras siga empleando elementos prohibidos o sustancias tóxicas; 3) Sanciones conminatorias que podrán ser de una suma de diez a cien pesos la cual se aplicará por día, por semana o por mes, mientras la infracción subsista, 4) Además de las multas y como accesorias de las sanciones podrá ordenar la destrucción a costa del infractor y/o responsable de las obras y trabajos en infracción que hubieren construido, o a reponer la situación material al estado anterior al hecho sancionado, si éste no lo hiciere en plazo que se le hubiere fijado.

SOBRE MONITOREO Y CALIDAD DE AGUA_____

Las modificaciones a largo plazo tienen, en el monitoreo, un instrumento que requiere establecer criterios y pautas que permitirán verificar los efectos de posibles acciones antrópicas sobre el ecosistema. La tarea más

importante radica aquí, en fijar los límites con criterios coherentes, de acuerdo a las políticas preservacionistas relativas a los cuerpos receptores y los efluentes, y no menos importante los sitios de volcamientos.

La definición de límites o condiciones aceptables de volcamientos de efluentes con matriz líquida consecuencia de actividades antrópicas deberá dar paso a “normas de admisibilidad”, según políticas que se establezcan sobre la base de valores ambientales prioritarios para la Provincia de Corrientes que se expresan en los principios de creación de la Reserva (Vazquez 2003).

En la determinación de los límites, es decir, de cuánto es capaz de recibir o soportar un determinado cuerpo receptor se trabaja actualmente en virtud de un convenio vigente entre el ICAA-Ministerio de la Producción de la Provincia de Corrientes y la Facultad de Ciencias Exactas y naturales y Agrimensura (FaCENA) de la Universidad Nacional del Nordeste, en base a una metodología y acciones concretas para el avance en la obtención de información fidedigna.

Estos estudios tienen por objetivo determinar la calidad fisicoquímica y bacteriológica de los recursos hídricos de la zona central de la Provincia de Corrientes de modo de caracterizar estos cuerpos de aguas para conocer su naturaleza y poder prever o predecir probables cambios que ocurran como consecuencia de impactos antrópicos.

Esto permitirá tener una línea de base indispensable para poder comparar probables cambios futuros en la composición de los recursos hídricos y asociar esos cambios con actividades antrópicas (productivas o no), en particular sobre acciones producidas por la actividad específica en cuestión (arroceras).

Las condiciones de volcamientos de todo tipo de desechos al ambiente, requiere previamente a su reglamentación, conocer perfectamente cada recurso para poder decidir sobre cantidades y tipos de sustancias que pueden absorberse, convertirse y/o acumularse por el recurso. Es decir, dónde y cómo deber ser liberadas dichas sustancias. Habrá que advertir que la conservación del recurso debe aceptar que como consecuencia del proceso tecnológico se

generen sustancias residuales contaminantes para lo cual en la reglamentación habrá que asegurar que dichas sustancias lleguen al medio ambiente en una dosis tolerable capaz de ser absorbida por el sistema ecológico.

Efectivamente, si bien el conocimiento de la naturaleza de los cuerpos de agua es una carencia al día de hoy ya que no existen estos estudios con el rigor y la temporalidad necesarios, ni existe una unidad técnica con capacidad física y humana para llevar adelante los estudios de manera sistemática y exhaustiva, se destaca al respecto, como aporte positivo, que se encuentra en vías de aprobación por parte del gobierno de la Provincia de Corrientes y la UNNE un proyecto de creación de un Laboratorio de Química Ambiental como herramienta que permita en el futuro resolver problemas ambientales que requieran comprobaciones fisicoquímicas y biológicas.

En este sentido se considera vital destacar la importancia y oportunidad de la obtención de información a través del tiempo que conseguiría establecer líneas de base sobre la capacidad de los recursos para absorber futuros impactos antrópicos y realizarse inferencias sobre cambios o modificaciones si no se tienen registros de su composición o estructura previo a su afectación por distintas actividades.

Con respecto a este punto, se tiene información con algo de consistencia, pero aún insuficiente, que permiten hacer algunas afirmaciones en cuanto a probable contaminación o potencialidad de la Evaluación de Impacto Ambiental Estratégica y Acumulativa de las Plantaciones de Arroz en el Área de la Reserva Iberá. Para concretar este objetivo, de modo fehaciente, todavía falta generar más información.

No obstante, puede hacerse alguna inferencia de tipo general, aunque con salvedades que surgen de la información generada hasta el momento por el análisis fisicoquímico y bacteriológico de los cuerpos de aguas estudiados para el Sistema Iberá. Las mismas indican que no han sido detectadas situaciones alarmantes o anómalas que evidencien situaciones agudas o crónicas en los cuerpos de agua estudiados (sistema Iberá), que sean motivadas por la actividad arrocera específicamente, lo que incluye transgresión a niveles

de contaminantes para actividad agropecuaria establecidos por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, Cuenca del Plata y Decreto N° 831/83, reglamentario de la Ley Nacional N° 24.051 de Residuos Peligrosos (Constitución Nacional- y Artículo 41 1992); que la aparición esporádica, ocasional y discontinua de biocidas en todas las cuencas estudiadas como consecuencia de la actividad agrícola en los cuerpos de agua monitoreados; que no se han detectado, hasta el momento, situaciones problemáticas o alarmantes que evidencien situaciones agudas o crónicas en relación a los niveles de afectación.

La actividad conjunta llevada a cabo por las instituciones intervinientes UNNE-ACPA-ICAA y la consiguiente retroalimentación de la información, muestra como valor más destacado la aproximación a la protección ambiental óptima y la sincronización entre Estado y productores en el uso y vigilancia de productos agroquímicos utilizados como parte de los emprendimientos productivos arroceros de la región.

Los parámetros fisicoquímicos analizados originaron una extensa base de datos con los resultados que obra en poder de las instituciones intervinientes en los estudios ICAA y FACENA-UNNE.

El caso es, sin embargo, que nos propongamos examinar el problema a la luz de nuestras propias condiciones. Para ello es apropiado formularse un esquema de acción que responda a dos preguntas esenciales (Vazquez 2003).

¿Cuál es el objetivo a fijar en la utilización de los recursos hídricos?

¿Cuál es la respuesta del cuerpo receptor a las cargas a que se lo somete?

La política de conservación-protección que está taxativamente expresada en la creación de la Reserva y su Decreto Reglamentario no mencionan, sino en forma muy genérica, las condiciones en cuanto a calidad de aguas de los recursos hídricos.

En virtud de la escasez o insuficiencia de definiciones y herramientas normativas y de control se proponen acciones tendientes a aportar soluciones en este tópico.

Es necesario considerar, en consecuencia, los siguientes aspectos relacionados con la política de preservación necesaria para estos recursos:

1. Criterios de calidad de agua. Normas Nacionales e Internacionales
2. Métodos de control de la calidad de las aguas lo que incluye infraestructura física y humana para realizarla.
3. Usos de los cursos de aguas, predominantes o prioritarios.
4. Desarrollo de modelos para la determinación de la capacidad de dilución y dispersión de los cursos de aguas.
5. Aplicación de estos conceptos a nuestro país de manera homogénea y en particular a la Reserva del Ibera.

CRITERIOS DE CALIDAD DEL AGUA_____

Entre los distintos criterios usados para evaluar la calidad de efluentes del agua, en lo referente al control de la polución, existen dos que por su relevancia sobresalen netamente, aquel que fija normas sobre efluentes o descargas y el que regula la calidad del cuerpo receptor (Vazquez 2003).

El Código de Aguas de la Provincia no establece taxativamente límites permisibles para alteración del recurso agua. Y la Norma recientemente aprobada por el ICAA tampoco expresa taxativamente condiciones de calidad de los recursos hídricos, ni en general ni en particular. En consecuencia, el establecimiento de normas adecuadas es una tarea pendiente que debe abordarse como condición necesaria indispensable.

CONTROL DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS_____

En este punto es vital destacar que los estudios que se llevan a cabo en la zona de la Reserva por el ICAA- ACPA. En esta tesis se presentan los resultados de los monitoreos que se realizaron en la cuenca Iberá en el período 2011-2018.

En este marco se considera necesario definir los usos de los cuerpos de agua, que incluya el recurso en estudio, a través de políticas integrales que, a manera propositiva, en la tarea conjunta que se realiza por los organismos ICAA-FACENA-UNNE, no se sugiere contenga. El tratamiento de los desechos no es la única manera de alcanzar los niveles fijados para los cursos receptores. Son varios los recursos a aplicar, ya sean solos o combinados entre sí para alcanzar esos niveles, a saber: modificación de la capacidad asimilativa del cuerpo receptor, reducción de la generación de desechos y/o reducción de los desechos luego de su generación. No todos los procedimientos son apropiados para todos los casos y la elección adecuada dependerá de cada problema particular.

En general los cuerpos de agua estudiados no tienen un uso único por lo cual es conveniente, previo a fijar los criterios de calidad, precisar cuál debe ser el destino predominante del mismo, con el fin de evaluar las obras a realizar para que cumpla dicho destino, determinar las características de calidad del agua y la de los efluentes que podrán volcarse al curso sin alterar la calidad del agua. Teniendo en cuenta que estas decisiones deben mostrar un resultado positivo para la sociedad en términos del balance entre beneficios a obtener y el costo del tratamiento de los desechos.

DESARROLLO DE MODELOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DILUCIÓN Y DISPERSIÓN.

En el marco del proceso de la Evaluación Estratégica se impulsa el desarrollo de estos modelos para el Sistema Iberá, con la información generada, sistematizada y complementada con estudios y relevamientos hidráulicos con modelado matemático comprobado en el sistema y solo para este sistema. Sin duda habrá que contar con políticas de preservación de los recursos hídricos y asociado con ello, todo lo referente a vida acuática vegetal y animal.

Para esto, los estudios de base de los recursos hídricos que se llevan a cabo, son la primera herramienta necesaria e imprescindible para avanzar

luego con las consideraciones hidráulicas que son especiales y distintas según cada cuerpo de agua.

Una aproximación metodológica nos indica que se deberían enfocar una serie de procesos clave como la evapotranspiración, la dinámica de la capa freática y la escorrentía superficial basados en estudios de campo, el uso de sensores remotos, modelos de simulación (de drenaje y recarga de aguas subterráneas, de evaluación de aportes de sedimentos), entre otros.

El presente normativo provincial muestra vacíos en lo que hace a contaminación de cuerpos receptores, así como tampoco está clara la gestión de vigilancia y poder de policía de los organismos del Estado con delegaciones de responsabilidades expresas y taxativas (ICAA y Administración Obras Sanitarias de la Provincia de Corrientes).

ASPECTOS PROPOSITIVOS DESTACADOS

Al día de hoy, la posibilidad de considerar que el cuerpo de agua en estudio podría presentar potenciales alteraciones en distintos grados según la zona, en virtud de los registros experimentales realizados, constituye una hipótesis que se podrá determinar mediante el seguimiento de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos seleccionados como indicadores de contaminación, que surgen de los estudios que se llevan a cabo en la actualidad y se sugieren como gestión propositiva para la remediación.

La continuidad de la vigilancia sin interrupciones y la implementación de la herramienta de comprobación de probables alteraciones por cambios en las condiciones fisicoquímicas y biológicas naturales que se hayan definido como prioritarias en las políticas de preservación y conservación se consagra como objetivo a alcanzar.

Como una consideración final, relacionada a la calidad de aguas, podría afirmarse que han existido a lo largo del tiempo, en que se han llevado a cabo los estudios, situaciones que merecen atención.

Del análisis surgido de la información disponible hasta el momento (análisis físicoquímicos de los cuerpos de aguas del Sistema IBERA), se puede afirmar que no han sido detectadas situaciones alarmantes o anómalas en los mismos, que sean motivadas por la actividad arroceras, específicamente.

Respecto al programa de Monitoreo de Calidad de Agua cabe efectuar algunas consideraciones. La tarea más importante radica en fijar los límites con criterios coherentes, que surjan de políticas preservacionistas respecto los vertimientos sobre cuerpos receptores y no menos importante, de acuerdo a sitios de volcamiento.

Cómo se define, qué y cuánto es capaz de recibir o soportar un determinado cuerpo receptor, es parte de la tarea que lleva a cabo en virtud de un convenio vigente entre el ICAA Ministerio de la Producción de la Provincia de Corrientes y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (FACENA) de la Universidad Nacional del Nordeste, con una metodología y acciones concretas para el avance en la obtención de información fidedigna. Estos estudios, que se llevan a cabo, tienen por objeto determinar la calidad físicoquímica y bacteriológica de los recursos hídricos de la zona central de la Provincia de Corrientes de modo de conseguir caracterizar estos cuerpos de aguas para conocer sus naturalezas para, en el futuro, poder prever o predecir probables cambios que ocurran como consecuencia de impactos antrópicos. Esto permitirá tener una línea de base indispensable para poder comparar probables cambios futuros en la composición de los recursos hídricos y asociar esos cambios con actividades antrópicas (productivas o no) en el ámbito de toda la Provincia de Corrientes y en particular sobre acciones producidas por la actividad específica en cuestión (arroceras).

Con la aplicación de los resultados de la actividad conjunta llevada a cabo por las instituciones intervinientes UNNE-ACPA y ICAA y la consiguiente retroalimentación de la información, el valor más destacado de esta actividad es la aproximación a la protección ambiental óptima y la sincronización entre el Estado y los productores en el uso y vigilancia de productos agroquímicos

utilizados como parte de los emprendimientos productivos arroceros de la
región.



Laguna Iberá

CAPÍTULO III



...Voy siguiendo un camalote
Salpicado con estrellas
Que por el remanso va...

T. Parodi

Materiales y Métodos

Los Estudios Observacionales corresponden a diseños de investigación cuyo objetivo es "la observación y registro" de acontecimientos sin intervenir en el curso natural de estos. Las mediciones, se pueden realizar a lo largo del tiempo (estudio longitudinal), ya sea de forma prospectiva o retrospectiva; o de forma única (estudio transversal). Por otra parte, este tipo de estudios pueden ser descriptivos, cuando lo que se pretende es "describir y registrar" lo observado, como el comportamiento de una o más variables en un grupo de sujetos en un periodo de tiempo; o analíticos, que son aquellos que permiten "comparar grupos de sujetos" sin que exista un proceso de asignación de los individuos en estudio a una intervención determinada, siendo por ende el investigador un observador y descriptor de lo que ocurre.

Este estudio apunta a generar información de alta calidad y confiabilidad que pueda utilizarse como herramienta en el gerenciamiento del uso y aprovechamiento del río Corriente como recurso hídrico de importancia regional. En la actualidad en la Provincia existen algunas normativas sobre límites y volcamiento de efluentes industriales y urbanos, según distintos destinos de evacuación. La mayor parte de estas se han impuesto extrapolando normas nacionales que fueron establecidas para otros cuerpos de aguas. Por ello es vital disponer de información real histórica y actual del cuerpo receptor, en este caso del río Corriente, para que a partir de ella se puedan establecer, según políticas de conservación, cuáles serán las condiciones que deberían exigirse a futuros emprendimientos, ya sean industriales y/o urbanos que pudieran modificar en el futuro la calidad del río, principal motivación de este trabajo.

Con el fin de satisfacer el objetivo propuesto se establecieron pautas metodológicas para realizar un seguimiento, como la generación de información analítica espacial y temporal, de forma de generar la mayor

cantidad de elementos posibles para conseguir la caracterización de río Corriente de manera confiable.

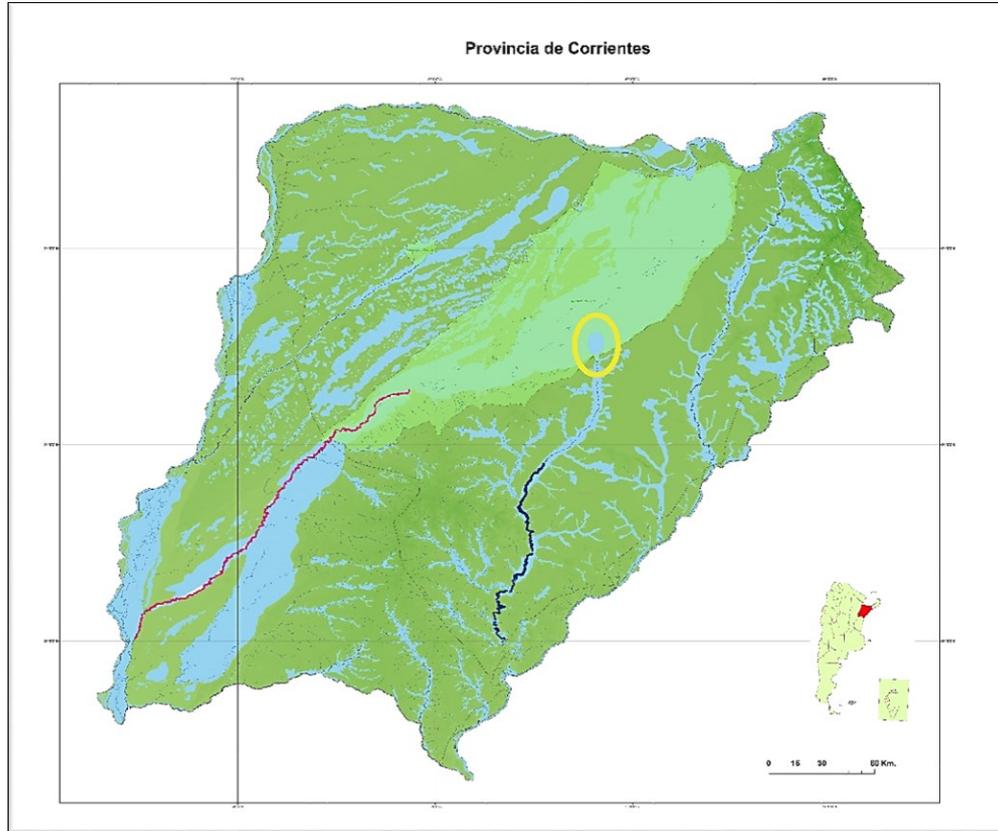


Figura III.1. Mapa hidrográfico de la provincia de Corrientes. En rojo el RÍO CORRIENTE. En Azul Río Miriñay. Círculo amarillo Laguna Iberá. Fuente: Inst. Geográfico Nacional (IGN) - Argentina

MUESTREO

Las campañas de muestreo se diseñaron para el estudio de los cuerpos de agua de la cuenca Iberá. Se tomaron muestras de agua superficial durante el periodo 2011-2018 en diferentes campañas de muestreo, realizadas en cuatro puntos ubicados sobre las márgenes del río Corriente, un punto en la laguna Iberá y un punto sobre el río Miriñay.

Los puntos de muestreo se seleccionaron tomando en consideración la extensión del curso, son sitios georreferenciados de fácil acceso y reproducibilidad como puentes sobre el río, y en el caso de la laguna se tomaron las muestras desde embarcaciones. Tabla III.1.

PLAN DE MUESTREO

-SELECCIÓN DE PUNTOS GEOGRÁFICOS SOBRE EL RÍO CORRIENTE PARA LA TOMA DE MUESTRA, DESDE SU NACIENTE HASTA CASI SU DESEMBOCADURA EN EL RIO PARANÁ.
-SELECCIÓN DE UN PUNTO DE MUESTREO SOBRE LA LAGUNA IBERÁ, COMO PUNTO COMPARATIVO.
-SELECCIÓN UN PUNTO DE MUESTREO SOBRE EL RÍO MIRIÑAY, COMO PUNTO COMPARATIVO.

Tabla III.1. Plan de muestreo.

Se toman muestras de agua sub-superficial 0,60 metros de profundidad en lo posible en el centro del curso, desde los puentes que cruzan el río o lugares de acceso según corresponda, utilizando recipientes de muestreo adecuado. Se evitó tomar colectas superficiales, embalses, confluencias de ríos, lugares de pequeños vertidos, etc., ya que éstos sólo tienen efectos muy localizados en la química del agua de ese tramo.

GEORREFERENCIAS:

LUGAR	REFERENCIA	COORDENADAS
EL DORADO	DOR	S:28°44'11,8'' - O:58°08'14,5''
PASO LUCERO	LUC	S:28°59'39,5'' - O:58°33'32,3''
PASO LÓPEZ	LPZ	S:29°13'25'' - O:58°46'38,5''
PASO SANTA ROSA	SRS	S:29°48'38,5'' - O:59°23'35,7''
LAGUNA IBERÁ	IBE	S:28°32'34,7'' - O:57°10'32,7''
RÍO MIRIÑAY	MNY	S:29°33'41,3'' - O:57°30'36,2''

Tabla III.2. Georreferencias de los sitios de muestreo.

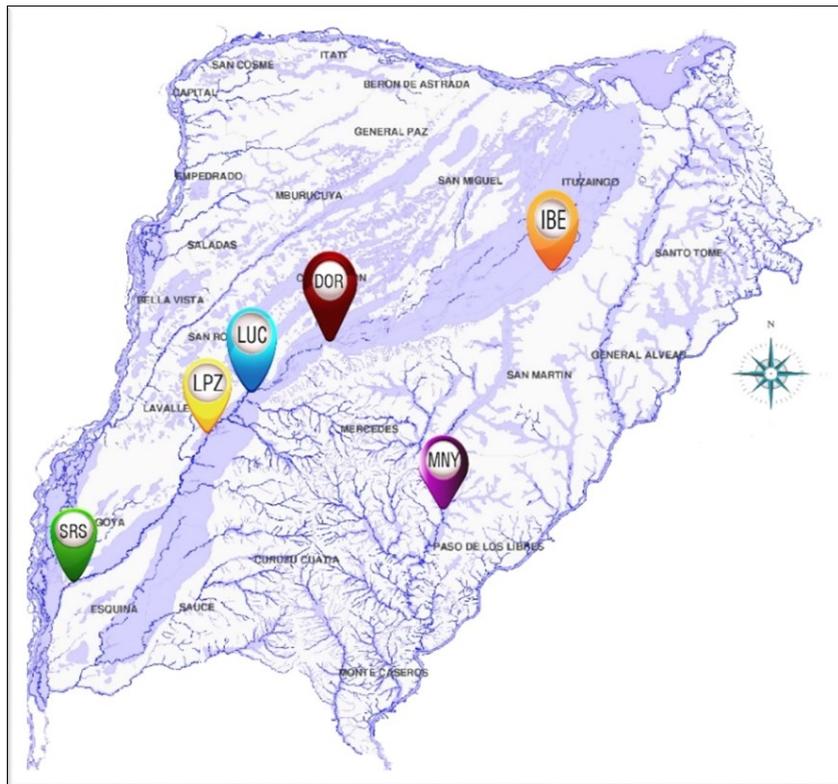


Figura III.2. Ubicación de los puntos de muestreo a lo largo del río Corriente, laguna Iberá y río Miriñay.

MATERIALES

Para la toma de muestras se utiliza un muestreador de teflón con cierre automático que permite el muestreo de agua a distintas profundidades. Una vez obtenidas las muestras se colocan en botellas plásticas de 1 litro de capacidad con doble tapa, dichos envases se encuentran previamente lavados y enjuagados con ácido clorhídrico diluido y agua deionizada y al momento del llenado son enjuagados con la misma agua a muestrear dos o tres veces.



Figura III.3. Muestreador de teflón con cierre automático tipo Van Dorm.

Resulta importante señalar que para el lavado previo de envases no se utilizó ningún tipo de detergente o jabón, ya que este tipo de productos podría provocar errores posteriores en los ensayos. El llenado de envases fue completo, sin dejar cámara de aire.

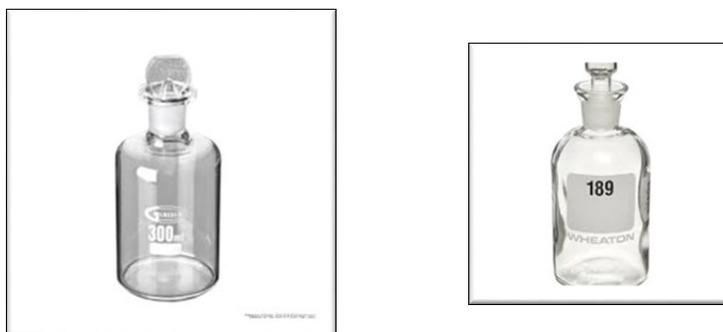


Figura III.4. Frascos Winkler.

Una vez colectadas las muestras para análisis fisicoquímico, se procedió a tomar muestras en frasco de Winkler (300 ml de capacidad) para la medición de oxígeno disuelto.

Todos los envases fueron rotulados y registrados en planillas especialmente diseñadas con este fin, que permiten además tomar notas de condiciones especiales del día de monitoreo.

Las muestras se conservaron refrigeradas (4° C) hasta el momento de análisis. Una vez arribadas al laboratorio las muestras fueron analizadas de inmediato.

Se diseñó un cronograma estimativo para el muestreo que consta de cuatro campañas anuales durante los meses de marzo, junio, septiembre y noviembre de cada año, sin embargo, por razones climáticas muchas veces y en otros casos inconvenientes operativos no fue posible cumplir estrictamente este plan.

CRONOGRAMA DE MUESTREO

MES	AÑO
ABRIL-AGOSTO-NOVIEMBRE	2011
MARZO-JUNIO-SEPTIEMBRE-DICIEMBRE	2012
MAYO-AGOSTO	2013
MARZO-SEPTIEMBRE	2014
ABRIL-SEPTIEMBRE-NOVIEMBRE	2015
MARZO-SEPTIEMBRE-DICIEMBRE	2016
ABRIL-SEPTIEMBRE-NOVIEMBRE	2017
ABRIL	2018

Finalmente, se tomaron muestras de agua durante el período 2011-2018 en un total de 23 campañas realizadas de acuerdo a la posibilidad de acceso a los puntos de muestreo.



Campañas de muestreo sobre el río Corriente

Como resulta evidente que existen diferencias en la composición de un cuerpo de agua superficial según las épocas estacionales, por lo que, con la finalidad de facilitar su estudio, se dividieron las muestras según la estación del año en que fueron tomadas y analizadas. Para el estudio de los parámetros físico químicos se definieron tres estaciones climáticas de acuerdo a la siguiente clasificación:

ESTACION	REFERENCIA	MESES
VERANO	1- VER	MARZO-NOVIEMBRE-DICIEMBRE
OTOÑO	2- OTO	ABRIL-MAYO-JUNIO
PRIMAVERA	3- PRI	AGOSTO-SEPTIEMBRE

Tabla III.3. Estaciones climáticas consideradas.

ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS

Las variables estudiadas son del tipo cuantitativas continuas, en la escala de razón o proporción. Del estudio surge una matriz de datos $n \times p$ de 125 casos por 21 variables.

Materiales y equipos típicos de laboratorio de análisis físicoquímicos:

- Espectrofotómetro
- pH-Metro
- Balanza analítica
- Centrífuga
- Balones volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Material de vidrio y otros clásicos

Las condiciones para el almacenamiento, preservación, volumen mínimo requerido de muestra, plazo recomendado y máximo para la determinación de los parámetros de calidad de agua, se describen en la siguiente tabla III.4.

<i>PARAMETRO</i>	<i>ENVASE</i>	<i>PRESERVACION</i>	<i>VOL. MINIMO RECOMENDADO (ml)</i>	<i>PLAZO RECOMENDADO/ MAX. PERMISIBLE</i>
<i>Temperatura</i>	-	-	-	<i>Det. de campo</i>
<i>Turbiedad</i>	<i>P ó V</i>	<i>Guardar en oscuridad</i>	-	<i>24 h / 48 h</i>
<i>pH</i>	<i>P ó V</i>	-	-	<i>Det. de campo 2 h / 2 h</i>
<i>Conductividad</i>	<i>P ó V</i>	-	500	<i>Det. de campo</i>
<i>Oxígeno disuelto</i>	<i>V</i>	-	300	<i>Det. de campo</i>
<i>DBO</i>	<i>P ó V</i>	<i>Refrigerar</i>	1000	<i>6 h / 48 h</i>
<i>Cloruros</i>	<i>P ó V</i>	-	250	<i>7 días</i>
<i>Arsénico</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>
<i>Cobre</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>
<i>Cadmio</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>
<i>Mercurio</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>28 días</i>
<i>Cromo total</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>
<i>Plomo</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>
<i>Zinc</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ pH 2</i>	200	<i>6 meses</i>

Tabla III.4. Condiciones para el almacenamiento, preservación, volumen de muestra. Referencias: P: Plástico; V: Vidrio; h: horas; d: días

<i>PARAMETRO</i>	<i>ENVASE</i>	<i>PRESERVACION</i>	<i>VOL. MINIMO RECOMENDADO (ml)</i>	<i>PLAZO RECOMENDADO/MAX. PERMISIBLE</i>
<i>N de amoníaco</i>	<i>P ó V</i>	<i>H₂SO₄ a pH 2 y refrigerar</i>	<i>500</i>	<i>7 d / 28 d</i>
<i>N de nitratos</i>	<i>P ó V</i>	<i>H₂SO₄ a pH 2 y refrigerar</i>	<i>200</i>	<i>48 h</i>
<i>N de nitritos</i>	<i>P ó V</i>	<i>refrigerar o congelar a -20°C</i>	<i>100</i>	<i>inmediato/ 48 h</i>
<i>Hierro Total</i>	<i>P ó V</i>	<i>HNO₃ a pH 2</i>	<i>200</i>	<i>6 meses</i>
<i>DQO</i>	<i>P ó V</i>	<i>H₂SO₄ pH 2</i>	<i>200</i>	<i>24 h/ 7 d</i>
<i>P total</i>	<i>V</i>	<i>Acidificar con 1 ml H₂SO₄ al 30%. Refrigerar</i>	<i>100</i>	<i>48 h/ 48 h</i>
<i>Sólidos Suspendidos</i>	<i>P ó V</i>	<i>Refrigerar</i>	<i>500</i>	<i>7 d / 14 d</i>

Tabla III.5. Condiciones para el almacenamiento, preservación, volumen de muestra. Referencias: P: Plástico; V: Vidrio; h: horas; d: días

NOTA: Para metales pesados y fósforo los envases se enjuagaron previamente con una solución de HNO₃ (1+1).

TÉCNICAS APLICADAS PARA EL ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO

Para la caracterización fisicoquímica de los cuerpos de agua estudiados, los parámetros determinados se agruparon en tres grandes grupos que pretenden evaluar:

- 1) Propiedades físicas y de agregación: Color y Turbidez.
- 2) Composición química: Na, K, Fe, Ca, Mg, P, Cl, SO₄, OD, N, y parámetros relacionados pH, Alcalinidad, Conductividad eléctrica y Sólidos Disueltos Totales.
- 3) Requerimiento de oxígeno: bioquímico (OC) y químico (DQO)

Estos parámetros permiten evaluar la calidad del agua y fueron agrupados de acuerdo al criterio propuesto en “Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales” del APHA-AWWA-WPCF (American Public Health Association (APHA) 2005).

En la tabla III.6 se resumen los métodos utilizados para los análisis fisicoquímicos.

<i>Análisis</i>	<i>Unidades</i>	<i>Método</i>	
Color	<i>U.C</i>	<i>Colorimetría visual</i>	<i>2120 B, Standard Methods</i>
Turbiedad	<i>U.N.T</i>	<i>Nefelometría</i>	<i>2130 B, Standard Methods</i>
Conductividad eléctrica	<i>uS/cm</i>	<i>Potenciometría</i>	<i>2510 B, Standard Methods</i>
pH		<i>Potenciometría</i>	<i>4500 H B, Standard Methods</i>
Residuos totales	<i>mg/L</i>	<i>Gravimetría</i>	<i>2540 B, Standard Methods</i>
Cloruros	<i>mg/L</i>	<i>Titulometría</i>	<i>4500 Cl- B, Standard Methods</i>
Alcalinidad total	<i>mg/L</i>	<i>Titulometría</i>	<i>2320 B, Standard Methods</i>
Sulfatos	<i>mg/L</i>	<i>Turbidimetría</i>	<i>4500 SO₄- E, Standard Methods</i>
Nitrógeno amoniacal	<i>mg/L</i>	<i>Colorimétrico</i>	<i>4500-NH₃ C, Standard Methods</i>
Nitrógeno de nitritos	<i>mg/L</i>	<i>Colorimétrico</i>	<i>4500 NO₂- B, Standard Methods</i>
Nitrógeno de nitratos	<i>mg/L</i>	<i>Colorimétrico</i>	<i>4500 NO₃- B, Standard Methods</i>
Dureza total	<i>mg/L</i>	<i>Titulometría</i>	<i>2340 C, Standard Methods</i>
Calcio	<i>mg/L</i>	<i>Titulometría</i>	<i>2340 C, Standard Methods</i>
Magnesio	<i>mg/L</i>	<i>Cálculo</i>	<i>2340 C, Standard Methods</i>
Hierro	<i>mg/L</i>	<i>Colorimétrico</i>	
Fósforo de fosfatos	<i>mg/L</i>	<i>Colorimétrico</i>	<i>4500 P-D, Standard Methods</i>
Oxígeno disuelto	<i>mg/L</i>	<i>Método Winkler</i>	<i>4500 O-B, Standard Methods</i>
Oxígeno consumido	<i>mg/L</i>	<i>Permanganimetría</i>	
Demanda química de oxígeno	<i>mg/L</i>	<i>Dicromatometría</i>	<i>5220-B, Standard Methods</i>
Sodio	<i>mg/L</i>	<i>F.A.E.S.</i>	<i>3500 Na- D, Standard Methods</i>
Potasio	<i>mg/L</i>	<i>F.A.E.S.</i>	<i>3500 K- D, Standard Methods</i>

Tabla III.6. Métodos utilizados para el análisis fisicoquímico.

COLOR (2120-B)

El color en el agua resulta de la presencia en solución de diferentes sustancias como iones metálicos naturales, humus y materia orgánica disuelta. La expresión color se debe considerar que define el concepto de “color verdadero”, esto es, el color del agua de la cual se ha eliminado la turbiedad. El término “color aparente” engloba no sólo el color debido a sustancias disueltas sino también a las materias en suspensión y se determina en la muestra original sin filtrarla o centrifugarla. El color puede determinarse por espectrofotometría o por comparación visual. Este último resulta más sencillo y consiste en la comparación de la muestra con soluciones coloreadas de concentraciones conocidas. El método estandarizado utiliza patrones de platino cobalto y la unidad de color (UC) es la producida por 1 mg/L de platino en la forma de ion cloroplatinato.

El método es aplicable a prácticamente todos los tipos de aguas. La turbiedad, incluso ligera, interfiere en la determinación del color verdadero. Cuando fue necesario se eliminó mediante filtración. Se utilizaron Tubos Nessler de talle alto y 50 mL de capacidad (con tapa esmerilada) y gradillas de base blanca.

Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

TURBIDEZ (2130-B)

La transparencia de una masa natural de agua es un factor decisivo para la calidad y productividad de estos sistemas. La turbidez del agua es producida por materias en suspensión, como arcilla, cieno o materias orgánicas e inorgánicas finamente divididas, compuestos orgánicos solubles coloreados, plancton y otros microorganismos. La turbidez es una expresión de la propiedad óptica que origina que la luz se disperse y absorba en vez de transmitirse en línea recta a través de la muestra. Partículas ópticamente negras, como las de carbono activado, pueden absorber luz y aumentar significativamente las cifras de turbidez. Se basa en la medición de la luz dispersada por la muestra en

condiciones definidas y la dispersada por una solución patrón de referencia en idénticas condiciones. Cuanto mayor es la intensidad de la luz dispersada, más intensa es la turbidez. Como suspensión patrón de turbidez de referencia se emplea el polímero formacina. La turbidez de una concentración especificada de suspensión de formacina se define como el equivalente a 40 unidades nefelométricas.

La turbidez puede determinarse en cualquier muestra de agua libre de residuos y privada de sedimentos gruesos. La suciedad del vidrio, la presencia de burbujas de aire y los efectos de las vibraciones que alteran la visibilidad superficial de la muestra, conducirán a resultados falsos.

El instrumento utilizado es un Turbidímetro, consistente en un nefelómetro, una fuente de luz para iluminar la muestra, y detectores fotoeléctricos con un dispositivo de lectura exterior para indicar la intensidad de la luz dispersada a 90° de la vía de luz incidente. La sensibilidad del instrumento permite la detección de diferencias de turbidez de 0,02 UNT o menos, en aguas con cifras de menos de 1 UNT, con margen entre 0 y 40 UNT.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (2510 B)

La conductividad es una medida de la capacidad de una solución acuosa para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones disueltos, sus concentraciones absolutas y relativas, su movilidad y su valencia y de la temperatura y la viscosidad de la solución. Este parámetro sirve para estimar el contenido total de constituyentes iónicos. La medición física practicada en una determinación en el laboratorio suele ser de resistencia medida en ohmios. En el Sistema Internacional de Unidades el recíproco del ohmio es el Siemens (S) y la conductividad se expresa en mS/cm.

El método es aplicable a todo tipo de aguas: crudas, de proceso y tratadas, aguas residuales y naturales, incluidas las marinas.

Pueden causar variación en la conductividad la actividad biológica presente en el agua, al igual que la exposición de la muestra a la atmósfera, al facilitar la pérdida o ganancia de gases disueltos. La presencia de materias en

suspensión de tamaño considerable y/o de aceites o grasas, puede causar fallos en los electrodos al cambiar la constante de la celda, efecto que sólo puede comprobarse mediante la verificación del ajuste.

Se utilizó un conductímetro de mesa Marca Thermo Scientific Orion 1114000-WA calibrado con una Solución estándar de Cloruro de Potasio 0,01 M que a 25°C posee una conductividad de 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

POTENCIAL DE HIDRÓGENO pH (4500 H B)

El pH es un parámetro que mide la concentración de iones hidronio presentes en el agua. El pHmetro consta de un electrodo de vidrio que genera una corriente eléctrica proporcional a la concentración de protones de la solución y que se mide en un galvanómetro. La corriente puede transformarse fácilmente en unidades de pH o mV por diferentes procedimientos de calibrado. El valor del pH depende de la temperatura.

El principio básico de la determinación potenciométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia. La potencimetría consiste en la medida de la fuerza electromotriz de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pase es virtualmente cero.

La variable de interés es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicélula en la que tienen lugar las variaciones de una o de ambos componentes. Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la célula consiste en un electrodo de referencia que mantiene un potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la solución electrolítica (American Public Health Association (APHA) 2005).

La medida del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentes utilizadas en el análisis químico del agua. Se utilizó un pHmetro de mesa.

Reactivos: Soluciones buffer o tampón de diferentes pH 4,00; 7,00 y 10,00.

SÓLIDOS TOTALES SECADOS A 103-105 °C (2540 B)

Sólidos son los materiales suspendidos o disueltos en aguas limpias y aguas residuales. Los sólidos totales incluyen los «sólidos totales suspendidos», o porción de sólidos totales retenida por un filtro, y los «sólidos disueltos totales» o porción que atraviesa el filtro. Los sólidos pueden afectar negativamente a la calidad del agua o a su suministro de varias maneras. Los análisis de sólidos son importantes en el control de procesos de tratamiento biológico y físico de aguas residuales, y para evaluar el cumplimiento de las limitaciones que regulan su vertido.

El tipo de soporte del filtro, el tamaño del poro, la porosidad, el área y el espesor del filtro, así como la naturaleza física y el tamaño de las partículas y la cantidad de material depositado en el filtro son los factores principales que afectan a la separación de los sólidos suspendidos y los disueltos.

La temperatura a la que se seca el residuo incide en gran medida en los resultados, debido a que las pérdidas de peso derivadas de la volatilización de materia orgánica, el agua ocluida, el agua de cristalización y los gases a partir de la descomposición inducida por el calor, así como las ganancias producidas por la oxidación, dependen de la temperatura y tiempo de calentamiento. Los residuos secados a 103-105 °C pueden retener no solamente agua de cristalización, sino también algo de agua ocluida. Como resultado de la conversión del bicarbonato en carbonato, hay una pérdida de CO₂. La pérdida de material orgánico por volatilización será por lo general muy ligera. Dado que la eliminación de agua ocluida es marginal a esta temperatura, la obtención de peso constante puede ser muy baja.

El agua fuertemente mineralizada con una concentración significativa de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato puede ser higroscópica y requerir un secado prolongado, una desecación adecuada y un pesado rápido (American Public Health Association (APHA) 2005).

Se utilizaron placas de evaporación de porcelana de 100 ml de capacidad, estufa, baño de vapor, balanza analítica, capaz de pesar hasta 0,1 mg.

DETERMINACIÓN DE CLORUROS (4500 CL⁻-B)

El ion cloruro es uno de los principales aniones de las aguas. La concentración de cloruro es mayor en las aguas residuales que en las naturales. Puede aumentar debido a los procesos industriales. Un contenido elevado de cloruro puede dañar las conducciones y estructuras metálicas y perjudicar el crecimiento vegetal.

Existen varios métodos para su determinación y de ellos, el argentométrico es aconsejado para aguas relativamente claras con concentraciones de Cl⁻ de 5 mg/L o mayores y donde 0,15 a 10 mg del anión estén presentes en la porción valorada.

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato de potasio puede indicar el punto final de la valoración de cloruros con nitrato de plata. Se produce la precipitación cuantitativa de cloruro de plata y posteriormente, la de cromato de plata de color rojo ladrillo.

Bromuros, yoduros y cianuros ocasionan una interferencia positiva al valorarse como equivalentes a cloruros. Ortofosfato en concentraciones superiores a 25 mg/L precipita fosfato de plata y el hierro por encima de 10 mg/L enmascara el punto final. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, pero se pueden eliminar con un tratamiento de peróxido de hidrógeno (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

ALCALINIDAD (2320 B)

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos y es la suma de todas las bases titulables. Por lo general, se debe fundamentalmente a su contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, aunque otras sales o bases también contribuyen a la alcalinidad. Su determinación es importante en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y residuales. Los valores determinados pueden incluir también la contribución de boratos, fosfatos, silicatos y otras bases, cuando se hallen presentes. Las determinaciones de

alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos de tratamiento de aguas limpias y residuales.

Su valor puede variar significativamente con el pH del punto final. La muestra se valora con una solución de ácido mineral fuerte hasta pH 8,3 y 4-5. Estos puntos finales determinados visualmente mediante indicadores adecuados, son los puntos de equivalencia seleccionados para la determinación de los tres componentes fundamentales. Con el indicador de fenolftaleína, el pH 8.3 está próximo al punto de equivalencia para las concentraciones de carbonato y dióxido de carbono y representa la valoración de todo el hidróxido y la mitad del carbonato, mientras que el pH inferior (4-5) está próximo al punto de equivalencia para el ión hidrógeno y el bicarbonato y permite determinar la alcalinidad total.

Al igual que para la acidez, durante la toma de muestras, el almacenaje e incluso la valoración, pueden perderse o ganarse gases disueltos que contribuyen a la alcalinidad. La interferencia de carbonatos asociados a la materia en suspensión, puede reducirse por filtración previa a la valoración (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE SULFATOS (4500 SO_4^{2-} -E)

El sulfato (SO_4^{2-}) se distribuye ampliamente en la naturaleza y puede presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de miligramos por litro. Los sulfatos de sodio y magnesio ejercen una acción catalítica. Interferirá el color o la materia suspendida en gran cantidad. Parte de la materia en suspensión puede ser eliminada por filtración. Concentración mínima detectable: Aproximadamente 1 mg/L.

En el método turbidimétrico el ion sulfato (SO_4^{2-}) precipita en un medio de ácido acético con cloruro de bario ($BaCl_2$) de modo que forma cristales de sulfato de bario ($BaSO_4$) de tamaño uniforme. Se mide la absorbancia luminosa de la suspensión de $BaSO_4$ con un fotómetro y se determina la concentración

de (SO_4^{2-}) por comparación de la lectura con una curva patrón (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONÍACAL (4500-NH₃-C)

Las formas de nitrógeno de mayor interés en las aguas naturales son nitrato, nitrito, amoníaco. Todas esas formas del nitrógeno, son interconvertibles bioquímicamente y forman parte del ciclo del nitrógeno. El amoníaco se encuentra de forma natural en las aguas superficiales y residuales. Se produce en gran parte por desaminación de los compuestos orgánicos nitrogenados y por hidrólisis de la urea (Londoño Carvajal et al. 2010).

Se aplica la nesslerización directa únicamente para aguas potables purificadas, agua natural y diluyentes residuales muy depurados, todos con poco color y concentraciones de NH₃-N superiores a 20 µg/L.

El método se basa en la reacción del amonio con el reactivo de Nessler (Hgl₂ + KI) que da coloración pardo amarillenta. El tratamiento con sulfato de zinc en medio alcalino se usa para precipitar los cationes Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ y S²⁻ que pueden ocasionar turbidez con el reactivo de Nessler, el coagulo precipita también la materia en suspensión y a veces la coloración, el agregado de EDTA o sal de Rochelle impide la precipitación del calcio residual y del Mg. Se lee a 425 nm. Tiene una sensibilidad del 1 ug en 50 mL de Solución (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO DE NITRITOS (4500 NO₂⁻-B)

El nitrito es un estado intermedio de la oxidación del nitrógeno, tanto en la oxidación del amoníaco a nitrato como en la reducción del nitrato. Esa oxidación y reducción pueden ocurrir en las plantas de tratamiento de aguas residuales y en aguas naturales. El ácido nitroso, formado a partir del nitrito en

soluciones ácidas, puede reaccionar con aminas secundarias ($RR'NH$) dando lugar a nitrosaminas ($RR'N-NO$), muchas de las cuales son agentes carcinógenos reconocidos.

El nitrito (NO_2^-) se determina por la formación de un colorante azo púrpura rojizo, producido a pH 2,0 a 2,5 por acoplamiento de sulfanilamida diazotizada con diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (diclorhidrato de NED). El rango de aplicación del método para medidas espectrofotométricas es de 10 a 1.000 μg de NO_2^- -N/L. El sistema de color obedece a la ley de Beer hasta 180 μg N/L con 1 cm de recorrido de luz a 543 nm. En la medición de la absorción del complejo formado, pueden interferir alta turbidez y color presentes en las muestras. En los casos que fue necesario se eliminó la turbidez por filtración.

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico (American Public Health Association (APHA) 2005).

DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO DE NITRATOS (4500 NO_3^- B)

El nitrato se presenta generalmente como trazas en el agua superficial. Se encuentra sólo en pequeñas cantidades en las aguas residuales domésticas recientes, pero en el diluyente de las plantas de tratamiento biológico nitrificante, puede encontrarse en concentraciones de hasta 30 mg de nitrato como nitrógeno/L. Es un nutriente esencial para muchos autótrofos fotosintéticos, y en algunos casos ha sido identificado como el determinante del crecimiento. Para reducir a un mínimo la variación del contenido original de nitratos debida a la actividad biológica se analizaron las muestras inmediatamente de llegadas al laboratorio.

La reacción entre el ácido fenoldisulfónico y los nitratos da lugar a la formación de un compuesto amarillo. La intensidad del color es proporcional a la concentración de nitratos, si se la mide a 410 nm o 480 nm. Se cumple la ley de Beer-Lambert para concentraciones de hasta 2 mg/L de nitrógeno de nitratos, cuando se mide la absorbancia a 410 nm. Ambas mediciones se hacen

con un paso de luz de 1 cm. Materia orgánica disuelta, surfactantes, nitrito y cromo hexavalente, pueden interferir al igual que hidróxidos y carbonatos en contenidos superiores a 1000 mg CaCO₃/L. No obstante, las interferencias más comunes se deben a la turbiedad y a la materia orgánica y pueden atenuarse mediante filtración o adición de HCl 1N, respectivamente. Este último, también previene las interferencias de hidróxidos y carbonatos (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL, CALCIO Y MAGNESIO (2340 -C)

Originalmente, la dureza del agua se entendió como una medida de su capacidad para precipitar el jabón. El jabón es precipitado preferentemente por los iones calcio y magnesio. En la práctica se define la dureza total del agua como la suma de las concentraciones de iones calcio y magnesio expresado como carbonato de calcio en mg/L. Cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, esta cantidad de dureza equivalente a la alcalinidad total se denomina «dureza de carbonato»; la cantidad de dureza que excede a ésta se llama «dureza no carbonatada». Cuando la dureza es numéricamente igual o menor que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, toda la dureza es de carbonato, estando ausente la de bicarbonato.

El método titulométrico se basa en la capacidad que tiene la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para formar complejos de quelato solubles al añadirse a soluciones de algunos cationes metálicos. Al determinar la Dureza Total, el pH de la solución debe estar alrededor de 10, para lo cual se adicionó la solución tampón de dureza y como indicador el Negro de Eriocromo T, que causa una coloración rojo vino. La adición de EDTA como titulante acompleja los iones calcio y magnesio y en el punto final de la titulación, la solución vira a color azul. Para asegurar un satisfactorio punto final, tiene que existir Mg, el cual se introdujo en el tampón. Aunque la agudeza del punto final

se incrementa con el pH, éste no puede incrementarse indefinidamente pues precipitaría carbonato de calcio o hidróxido de magnesio (American Public Health Association (APHA) 2005).

Para la Dureza de Calcio se utilizó como alcalinizante el hidróxido de sodio para llevar el pH a un alto nivel con el fin de precipitar el magnesio y poder determinar el calcio, utilizando Murexida como indicador, que forma con el EDTA un punto final de color violeta definido. A las concentraciones habitualmente encontradas en nuestras aguas crudas y tratadas, no interfieren otras sustancias.

La Dureza de Magnesio se determinó por diferencia entre la Dureza Total y la de Calcio. Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE HIERRO

En las muestras filtradas de aguas superficiales oxigenadas, el hierro raramente alcanza concentraciones de 1 mg/L. En condiciones reductoras, el hierro existe en estado ferroso. En ausencia de iones que forman complejos, el hierro férrico no es significativamente soluble a menos que el pH sea muy bajo. Al exponerlo al aire o al añadir oxidantes, el hierro ferroso se oxida al estado férrico y puede hidrolizarse para formar óxido férrico hidratado insoluble.

En muestras de agua, el hierro puede estar en forma de solución auténtica, en estado coloidal que puede ser peptizado por materia orgánica, en complejos inorgánicos u orgánicos de hierro o en partículas suspendidas relativamente gruesas. Puede estar en forma ferrosa o férrica, suspendida o disuelta. El cieno y la arcilla en suspensión pueden contener hierro soluble en ácido. Las formas coloidales le confieren turbiedad y color al agua. Desde el punto de vista sanitario el dato importante es el Hierro total, es decir el hierro disuelto al momento de la extracción de la muestra.

La técnica se basa en la reacción del ion férrico (Fe^{3+}) que en presencia de ion tiocianato (SCN^-) produce coloración roja, se mide a 475nm.

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE FÓSFORO DE FOSFATOS (4500 P-D)

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados en ortofosfatos, fosfatos condensados piro, meta y otros polifosfatos, y los ligados orgánicamente. Se presentan en solución, partículas o detritus, o en los cuerpos de organismos acuáticos. Estas formas del fosfato surgen de una diversidad de fuentes. Los ortofosfatos aplicados como fertilizantes a la tierra cultivada agrícola o residencial son arrastrados a las aguas superficiales con las lluvias. Los fosfatos orgánicos se forman principalmente en procesos biológicos. Son aportados a los sumideros por los residuos corporales y de alimentos y también se pueden formar a partir de los ortofosfatos durante los procesos de tratamiento biológico o por recibir la carga biológica del agua (American Public Health Association (APHA) 2005).

El fósforo es esencial para el crecimiento de los organismos y puede ser el nutriente limitador de la productividad primaria de un cuerpo en el agua. En los casos en que constituye el nutriente limitador del crecimiento, la descarga de aguas residuales brutas o tratadas, drenados agrícolas o ciertos residuos industriales a esa agua puede estimular el crecimiento de micro y macroorganismos acuáticos fotosintéticos en cantidades molestas (Londoño Carvajal et al. 2010).

Se utilizó el método de Murphy Riley, el ion fosfato reacciona con molibdato de amonio, el cual al ser reducido con ácido ascórbico da un color compuesto coloreado de composición no bien definida, que es el complejo de azul de molibdeno. Se determinó el contenido de P con una curva de calibración. No interfieren el pH de la muestra ni el Cu hasta 10mg/L; el Cr solo interfiere en concentraciones mayores a 5mg/L. Los oxidantes y reductores no perturban seriamente la exactitud. Este método se prefiere al de cloruro

estannoso ya que permite mayor recuperación del fósforo, menos interferencias, mayor estabilidad del color y mejor tolerancia a oxidantes.

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO (4500 O-B)

Todos los organismos vivos dependen del oxígeno, en una u otra forma, para mantener el proceso metabólico que produce la energía necesaria para su crecimiento y reproducción. El oxígeno libre es de primordial interés en los procesos aeróbicos.

Todos los gases de la atmósfera tienen un grado de solubilidad en el agua. El nitrógeno y el oxígeno son clasificados como poco solubles, y no reaccionan químicamente con el agua, su solubilidad es directamente proporcional a su presión parcial de vapor saturado y de la temperatura del agua. La solubilidad también se ve afectada por el contenido de sólidos solubles. Las tasas de oxidación biológicas se incrementan con la temperatura y por consiguiente la demanda bioquímica de oxígeno también se va a incrementar. Por consiguiente, la mayoría de las condiciones críticas relacionadas con la deficiencia de OD ocurren durante los meses de verano, cuando las temperaturas son altas y la solubilidad del oxígeno es mínima. La baja solubilidad del oxígeno es el factor que más limita la capacidad de purificación de las aguas naturales, por esto se requiere el tratamiento de los desechos para remover la polución antes de las descargas a los cuerpos receptores. Los niveles de oxígeno disuelto (OD) en aguas naturales y residuales dependen de la actividad física, química y bioquímica del sistema de aguas. El análisis de OD es una prueba clave en la contaminación del agua.

El oxígeno disuelto se determinó por el método Winkler que consiste en formar un precipitado de hidróxido manganoso. El hidróxido manganoso atrapa el oxígeno disuelto, dando lugar a óxidos hidratados (y otros estados moleculares no bien definidos) en los que el manganeso tiene un mayor estado de oxidación. Se agrega luego, solución alcalina de yoduro de potasio y se

acidifica con ácido sulfúrico. El yodo liberado en esta reacción es proporcional y químicamente equivalente al oxígeno disuelto; se valora sobre 200 mL, con solución de tiosulfato de sodio 0,025 N, empleando almidón como indicador del punto final (American Public Health Association (APHA) 2005).

Las muestras se recogieron con mucho cuidado ya que esta es una gran fuente de error. Se utilizaron frascos de Winkler de 300 ml de capacidad, con tapones de vidrio sinterizado. Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE OXÍGENO CONSUMIDO

Se llama oxígeno consumido al oxígeno del KMnO_4 que consume una muestra de agua cuando se la trata con este reactivo en condiciones determinadas, dado que los resultados dependen apreciablemente de las condiciones de concentración de reactivos, temperatura, tiempo de calentamiento, etc.

Se determina mediante el uso de un oxidante químico como (KMnO_4) que estabiliza las sustancias reductoras por formación de compuestos oxidados. Las determinaciones de nitrógeno no dan información de la cantidad de materia orgánica en la que el N está ausente. El KMnO_4 actúa sobre la materia orgánica carbonada, pero en la materia orgánica nitrogenada su acción está limitada a la oxidación parcial de la parte carbonada de moléculas sencillas, como ciertos aminoácidos no actuando o haciéndolo en forma muy limitada sobre las moléculas más complejas. El oxígeno consumido es solo un indicador comparativo indirecto de la concentración de materia orgánica, si existen sustancias minerales reductoras del permanganato es necesario corregir. El consumo de oxígeno proporciona un índice del grado de contaminación, concentración o carga orgánica de la muestra de suma utilidad cuando no se determina la Demanda Bioquímica de Oxígeno, o como complemento de esta.

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (5220-B SM)

La demanda química de oxígeno (DQO) se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte. Para las muestras de una fuente específica, puede relacionarse empíricamente con DBO, el carbono orgánico, o la materia orgánica. La oxidación bajo ciertas condiciones de acidez, temperatura y tiempo, transforma la materia orgánica en dióxido de carbono y agua.

La oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos es del 95 al 100 por 100 del valor teórico. La piridina y los compuestos relacionados con ella resisten la oxidación, y los compuestos orgánicos volátiles sólo son oxidados en la medida en que permanecen en contacto con el oxidante. El amoníaco, presente en la materia orgánica que contiene nitrógeno, o liberado desde ella, no es oxidado en ausencia de una concentración significativa de iones cloruro libres.

El método está basado en una oxidación de la materia orgánica con un exceso de dicromato de potasio en un medio fuertemente ácido. Al final de la reacción se determina el exceso de dicromato por titulación con sulfato de amonio ferroso, en presencia de un indicador.

Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO POR FOTOMETRÍA DE LLAMA (3500-NA-D /3500-K-D)

Las concentraciones de sodio y potasio en aguas fueron determinadas por fotometría de llama (FAES). La FAES es una técnica de emisión atómica donde se usa como fuente de excitación a una llama de baja energía (aire-acetileno), que dada su baja temperatura solo permite la excitación de los metales alcalinos (Na y K) y algunos alcalino-térreos (Ca, Mg y Ba). Este hecho constituye una ventaja dado que permite alcanzar elevados niveles de sensibilidad para estos elementos, aun en matrices de composición compleja

como las aguas naturales. Las concentraciones de potasio y sodio se determinan a una longitud de onda de 766 nm y 589 nm respectivamente, por lo que hace necesario contar con un sistema monocromador capaz de resolver espectros con una elevada resolución. En este trabajo se utilizó un espectrómetro de absorción atómica marca Shimadzu AA6300 que permite trabajar en modalidad de emisión empleando una llama de aire-acetileno.

Las sensibilidades logradas para Na 0,05 mg/l mientras que las de K alcanzaron 0,1 mg/l.



Figura III.5. Equipo AA 6300 Shimadzu.

La cuantificación de los elementos se realizó mediante calibración externa con soluciones patrón de Na y K en agua de elevada pureza, dentro del rango de concentración de muestra esperada y dentro del rango de linealidad del método. Para la preparación de reactivos y patrones, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

DETERMINACION MULTIELEMENTAL _____

ANÁLISIS DE ELEMENTOS A NIVEL DE VESTIGIOS

En las últimas décadas, ha ido aumentando el interés en la contaminación por metales en el medio acuático debido a su toxicidad, persistencia y características de bioacumulación. A diferencia de los contaminantes orgánicos que pueden degradarse a componentes menos dañinos por procesos biológicos o químicos, los metales se considera que no pueden descomponerse naturalmente. Las concentraciones ambientales de metales están influenciadas por factores naturales y antropogénicos (Xu et al. 2013).

Elementos a nivel vestigios son determinados rutinariamente en diferentes muestras. La técnica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS) se ha convertido en una técnica analítica de referencia para tales determinaciones. Las ventajas de la ICP-MS sobre otras técnicas instrumentales, como la espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), la espectrometría de absorción atómica de horno de grafito (GF AAS) y la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), han sido demostradas por diversos autores en la bibliografía actual (Wuilloud et al. 2002)(Mart et al. 2003)(de Campos et al. 2017).

La técnica de ICP-MS se caracteriza por la capacidad de medición multimedial simultánea, límites de detección bajos, rango dinámico lineal más amplio, interpretación espectral más simple en comparación con ICP-AES y menor número de interferencias de matriz o espectrales (Djedjibegovic et al. 2012).

El método (ICP-MS) se ha utilizado para el análisis de muestras ambientales desde que se introdujo comercialmente en 1983. Su capacidad isotópica multielemental, alta sensibilidad y amplio rango dinámico lineal lo hacen ideal para el análisis ambiental. Siempre que se tenga cuidado durante

la preparación de la muestra, la técnica es fácilmente aplicable al análisis de una amplia variedad de muestras ambientales (aguas naturales, suelos, rocas, sedimentos, vegetación, etc.), utilizando espectrómetros de masas de cuadrupolo, o de campo de doble enfoque. En los casos en que las interferencias espectroscópicas que surgen de la matriz de la muestra no se pueden resolver, los métodos de separación se pueden implementar en línea o fuera de línea, lo que puede permitir simultáneamente la preconcentración del analito, lo que reduce aún más los límites de detección ya bajos que se pueden alcanzar. En la mayoría de los casos, el blanco, preparado siguiendo los mismos pasos que para la muestra pero sin la muestra, limita los límites de detección finales que se pueden alcanzar (Weitzel et al. 2011).

Por estas razones, ICP-MS es la técnica elegida para la determinación micro elemental en esta tesis.

La determinación microelemental se realizó sobre muestras extraídas en las campañas mencionadas en la sección Muestreo de este capítulo, en los mismos puntos de monitoreo. Específicamente se realizaron los análisis durante cuatro campañas septiembre y diciembre del año 2012, y mayo y agosto del año 2013. Previamente a su análisis fueron tratadas por digestión en horno microondas. PRETRATAMIENTO/ DIGESTION: Sistema microondas alta performance MILESTONE modelo ETHOS ONE.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y SU FUNCIONAMIENTO

La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia. Por efecto Joule, en este caso de fricción iónica y electrónica, se consiguen energías altas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8000 °C en las zonas de máxima intensidad de campo.

Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma parezca ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación.

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar. El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El más interno proviene del nebulizador (gas carrier) y es el que arrastra la muestra con un flujo de 0,9 L/min. La antorcha está rodeada por una espiral de 2 a 4 vueltas que transmite una radiofrecuencia al gas del interior de la antorcha, en su interior circula agua con objeto de refrigerarla. La radiofrecuencia transmitida es de 27 a 40 MHz. La espiral induce un campo electromagnético oscilante al final de la antorcha y en el interior de la espiral. Una chispa de alto voltaje provoca iones de Ar^+ y e^- en las paredes del tubo más externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorece el acoplado al campo oscilante. La radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- , de modo que por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10000 K, dando lugar a más iones de Ar^+ y excitando los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 15,76 eV.

El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ . Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el espectrómetro de masas. Esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones (ion extraction interface). La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al MS a través de un nivel de vacío creciente. Al primer cono se le denomina sampler y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el skimmer y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generado por una bomba Turbomolecular.

Agilent 7700x ICP-MS con Octopole Reaction System (ORS³)

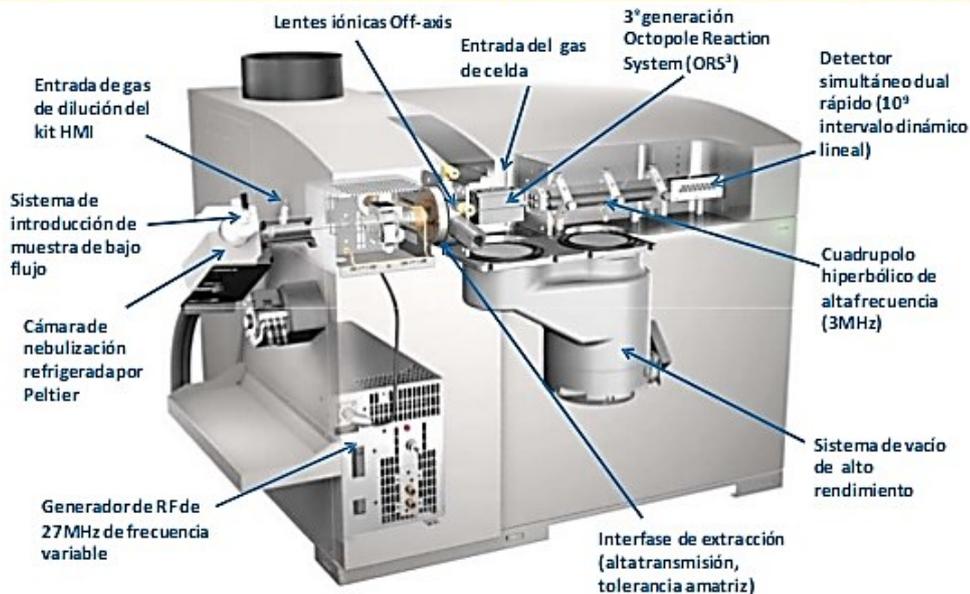


Figura III.6. Partes del equipo de ICP-MS.

Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones positivos y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de 10^{-6} mbar) a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, el cual impide que la luz emitida por los procesos de desexcitación en el plasma pase a través del analizador de masas y llegue al detector (Thomas 2004).

El equipo consta de varias partes. Brevemente:

Nebulizadores: La forma más fácil de que la muestra líquida sea introducida en la corriente de gas es en forma de aerosol originado en un nebulizador. Después del nebulizador existe una cámara de spray, cuya función es la de separar y desechar las gotas grandes de la solución que se hayan formado en el proceso de pulverización.

Cámara Spray: El primer objetivo de la cámara de spray es separar las gotas grandes (superiores a $10\ \mu\text{m}$) del gas y desecharlas. Cuando el flujo de gas con el aerosol entra en la cámara de spray, sufre cambios profundos en su dirección de modo que las gotas grandes se estrellan sobre las paredes. Estas gotas se desechan mediante drenaje. La cámara de spray asegura que solamente las gotas pequeñas permanecen en suspensión en el flujo de gas que llega al plasma. Con esto se pierde un 99 % de muestra en solución.

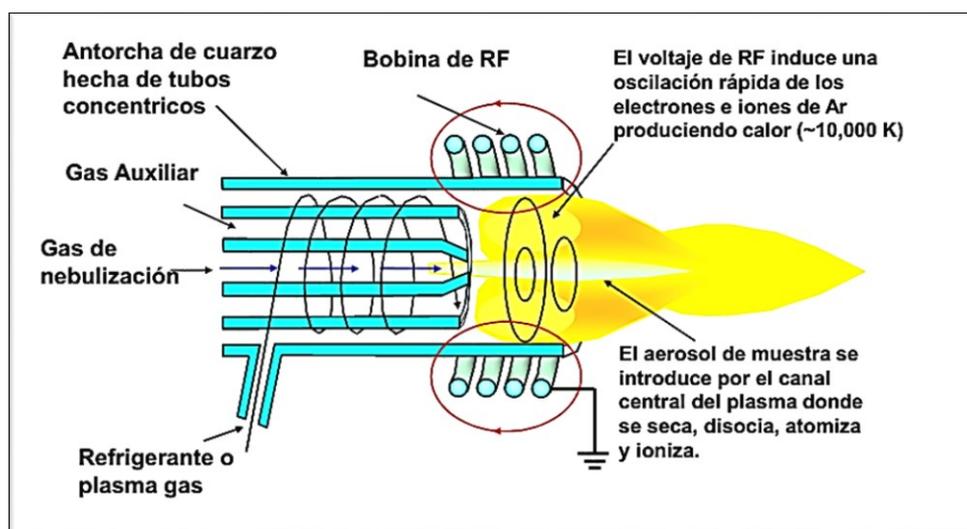


Figura III.7. Plasma generado por la antorcha en contacto con la interfase de vacío.

Antorcha: La antorcha como sistema de confinamiento del plasma es otra de las partes fundamentales del equipo de ICP-MS. Los tubos de cuarzo son los que se utilizan con mayor frecuencia en las antorchas ya que aguantan varios cientos de grados, así como el ataque químico y altos niveles de radiación electromagnética a longitudes de onda que se extienden en la región del ultravioleta. La distancia entre la antorcha y el cono de muestreo está entre 10 y 15 mm. Generalmente la antorcha se monta horizontalmente con el centro del inyector alineado sobre el eje. Los últimos 25 mm de la antorcha donde pasa el argón de enfriamiento deben estar dentro del "load coil", tal que la distancia entre la espiral y el cono debe ser de unos 3 a 5 mm.

En la Fig. III.7 se puede apreciar cómo se genera el plasma. Un flujo tangencial de Ar pasa por la camisa externa de la antorcha. Se aplica potencia de radio frecuencia al load coil, produciendo un intenso campo electromagnético en su zona de influencia. Una chispa de alto voltaje aplicada sobre el argón produce electrones libres, estos son acelerados por el campo de radio frecuencia produciendo colisiones e ionizando el Ar. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se ha generado y se confina al final del lado abierto de la antorcha.

Interfase: La función de la interfase es extraer el gas del plasma que es representativo de la muestra original. Figura III.8.

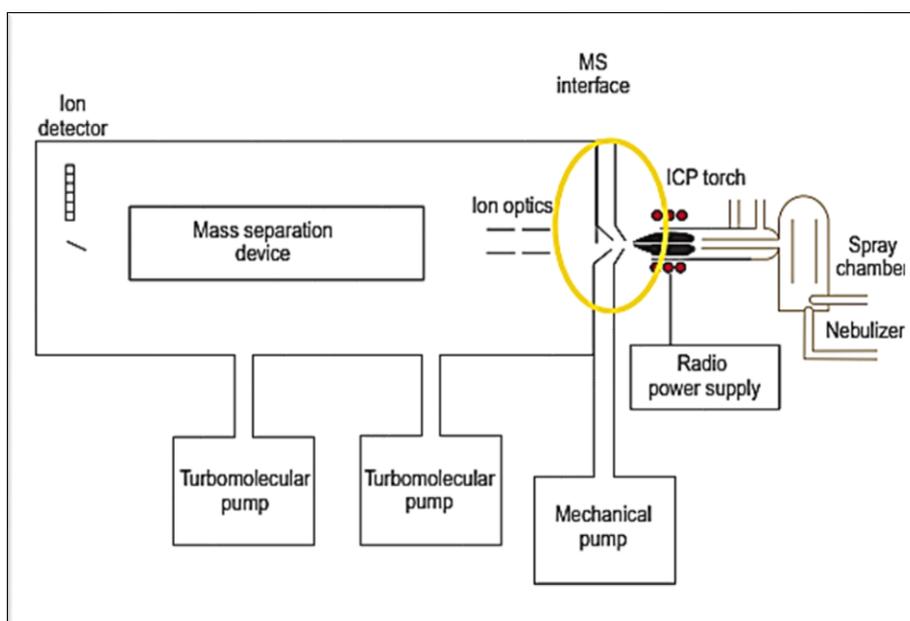


Figura III.8. Esquema de la interfase en el equipo ICP-MS.

La interfase está compuesta por dos conos, el de muestreo y el skimmer que inyectan el flujo del plasma en la zona de vacío por medio de un vacío diferencial de presión atmosférica (760 Torr) donde se encuentra el plasma, hasta unos 2 Torr que existe en la zona entre conos. Este vacío es generado por medio de una bomba rotatoria. Los conos de muestreo de Ni tienen buena durabilidad y bajo mantenimiento (ultrasonido). La vida media de este cono se reduce drásticamente cuando se utiliza ácido sulfúrico y con soluciones muy

ácidas. Si son de Pt pueden llegar a 8000 horas de uso. El skimmer es más pequeño y menos robusto que el sampler, sobre todo en la punta, la cual es mucho más aguda y regular. Los conos skimmer se colocan generalmente entre 6 a 7 mm de distancia del de muestreo y también se fabrica con Ni o Pt. La punta de este cono tiene una repercusión directa sobre la sensibilidad del aparato y sobre el nivel de iones poliatómicos.

Lentes Iónicas: La función de las lentes iónicas es transportar los iones procedentes del skimmer al espectrómetro de masas. Figura III.9.

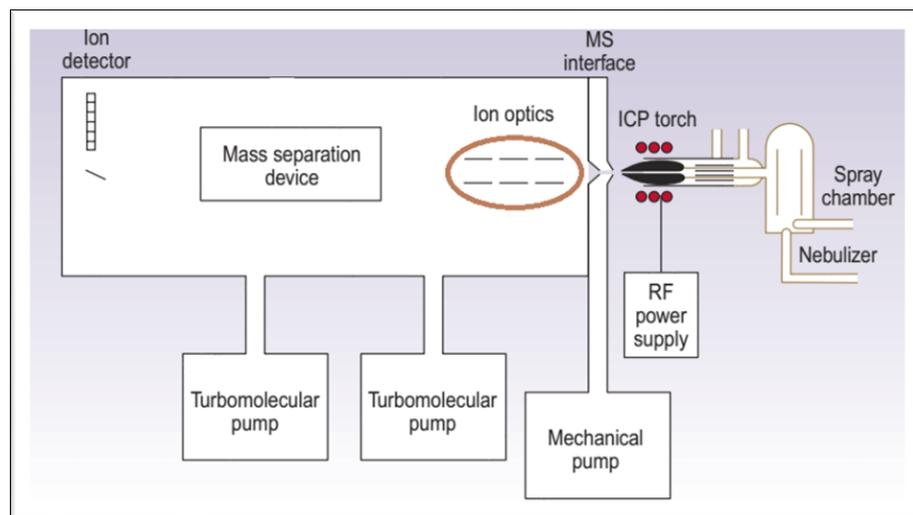


Figura III.9. Esquema de las lentes iónicas en el equipo ICP-MS

Los principios básicos del funcionamiento de las lentes iónicas son los mismos que los de las lentes electromagnéticas usadas en televisores y microsondas de electrones. Se suponen iones positivos de carga z que se forman en una región de potencial V inicial. La energía potencial será $z \times V_{\text{inicial}}$. Este ion viajará a través de una región si el potencial está por debajo de V_{inicial} . Es decir, irá a las lentes iónicas si los potenciales V_1 y V_2 son menores que V_{inicial} . Aplicando un voltaje superior a V_{inicial} se pararán los iones. Cuando los iones se mueven lo hacen con una energía cinética de $z (V_{\text{inicial}} - V)$. La velocidad será $(2z (V_{\text{inicial}} - V)/m)^{1/2}$. Una vez en el interior del cilindro los iones experimentan un potencial uniforme y se mueven a velocidad constante e igual dirección. Dentro

del cilindro, si V_1 es distinto a V_2 los potenciales entre los cilindros varían con la posición. Las superficies equipotenciales curvas dan una misión de enfoque. Cada lente incorpora un disco central para prevenir que los fotones del plasma puedan llegar al detector, que se denomina photon stop.

Cuadrupolo: La función del espectrómetro de masas cuadrupolar consiste en separar los iones en función de su relación carga masa.

Son cuatro barras de metal que se encuentran paralelas y equidistantes al eje. Idealmente estas barras tienen una forma hiperbólica. Las barras opuestas están unidas. Las trayectorias de los iones se les denominan inestables ya que los iones tienen caminos inestables. Los iones con caminos estables son aquellos que se encuentran dentro de las barras. Estos iones tienen valores de a y q que se encuentran dentro de la zona piramidal del diagrama.

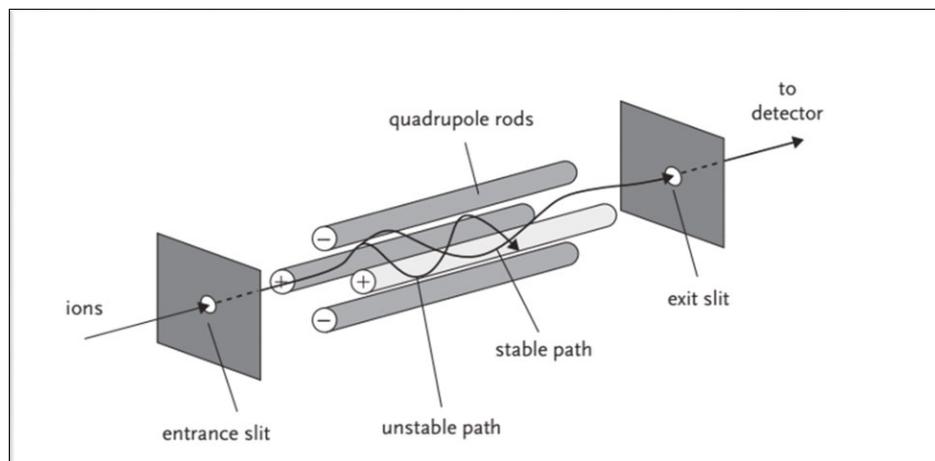
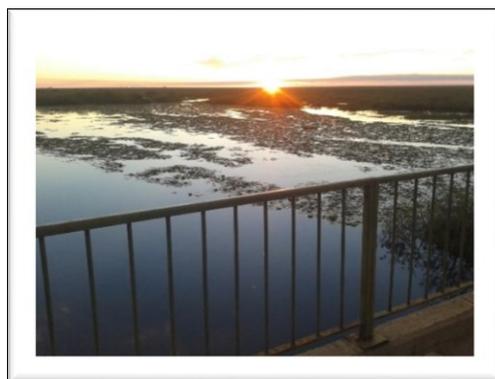


Figura III.10. Esquema del cuadrupolo en un equipo ICP-MS

Como se observa dentro del diagrama un ion con $m/z = M$ tendrá un camino estable a través de las barras, si a y q seleccionados permiten que los valores correspondientes de a y q sobre la línea de scan se sitúe bajo la punta del diagrama de estabilidad. Los iones vecinos para esos valores U y V se encuentran fuera de la región estable.

Sistemas de vacío: El plasma se encuentra a presión atmosférica mientras que el espectrómetro de masas requiere el movimiento de iones sin colisión, o bajo un sistema de vacío. La estrategia de vacío para el ICP-MS es reducir gradualmente la presión en estadios separados por una técnica que se denomina bombeo diferencial. El sistema tiene tres orificios (sampler, skimmer y orificio de bombeo diferencial). En el primer estadio se utiliza un bombeo mecánico a velocidad baja. En las lentes iónicas, la presión es de 10^{-5} Torr. Virtualmente todo el gas que viene desde el plasma a través del skimmer es evacuado. El tercer estadio es de 10^{-7} Torr o menos para la zona del cuadrupolo y detector. Las bombas rotatorias o mecánicas se utilizan para la interfase. Se fundamenta en el giro de un rotor dentro de un cilindro de metal o estator. El rotor contiene dos barras que carga y presiona sobre las partes internas del estator. El aceite ayuda a lubricar los brazos. La presión que se alcanza es de 10^{-4} mbar. Otro tipo de bombas son las bombas turbo moleculares, las cuales originan alto vacío en poco tiempo. Se trata de una turbina que gira a altas velocidades (30.000 rpm) dentro de un cilindro hueco. El gas de la cámara fluye a la bomba y es comprimido por la turbina. Aquí se utiliza líquido refrigerante.

Por último, las bombas de difusión o difusoras no tienen movimiento mecánico. El bombeo consiste de un tubo de metal que está enfriado por agua en la parte superior y calentado en la parte inferior. El aceite es volátil a altas temperatura. Las moléculas de aceite vaporizadas pasan a través de las paredes frías, condensándose. Los átomos de gas colisionan con las moléculas de aceite. Eventualmente, los átomos del gas del flujo de la cámara pasan a un puerto donde se desaloja mecánicamente (Thomas 2004).



Río corriente

Imágenes tomadas durante las
campañas de muestreo

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

GRÁFICOS ESTADÍSTICOS.

Gráfico de cajas con bigotes (box-plot).

Los diagramas de barras y de puntos resumen la información muestral en un punto. Eventualmente pueden incluir una medida de error o variabilidad. Sin embargo, es difícil, a partir de ellos, visualizar la forma de la distribución de frecuencias de cada grupo de observaciones. El gráfico de cajas (box-plot), tiene por objeto reflejar mejor la forma de estas distribuciones dando en un mismo elemento gráfico información acerca de la mediana, la media, los cuantiles 0,05; 0,25; 0,75 y 0,95 y mostrando la presencia, si los hubiere, de valores extremos (Miller y Miller 2002).

Diagramas de estrellas.

Cada variable es representada como un radio de una estrella. La magnitud del radio viene dada por el valor de la variable en la observación representado por la estrella. Si varias observaciones son representadas en una misma estrella, es decir, varias observaciones del punto tienen el mismo valor para el criterio de clasificación, la longitud del radio es función del valor medio de cada variable. Así, formas de estrellas diferentes indican las variables que marcan mayor diferencia entre las observaciones.

Los gráficos de estrella, al igual que las Caras de Chernoff, asignan a cada unidad de observación una estrella con tantos rayos o ejes (igualmente espaciados y que confluyen en un centro geométrico) como variables queramos representar. Las longitudes de los rayos son proporcionales a los valores de las variables en la observación asociada a la estrella. Los extremos de los rayos se conectan con segmentos de líneas rectas para formar una estrella.

De esta forma, podemos agrupar las observaciones según las similitudes que presentan las estrellas. En todas las estrellas se usa siempre el mismo rayo o eje para representar la misma variable. El eje j en una estrella i depende de x_{ij} en valor absoluto o relativo. Para facilitar la inspección visual que nos permita distinguir entre estrellas, se suelen representar características similares en rayos próximos.

Algunos softwares ordenan en función de la correlación de cada variable con la primera componente principal. Estos gráficos se utilizan para representar de manera concisa y comparativa observaciones multivariadas (Schiattino y Silva 2014).

Diagramas de barras.

Los diagramas de barras representan valores medios (opcionalmente medianas, frecuencias absolutas, relativas, mínimos o máximos) de una o más variables en relación a una o más variables de clasificación. En este caso solo se representan los valores medidos en cada campaña, agrupados según el rango de concentración de los diferentes analitos.

ANÁLISIS MULTIVARIADO.

Análisis De Conglomerados (Clusters)

El análisis de conglomerados (clusters) tiene por objeto agrupar elementos en grupos homogéneos en función de las similitudes o similaridades entre ellos. Normalmente se agrupan las observaciones, pero el análisis de conglomerados puede también aplicarse para agrupar variables. Estos métodos se conocen también con el nombre de métodos de clasificación automática o no supervisada, o de reconocimiento de patrones sin supervisión (Peña 2002). Esta técnica sirve para descubrir la estructura intrínseca o el comportamiento subyacente de un conjunto de datos sin hacer una suposición a priori sobre los

datos. El agrupamiento jerárquico es el enfoque más común en el que los grupos se forman secuencialmente, comenzando con el par de objetos más similares y formando grupos más altos paso a paso. La distancia euclidiana generalmente da la similitud entre dos muestras y una "distancia" puede representarse por la "diferencia" entre los valores analíticos de ambas muestras (Wunderlin et al. 2001).

Análisis De Componentes Principales

A manera introductoria podemos decir que el Análisis de Componentes Principales transforma un conjunto de datos que contiene p variables (constituyentes analíticos), interrelacionados o correlacionados en diversos grados, a un nuevo conjunto de datos que contiene p nuevas variables ortogonales, sin clasificar, denominadas componentes principales (PC).

Las PC son funciones lineales de las variables originales, de modo que la suma de sus varianzas es igual a la de las variables originales. Las PC se ordenan desde la varianza más grande (PC1) hasta la siguiente varianza más grande (PC2), etc.

Las variaciones de los PC son los valores propios o autovalores y los coeficientes o ponderaciones, a_{jj} , son los vectores propios o autovectores extraídos de la covarianza o matriz de correlación. El objetivo es que las primeras k PC ($k \ll p$) retengan la mayor parte de la información en todas las p variables originales, reduciendo así la dimensionalidad práctica del conjunto de datos.

En otras palabras, si las correlaciones son altas entre muchas de las variables originales, las primeras PC tenderán a contener (o explicar) un gran porcentaje de la varianza total y se pueden usar para describir patrones multivariados o variaciones en la calidad del agua de un río o cuenca casi tan bien como lo hace el conjunto completo de p variables originales. A menudo estos patrones están relacionados con fuentes específicas de contaminación (Olsen et al. 2012).

Los vectores propios (coeficientes de PC) multiplicados por la raíz cuadrada de los valores propios produce una matriz de coeficientes pxp , llamados loadings, que representan la importancia de cada variable original para una PC en particular. Por lo tanto, los loadings pueden proporcionar información sobre la relación de una PC dada con una fuente de contaminación dada. Además, la suma de los productos de las loadings y los valores de datos originales (estandarizados en el caso de una matriz de correlación) produce un nuevo conjunto de valores de datos llamados scores. Estos scores pueden considerarse valores de las nuevas variables que pueden analizarse o interpretarse para mostrar patrones espaciales en la calidad del agua. Cada muestra de calidad del agua que se analiza para los constituyentes p se transformará en p loadings, pero se espera que solo los primeros dos o tres de estos puntajes sean suficientes para caracterizar los patrones espaciales y las fuentes de contaminantes de mayor importancia.

Olsen et. Al. demostraron que cuando se usa el PCA para evaluar los impactos en la calidad del agua con datos físicoquímicos, los resultados dependerán de muchos factores, incluido el diseño del programa de muestreo, los componentes analizados, la calidad de los datos, el tratamiento de los datos antes de la PCA y la interpretación de resultados de PCA (Olsen et al. 2012).

Modelos predictivos de identidad

Con el objeto de proponer modelos predictivos de identidad de las muestras basándose en la información química de las mismas, se realizó el diseño y optimización de modelos predictivos apoyados en herramientas provenientes de la minería de datos.

La minería de datos se define como el conjunto de técnicas y tecnologías que permiten explorar grandes bases de datos, de manera automática o semiautomática, con el objetivo de encontrar patrones repetitivos, tendencias o reglas que expliquen el comportamiento de los datos en un determinado contexto.

En general estas herramientas se pueden agrupar en dos grandes grupos, herramientas de *aprendizaje no supervisado* y herramientas de *aprendizaje supervisadas*. En las primeras (no supervisadas) los datos son tratados en forma independiente, es decir que no utilizan información relacionada a la identidad de las muestras, en general este tipo de técnicas permite realizar análisis de tipo exploratorio como primera aproximación y dan información sobre las posibles correlaciones entre variables. Puede incluirse en este tipo al análisis de componentes principales (PCA), al análisis de agrupamientos jerárquicos (HCA) y los árboles de clasificación y regresión (CART) (Varmuza y Filzmoser 2016). En el segundo tipo de técnicas (supervisadas), se realizan en dos etapas, una primera etapa donde se agrupan las muestras en grupos conocidos según un determinado criterio a elección del operador, esta es la fase denominada etapa de adiestramiento, luego se aplican diferentes métodos de regresión o reconocimientos de patrones que permitan detectar diferencias estadísticamente significativas entre los grupos propuestos. El modelo matemático así generado se utiliza luego para predecir la correspondencia de nuevas muestras problema a un determinado grupo o clase. Corresponde a este tipo de técnicas el análisis discriminante lineal (LDA), regresión de cuadrados mínimos parciales combinado con análisis discriminante (PLS-DA), k-vecinos más cercanos (k-NN); pudiendo incluirse en este grupo también a las técnicas de minería de datos denominadas Bosques aleatorios (RF), Máquinas de Vectores Soporte (SVM) y Redes neuronales artificiales (ANN), entre otras. Estas técnicas en general son muy sensibles a los errores que se pudieran cometer durante la etapa de adiestramiento, por lo que requieren que los datos que se suministran al programa sean de una confiabilidad analítica elevada (Gemperline 2006).

En esta tesis se probaron todas estas herramientas de minería de datos para elaborar modelos predictivos, logrando los mejores resultados al utilizar el algoritmo de *bosques aleatorios* (Random forest – RF) que se describe más abajo. En virtud de que este algoritmo, si bien presenta muy buenos resultados predictivos, no brinda información respecto a su estructura de variables para

lograrlos (modelo “caja negra”), se utilizó la técnica de CART para obtener una mejor comprensión de las características presentes en los datos para poder agruparlos de acuerdo al cuerpo de agua de origen.

Árboles de clasificación (CART)

En este trabajo se utilizó la técnica CART para obtener un modelo explicativo mediante una sencilla representación gráfica en forma de árbol donde se expresan reglas de agrupación de las muestras (una a continuación de la otra) y que permiten una interpretación en lenguaje natural. En esencia, se trata de dar con un esquema de múltiples dicotomías o bifurcaciones en forma de árbol. Entre las principales ventajas de los árboles generados por CART se puede destacar su robustez frente a datos atípicos, como así también su interpretabilidad.

Los árboles de clasificación se construyen mediante un algoritmo conocido como segmentación recursiva, que es el proceso paso a paso para dicha construcción. Incorporan un enfoque de clasificación supervisada, la idea surgió de la estructura de un árbol que se compone de una raíz, nodos (las posiciones donde las ramas se dividen), ramas y hojas; de manera similar, un árbol de clasificación se construye a partir de nodos que representan los círculos y las ramas son representadas por los segmentos que conectan los nodos. Un árbol de clasificación se inicia desde la raíz (que contiene todas las muestras). El nodo inicial se llama nodo raíz, mientras los nodos en los extremos de la cadena se les conocen como nodos hoja (Ali et al. 2012).

Bosques aleatorios (RF)

El algoritmo de bosques aleatorios (RF) es una combinación de árboles predictivos (clasificadores débiles); que trabaja con una colección de árboles incorrelacionados y promedia sus resultados por votación. Es decir, para clasificar un nuevo objeto basado en atributos, cada árbol de decisión da una

clasificación y finalmente la decisión con mayor número de “votos” es la predicción del algoritmo.

Entre sus principales ventajas se encuentra su alta eficiencia para realizar predicciones de manera estable y confiable. Dentro de sus desventajas se encuentra que en ocasiones este algoritmo parece funcionar como una caja negra y se tiene muy poco control sobre cómo se realiza el modelo. Sin embargo, se hace necesario optimizar una serie de hiperparámetros. El algoritmo RF es un tipo de método de aprendizaje por conjuntos, donde un grupo de modelos débiles se combinan para formar un modelo poderoso (Medina Merino y Ñique Chacón 2017).

En general el desempeño del algoritmo mejora (converge) al aumentar el número de árboles de clasificación planteados internamente. Para lograr generar un número elevado de modelos internos se utiliza un método denominado “Bootstrap” que consiste en extraer uno o más objetos del conjunto de muestras con reemplazo, para ser predichos y de esa manera calcular la tasa de error. De esta forma se obtiene un conjunto de estimadores paralelos, cada uno de los cuales se adapta a los datos y promedia los resultados para encontrar una mejor clasificación (Vanderplas 2017).

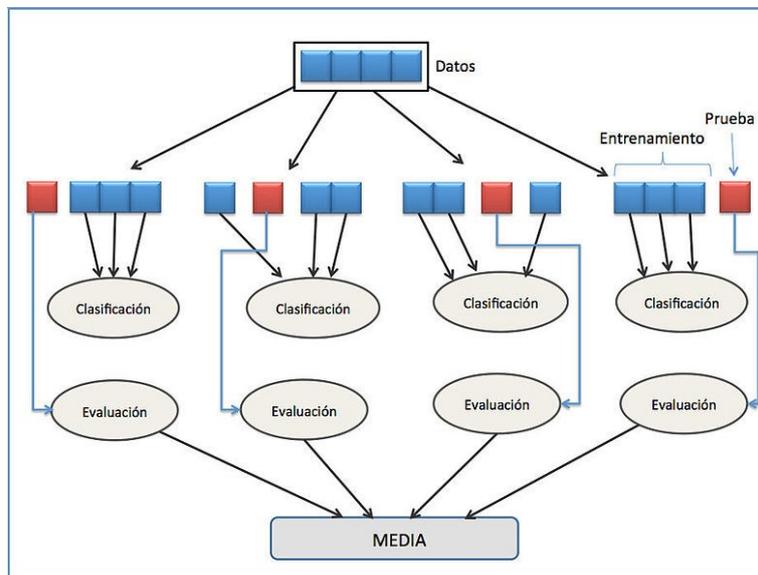


Figura III.11. Esquema de funcionamiento del algoritmo Random Forest.

TABLAS DE VALORES DE REFERENCIA _____

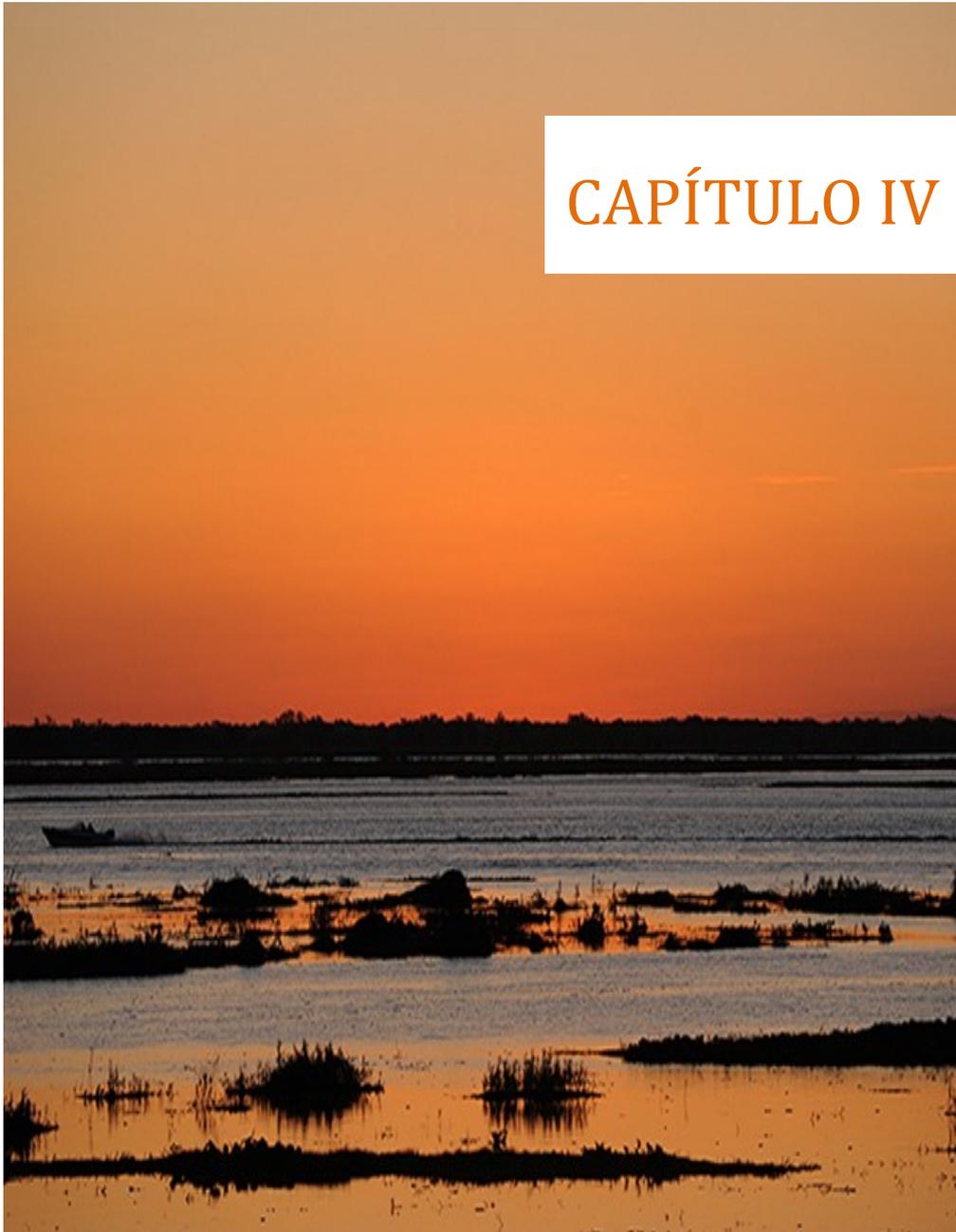
La normativa a nivel nacional respecto a valores guía para evaluar la calidad del agua según el MARCO CONCEPTUAL PARA EL ESTABLECIMIENTO DE NIVELES GUIA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE configuran a los niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente como un instrumento de gestión de los recursos hídricos de naturaleza biológica, sanitaria, ecológica, científica, tecnológica, universal y utilitaria cuyas aplicaciones están dirigidas a la protección de la calidad de las aguas del territorio argentino. Sin embargo, destaca que en ningún caso las magnitudes de estos niveles guía constituyen cupos admisibles de alteración de la calidad natural de los cuerpos de agua, ya que en cualquier consideración de destino para los mismos se adopta como premisa básica el principio de protección de sus condiciones cualitativas naturales (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación s. f.).

Dentro de los antecedentes externos en esta materia, que considera esta normativa, menciona que en 1983 la Agencia de Protección Ambiental de E.E.U.U. (U.S. Environmental Protection Agency) estableció guías para la evaluación de factibilidad de uso de los cuerpos de agua, constituyendo las mismas la base científico-tecnológica para la especificación de estándares locales de calidad de agua.

Por otra parte, en Canadá el estado recomienda una orientación de alto nivel y coherencia para establecer el propósito del monitoreo, diseño del programa, selección del sitio, manejo de datos, interpretación y reportes. Estas premisas estrictas implementadas por este país hacen más adecuado considerar estas guías para evaluar los datos de este trabajo ya que son tomadas como referencia a nivel internacional.

En los anexos se detallan las tablas de valores guía tanto para Argentina como para Canadá (*A Canada-wide Framework for Water Quality Monitoring 2006*).

CAPÍTULO IV



... El cielo suele bajarse
a la orilla de las aguas,
parece que si te acercas
le podrás tocar la cara....

T.Parodi

Resultados y Discusión

En este capítulo se detallan y analizan los resultados obtenidos para 125 muestras de agua superficial de la cuenca Iberá recolectadas entre los años 2011 a 2018, e incluyen los análisis de parámetros de calidad fisicoquímicos y determinaciones multielementales realizadas por ICP-MS.

Los cuerpos de agua analizados fueron tres:

- I) Laguna Iberá
- II) Río Corriente (objeto de la tesis)
- III) Río Miriñay

Sobre el curso del río Corriente se seleccionaron cuatro puntos geográficos de muestreo para poder identificar la evolución de los parámetros característicos en todo su recorrido.

Por su parte, los cuerpos de agua I y III fueron seleccionados con fines comparativos en el contexto de la cuenca. La Laguna Iberá como cuerpo de agua de origen de los principales ríos de esta cuenca y el Río Miriñay como importante tributario de la misma.

ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS

Se analizaron un total de 125 muestras de agua sub-superficial provenientes de tres cuerpos de agua de la cuenca Iberá, que fueron convenientemente conservadas e identificadas previo a su análisis. Se determinaron un total de 21 parámetros fisicoquímicos que permitieron evaluar la calidad de las aguas estudiadas. Los resultados se presentan a continuación en tablas donde las muestras se agrupan de acuerdo al punto geográfico donde fueron recolectadas. Tabla IV.1.

El Dorado

Paso Lopez

Variable	Unid.	n	Media	Mín	Máx	n	Media	Mín	Máx
Col	U.C	22	35	10	80	21	30	15	50
Trb	U.N.T	22	21	1	46	21	18	5	40
CE	uS/cm	22	108,8	37	432	21	317,1	41	2420
pH		22	6,7	5,84	7,90	21	7,05	6,15	8,30
TDS	mg/L	22	126	26	290	21	217	26	1240
Cl	mg/L	22	20	2	100	21	62	2	520
Alc	mg/L	22	17	4	32	21	20	8	54
SO4	mg/L	22	16	5	95	21	32	2	258
N-am	mg/L	22	0,31	0,01	1,35	21	0,37	0,01	1,02
N-ito	mg/L	22	0,01	0,01	0,02	21	0,01	0,01	0,05
N-ato	mg/L	22	0,1	0,01	0,4	21	0,15	0,01	1,34
Dza	mg/L	22	23	6	56	21	44	10	278
Ca	mg/L	22	5,23	0,8	13,0	21	9,46	1,2	55,0
Mg	mg/L	22	2,37	0,2	4,5	21	4,99	0,5	34,0
Fe	mg/L	22	0,37	0,09	1,40	21	0,33	0,09	1,03
P-Fto	mg/L	22	0,03	0,02	0,20	21	0,02	0,02	0,05
OD	mg/L	22	5,6	1,4	16,1	21	6,4	4,6	12,1
OC	mg/L	22	13,4	5,2	33,0	21	10,8	2,0	20,8
DQO	mg/L	22	28	16	53	21	31	13	84
Na	mg/L	22	9,8	2,6	26,8	20	26,2	2,7	168,0
K	mg/L	22	1,3	0,1	9,1	20	1,5	0,4	10,0

Paso Lucero

Paso Santa Rosa

Variable	Unid.	n	Media	Mín	Máx	n	Media	Mín	Máx
Col	U.C	21	28	14	40	21	32	12	75
Trb	U.N.T	21	13	4	26	21	20	4	70
CE	uS/cm	21	335,4	37	2772	21	219,5	50	1260
pH		21	6,95	6,14	8,10	21	7,22	6,14	8,40
TDS	mg/L	21	226	18	1630	21	195	12	910
Cl	mg/L	21	70	1	630	21	33	4	270
Alc	mg/L	21	18	8	41	21	25	10	75
SO4	mg/L	21	32	3	238	21	31	4	165
N-am	mg/L	21	7,2	0,01	145	21	0,39	0,01	1,34
N-ito	mg/L	21	0,01	0,01	0,05	21	0,03	0,01	0,3
N-ato	mg/L	21	0,13	0,01	0,86	21	0,14	0,01	1,1
Dza	mg/L	21	41	8	298	21	41	12	192
Ca	mg/L	21	8,47	1,7	56,0	21	9,86	2,0	46,0
Mg	mg/L	21	4,79	0,2	38,0	21	3,97	0,4	18,7
Fe	mg/L	21	0,28	0,09	0,85	21	0,33	0,09	1,07
P-Fto	mg/L	21	0,02	0,02	0,03	21	0,02	0,02	0,06
OD	mg/L	20	6,0	4,0	8,3	21	6,8	4,6	12,4
OC	mg/L	21	10,8	2,0	20,5	21	11,6	2,0	22,0
DQO	mg/L	21	27	14	91	21	29	17	74
Na	mg/L	20	25,9	3,8	173,0	20	24,1	1,1	119,0
K	mg/L	20	1,3	0,3	7,4	20	2,0	0,5	7,6

<i>Laguna Iberá</i>						<i>Río Miriñay</i>			
<i>Variable</i>	<i>Unid.</i>	<i>n</i>	<i>Media</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>	<i>n</i>	<i>Media</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>
Col	U.C	18	31	20	50	22	39	10	100
Trb	U.N.T	18	14	3	30	22	45	12	90
CE	uS/cm	18	19,3	6	40	22	72,0	26	316
pH		18	6,76	5,34	9,00	22	6,91	5,76	8,10
TDS	mg/L	18	52	14	156	22	143	28	312
Cl	mg/L	18	5	1	20	22	7	1	24
Alc	mg/L	18	11	4	29	22	23	10	74
SO4	mg/L	18	7	2	22	22	22	2	130
N-am	mg/L	18	0,39	0,02	1,4	22	0,26	0,01	0,77
N-ito	mg/L	18	0,01	0,01	0,02	22	0,01	0,01	0,01
N-ato	mg/L	18	0,11	0,03	0,51	22	0,22	0,01	2,5
Dza	mg/L	18	9	0	30	22	20	10	62
Ca	mg/L	18	1,54	0,0	4,0	22	5,06	1,6	22,0
Mg	mg/L	18	1,09	0,0	6,1	22	1,85	0,5	3,3
Fe	mg/L	18	0,50	0,10	2,12	22	1,07	0,09	2,60
P-Fto	mg/L	18	0,03	0,02	0,20	22	0,03	0,02	0,18
OD	mg/L	18	6,5	2,8	9,3	22	5,7	3,2	15,5
OC	mg/L	18	14,1	7,3	25,0	22	14,3	5,7	25,0
DQO	mg/L	18	25	12	45	22	33	15	77
Na	mg/L	18	1,9	0,1	4,0	21	6,6	0,8	19,1
K	mg/L	21	1,6	0,6	4,8	21	1,6	0,6	4,8

Tabla IV.1 Medidas resumen para los datos fisicoquímicos del río Corriente, Miriñay y laguna Iberá.

Dada la dificultad de la interpretación de los resultados obtenidos presentados en forma tabular, se realizó un análisis estadístico exploratorio de datos como primera etapa. El objetivo del análisis exploratorio es resumir y visualizar la información contenida en los datos para identificar tendencias o patrones que subyacen en los mismos. Dichas tendencias o patrones significan importantes aportes de información actualmente no disponible sobre los cuerpos de agua estudiados.

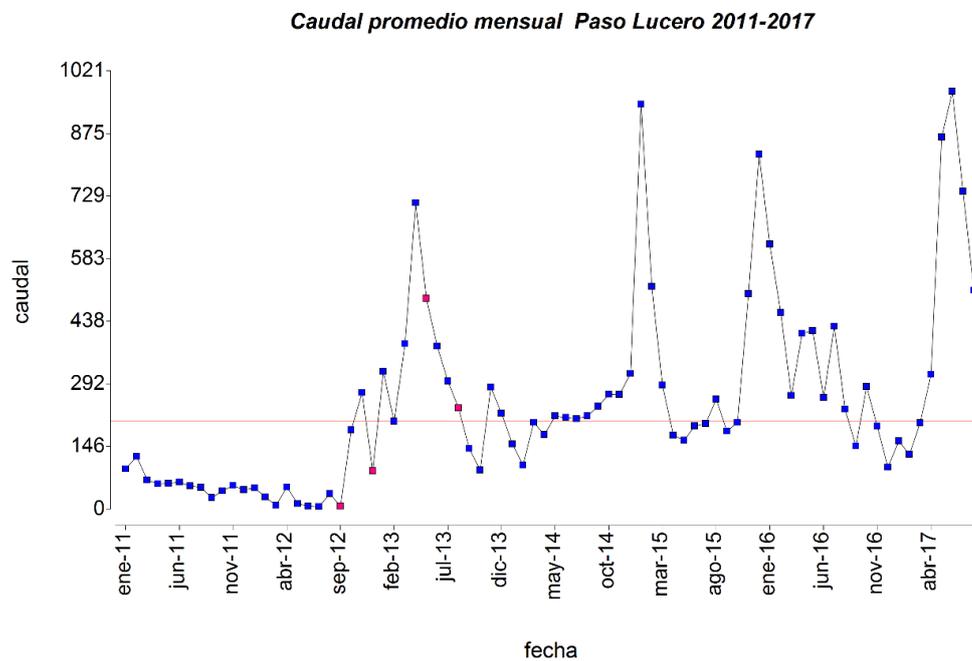
Para el análisis de tendencias se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- 1) Situación hidrológica.
- 2) Sitio de muestreo.

- 3) Estación climática.
- 4) Comparación con las características fisicoquímicas determinadas en otros cuerpos de agua de la cuenca Iberá.

SITUACIÓN HIDROLÓGICA

Teniendo en cuenta la información disponible en la Base de datos Hídricos del Ministerio del Interior de la Nación, cuya estación hidrológica se encuentra en Paso Lucero, se realizó un gráfico de línea de tiempo para visualizar la variación del caudal del río Corriente en el periodo de tiempo estudiado, Figura IV.1.



Los datos de referencia de la estación de monitoreo se observan a continuación en la siguiente tabla:

Río Corriente	
Estación	Paso Lucero
Latitud	28° 57' S
Longitud	58° 33' W
Altitud [msnm]	39,98
Caudal Normal [m ³ /s]	205
Período	2011-2017

Tabla IV.2. Datos caudal río Corriente Paso Lucero.
Fuente:<http://icaa.gov.ar/rios-de-corrientes-caudales/>

De la evolución temporal del caudal del río Corriente (Figura IV.1) se observa claramente que el caudal se mantuvo muy por debajo de los valores considerados promedio (205 m³/s) en el período 2011-2012, llegando incluso a valores inferiores a los 20 m³/s en algunas ocasiones. Este comportamiento atípico del río produjo fuertes repercusiones en los valores de los parámetros principalmente relacionados con el contenido salino del agua, como así también en el contenido de sólidos disueltos totales. Estos parámetros se vieron anormalmente aumentados durante dicho período. Tales variaciones se ven correlacionadas en los distintos puntos de muestreo a lo largo del curso del río Corriente, figuras IV-2.

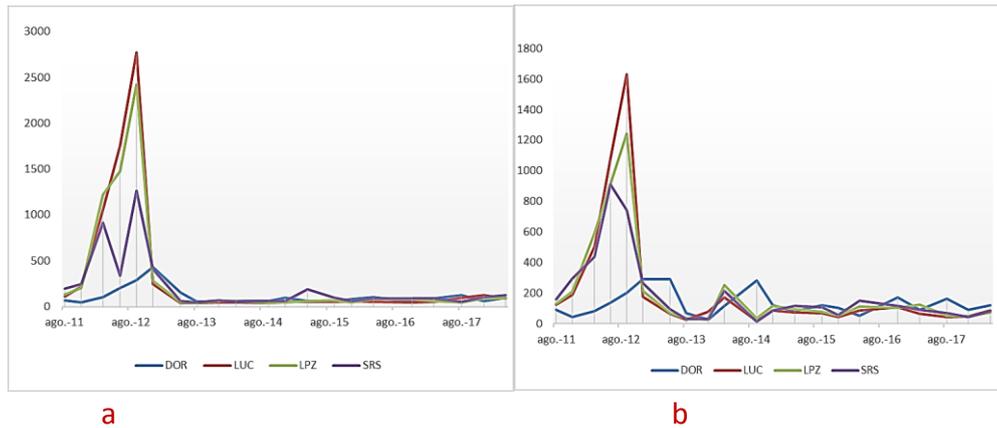


Figura IV.2. Variación temporal en los distintos sitios de muestreo del río Corriente: a) Conductividad eléctrica, b) Sólidos disueltos totales.

La variación temporal de la conductividad eléctrica (CE) muestra dos regiones con amplitudes de variación distintas en el período estudiado.

En la temporada 2011-2012 presenta valores entre 150 y 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que a partir del año 2013 se mantiene siempre por debajo de los 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en los distintos puntos de muestreo del río Corriente. La figura IV.2-a muestra la variación de este parámetro a lo largo de los ocho años de estudio, donde se observa que los valores de CE estuvieron claramente aumentados en el periodo 2011-2012. Estas notables variaciones se explican en el hecho de que durante ese lapso se produjo un fuerte descenso en los caudales del río (figura IV.1), por lo que resulta simple relacionar estas anomalías con los periodos de sequía ocurridos en esas fechas, retomando luego a partir del año 2013 valores más habituales.

Con respecto a la variación temporal de los sólidos disueltos totales (TDS) se pueden observar en la Figura IV.2-b, la evolución resultó similar a la CE, presentando valores atípicos en el período 2011-2012 (200 a 1700 mg/L) que en muchos casos superaron los valores guías para aguas superficiales (Anexo I). A partir del año 2013 se normalizan los caudales y también los valores de TDS manteniéndose en el rango entre 10-200 mg/L a lo largo de todo el recorrido del río.

Si se amplían las escalas gráficas de las regiones para los distintos caudales (Figura IV.3) se observa una fuerte correlación entre ambas variables para valores promedio en todos los sitios de muestreo.

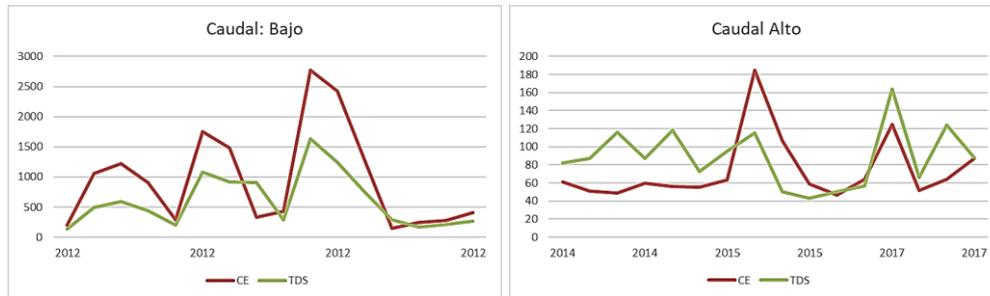


Figura IV.3. Variaciones de CE y TDS de acuerdo al caudal del Río Corriente.

A partir de estos resultados se demuestra que la química del agua del río Corriente se ve fuertemente influenciada por la situación hidrológica del curso.

Si bien en esta sección se presentaron los resultados para las variables CE y TDS solamente, el resto de las variables fisicoquímicas estudiadas presentó fuertes correspondencias positivas con éstas. En general las variables referidas a la concentración de especies iónicas tales como: Na^+ , Dureza, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Alcalinidad, como era esperable se encontraron fuertemente correlacionadas con la CE. Por otro lado, los valores de DQO se correlacionaron fuertemente con TDS. En lo que respecta a las variables pH y OD estas dos generalmente se encuentran mayormente influenciadas por la temperatura y tienden a mantenerse dentro de valores constantes independientemente del nivel del caudal (tabla IV.3).

	CE	TDS	Cl	Alc	SO4	N-am	N-ito	N-ato	Dza	Fe	P-Fto	Trb	DQO	Na
CE	1,000													
TDS	0,942	1,000												
Cl	0,980	0,930	1,000											
Alc	0,637	0,772	0,582	1,000										
SO4	0,891	0,929	0,867	0,757	1,000									
N-am	0,341	0,352	0,412	0,185	0,347	1,000								
N-ito	0,236	0,216	0,235	0,317	0,208	-0,018	1,000							
N-ato	-0,069	-0,122	-0,067	-0,131	-0,094	-0,061	-0,029	1,000						
Dza	0,951	0,977	0,930	0,776	0,942	0,302	0,240	-0,097	1,000					
Fe	0,158	0,189	0,082	0,364	0,148	0,012	0,062	-0,050	0,191	1,000				
P-Fto	-0,051	-0,051	-0,045	-0,006	-0,060	-0,020	-0,030	-0,086	-0,065	0,061	1,000			
Trb	-0,166	-0,097	-0,174	-0,020	-0,093	-0,062	-0,126	0,048	-0,145	0,183	0,104	1,000		
DQO	0,689	0,709	0,658	0,657	0,699	-0,005	0,356	-0,051	0,707	0,233	0,058	-0,104	1,000	
Na	0,948	0,965	0,921	0,777	0,953	0,302	0,311	-0,091	0,986	0,178	-0,058	-0,136	0,719	1,000

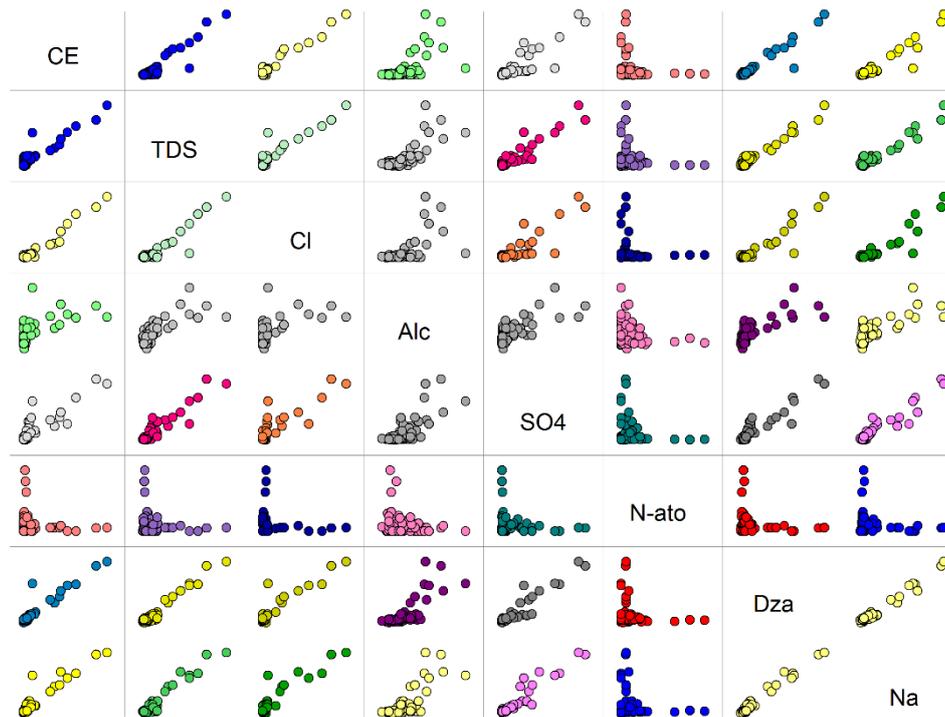


Tabla IV. 3. Matriz de correlación. Correlación de Pearson.
 Gráfico de correlaciones.

SITIOS DE MUESTREO (RÍO CORRIENTE)

Con el objeto de caracterizar las variaciones de los parámetros de calidad físicoquímicos a lo largo del recorrido del curso del río Corriente, y teniendo en cuenta la fuerte influencia que produce el régimen hidrológico en la química de las aguas de este, se presentan a continuación los resultados

obtenidos para las muestras recolectadas durante el período hidrológico normal (Caudal promedio 205 m³/s en el Paso Lucero).

Como se explicó en el capítulo anterior se seleccionaron cuatro puntos de muestreo a lo largo del curso del río Corriente. De norte a sur los sitios de muestreo fueron: Estancia El Dorado (DOR), Paso Lucero (LUC), Paso López (LPZ) y Paso Santa Rosa (SRS) (Ver tabla III.1). Los mismos fueron seleccionados de acuerdo a la posibilidad de acceso para la toma de muestra.

Para el análisis exploratorio de los resultados se realizó en primer término una serie de gráficos estadísticos que permite resumir la información contenida en la matriz de resultados.

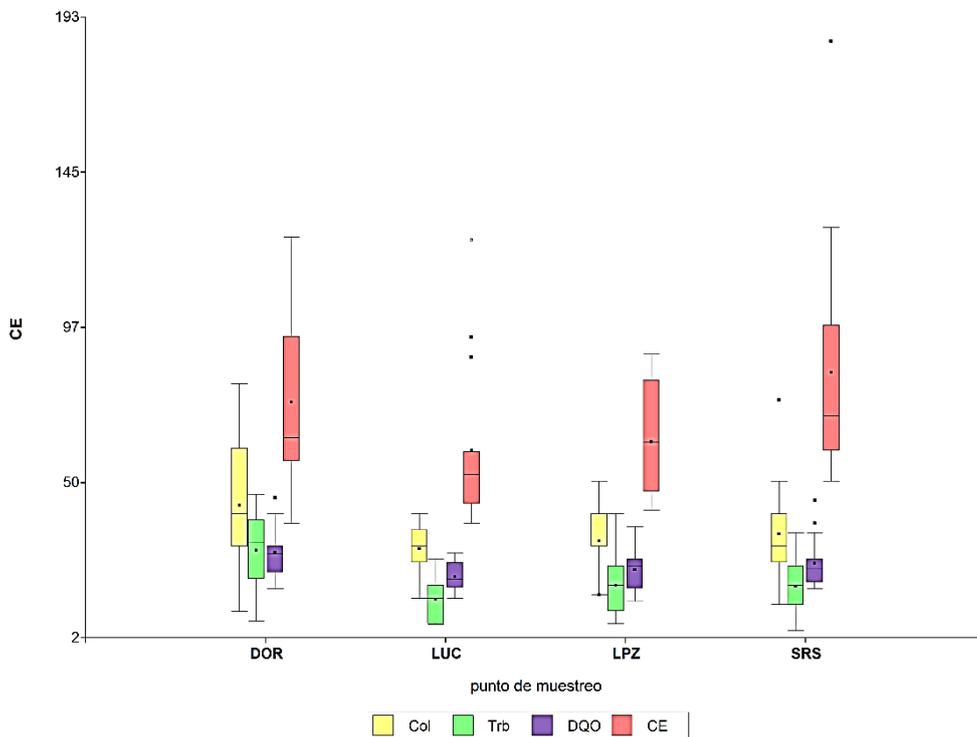


Figura IV.4. Gráfico de cajas y bigotes correspondiente a los distintos puntos de muestreo sobre el Río Corriente. Variables: Color (Col), Turbiedad (TRB), Conductividad eléctrica (CE) y Demanda química de oxígeno (DQO).

Al analizar los parámetros relacionados al aspecto del agua (Col y Trb), contenido salino (CE) y materia capaz de consumir oxígeno (DQO), se observa una cierta tendencia a aumentar el contenido salino de las aguas en la medida

que el río avanza a lo largo de su recorrido (Figura IV.4), sin embargo los parámetros de color y turbiedad tienden a disminuir levemente, esta leve baja de estos atributos indicaría que los aportes al río son debidos a cuerpos de aguas aluviales que contribuyen con aguas claras al río. Este último hecho resulta corroborado al observar que la variación en la concentración de sustancias capaces de consumir oxígeno a lo largo del recorrido del río permanece prácticamente constante.

Los contenidos de los cationes Ca (II), Mg (II), Fe (III), Na (I) y K (I) se presentan en la Figura IV.5, ordenados de acuerdo al sitio de muestreo donde fueron recolectadas las muestras.

Según se observa, las concentraciones de la mayoría de los cationes estudiados presentan una muy baja variación de un punto de muestreo a otro, lo que indica la gran homogeneidad en la química de las aguas de este río independientemente del punto de muestreo. Únicamente el Na (I) presenta una leve tendencia a aumentar en la medida que las aguas avanzan hacia la desembocadura del río, y en varias ocasiones con valores extremos.

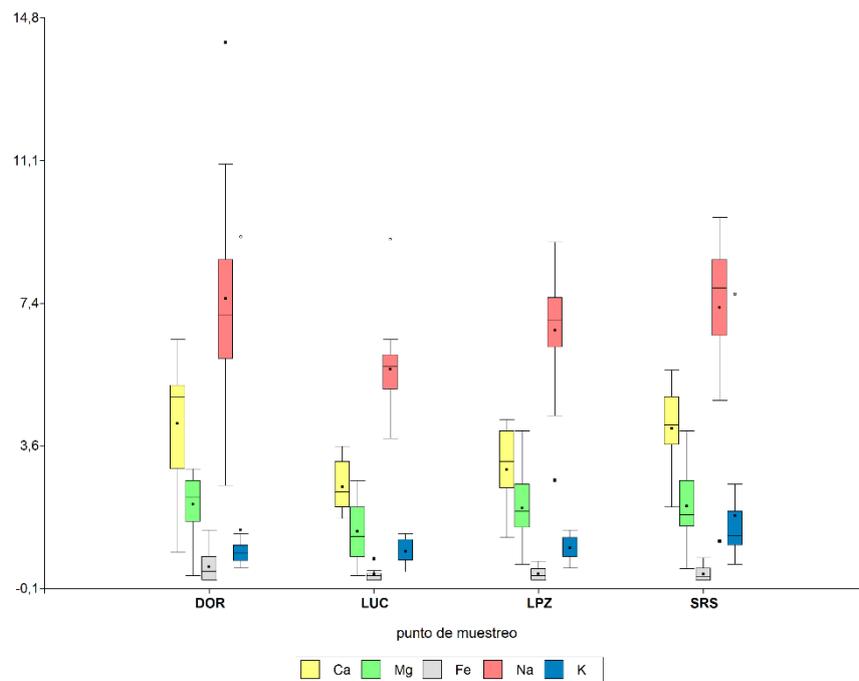


Figura IV.5. Concentración de cationes en aguas del Río Corriente provenientes de los distintos puntos de muestreo.

En el caso de los aniones las tendencias que se observan resultan coherentes con el gráfico obtenido para los cationes, siendo los dos aniones de mayor presencia el Cl^- y SO_4^{2-} que también presentan la mayor variabilidad de un sitio a otro (Figura IV.6). La concentración de carbonatos es proporcional a la medición de Alcalinidad, y sus niveles generalmente están sujetos a la temperatura ambiente, que como puede observarse, no presenta variaciones desde un punto de muestreo a otro.

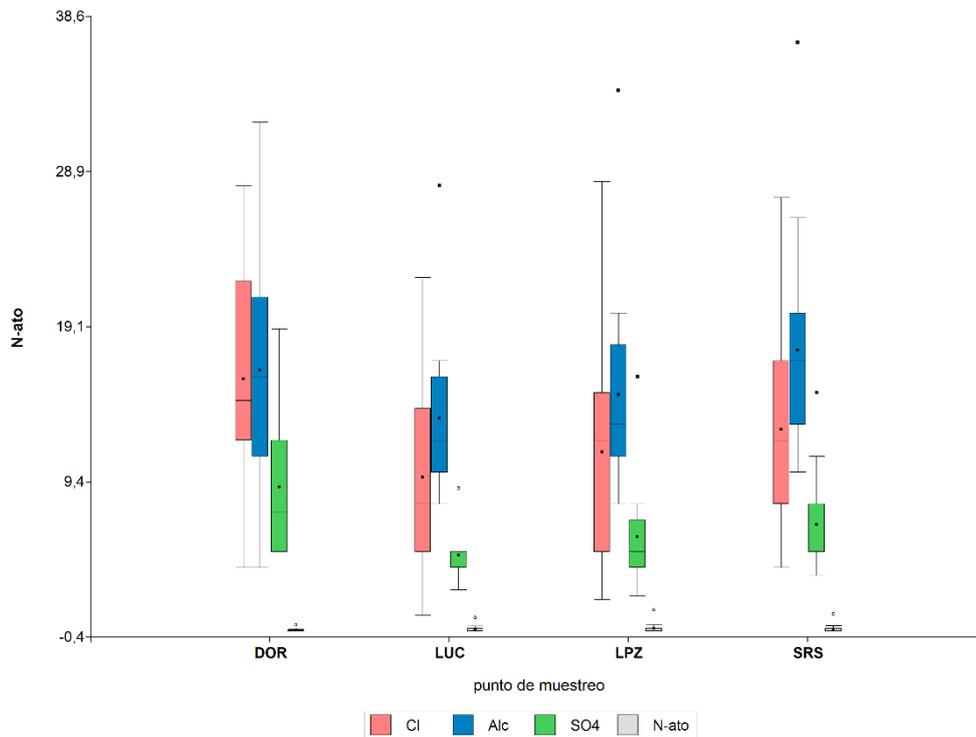


Figura IV.6. Concentración de aniones en aguas del Río Corriente de acuerdo al punto de muestreo. Cl: cloruros, Alc: alcalinidad, SO_4^{2-} : sulfatos y N-ato: nitratos

ESTACIÓN CLIMÁTICA

A lo largo del año se pueden diferenciar tres estaciones climáticas que influyen fuertemente la temperatura y el caudal del río Corriente debido al régimen de lluvias. Como se detalló en la tabla III.2 las muestras se subdividieron en tres categorías correspondientes a verano (VER), otoño (OTO) y primavera (PRI). Las estaciones de mayor temperatura pertenecen a verano (VER) y otoño (OTO) que corresponden a las muestras que fueron recolectadas en los meses de noviembre a junio del año siguiente, mientras que las muestras recolectadas de julio a octubre fueron consideradas correspondientes a la estación de primavera (PRIM). La estación con mayor caída de agua mediante precipitaciones que influyen fuertemente sobre el caudal del río Corriente corresponde al otoño, aunque se observan variaciones en algunos años.

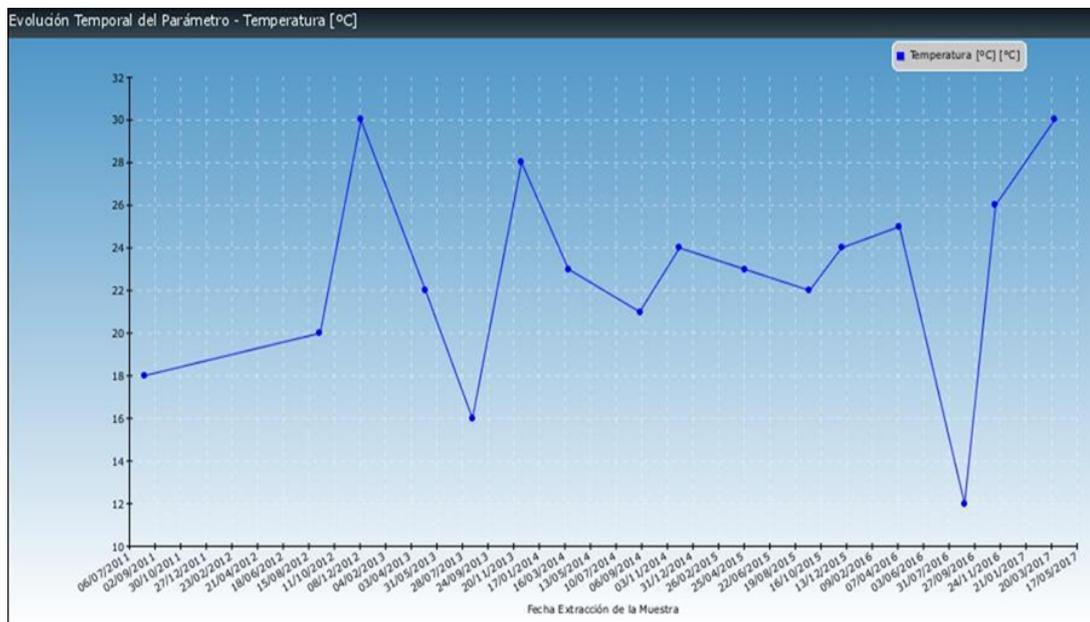


Figura IV.7. Evolución de temperatura en el periodo de muestreo.

Se resumen a continuación los resultados de los parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras recolectadas en el período 2013-2018, que corresponden a un período de caudal regular.

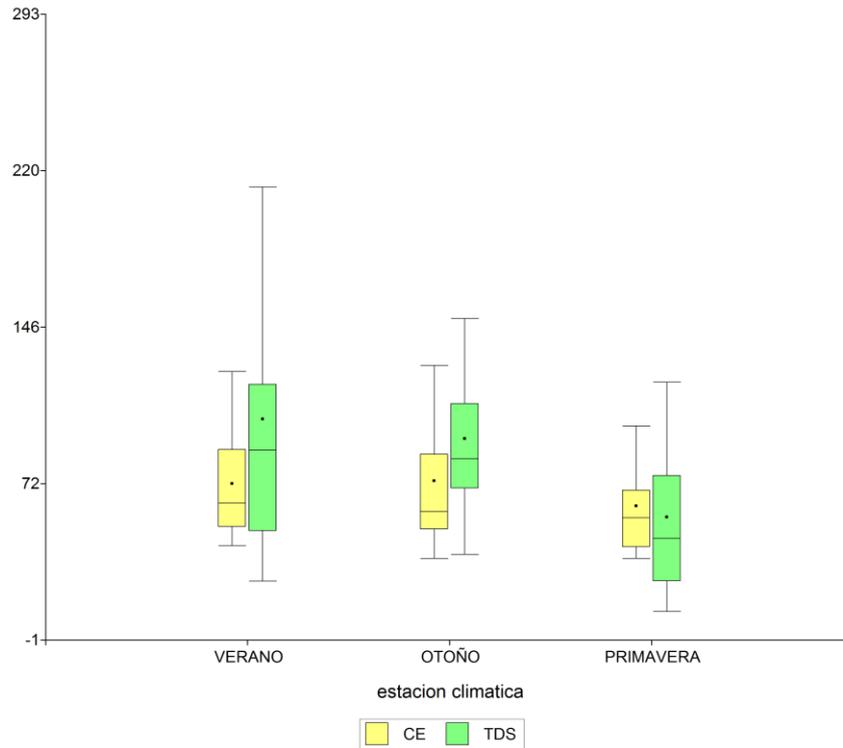


Figura IV.8. Gráfico de cajas con bigotes para la CE del río Corriente, particionado por estación climática. Estación Verano, otoño, primavera.

Evaluando la variabilidad estacional, Figura IV.8, se evidencia menores fluctuaciones en CE en primavera, donde también la media es menor. La salinidad del agua entonces aumenta río abajo (fig IV.4) y presenta cambios estacionales, a partir de que el curso del río se encajona ya que en la naciente el cuerpo de agua es un estero.

Este atributo entonces, puede decirse que es sensible a las variaciones del caudal del río, a los cambios estacionales y varía levemente en el sentido del flujo.

La turbiedad también demuestra variaciones estacionales, encontrándose mayor variabilidad en los periodos más cálidos de verano y primavera, en la naciente la turbidez es más variables que en el resto del curso (fig IV.4).

Considerando ahora la concentración de cationes, se encuentra que los que presentan mayor abundancia son el sodio, potasio, calcio, hierro y magnesio.

En la siguiente figura se contrastan la variabilidad de los cationes mayoritarios según la estación del año.

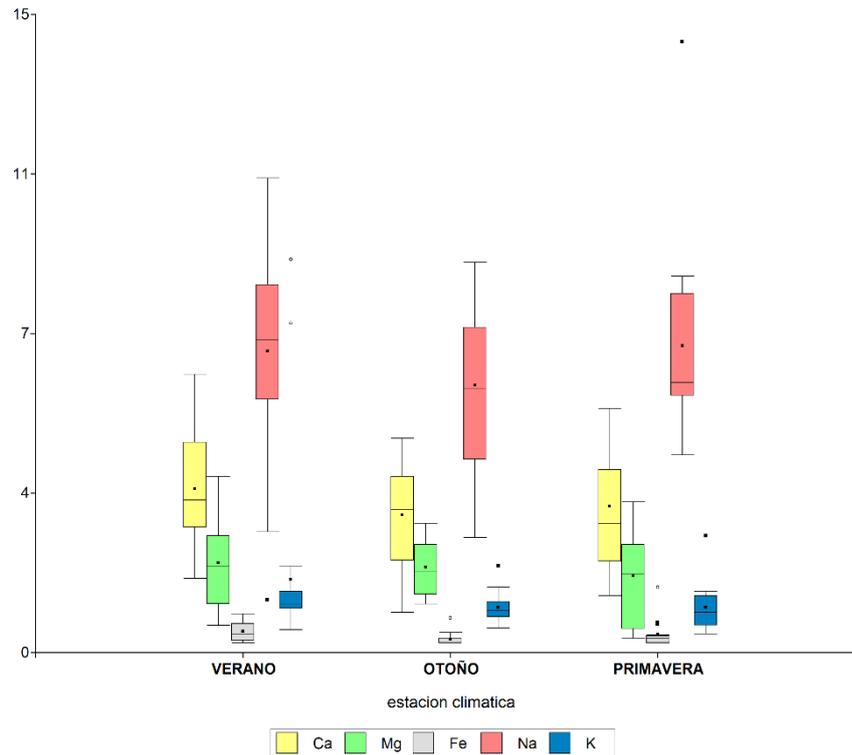


Figura IV.9. Gráfico de cajas con bigotes para los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , Fe^{3+} separados por la estación climática.

El catión más abundante resulta ser el sodio, presentando un esquema de abundancia de $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Fe}$.

Para el verano, figura IV.9, se observa que los cationes sodio y calcio presentan mayor variabilidad que el hierro, magnesio y potasio, además a lo largo del curso del río esta variabilidad cambia como se vio en gráficos anteriores.

Durante el muestreo de otoño, la variabilidad fue levemente mayor para cationes sodio y calcio, presentando a su vez menores valores medios que en verano y primavera en todos los casos.

En primavera se observa una leve disminución en la variabilidad de la concentración de sodio, no siendo así para el calcio y magnesio, mientras que el potasio presenta mayor variabilidad que en los periodos anteriores.

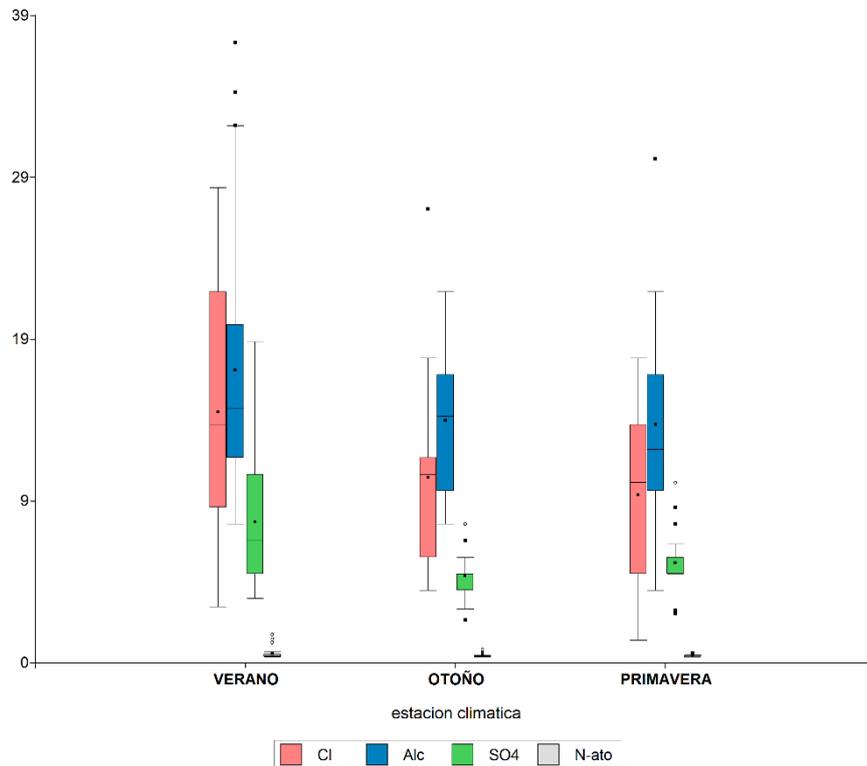


Figura IV.10. Gráfico de cajas con bigotes para los aniones (Cl: cloruros, Alc: alcalinidad, SO_4^{2-} : sulfatos y N-ato: nitratos) ordenados por estación climática.

La alcalinidad presenta mayores valores en verano, de igual manera se comportan los cloruros y sulfatos.

La concentración de sulfatos presenta valores más altos en verano para la naciente (fig. IV.6) respecto a las otras estaciones climáticas. Como ya se vio el cloruro tiende a aumentar en el sentido del curso presentando valores superiores en el verano, y diferente variabilidad según la estación climática.

Variación estacional del oxígeno disuelto

El OD depende de la temperatura del agua, se puede observar en la figura IV.11, el comportamiento variable de este parámetro, compatible con los cambios de temperatura. La variabilidad estacional se evidencia en el gráfico de cajas y bigotes. Además, se observan diferencias en la variabilidad en el Dorado, donde esta es mayor, respecto al resto del curso como ya se demostró en figuras anteriores.

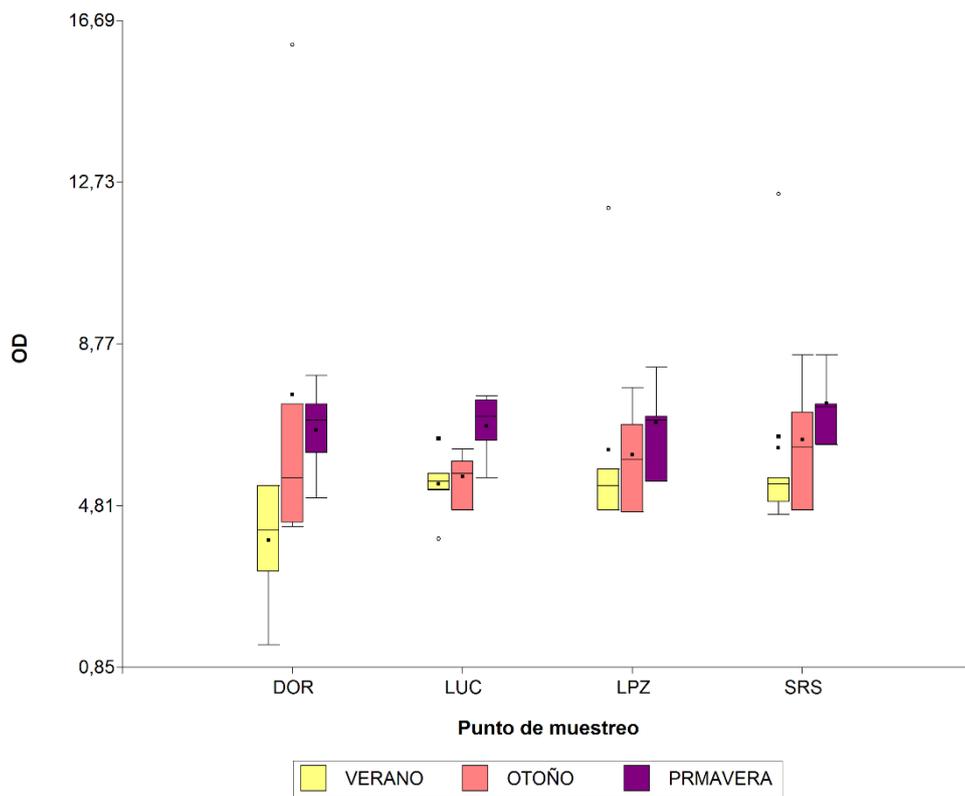


Figura IV.11. Gráfico de cajas con bigotes el OXÍGENO DISUELTO, ordenados por punto de muestreo.

Una de las causas que origina la mayor variabilidad del oxígeno disuelto en un cuerpo de agua es la presencia de algas. La proliferación de estas ocurre cuando un exceso de nutrientes (nitrógeno y fósforo) provoca rápido crecimiento de las poblaciones de algas, que dependiendo de la iluminación

provocan cambios sustanciales en la cantidad de oxígeno disponible en el agua. Esto puede provocar variaciones importantes en la concentración de OD.

En resumen, se puede afirmar que las variaciones en el régimen de lluvias, cuantiosas en algunos meses del muestreo, fueron los determinantes de los cambios fisicoquímicos del agua. La circulación del agua desde las áreas de esteros a las lagunas por los canales provoca que el río Corriente muestre cambios en la CE y otras variables. Otra característica después de lluvias intensas es la baja concentración de oxígeno disuelto. En las nacientes del río (el Dorado), el aumento del caudal provoca anegamiento e inundación de las zonas anteriormente secas donde se practica ganadería por lo que la descomposición de la materia orgánica sería la causante del consumo del oxígeno disminuyendo su concentración.

El agua de las lluvias permite el crecimiento de una profusa vegetación que causa el desarrollo de una cantidad de materia orgánica que se descompone lentamente en los esteros, esta agua es transferida a las lagunas y desemboca luego en el río Corriente, condicionando el color, pH, oxígeno disuelto; en cambio en períodos de pocas lluvias, el agua tiene menor circulación horizontal y trae aparejado un fenómeno de concentración de solutos.

La variabilidad encontrada en los parámetros medidos, son las características del cuerpo de agua en estudio, estas apreciaciones realizadas referentes a los distintos atributos fisicoquímicos son una demostración de las peculiaridades propias del río Corriente en el lapso de tiempo en que se sometió a análisis atribuibles a las variaciones hidrológicas de la zona, demostrando su fisonomía propia, y caracterización.

COMPARACIÓN DEL RÍO CORRIENTE RESPECTO A DIFERENTES CUERPOS DE AGUA DE LA CUENCA IBERÁ

Una manera de poner en evidencia estas peculiaridades es a través de los diagramas de estrella. Para la realización del diagrama estrella se seleccionaron las siguientes variables TURBIDEZ, SULFATOS, DQO, PH, OC, DUREZA, ALCALINIDAD Y OD, y se los proyectó sobre el mapa de la provincia comparándolos con los diagramas correspondientes a los puntos de contraste laguna Iberá y río Miriñay, de manera de facilitar la visualización (Figura IV.12).

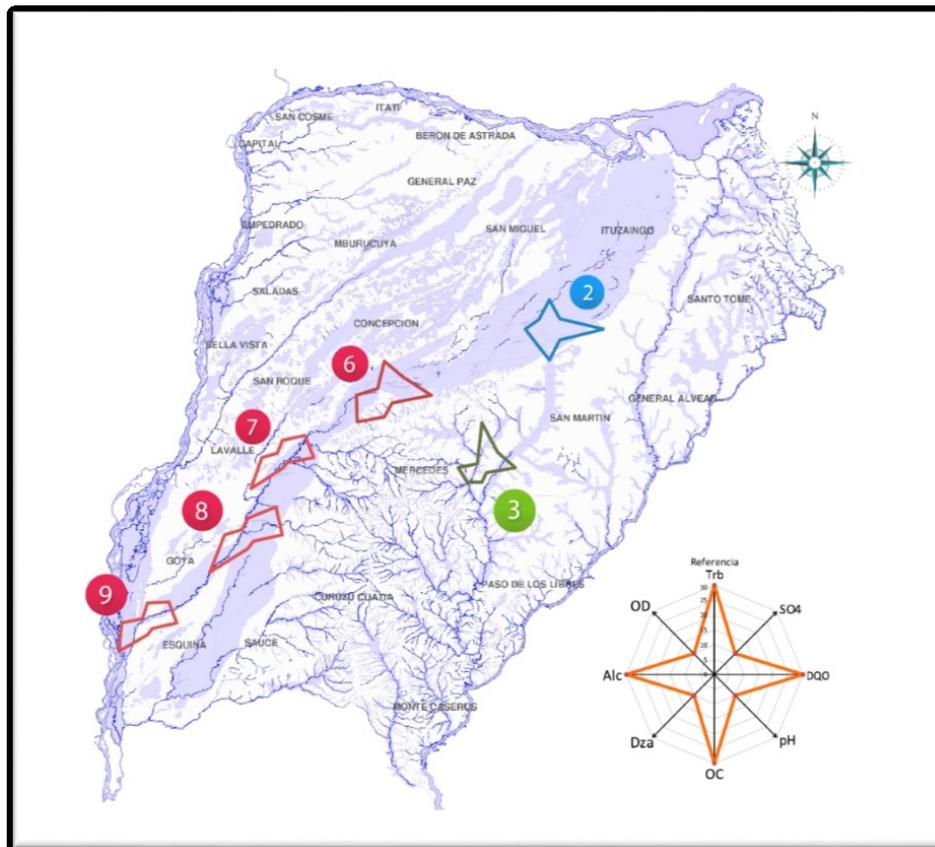


Figura IV.12. Mapa de la Provincia de Corrientes, diagramas de estrella proyectados sobre los distintos puntos de muestreo del río Corriente (6, 7, 8, 9), laguna Iberá (2) y río Miriñay (3).

Es fácil visualizar las diferencias entre los tres cuerpos de agua al considerarse estos parámetros, y las similitudes dentro de los distintos puntos del río Corriente.

ANÁLISIS MULTIELEMENTAL

Se analizaron un total de 16 muestras de aguas superficiales del río Corriente recolectadas en cuatro campañas realizadas en el período 2012-2013. Las muestras fueron analizadas por espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) previa digestión ácidos asistida por microondas. La tabla IV.4 muestra los elementos analizados junto con sus respectivas cifras de mérito.

Elemento	u.m.	LOD	Recuperación (%)
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1	96,5
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	97,7
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	98,1
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	10	94,3
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	97,6
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	95,9
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	99,8
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	99,8
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	99,7
Hg	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	94,9
Li	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	94,1
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	96,5
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1	98,7
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	95,4
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	94,3
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	98
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	96,4
Sn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	97,2
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	98
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	96,9
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	97,4
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	98,6
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	92,9

Tabla IV.4. Límites de detección alcanzado para las muestras de agua analizadas por ICP-MS. Nota: Límite de detección (LOD), u. m. Unidad de medida.

Todos los análisis realizados fueron validados mediante el método de adición de estándar (Trace CERT®) por inyección directa de la muestra. Adicionalmente para el ajuste de condiciones para la medida, se adicionó a las muestras un estándar interno de Eu 1,0 mg/L, en virtud de que este elemento no pudo detectarse en ninguna muestra.

Variable	El dorado				Paso lucero				Paso Lopez				Paso Santa Rosa			
	N	Media	Mín	Máx	N	Media	Mín	Máx	N	Media	Mín	Máx	N	Media	Mín	Máx
Ag	4	0,23	0,1	0,6	4	0,1	0,1	0,1	4	0,1	0,1	0,1	4	0,23	0,1	0,6
As	4	0,7	0,4	1	4	0,75	0,5	1,4	4	0,98	0,5	1,7	4	1,3	0,5	2,2
B	4	43,25	13	106	4	138,5	8	433	4	119,75	12	349	4	84	16	177
Ba	4	19,5	10	29	4	36,5	10	59	4	42,5	10	87	4	49,25	10	80
Be	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2
Cd	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,16	0,05	0,34
Co	4	0,18	0,07	0,28	4	0,25	0,05	0,45	4	0,53	0,14	1,06	4	1,44	0,33	4,23
Cr	4	0,5	0,5	0,5	4	1,15	0,5	3,1	4	1,4	0,5	3,7	4	3,23	0,5	10,6
Cu	4	1,33	0,5	3,1	4	1,9	0,5	2,9	4	2,98	2,1	3,8	4	6,8	2,8	10,4
Hg	4	0,35	0,2	0,8	4	0,35	0,2	0,8	4	0,35	0,2	0,8	4	0,35	0,2	0,8
Li	4	8,75	5	20	4	17,5	5	49	4	14,75	5	44	4	14	5	27
Mn	4	83,25	2	180	4	115	1	270	4	198,25	3	589	4	104	6	231
Mo	4	0,18	0,1	0,4	4	0,18	0,1	0,4	4	0,2	0,1	0,4	4	1,15	0,1	3,2
Ni	4	0,43	0,2	0,8	4	0,48	0,2	0,8	4	0,73	0,5	1	4	0,83	0,5	1,3
Pb	4	0,45	0,2	0,8	4	0,43	0,2	0,8	4	0,63	0,3	0,8	4	2,0	0,8	4,4
Sb	4	0,13	0,05	0,2	4	0,12	0,05	0,2	4	0,12	0,08	0,2	4	1	0,08	3,63
Se	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2
Sn	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2	4	0,88	0,5	2
Sr	4	73	23	167	4	281,25	20	984	4	269	31	892	4	171,25	32	455
Ti	4	13,25	5	20	4	10	5	20	4	27,25	20	35	4	32,25	8	47
Tl	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,09	0,05	0,2	4	0,1	0,05	0,2
V	4	1,05	0,5	2	4	1,2	0,5	2,2	4	2,3	1,6	2,8	4	3,08	1,4	5,7
Zn	4	170,5	29	338	4	107	30	154	4	94	28	147	4	134,25	36	277

Tabla IV.5. Medidas resumen para las muestras de agua analizadas por ICP-MS.

La Tabla IV.5 muestra los resultados medios obtenidos en las muestras de acuerdo al sitio de muestreo. Resulta importante destacar que las muestras fueron recolectadas en los meses de septiembre y diciembre 2012, cuando el caudal del río Corrientes se encontraba muy por debajo de los valores medios históricos (Figura IV.1). Las siguientes campañas correspondientes al año 2013 se realizaron una durante el mes de mayo cuando el caudal presentaba valores superiores al promedio, mientras que la segunda se realizó durante el mes agosto cuando el caudal se encontraba próximo al promedio histórico.

Según la tabla de niveles guía para conservación de vida acuática (Anexo 1) («Canadian Council of Ministers of the Environment» s. f.), se puede observar que la mayoría de los elementos analizados se encuentran dentro de los límites adecuados para la vida acuática. Resulta importante destacar también que los niveles de elementos no esenciales considerados tóxicos (As, Cd, Hg, Sb y Tl) se encontraron en la mayoría de las muestras muy por debajo del valor crítico, aunque en algunas muestras puntuales del Río Corriente se observan amplias variaciones.

Para la caracterización desde el punto de vista de la composición multielemental se presentan los valores de elementos a nivel de vestigio representados en diagrama de barra. En virtud de que las muestras fueron recolectadas en cuatro campañas realizadas durante los meses de septiembre y diciembre 2012, cuando el caudal del río Corriente se encontraba muy por debajo de los valores medios históricos, una tercera campaña en mayo de 2013 cuando el caudal presentaba valores superiores al promedio, y una cuarta campaña en agosto de 2013 cuando el caudal se encontraba próximo al promedio histórico. Los resultados expresados en los gráficos se agruparon de acuerdo al año de muestreo y a los niveles de concentración de los elementos considerados para cada gráfico.

La figura IV.13 muestra los diagramas de barra obtenidos para los elementos B, Ba, Zn y Mn, en los diferentes períodos y puntos de muestreo. Se observa un comportamiento distinto de los niveles de estos elementos a nivel de vestigios según el nivel del caudal correspondiente a cada período. Las concentraciones de B presentan un comportamiento opuesto a lo largo de los distintos puntos según el año que se considere, mientras que se observa un aumento en el nivel de Ba de acuerdo al punto de muestreo similar en ambos períodos. Por su parte el Mn, presenta grandes variaciones durante la estación con bajo caudal, mientras que cuando el caudal se encuentra normalizado no se observan diferencias significativas entre los diferentes puntos. Finalmente, las concentraciones de Zn tienden a permanecer en los mismos niveles independientemente de la estación hidrológica de recolección de la muestra.

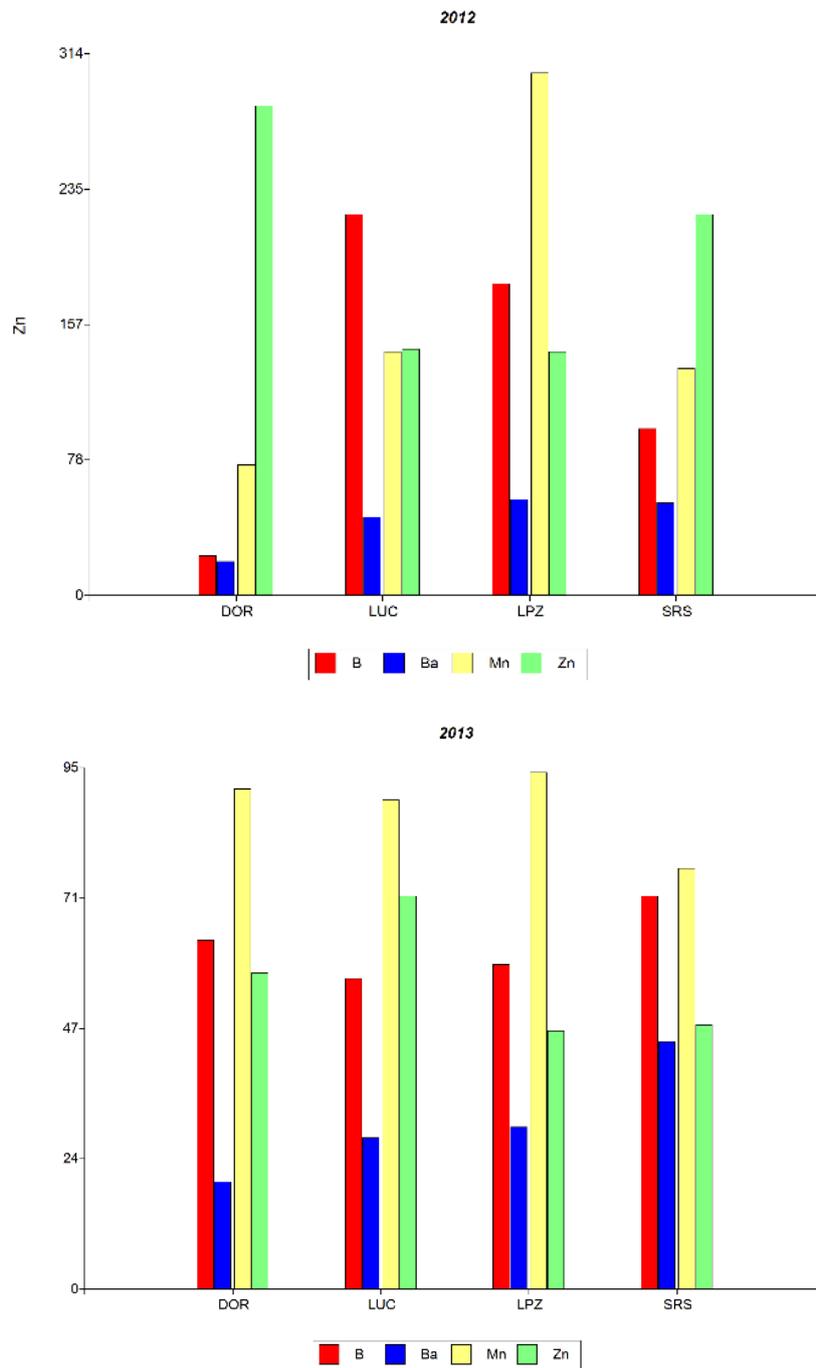


Figura IV.13. Diagrama de barras para el río Corriente, ordenados por sitio. Elementos representados: B, Ba, Mn, Zn. Años de muestreo 2012 y 2013.

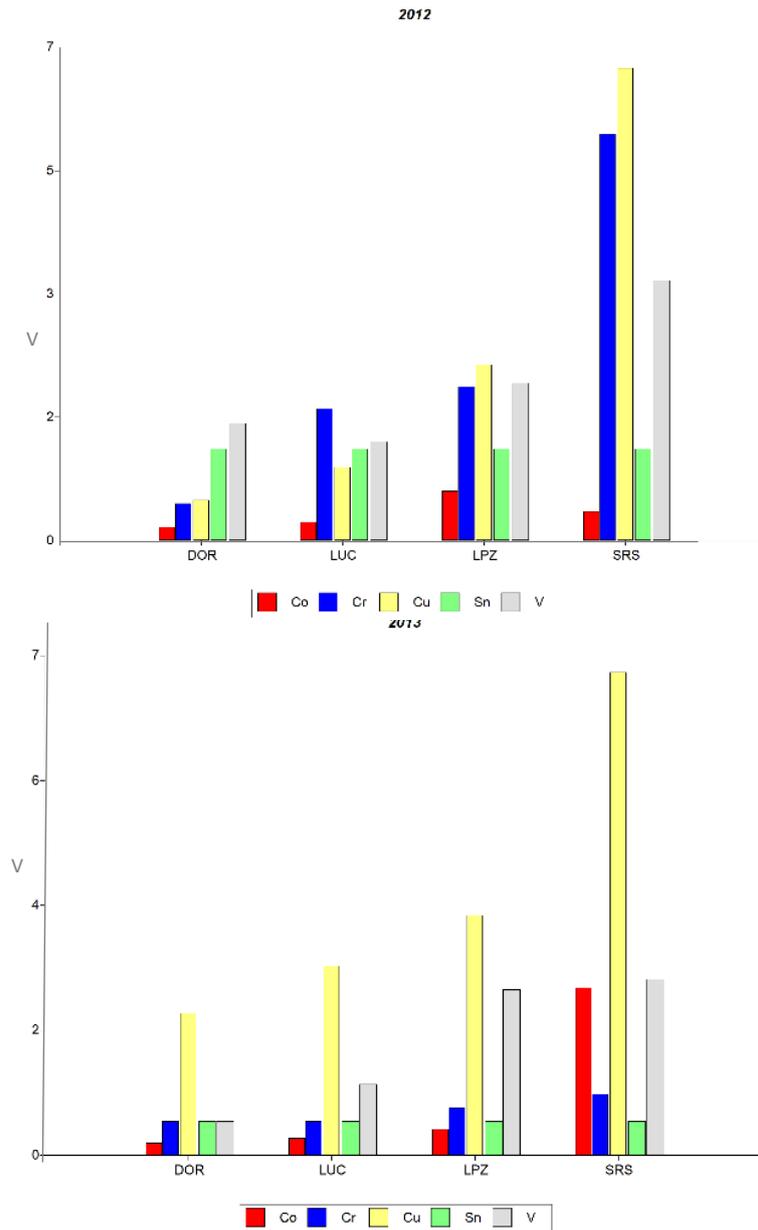


Figura IV.14. Diagrama de barras para el río Corriente, ordenados por sitio. Elementos representados: Co, Cr, Cu, Sn, V. Años de muestreo 2012 y 2013.

El comportamiento de las variables a lo largo del curso del río es similar independientemente del caudal que hubo en el momento del muestreo, con mayores concentraciones durante el 2012. La concentración de Sn se mantiene constante en los distintos puntos del río en cada año de muestreo, aunque es mayor durante el periodo de sequía (Figura IV.14).

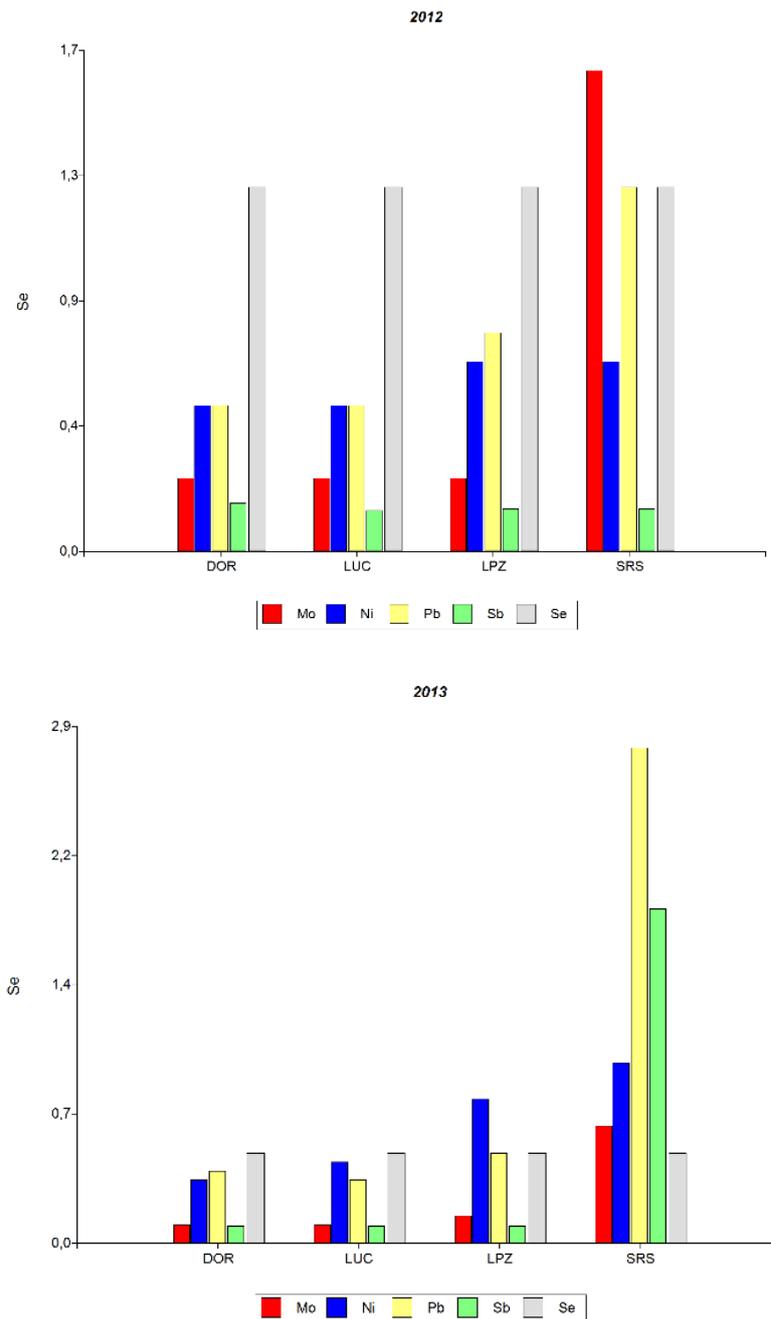


Figura IV.15. Diagrama de barras para el río Corriente, ordenados por sitio. Elementos representados Mo, Ni, Pb, Sb, Se. Años de muestreo 2012 y 2013.

El Molibdeno se muestra casi invariable en todos los puntos del río a excepción del Paso Santa Rosa donde se observa un aumento de la concentración en los dos años muestreados. El Selenio no demuestra variaciones en los distintos puntos de muestreo durante las campañas

estudiadas, aunque en 2013 presenta valores más bajos que en el año anterior. El níquel y plomo tiene una tendencia a aumentar la concentración río abajo (Figura IV.15). Resulta interesante que en el paso Santa Rosa son varios los elementos que presentan valores altos

Siempre que el caudal del río estuvo por debajo de los valores regulares las concentraciones se encuentran llamativamente altas, comportamiento que ya se observó en los análisis físicoquímicos.

En ausencia de otros datos como volcamientos de residuos industriales o aguas servidas no se pueden relacionar estas características con otros criterios que no sean los de concentración o dilución según el régimen de lluvias y caudal del río al momento del monitoreo.

Análisis estadístico multivariado

SITUACIÓN HIDROLÓGICA Y SITIOS DE MUESTREO.

Para identificar los factores, fuentes o parámetros que son responsables de las variaciones de calidad del agua del Río Corriente, se utilizó en primer término el análisis de componentes principales (PCA), que es un método que permite visualizar relaciones entre muestras y variables en un espacio de dimensionalidad reducida. Para la presentación de los resultados se utilizaron gráficos tipo biplot, que son gráficos exploratorios que permiten visualizar la distribución de objetos y correlación de variables en el espacio generado por las componentes principales (PCs).

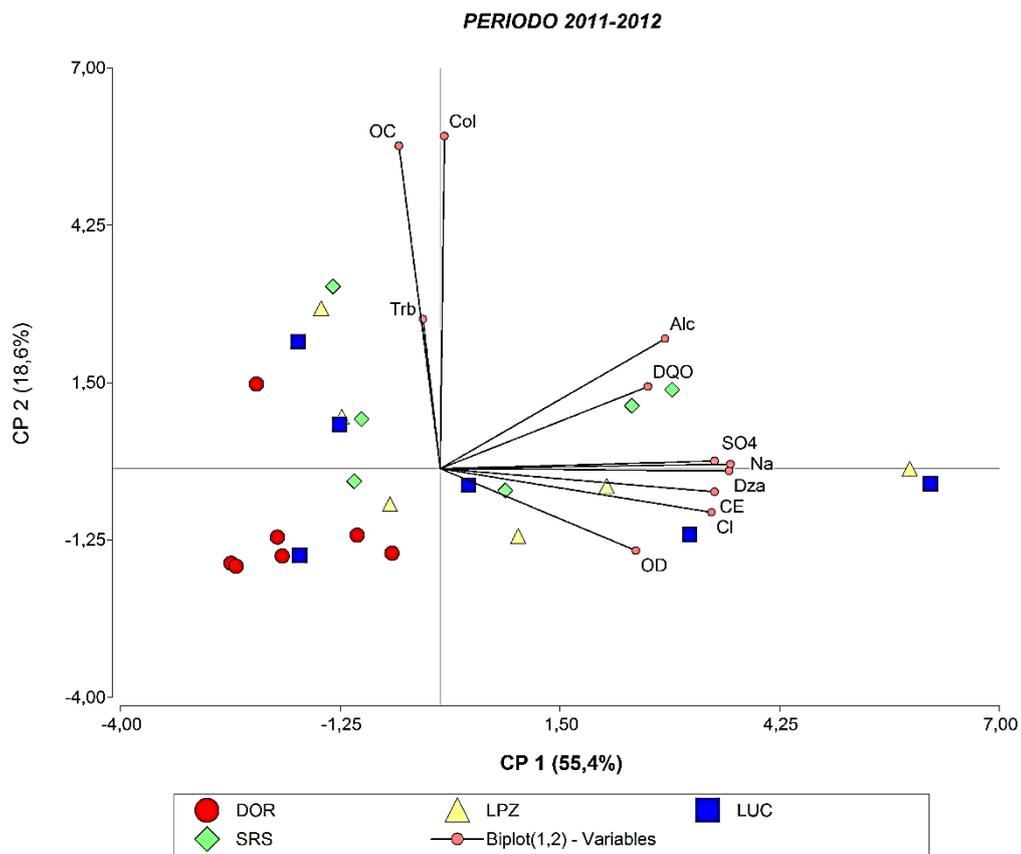


Figura IV. 16. PCA. Río Corriente, para muestras tomadas en el periodo 2011-2012. Biplot. Datos estandarizados.

La figura IV.16, muestra el biplot obtenido al analizar las muestras recolectadas en el periodo 2011-2012. Este período corresponde a una situación hidrológica atípica del río Corriente con escasos niveles de caudal, donde se mantuvo bajo en todas las campañas de muestreo realizadas. En el gráfico biplot obtenido a partir de las dos primeras PCs, se observa que el PC1 (55,4% variabilidad explicada) que habitualmente es la PC que mayor porcentaje de la varianza resume, se encuentra positivamente correlacionada con las variables relacionadas con el contenido de sales disueltas en las aguas (Na, CE, Dza, SO₄ y Cl), mientras que las variables Col y OC lo hacen positivamente con PC2 (18,6% de la varianza total).

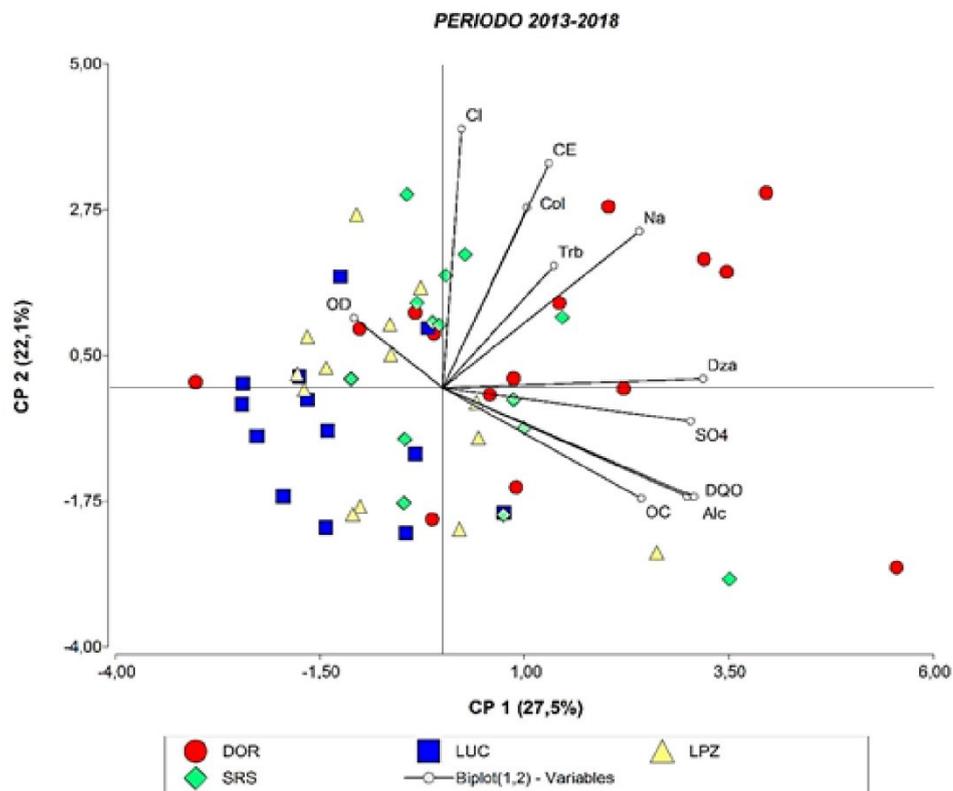


Figura IV. 17. PCA. Río Corriente, para muestras tomadas en el periodo 2013-2018. Biplot. Datos estandarizados.

Con respecto a los scores correspondientes a las muestras identificadas de acuerdo al punto de muestreo, se observa un fuerte agrupamiento de las

muestras tomadas en el primer punto (DOR: estancia el dorado) que presentan todos valores negativos en PC1 indicando que estas muestras presentaron menores concentraciones de sólidos iónicos durante este período de sequía. Los demás puntos de muestreo se encuentran distribuidos por todo el espacio graficado, sin poder identificarse agrupamientos y con gran superposición.

La figura IV.17 muestra el biplot (PC1 vs PC2) para los años 2013-2018 donde las variaciones del caudal del río fueron más próximas a las medias históricas. Al igual que durante el período de sequía se observa que las variables D_{za} y SO_4 son las de mayor influencia en PC1 (27,5% varianza explicada), en menor medida también la hacen Na, DQO, Alc y OD. La PC2 (22,1% variabilidad explicada) muestra que Cl, CE y Col influyen de manera positiva, mientras que la Alc, DQO y OC ahora tienen un aporte negativo. El porcentaje menor de varianza explicada en las dos primeras PCs al considerar las muestras tomadas con caudal regular con respecto a la situación hidrológica, anterior indicaría una mayor homogeneidad en las variaciones entre las distintas variables fisicoquímicas. En cuanto a la distribución de las muestras en el espacio generado por las dos primeras PCs, se observa que ahora las muestras tomadas en el Paso Lucero (LUC) presentan todos valores negativos en PC1 indicando bajos niveles de D_{za} y SO_4 principalmente, diferenciándose del resto. Las muestras tomadas en DOR presentan ahora una mayor distribución por todo el espacio matemático con gran superposición con las muestras tomadas en otros sitios de muestreo indicando que las variaciones presentes en las distintas variables se produjeron en la misma proporción.

Finalmente, se puede afirmar que la situación hidrológica del Río Corriente presenta una fuerte influencia en la química de sus aguas. Los sitios de muestreo DOR y LUC son los más fuertemente afectados por este factor, posiblemente debido a que por su ubicación geográfica al inicio del recorrido reciben una fuerte influencia de los cuerpos de agua que forman parte de la cuenca, mientras que los siguientes sitios (LPZ y SRS) mantienen características propias.

ESTACIÓN CLIMÁTICA.

Con el objeto de estudiar el efecto de la estación climática sobre la química de las aguas del Río Corriente se utilizó PCA para resumir la información obtenida a partir de los análisis físicoquímicos sobre las muestras recolectadas a lo largo del período de caudal regular, 2013-2018.

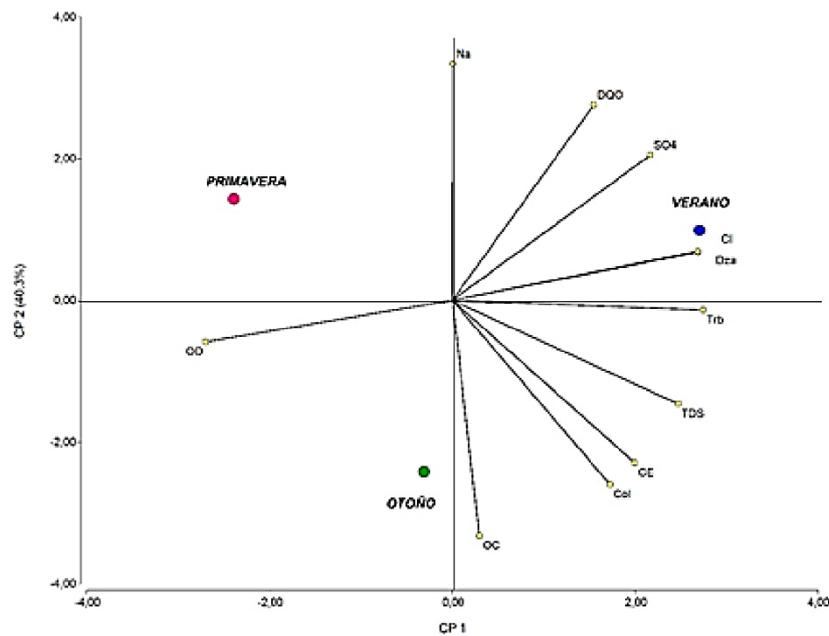


Figura IV.18. Análisis de Componentes Principales. Biplot. Datos estandarizados. Río Corriente, clasificado por estación climática.

La figura IV.18 muestra el biplot con la proyección de variables y los centroides correspondientes a los grupos de scores de las muestras identificados de acuerdo a la estación climática de recolección. Considerando el rango de variación de temperatura del agua al momento de la toma de muestra se identificaron tres estaciones verano, otoño y primavera. El biplot obtenido muestra que es posible separar a las muestras de acuerdo a la estación climática, dado que asigna valores negativos en PC1 (83,9%) para las muestras recolectadas en la estación de menor temperatura (primavera) correlacionada con mayores valores de las variables de OD. Las muestras

correspondientes al verano presentaron todos valores positivos en PC1 indicando altos niveles de Trb , Dza y SO_4 en sentido opuesto al aumento de OD debido a las mayores temperaturas del agua en esta época del año. Las muestras recolectadas en otoño se ubicaron con valores negativos en PC2 indicando una correlación positiva con OC e inversamente con Na y DQO.

En la bibliografía se ha utilizado ampliamente el PCA para obtener información a partir del análisis de aguas realizados en diferentes ríos y cuencas de diferentes partes del mundo, se pueden citar entre otros los trabajos realizados por S.C. Azhar et al. (Azhar et al. 2015), A. Barakat, et al. (Barakat et al. 2016), K. Zeinalzadeh, et al. (Zeinalzadeh y Rezaei 2017), D.A. Wunderlin, et al. (Wunderlin et al. 2001). Q. Gu, et al. (Gu et al. 2016).

IDENTIDAD DEL RÍO CORRIENTE DENTRO DEL SISTEMA IBERÁ

Con el objeto de establecer marcadores de identidad del Río Corriente en el contexto de la cuenca Iberá, durante las campañas de muestreo se tomaron muestras de la Laguna Iberá (LIB) y un punto intermedio en el curso del río Miriñay (MNY). Se consideran por separado las muestras tomadas en los períodos 2011-2012 (Caudal bajo) y periodo 2013-2018 (caudales regulares), en primer término, se utilizó al ACP para comparar las muestras provenientes de los diferentes cuerpos de agua, a continuación, se realizó un análisis de conglomerados jerárquico y finalmente se propusieron modelos predictivos que permitan establecer la identidad de muestras futuras.

SITUACIÓN HIDROLÓGICA

La figura IV.19 muestra el gráfico biplot obtenido para las dos primeras PCs al realizar ACP sobre los datos fisicoquímicos de las muestras recolectadas en el período 2011-2012. Resulta posible observar un cierto grado de agrupamiento en los scores correspondientes a las muestras provenientes de cada cuerpo de agua, aunque también se observa un elevado grado de superposición entre los grupos. Resulta importante señalar que la mayoría de las muestras provenientes del Río Corriente (CTE) se encuentran separadas de los demás grupos, quedando solamente cuatro muestras superpuestas (no diferenciadas) con los grupos LIB y MNY. A partir de la interpretación de la figura se puede afirmar que la mayoría de las muestras del CTE presentaron menores niveles de Col, Trb y OC, que son variables fuertemente correlacionadas con la PC2. Por su parte las muestras provenientes de LIB y MNY presentaron todos valores negativos en PC1, lo que indica menores niveles de contenidos salinos (CE, Dza, Na y Cl).

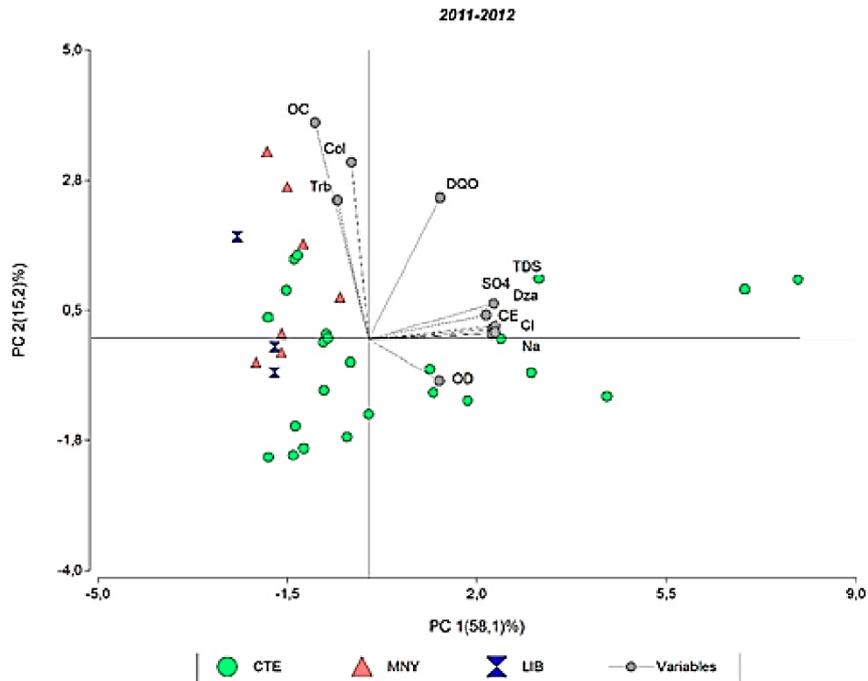


Figura IV. 19. PCA. Río Corriente, Laguna Iberá y río Miriñay para muestras tomadas en el periodo 2011-2012.

En virtud de que el objetivo principal del PCA no es clasificar muestras, sino más bien, resumir la información presente en los datos, estos resultados resultan alentadores para la propuesta de modelos predictivos utilizando algoritmos supervisados.

La figura IV.20 muestra el biplot obtenido para los datos del período 2013-2018, periodo durante el cual los caudales varían de manera ordinaria. Se observa en este caso, que es posible diferenciar aún mejor las muestras provenientes de LIB (valores negativos en PC1: bajos niveles de Trb y Dza), mientras que las muestras provenientes de los ríos MNY y CTE si bien aparecen superpuestas, pueden diferenciarse mejor en grupos separados, MNY con valores positivos en PC2, mientras que las del río CTE aparecen proyectadas mayoritariamente con valores negativos en PC2, correlacionados de forma opuesta a las variables OC y OD. Estos resultados indican la posibilidad de poder establecer modelos predictivos utilizando algoritmos supervisados.

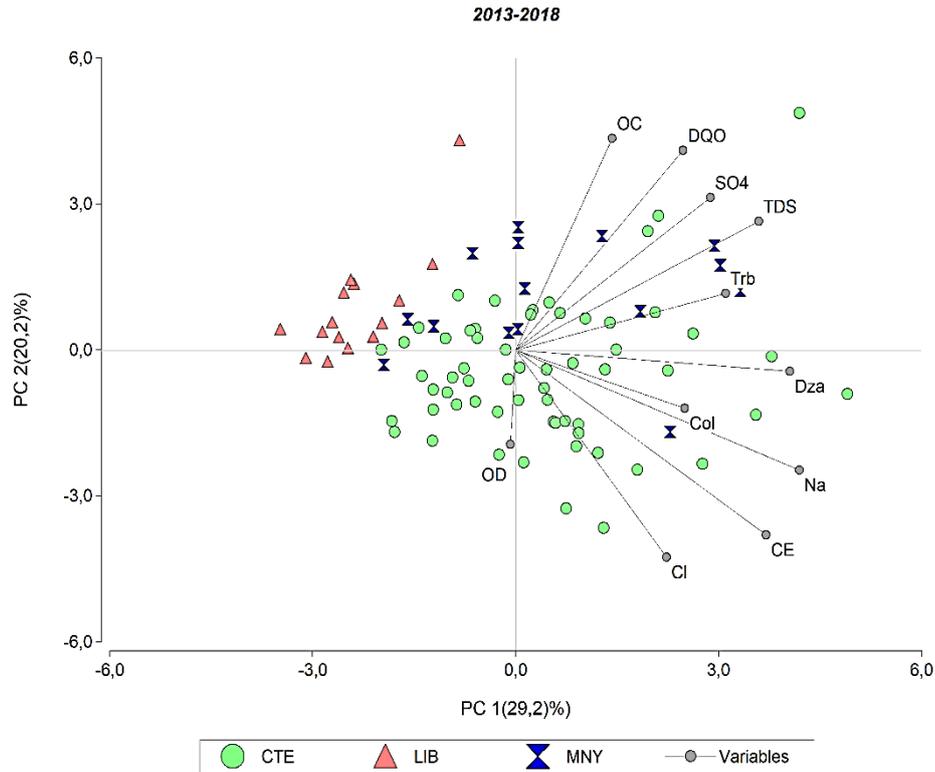


Figura IV. 20. PCA. Río Corriente, Laguna Iberá y río Miriñay para muestras tomadas en el periodo 2013-2018.

SITIOS DE MUESTREO

Con el objeto de determinar la posibilidad de clasificar las muestras de acuerdo al sitio de muestreo, se realiza un análisis de conglomerados jerárquico utilizando los datos fisicoquímicos determinados. El análisis de conglomerados es una técnica de reconocimiento de patrones no supervisada, cuyo objetivo es encontrar la máxima similitud entre objetos o variables formando un grupo (cluster) a la vez que intenta simultáneamente maximizar la diferencia entre grupos.

La técnica se aplicó al conjunto de datos de calidad del agua del río con el fin de agrupar los sitios de muestreo similares (variabilidad espacial) distribuidos en el tramo del río Corriente y los puntos de contraste, laguna Iberá y el río Miriñay, se obtiene un dendrograma que se muestra en la figura IV.21.

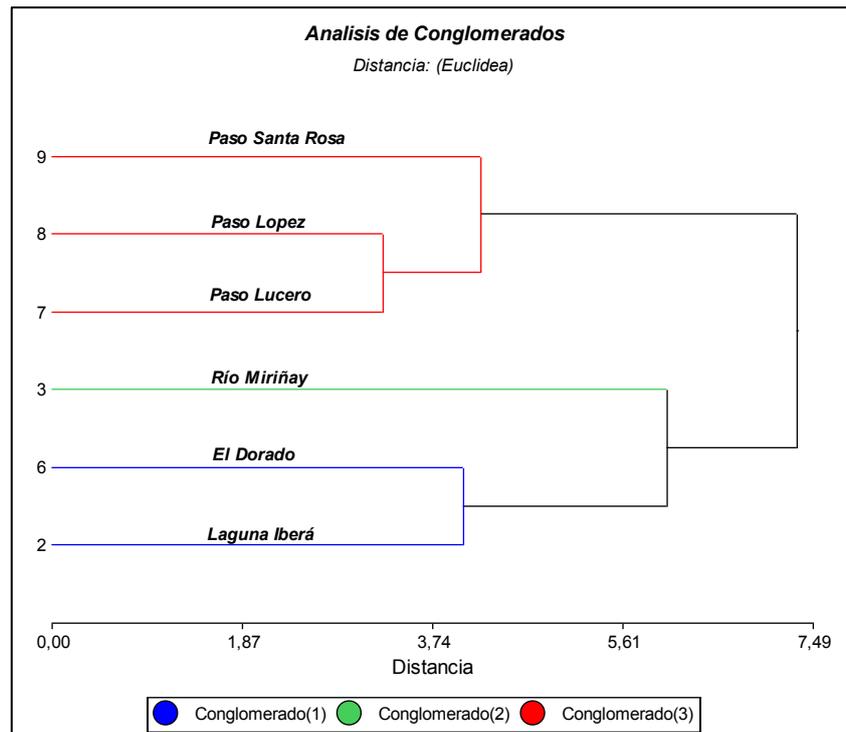


Figura IV. 21. Análisis de conglomerados. Método de agrupamiento promedios (Average linkage). Distancia Euclídea.

El método separó las muestras en tres categorías o conglomerados.

El conglomerado 1 corresponde a la laguna Iberá y a la estación el Dorado del río Corriente, naciente del río que tiene características más cercanas a un estero. Esto tiene fundamento ya que ambos se encuentran muy próximos, por lo que la calidad de las aguas en estos sitios es notoriamente similar.

El conglomerado 2 solo tiene un punto de muestreo que corresponde al río Miriñay (contraste), demostrando que existen particularidades que lo separan de los puntos del río Corriente, es decir sus características propias son diferentes.

El tercer conglomerado agrupa las muestras de los puntos paso Lucero, Lopez y Santa Rosa, todos ellos pertenecientes al Río Corriente, demostrando que la composición y características del agua cambia longitudinalmente.

Después de detectar la similitud en la calidad del agua entre diferentes sitios de muestreo, el número de sitios elegidos para estudio del comportamiento del río podría optimizarse seleccionando aquellos representativos de cada grupo correspondiente al río Corriente, de esta manera, la eficiencia del monitoreo aumentaría y el costo operativo se reduciría sin perder valor en los resultados.

En este estudio, el AC jerárquico ayudó a agrupar los sitios de muestreo en tres grupos de características similares relacionadas con la calidad del agua y las posibles fuentes de contaminación (naturales y antropogénicas). La información de agrupación extraída puede ser útil entonces para reducir el número de sitios de muestreo en el río sin perder cantidades significativas de información.

PROPUESTA DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE IDENTIDAD DEL RÍO CORRIENTE EN EL SISTEMA IBERÁ

Según se pudo apreciar en el análisis exploratorio de la matriz de resultados fisicoquímicos de las muestras consideradas en este estudio, existen numerosos factores de influencia sobre la variabilidad presente en las muestras. Este hecho provoca que sea imposible identificar un único factor que permita identificar las muestras de acuerdo al cuerpo de agua de origen. Para lograr obtener modelos quimiométricos predictivos de identidad de las muestras del Río Corriente en el sistema Iberá, se hace necesario utilizar técnicas quimiométricas capaces de resolver y sintetizar la información relevante en sistemas complejos multifactoriales. Uno de los principales factores de influencia sobre los indicadores de calidad de los cuerpos de agua estudiados fue el régimen hidrológico, por lo que para el modelado se consideró en una primera etapa a todo el conjunto de resultados independientemente de la estación hidrológica y en una segunda etapa se consideró de forma aislada solo a las muestras obtenidas durante la estación hidrológica cercana a los niveles más frecuentes.

Asimismo, el modelado se realizó en dos etapas sucesivas:

Primera etapa: en primer término, se utilizó a la herramienta CART (árboles de clasificación y regresión) descrito previamente en el capítulo III. Dicho algoritmo presenta como principales ventajas su robustez frente a datos extremos y su interpretabilidad. Esta última ventaja es consecuencia del hecho de generar una respuesta gráfica que puede interpretarse en lenguaje común. Estas características lo convierten en una herramienta ideal para realizar una primera aproximación a las relaciones existentes entre los datos para lograr clasificaciones, sin embargo, la principal desventaja del algoritmo CART es el hecho de que los árboles generados tienden al sobreajuste, lo que los vuelve extremadamente inestables para clasificar muestras futuras. Si bien están disponibles algunas herramientas para evitar el sobreajuste, estas no fueron utilizadas en esta tesis, dado que el objetivo del uso del CART fue intentar

mejorar la descripción de las características de los resultados que permitirían agruparlos de acuerdo a su identidad.

Segunda etapa: modelado. Esta etapa consiste en ensayar y optimizar los parámetros internos para distintos algoritmos de clasificación a saber: *Regresión logística (LR)*, *agrupamiento del vecino más cercano (k-NN)*, *máquinas de vectores soporte (SVM)* y *bosques aleatorios (RF)*. La capacidad predictiva de cada algoritmo se evaluó por validación cruzada por grupo ($k = 10$) que es un método que resulta adecuado para matrices del tamaño de la matriz de resultado bajo estudio. Los parámetros utilizados para la comparación fueron: *número de aciertos global (GA)* y *área bajo la curva (AUC)*. Una vez seleccionado el algoritmo de mejor desempeño, se procedió a optimizarlo y calcular las cifras de mérito para determinar el rango de aplicación de modelo propuesto.

PERIODO 2011-2018

CART

La estación hidrológica 2011-2018 incluye la totalidad de muestras estudiadas en este trabajo ($n = 124$), mediante el uso de la herramienta CART se obtuvo el árbol de clasificación que se puede observar en la Figura IV.22. Resulta importante destacar que para la obtención de dicho árbol no se hizo necesario pretratar ninguna variable.

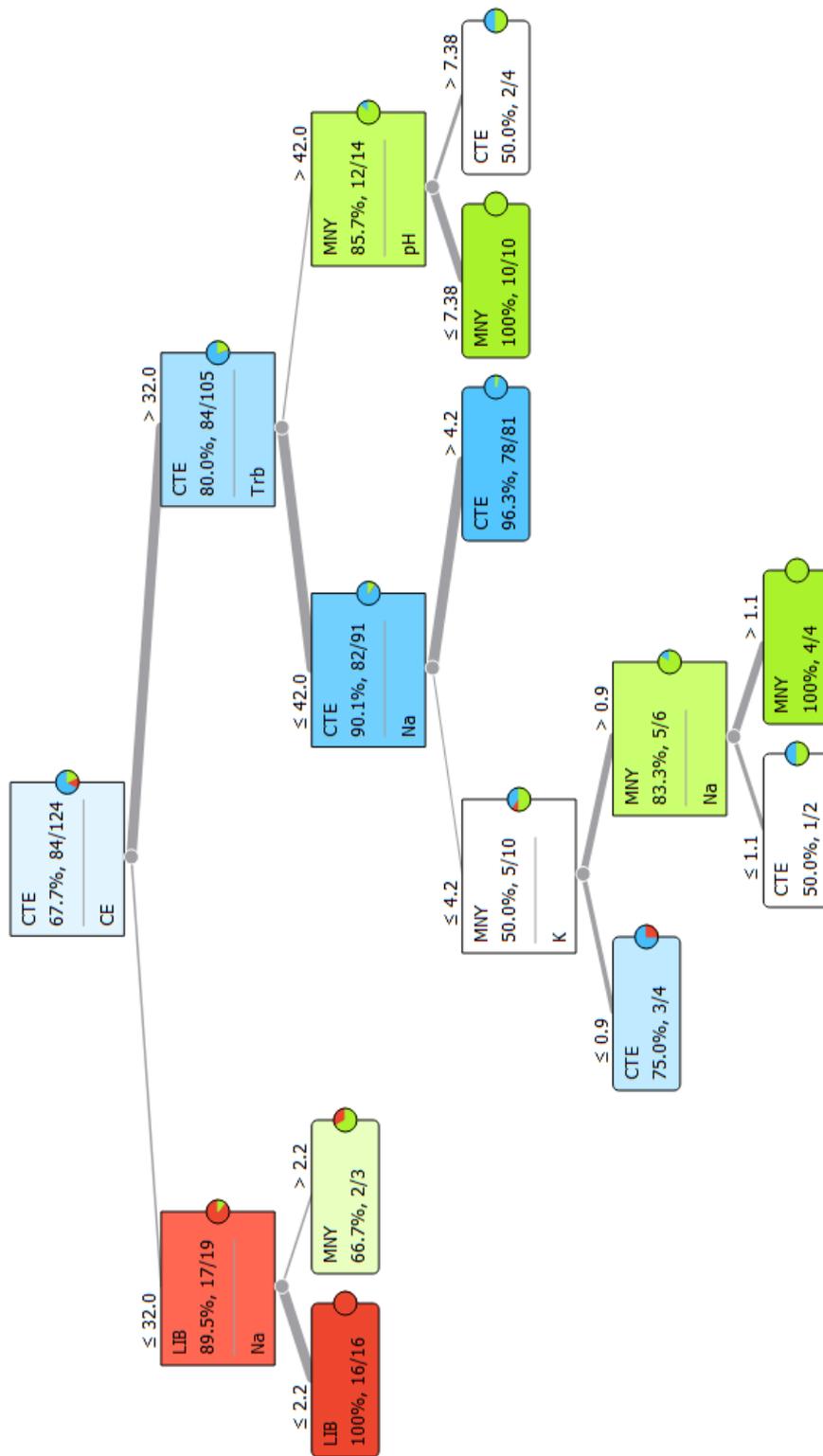


Figura IV. 22. *Árbol de clasificación correspondiente a la totalidad de muestras recolectadas en la cuenca Iberá.*

Analizando el árbol obtenido puede observarse que utilizando solo tres variables (CE, Trb y Na) pueden agruparse las muestras en tres grupos principales, uno conteniendo la totalidad de muestras tomadas de la Laguna Iberá (LIB) y otro grupo donde se encuentran mayormente superpuestos las muestras del Río Corriente (CTE) y Miriñay. Los niveles necesarios de cada variable para obtener los agrupamientos pueden observarse en la figura IV.22. Así, puede verse que todas las muestras de LIB pueden separarse del resto dado que poseen una CE menor o igual a $32,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, sin embargo, este solo criterio no es suficiente para aislar las muestras de este grupo, haciendo necesario considerar la concentración de Na menor a $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ para poder aislarlas.

Por otro lado, las muestras CTE pudieron aislarse con un 90,1% de pureza considerando solo dos criterios: CE mayor a $32,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ y Trb menor o igual a $42,0 \text{ NTU}$. Por su parte diez de las muestras de MNY pueden agruparse totalmente, pero necesitan considerar los niveles de tres variables CE, Trb y pH. El resto de las muestras MNY se encuentran dispersas en todos los nodos generados indicando gran similitud de estas con ambos cuerpos de agua LIB y CTE.

Los resultados obtenidos por CART resultan alentadores sobre la posibilidad de establecer modelos predictivos basado en técnicas supervisadas.

MODELOS PREDICTIVOS

Se ensayaron cuatro técnicas supervisadas de análisis para la propuesta de un modelo predictivo que permita establecer la identidad de origen de muestras de agua futuras. Para poder evaluar y comparar el desempeño de cada una de estas técnicas se dividió la matriz de datos en dos subgrupos: *entrenamiento* y *prueba*. Cada uno de los algoritmos se optimizó considerando las muestras incluidas en el grupo de entrenamiento y luego se calculó la tasa de acierto prediciendo la identidad de las muestras del grupo de prueba, cuya identidad ya es conocida por la herramienta.

Para obtener resultados reproducibles y evitar errores por divisiones realizadas al azar, se utilizó el método de validación en grupos con $k = 10$. El método de validación cruzada en grupos es un método repetitivo que comienza el ciclo dividiendo al total de muestras en 10 subgrupos, deja uno afuera que usa para predecir y entrena el algoritmo con los nueve restantes (Figura IV.23). Repite este ciclo hasta obtener un número suficiente de predicciones para luego promediarlas e informarlas como tasa de acierto global. Resulta importante aclarar que debido a que las categorías consideradas en el análisis no poseen la misma proporción (número de muestras), la división de grupos se hizo de forma estratificada, es decir manteniendo la proporción de cada categoría en cada subgrupo realizado.

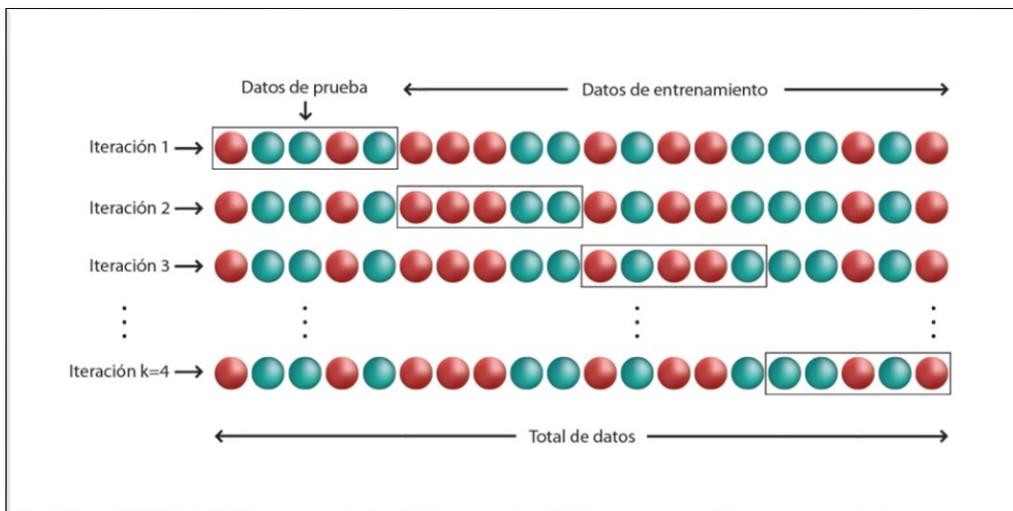


FIGURA IV.23. ESQUEMA DE LOS PASOS SEGUIDOS PARA REALIZAR LA VALIDACIÓN CRUZADA EN GRUPOS, $K = 4$ EN LA FIGURA.

La tabla IV.6 resume los resultados de predicción para los distintos algoritmos utilizados y optimizados para clasificar la totalidad de las muestras estudiadas. Los datos utilizados para los primeros tres algoritmos (k-NN, SVM y LR) fueron previamente autoescalados para evitar problemas de dimensionalidad, mientras que para la aplicación de RF no fue necesario realizar ningún tipo de pretratamiento a los datos. Se utilizaron 18 variables

fisicoquímicas para el modelado ya que las concentraciones de nitrito, fosfatos y oxígeno consumido no se consideraron para este análisis, las dos primeras debido a que no pudieron ser detectadas en ninguna muestra y la tercera dado que es una variable que depende de la temperatura ambiente y no del cuerpo de agua donde se tomó la muestra (ver sección de análisis fisicoquímicos – estación climática).

Método	Parámetro de clasificación		
	AUC	CA	Precisión
kNN	0,740	0,710	0,624
SVM	0,817	0,734	0,647
LR	0,832	0,774	0,762
RF	0,954	0,847	0,836

Tabla IV.6, Resultados de la validación cruzada por grupos (k = 10). AUC: área bajo la curva ROC y CA: exactitud global de la clasificación.

Para comparar el desempeño de los distintos algoritmos para clasificar la totalidad de muestras provenientes de los tres cuerpos de agua estudiado, se consideraron los parámetros área bajo la curva ROC (AUC), exactitud global de la clasificación (AC) y la precisión.

Cada uno de estos parámetros representa:

- Área bajo la curva ROC (AUC): es el área bajo la curva recepción-operador (ROC) que permite comparar la capacidad predictiva de diferentes modelos de clasificación. Valores próximos a la unidad indican una elevada proporción de casos acertados correctamente (positivos verdaderos) con respecto a la proporción de falsos positivos (datos negativos que son clasificados como positivos).

- Exactitud global de la clasificación (AC): es la proporción de muestras que han sido correctamente clasificadas.
- Precisión: es la proporción de clasificaciones verdaderas positivas de las muestras que se sabe son positivas en la matriz de datos.

Como resultado se observa que la metodología con mejor desempeño fue RF (Tabla IV.6), dado que logra un AC de 0,847, equivalente a clasificar correctamente 105 muestras sobre un total de 124.

La tabla IV.7 muestra la matriz de confusión obtenida con RF al analizar un total de 124 muestras, donde pueden observarse de manera detallada las predicciones realizadas para los distintos cuerpos de agua.

		Predicción			
		CTE	LIB	MNY	Total
Actual	CTE	79	2	3	84
	LIB	1	16	1	18
	MNY	11	1	10	22
	Total	89	21	14	124

Tabla IV.7. Matriz de confusión de la matriz de resultados al aplicar RF usando todas las variables. Se resaltan los valores correspondientes a las clasificaciones correctas.

El algoritmo RF aparte de ser una técnica con una gran capacidad predictiva, incluso sobre matrices de estructura compleja, brinda también la posibilidad de reducir el número de variables consideradas en el análisis para de esa manera intentar mejorar la capacidad predictiva del modelo. En primer término, el algoritmo ordena las variables asignándoles un valor de importancia (*varimp*) de acuerdo con la proporción que representa la información presente en cada variable para lograr la clasificación correcta de las muestras (Tabla IV.8).

	Varimp
Na	0,252
Trb	0,169
CE	0,154
Fe	0,094
Dza	0,052
Cl	0,042
pH	0,036
Demás variables...	

Tabla IV.8. Orden de importancia de variables generada por el algoritmo RF, se seleccionan las primeras seis filas.

Aplicando el algoritmo RF utilizando las primeras seis variables seleccionadas de acuerdo con el parámetro *varimp*, los resultados mejoran levemente (Tabla IV.9), alcanzando un 87,0% de clasificación correcta.

		Predicción			
		CTE	LIB	MNY	Total
Actual	CTE	81	0	3	84
	LIB	0	16	2	18
	MNY	7	4	11	22
	Total	88	20	16	124

Tabla IV.9. matriz de confusión de la matriz de resultados al aplicar RF usando solo seis variables.

Tal como puede observarse, además de mejorar la tasa de acierto global, la identificación de las muestras provenientes del río Corriente mejoró clasificando correctamente un total de 81 muestras, y confundiendo solo tres muestras provenientes del Río Miriñay. Resulta importante destacar que este elevado nivel de predicción (cercano al 90%) se logra utilizando solo seis variables fisicoquímicas generalmente disponibles en la mayoría de los laboratorios de mediana complejidad dedicados al análisis de muestras ambientales. Por otro lado, este elevado nivel de clasificación correcta se logra sin tener en cuenta la estación hidrológica de los cuerpos de agua, que como

pudo demostrarse en el análisis exploratorio, posee una fuerte influencia sobre la química de las aguas de los cuerpos acuáticos de la cuenca Iberá.

PERIODO 2013-2018

Con el objeto de proponer modelos predictivos de identidad de las aguas del río Corriente en una situación hidrológica más habitual o frecuente, se realizó el modelado siguiendo la misma metodología que en el caso anterior, pero considerando solo las muestras recolectadas en el período 2013-2018.

CART

Al utilizar la herramienta CART sobre la matriz de resultados correspondiente a las muestras recolectadas bajo régimen habitual, se obtuvo el árbol de clasificación que puede observarse en la figura IV.24.

Como se observa nuevamente es el parámetro CE quien resulta capaz de identificar casi completamente a las muestras provenientes de las Laguna Iberá que presentan valores inferiores a $28 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por otro lado, se observa que ahora la separación de las muestras provenientes de los ríos Corriente y Miriñay presenta mayor dificultad, haciendo necesario incluir aparte de la CE a las variables Fe, Na y Trb. Sin embargo, considerando el nivel de agrupamiento de las muestras puede anticiparse que la matriz analizada resultará útil para la propuesta de modelos predictivos de clasificación basados en técnicas supervisadas de análisis.

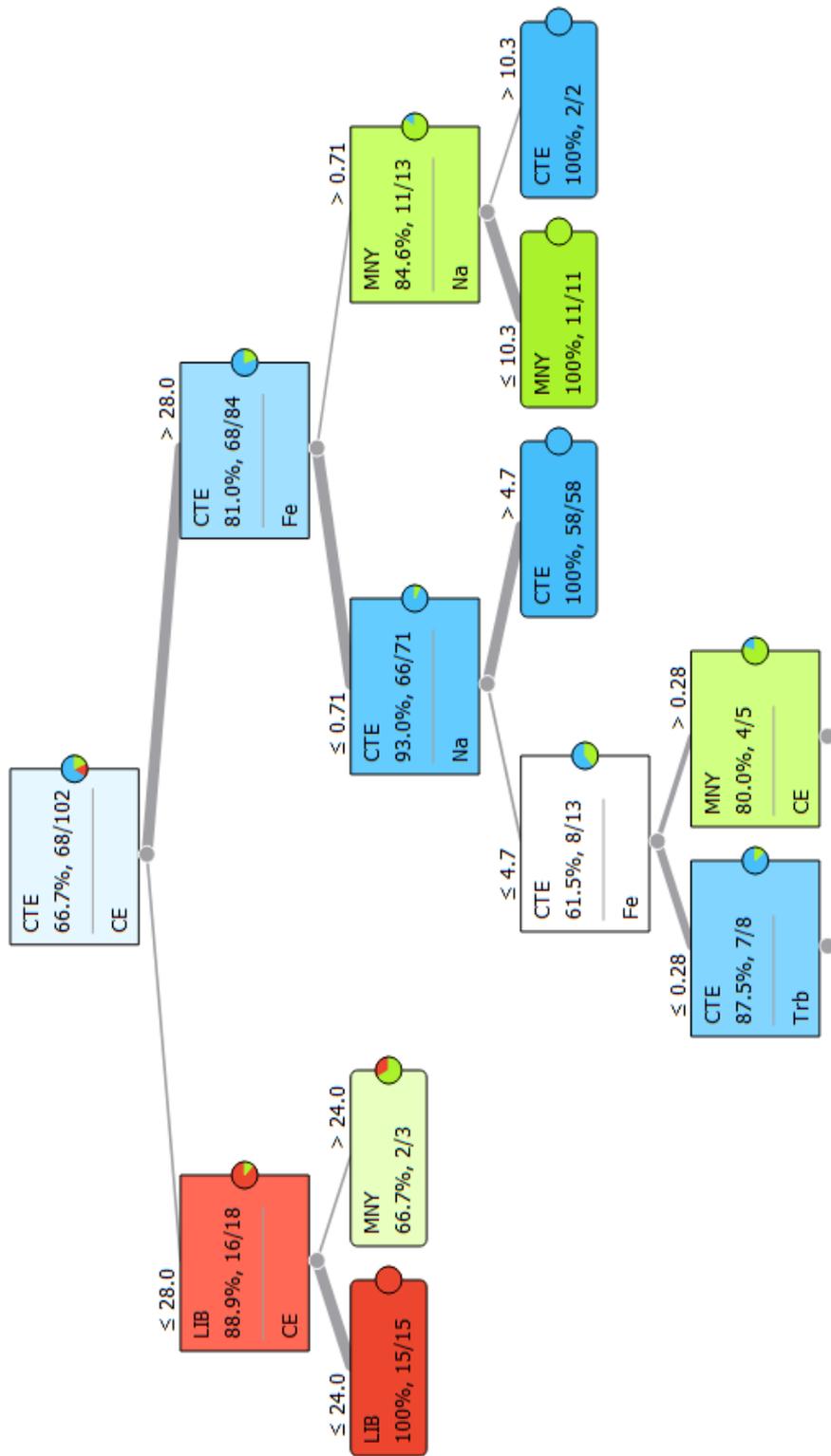


FIGURA IV.24. ÁRBOL DE CLASIFICACIÓN CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS RECOLECTADAS EN LA CUENCA ÍBERÁ DURANTE EL PERÍODO DE CAUDAL HABITUAL.

MODELOS PREDICTIVOS

Al igual que en el caso anterior, se ensayaron y optimizaron cuatro métodos supervisados en la matriz de datos correspondiente a las muestras recolectadas en los períodos de caudal normal ($n = 102$). Para comparar los desempeños de cada algoritmo se realizó validación cruzada por k -grupos ($k = 10$). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.10.

Método	Parámetro de clasificación		
	AUC	CA	Precisión
kNN	0,830	0,794	0,812
SVM	0,914	0,824	0,844
LR	0,943	0,872	0,852
RF	0,947	0,873	0,865

Tabla IV.10. Resultados de la validación cruzada por grupos ($k = 10$). AUC: área bajo la curva ROC y CA: exactitud global de la clasificación.

Según se observa en la tabla RF resultó nuevamente como el algoritmo de mejor desempeño (apenas por encima de la regresión logística) para la clasificación de muestras realizada en el grupo de prueba por el método iterativo (k -fold CV). RF logra una exactitud global superior a cuando se consideraron las muestras correspondientes a caudales atípicos también, alcanzando un valor de 0,873 que corresponde a 89 muestras correctamente clasificadas sobre un total de 102 muestras. La Tabla IV.11 muestra la matriz de confusión obtenida por RF donde se puede observar con mayor detalle la capacidad predictiva del modelo por grupo. El algoritmo es capaz de clasificar el 100% de las muestras provenientes de la Laguna Iberá, mientras que 97% de las muestras proveniente del Río Corriente también fueron correctamente clasificadas.

		Predicción			
Actual		CTE	LIB	MNY	Total
	CTE	66	1	1	68
	LIB	0	16	0	16
	MNY	8	3	7	18
	Total	74	20	8	102

Tabla IV.11. Matriz de confusión para RF realizado para predicción de las muestras recolectadas en el período de caudal normal (2013-2018)

A continuación, se calculó el parámetro *varimp* para cada una de las variables incluidas en el modelo (Tabla IV.12).

En base a los resultados obtenidos se seleccionaron 10 variables fisicoquímicas (CE, Na, Fe, Cl, Dza, Trb, Ca, TDS, Mg y Alc) y se volvió a calcular el modelo predictivo por RF.

	Varimp
CE	0,207
Na	0,142
Fe	0,140
Cl	0,084
Dza	0,073
Trb	0,051
Ca	0,047
TDS	0,046
Mg	0,039
Alc	0,039
SO4	0,037
Demás variables...	

Tabla IV.12. Orden de importancia de cada variable calculado por RF ordenadas de mayor a menor.

El modelo RF utilizando 10 variables, logró un mejor desempeño que al analizar la totalidad de variables (Tabla IV. 13). Según se observa se alcanzó una exactitud global de 0,912, lo que equivale a clasificar correctamente 93 muestras de 102. Estos resultados demuestran un mejor desempeño del modelo al utilizar un número reducido de variables.

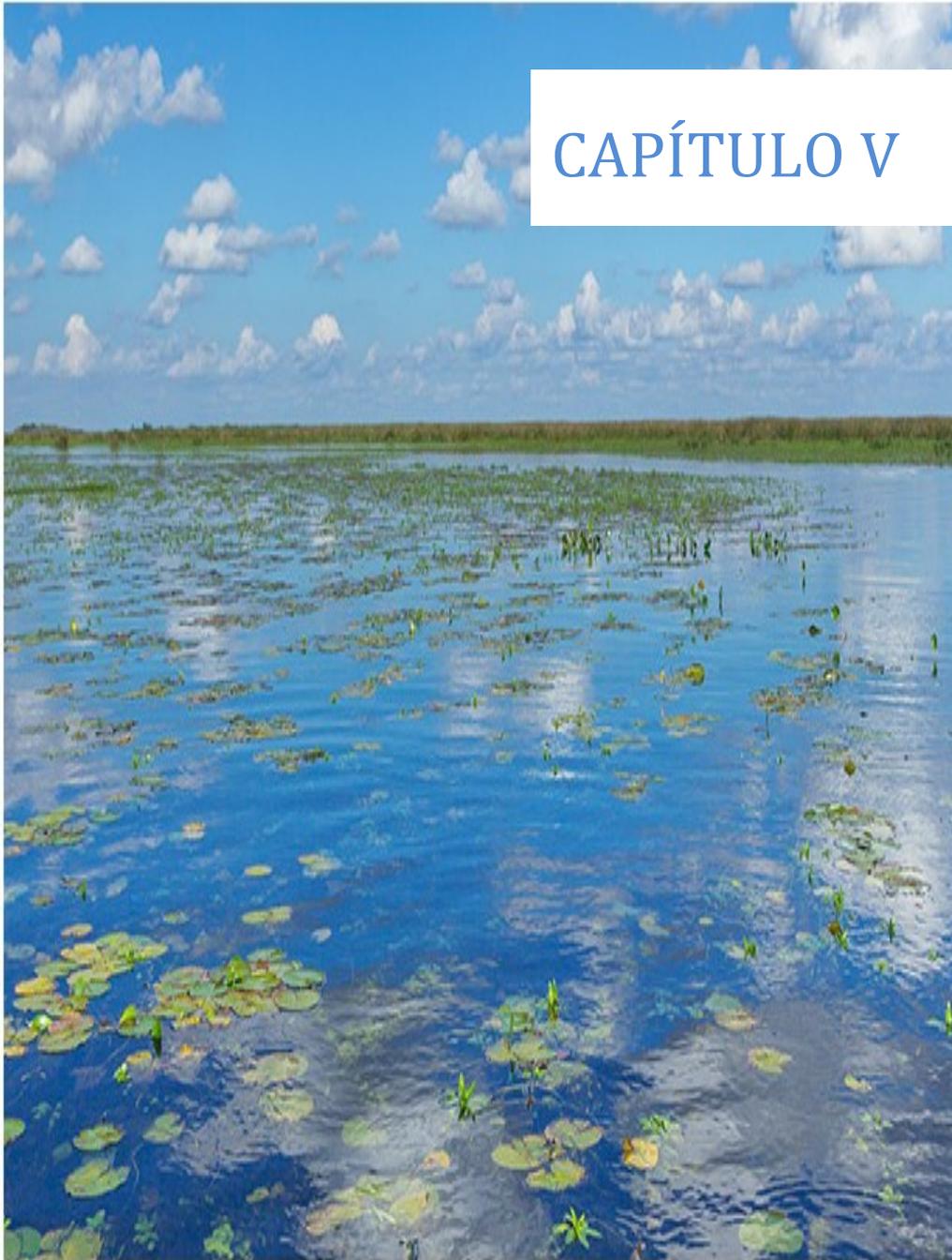
	Parámetro de clasificación		
Método	AUC	CA	Precisión
RF (10 var)	0,961	0,912	0,877

Tabla IV.13. Desempeño del algoritmo RF al utilizar 10 variables en la matriz de resultados de las muestras correspondientes al caudal normal.

Finalmente, en la Tabla IV.14 se puede ver a la matriz de confusión donde se aprecia que el modelo propuesto fue capaz de clasificar correctamente a las muestras provenientes del Río Corriente y Laguna Iberá. Las muestras del río Miriñay resultan difíciles de agrupar por separado y presentan un elevado grado de superposición con ambos cuerpos de agua. Nuevos ensayos resultan necesarios para poder mejorar estos resultados, sin embargo, la capacidad clasificatoria alcanzada puede ser considerada aceptable (exactitud global superior al 90%) considerando la elevada variabilidad presente en las muestras.

	Predicción				
	CTE	LIB	MNY	Total	
Actual	CTE	68	0	0	68
	LIB	0	16	0	16
	MNY	8	1	9	18
	Total	75	17	10	102

Tablas IV.14. Matriz de confusión para las predicciones realizadas por RF utilizando 10 variables determinados por validación cruzada por grupos.



CAPÍTULO V

... el profundo río
De la distancia crece
Pero mi barca retoma el rumbo
Del alma y vuelve
La vida es igual que el río, no se detiene
Y uno se entrega mientras sucede

T. Parodi

Conclusiones

Desde el origen y en particular en las últimas décadas, los seres humanos participan transformando los ecosistemas de manera más rápida y amplia que en ningún otro momento de la historia, con el afán de proveer las necesidades de sustento y confort.

Las intervenciones del ser humano han provocado y provocan pérdida de la diversidad de los ecosistemas, alteraciones en sus equilibrios, muchas veces de manera irreversible a cambio de obtener desarrollo económico y bienestar. Los costos que se pagan por vivir la vida actual son altísimos si se considera la degradación del planeta.

Es imperativo abordar estos problemas con perfil preservador, aceptando el desafío de satisfacer la necesidad de la conservación de los ecosistemas y, al mismo tiempo, las demandas cada vez mayores de la población. Esto implica principalmente y primordialmente el desarrollo de pautas que regulen las actividades que afectan directamente al ambiente. En este sentido el conocimiento pormenorizado de los sistemas naturales y la evaluación o monitoreo permanente en el tiempo son las herramientas básicas para la preservación y conservación.

Es aquí donde esta tesis hace su aporte. Tal como se mencionó en el capítulo I, las actividades principales que afectan la cuenca del río Corriente son la agropecuaria y ganadera, aún no se han desarrollado en la zona actividad industrial de dimensiones tales que puedan afectar el entorno. Pero actualmente existen proyectos de aprovechamiento de la industria forestal con la incorporación de pasteras en la provincia que deberán ser controladas sistemáticamente en virtud de la preservación celosa del sistema Iberá.

Se concibe a la naturaleza como muy compleja, de hecho, los patrones naturales observados en cualquier sistema ecológico son afectados por interminables procesos físicos, químicos, biológicos y económicos, que pueden

ser independientes entre sí o interactuar y variar tanto en el tiempo como en el espacio.

Los resultados analíticos obtenidos, por una parte, y recopilados por otra, son tomados en cuenta para determinar las características de este recurso hídrico, para establecer nuevos planes de monitoreo y gerenciamiento futuro del recurso hídrico.

Los programas de monitoreo de calidad de agua frecuentemente son complejos debido a la gran cantidad de registros en información generados, por la complejidad de la matriz de datos y por la amplia gama de métodos de laboratorio empleados. Es aquí donde se recurre al manejo de datos con métodos quimiométricos como herramienta fundamental.

De los resultados obtenidos se ha podido observar que el río Corriente presenta y evidencia una identidad propia dentro los cursos naturales de la región, variando su composición a lo largo de los 247 km recorridos.

Las características quedaron ampliamente expuestas en el capítulo de resultados, pero como algunos destaques indicativos se observa que, las variables Alcalinidad, Conductividad Eléctrica, Oxígeno Disuelto y Turbiedad presentan cambios tanto estacionales como espaciales. La variabilidad particular del oxígeno disuelto se puede relacionar a los cambios de temperatura y a los fenómenos ocasionales de desbordes del cauce natural.

Se ha visualizado que, de los iones presentes en el agua el catión Na^+ resulta el más abundante y que su contenido está directamente ligado a las variaciones en el caudal, además de las variabilidad estacional y espacial.

La salinidad del agua cambia a lo largo del cauce, con un comportamiento heterogéneo.

La concentración de Residuos Sólidos Totales está asociado a fenómenos de dilución propios de estados de sequías o inundaciones, mostrando valores extremos en el periodo de caudal bajo, llegando incluso a 1630 mg/L.

Asimismo, el análisis quimiométrico de los datos obtenidos pone en evidencia las características individuales del río Corriente.

Se encontró que, durante los periodos secos, las variables se comportan de manera particular, advirtiendo que los atributos relacionados al contenido salino se correlacionan y aportan de manera sustancial a la variabilidad de la composición del agua. La turbidez y el color también se presentan como parámetros importantes en la etapa de sequía. Las correlaciones observadas en los muestreos donde el caudal es más cercano a los promedios, son diferentes.

La naciente del río responde de manera diferente durante el periodo seco y el periodo de caudal regular.

Del análisis estacional surge que durante el verano las muestras presentan mayor contenido salino del agua, en otoño se observan niveles más altos de materia orgánica, oxígeno consumido, así como turbiedad y color; mientras que durante la primavera se correlaciona directamente con el oxígeno disuelto y los indicadores de contenido salino vuelven a ser importantes, aunque en sentido opuesto.

Los datos confrontados de los puntos de muestreo seleccionados demostraron, a través del Análisis De Conglomerados, que es posible redefinir los criterios de monitoreo empleado, reduciendo estos sitios a dos puntos, uno en la naciente y otro escogido en el curso río abajo, sin que esto conlleve grandes pérdidas en la información respecto a su calidad. Esto será válido siempre y cuando no se ubiquen o detecten posibles fuentes de contaminación antrópica en la ribera.

Al comparar las características físico químicas del agua del río Corriente con otros cuerpos de agua pertenecientes a la misma cuenca (río Miriñay y laguna Iberá), tomados como contraste, se pueden observar algunos comportamientos particulares y distintivos.

Durante la sequía todos los cuerpos de agua comparados tuvieron una respuesta similar, agrupándose las muestras mostrando solapamientos. Cuando el caudal vuelve a su régimen normal, se puede observar una diferenciación entre las muestras del río Corriente y las muestras de Iberá, notándose que sus atributos lo diferencian dentro del sistema al que pertenece.

Respecto a la composición microelemental, se han podido registrar cuatro campañas de monitoreo lo cual no permitiría hacer afirmaciones concluyentes respecto al comportamiento de estos elementos. Sin perjuicio de esto, es posible observar algunas características distintivas, como por ejemplo la abundancia de Zinc, Cromo, Estroncio y Manganeso que se encontraron en niveles diferentes en los distintos puntos de muestreo, y el hecho de que la composición microelemental también se ve influenciada por el régimen hidrológico. En general los elementos analizados evidencian concentraciones menores a las establecidas como guía en las tablas I y II presentadas en el anexo.

Luego de la comparación de varias técnicas supervisadas, se logró modelar las variaciones presentes con dos enfoques distintos, caudal bajo y caudal regular, a pesar que en el análisis multivariado se observaron diferencias entre estos dos periodos. El modelo predictivo basado en bosques aleatorios fue validado por validación cruzada por grupos ($K=10$) con un porcentaje de acierto del 84%. Se utilizaron solo 18 variables fisicoquímicas. Mediante el uso del algoritmo se pudo reducir a 6 variables para mejorar el porcentaje de acierto. En el modelado del periodo 2013-2018 los bosques aleatorios demostraron una mejora en el porcentaje de acierto, reduciendo el número de variables. El algoritmo fue capaz de segregar correctamente muestras provenientes de la Laguna Iberá, mientras que las muestras del río Corriente también fueron correctamente clasificadas. A partir de estos resultados sería interesante aumentar el número de muestras con el fin de mejorar el modelo logrado.

En base al análisis pormenorizado, realizado de manera sistemática y planificada, con muestras obtenidas durante ocho años sobre el río Corriente, se puede afirmar como una descripción ajustada pero no taxativa:

- ✓ Que el cuerpo de agua no presenta signos de encontrarse afectado directamente por las actividades antrópicas desarrolladas en sus alrededores, ya que los valores de los atributos medidos se encuentran dentro de los niveles guía recomendados por normativa nacionales e internacionales.

- ✓ Que es posible observar sus peculiaridades contrastadas con las características de otros cuerpos de agua pertenecientes a la misma cuenca y afectados de manera similar por las variaciones naturales de la región.
- ✓ Es posible desarrollar un plan de monitoreo que contemple una menor cantidad de sitios de muestreo atendiendo a las evidencias encontradas sobre las similitudes y distancias de los atributos a lo largo del curso del río. Esto es desde el punto de vista matemático, pero desde el punto de vista de preservación se puede recomendar continuar monitoreando los mismos sitios.
- ✓ La determinación de variables importantes bajo el prisma del PCA brinda resultados muy operativos. Dicho criterio resultó ser capaz de sintetizar la variabilidad del sistema satisfactoriamente. De esta manera, el listado de variables para futuras campañas de monitoreo podría ser reducido en ciertos aspectos con significativos ahorros de tiempo y dinero para las entidades gestoras de los recursos hídricos de la cuenca.
- ✓ Que esta observación temporal y espacial en cuanto a la calidad en relación a los parámetros estudiados permite el conocimiento de la fisonomía del cuerpo de agua.
- ✓ Se logró proponer modelos predictivos de identidad de las muestras del río Corriente considerando dos enfoques de acuerdo a las condiciones hidrológicas. El más óptimo alcanza un elevado porcentaje de acierto en la clasificación de las muestras del río Corriente utilizando solamente 10 variables fisicoquímicas de fácil determinación.
- ✓ Queda disponible una herramienta que permitirá establecer criterios para futuras pesquisas, establecimiento de parámetros límites para conservación y preservación según usos ulteriores predominantes en la Provincia de Corrientes. Estos futuros criterios y parámetros límites

permitirán diagnosticar y prevenir con celeridad en casos de emergencias y/o potenciales impactos ambientales.

La tesis demuestra que el río presenta particularidades que lo hacen único en el sistema al que pertenece; la evidencia observada radica en el hecho que resultados puntuales generados en ríos diferentes, no necesariamente sirven o se asemejan a los resultados de otros ríos, incluso si estos son pertenecientes a la misma cuenca.

Esta información representa “la caracterización” que se requiere para valorar la naturaleza del recurso hídrico en su complejidad y como instrumento para establecer pautas de conservación como límites de volcamiento de efluentes (industriales y domiciliarios), de manera de garantizar su integridad dentro del sistema Hídrico Iberá para el futuro.

Finalmente, con esta información se recrea y actualiza la línea base de calidad de agua para este río, a la par de proporcionar diagnósticos adecuados para los sistemas hídricos superficiales de la Provincia. Los organismos involucrados en el manejo y gestión de los recursos hídricos disponen ahora de una herramienta que contribuye a afianzar los planes que contemplan la caracterización y conservación de los ecosistemas acuáticos del Iberá.

Sin temor a cometer un gran error se podría afirmar en este momento que las incógnitas que dieron origen a este trabajo de tesis han podido dilucidarse trayendo aparejada la satisfacción del cumplimiento y del logro conseguido en la resolución de las propuestas, más la obtención de información útil para la comunidad.

Anexos

Tabla de valores guía para elementos en aguas superficiales

Valores Guía De Calidad De Agua Potable En Canadá

PARAMETROS	CONCENTRACION MAXIMA ACEPTABLE ¹ (mg/l) ^{2,3}
<i>Antimonio</i>	-
<i>Arsénico</i>	0,05
<i>Asbesto</i>	-
<i>Bario</i>	1,0
<i>Boro</i>	5,0
<i>Cadmio</i>	5 µg/l
<i>Cloruro</i>	250
<i>Cromo</i>	0,05
<i>Cobre</i>	1,0
<i>Cianuro</i>	0,2
<i>Fluoruro</i>	1,5
<i>Dureza</i>	-
<i>Hierro</i>	0,3
<i>Plomo</i>	0,05
<i>Manganeso</i>	0,05
<i>Mercurio</i>	0,001
<i>Nitrato (como N)⁴</i>	10,0
<i>Nitrito (como N)</i>	1,0
<i>pH</i>	6,5 - 8,5
<i>Selenio</i>	0,01
<i>Plata</i>	0,05
<i>Sulfato</i>	500
<i>Sulfuro (como SH₂)</i>	0,05
<i>Sólidos Disueltos</i>	500
<i>Uranio</i>	0,02
<i>Zinc</i>	5,0

REFERENCIAS:

1- CONCENTRACION MAXIMA ACEPTABLE: El agua potable que contenga sustancias en concentraciones mayores que los límites indicados en la Tabla puede causar deterioro en la salud de los consumidores, además de ser estéticamente objetable (Health and Welfare Canada 1979).

2- mg/l, salvo indicación específica.

3- Los valores de concentración indicados son totales.

4- Cuando el Nitrato y Nitrito están presentes en una misma muestra la suma de sus concentraciones no deberá superar los 10 mg/l.

FUENTE: Canadian Water Quality Guidelines.

Niveles Guía De Calidad De Agua Para Protección De Vida Acuática En Canadá (aguas superficiales)

PARAMETROS	VALOR GUIA	OBSERVACIONES
COMPUESTOS INORGANICOS		
Aluminio¹	0,005 mg/l 0,1 mg/l	pH < 6,5; [Ca ²⁺] < 4,0 mg/l; DQO < 2,0 mg/l pH > 6,5; [Ca ²⁺] > 4,0 mg/l; DQO > 2,0 mg/l
Antimonio	ID ²	
Arsénico	0,05 mg/l	
Berilio	ID	
Cadmio	0,2 µg/l 0,8 µg/l 1,3 µg/l 1,8 µg/l	Dureza 0-60 mg/l (CaCO ₃) Dureza 60-120 mg/l (CaCO ₃) Dureza 120-180 mg/l (CaCO ₃) Dureza 180 mg/l (CaCO ₃)
Cloro (residual total)	2,0 µg/l	Medido por método amperométrico o equivalente.
Cromo	0,02 µg/l 2,0 µg/l	Para protección de peces. Para proteger la vida acuática incluyendo Zooplancton y Fitoplancton.
Cobre	2 µg/l 2 µg/l 3 µg/l 4 µg/l	Dureza 0-60 mg/l (CaCO ₃) Dureza 60-120 mg/l (CaCO ₃) Dureza 120-180 mg/l (CaCO ₃) Dureza 180 mg/l (CaCO ₃)
Cianuro	5,0 µg/l	Cianuro libre como CN.
Oxígeno Disuelto	6,0 mg/l 5,0 mg/l 9,5 mg/l 6,5 mg/l	Biota de aguas templadas - etapas iniciales de vida. -otras etapas de vida. Biota de aguas frías - etapas iniciales de vida. - otras etapas de vida.
Hierro	0,3 mg/l	
Plomo	1 µg/l 2 µg/l 4 µg/l 7 µg/l	Dureza 0-60 mg/l (CaCO ₃) Dureza 60-120 mg/l (CaCO ₃) Dureza 120-180 mg/l (CaCO ₃) Dureza 180 mg/l (CaCO ₃)

Referencias:

1. Concentración de Metales Pesados reportada como total en una muestra no filtrada.

2. ID - No existe suficiente información para recomendar una guía.
FUENTE: Canadian Water Quality Guidelines.

Niveles Guía De Calidad De Agua Para Protección De Vida Acuática En Argentina

Protección de la biota acuática. Normativa argentina.		
PARAMETROS	VALOR GUIA	OBSERVACIONES
COMPUESTOS INORGANICOS		
Antimonio	$\leq 1,45 \text{ mg/l}$	<i>Expresado como antimonio total; referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Bario	$\leq 0,3 \text{ mg/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Berilio	$\leq 3,8 \text{ } \mu\text{g/l}$	
Cadmio	$e^{1,1208 * (\ln \text{ dureza}) - 7,3111} \text{ } \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce; dureza: expresada en mg CaCO₃/l</i>
Cobalto	$< 1,9 \text{ } \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Cobre	$\leq e^{0,7625 * (\ln \text{ dureza}) - 1,6320} \text{ } \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce; dureza: expresada en mg CaCO₃/l</i>
Cromo	$\leq 2,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ (a)	<i>(a): Para cromo hexavalente; referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
	$\leq e^{0,8295 * (\ln \text{ dureza}) - 0,0261}$ (b) $\text{ } \mu\text{g/l}$	<i>(b): Para cromo trivalente; referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
	$\leq 2,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ (c)	<i>(c): Para cromo total; referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce (corresponde cuando sólo se determina cromo total)</i>
Hierro	$< 1,37 \text{ mg/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Manganeso	$< 0,8 \text{ mg/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce (interino)</i>
Mercurio	$\leq 0,029 \text{ } \mu\text{g/l}$ (a) (b)	<i>(a): Expresado como mercurio total, referido a la muestra de agua filtrada (interino), aplicable a agua dulce</i>

		<i>(b): Está en curso la evaluación de las posibilidades analíticas para la observación de este nivel guía</i>
Molibdeno	$\leq 10 \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce (interino)</i>
Niquel	$\leq e^{0,8684 * (\ln \text{dureza}) - 0,9129} \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce; dureza: expresada en mg CaCO₃/l</i>
Plata	$\leq 0,028 \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Plomo	$\leq 1,59 \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Selenio	$\leq 2,5 \mu\text{g/l}$	<i>Expresado como selenio total; referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Talio	$\leq 3,5 \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Vanadio	$< 0,26 \text{mg/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce</i>
Zinc	$\leq e^{1,1096 * (\ln \text{dureza}) - 1,2963} \mu\text{g/l}$	<i>Referido a la muestra de agua filtrada; aplicable a agua dulce; dureza: expresada en mg CaCO₃/l</i>

Producción Científica

I. Resúmenes presentados en congresos y reuniones científicas

- “Caracterización fisicoquímica del río Corriente, Corrientes, Argentina, mediante aplicación de Análisis de Componentes Principales y Análisis de Clústers.” Moresi, A.L., et.al. Congreso Agua, Ambiente y Energía (CAAE) 2019 Universidad de la República. Submission 41. Montevideo. Uruguay.
- “Análisis Exploratorio De Bases De Datos Multielementales Del Río Corriente (Argentina)” Moresi, A.L., et.al. Instituto D Química Básica Aplicada IQUIBA-Nea-CONICET-UNNE-Facultad De Ciencias Exactas Y Naturales Y Agrimensura. IX Workshop De Quimiometría. Universidad Nacional de Rio Grande do Norte. Natal. RN. Brasil. 2018.
- “Determinación Multielemental Y Minería De Datos Como Herramientas Para El Monitoreo De Calidad De Aguas Superficiales- Río Corriente Moresi, A.L., et.al., E. VIII Congreso Argentino De Química Analítica. La Plata. Argentina. Noviembre 2015.
- “Análisis multielemental de aguas del río corriente mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)” Moresi, A.L., et.al. LABQUIAM-FACENA.UNNE. INQUISAL (UNSL). CONICET. VII Congreso Argentino De Química Analítica. Mendoza. Argentina. 2013.

- “Variaciones estacionales de las concentraciones de elementos a nivel vestigios en aguas del río Paraná altura Corrientes-Argentina”. Moresi, A.L., et.al. VII Congreso Argentino De Química Analítica. Mar Del Plata. 2013.

II. Publicaciones con referato

- “Ejemplificación Del Uso De ACP Aplicado A Una Matriz De Datos Físico Químicos Del Río Uruguay” Moresi, A.L., et.al. LABQUIAM-FACENA. UNNE, Corrientes. . Anuario Latinoamericano de Educación en Química (ALDEQ) 2013. ISSN-0328-087X ISSN L0328-087X

III. Resúmenes publicados en extenso

- “Caracterización Temporal De Aguas Del Río Paraná Utilizando Contenidos De Elementos Traza Y Métodos Quimiométricos” Moresi, A.L., et.al.. Revista mejicana de agroecosistemas. Vol 3. Suplemento.2016 Oaxaca. México. Junio 2016
- “Variaciones Estacionales De Las Concentraciones De Elementos A Nivel De Vestigios En Aguas Del Río Paraná Altura Corrientes (Argentina)” Moresi, A.L., et.al., R G. IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET). Facultad de Ciencias Agrarias – UNNE. INQUISAL (UNSL– CONICET). The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 -ISSN: 1852 -1207. Anales de la Asociación Química Argentina AAQA E 095 – 196. 2016
- “Unsupervised Pattern-Recognition Techniques To Investigate Microbiological And Physicochemical

Variations In Corriente River” Moresi, A.L., et.al.
LABQUIAM-FACENA.UNNE. INQUISAL (UNSL). CONICET.
A156. BIOCELL 39 (Suppl. 2), 2015 ABSTRACTS ISSN 1667-
5746. 2015

[<https://sbcuyo.org.ar/wp-content/uploads/2017/05/XXXII-Reuni%C3%B3n-Anual-Sociedad-de-Biolog%C3%ADa-de-Cuyo.pdf>]

- “Spatial and Temporal Trends in Water Quality of Two Principal Rivers from Iberá System” Moresi, A.L., et.al.
LABQUIAM-FACENA. UNNE, CONICET. A137. BIOCELL.
Vol.37 - Issue 3 – 2013.
[https://www.mendoza.conicet.gov.ar/portal//biocell/vol/pdf/37_3/ultimo.pdf]

IV. Trabajos enviados a publicar (actualmente en evaluación)

- “Multivariate analysis techniques (PCA, CA) applied to the physical-chemical characterization of the Corriente river, Corrientes, Argentina)” Moresi, A.L., et.al. Revista Wulfenia Journal. Klagenfurt, Austria ISSN: 1561-882X. Condición Aceptada. Pendiente de publicación. Mayo 2019.

Bibliografía

- A Canada-wide Framework for Water Quality Monitoring, 2006.
- Ali, J., Khan, R., Ahmad, N., Maqsood, I., 2012. Random Forests and Decision Trees. *IJCSI Int. J. Comput. Sci. Issues* **9**, 272-278.
- American Public Health Association (APHA), A.W.W.A. (AWWA) & W.E.F. (WEF)., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Azhar, S.C., Aris, A.Z., Yusoff, M.K., Ramli, M.F., Juahir, H., 2015. Classification of River Water Quality Using Multivariate Analysis. *Procedia Environ. Sci.* **30**, 79-84.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.014>
- Banco Interamericano de Desarrollo-BID, 2009. GUÍA PARA LA APLICACIÓN DE LA EAE COMO UNA HERRAMIENTA DE GESTIÓN EN EL BID.
- Barakat, A., El Baghdadi, M., Rais, J., Aghezzaf, B., Slassi, M., 2016. Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **4**, 284-292.
<https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2016.11.002>
- de Campos, R.C., de Oliveira Araújo, T., de Oliveira Godoy, J.M., Hauser-Davis, R.A., 2017. ELEMENTOS-TRAÇO EM ÁGUAS SUBSUPERFICIAIS DA BACIA DE CAMPOS. *Quim. Ambient.* 125-155. <https://doi.org/10.1016/B978-85-352-7563-6.50013-2>
- Canadian Council of Ministers of the Environment [WWW Document], s. f. URL
https://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html
- Clark, B.D., 1996. ALCANCE Y OBJETIVOS DE LA EVALUACION AMBIENTAL ESTRATEGICA (EAE)*.
- Constitución Nacional-, Artículo 41, 1992. Ley 24051. Residuos peligrosos-Generación, manipulación, transporte y tratamiento-Normas.
- Decreto ley 191/01. Código de aguas de la provincia de Corrientes, 2001. 'Boletín oficial. Provincia de Corrientes.
- Defilipis, C., Pagliettini, L., Pariani, S., Robles, D., 2009. Evaluación De Las Deficiencias Hídricas En La Subcuenca Curupicay – Ita Paso, Rio Miriñay, Corrientes, Argentina. In 'XIII Congreso Latinoamericano e Ibérico de Meteorología (CLIMET XIII)'
- Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanović, A., Sober, M., 2012. Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem.* **131**, 469-476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.009>
- Dra Serra, P., 1981. VALOR DE LA FOTOINTERPRETACIÓN EN EL CONOCIMIENTO DEL HUMEDAL DE IBERÁ.

- Elosegui, A., Sabater, S., 2009. Conceptos y técnicas de ecología fluvial, primera ed. ed. Rubes Editorial, España.
- Gariboglio, C.I., Rujana, M.R., Andisco, C.B., Vazquez, F.A., 2014. Cuencas hídricas de la Provincia de Corrientes. CORRIENTES.
- Gemperline, P. (Ed.), 2006. Practical Guide To Chemometrics 'Practical Guide To Chemometrics, Second Edition. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420018301>
- Gu, Q., Zhang, Y., Ma, L., Li, J., Wang, K., Zheng, K., Zhang, X., Sheng, L., Gu, Q., Zhang, Y., Ma, L., Li, J., Wang, K., Zheng, K., Zhang, X., Sheng, L., 2016. Assessment of Reservoir Water Quality Using Multivariate Statistical Techniques: A Case Study of Qiandao Lake, China. *Sustainability* **8**, 243. <https://doi.org/10.3390/su8030243>
- Lacoste, P., Méndez, Y., Frugoni, M., Giordano, V., Martín, F., 2016. SSPE - Informe Productivo Económico-Corrientes.
- Londoño Carvajal, A., Inés, G., Gómez, G., Alexander, A., Gallego, G., Serna, M.I., 2010. Métodos Analíticos Para La Evaluación De La Calidad Fisicoquímica Del Agua.
- Mart, J.L., S, F.J., Garcia, M.D.G., S, N.P., 2003. Determination of heavy metals in crayfish by ICP-MS with a microwave-assisted digestion treatment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **54**, 223-228.
- MEA -Millennium Ecosystem Assessment., 2005. . Washington, DC: World Resources Institute.
- Medina Merino, R.F., Ñique Chacón, C.I., 2017. Bosques aleatorios como extensión de los árboles de clasificación con los programas R y Python. *Interfases* **10**, 165-190.
- Miller, N., Miller, J., 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Pearson Educacion SA, Madrid.
- Neiff, J.J., 1981. Panorama ecologico de los cuerpos de agua del nordeste argentino. *VI jornadas argentinas Zool.* 115-151.
- Olsen, R.L., Chappell, R.W., Loftis, J.C., 2012. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis – literature review and Illinois River watershed case study. *Water Res.* **46**, 3110-3122. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.03.028>
- Partidário, M.D.R., 2012. Strategic Environmental Assessment Better Practice Guide-methodological guidance for strategic thinking in SEA. Lisboa.
- Peña, D., 2002. Análisis de datos multivariantes 'Book. <https://doi.org/8448136101>
- PNUD y Gobierno de la Provincia de Corrientes, 2006. MANEJO Y CONSERVACION DE LA BIODIVERSIDAD DE LOS ESTEROS DEL IBERA. GEF/PNUD ARG/02/G35.
- Poi, A., 2017. Biodiversidad en las aguas del Iberá.
- Sadler, B., Verheem, R., 1996. Strategic Environmental Assessment: Status, Challenges and Future Direction. The Netherlands.
- Schiattino, I., Silva, C., 2014. Representación gráfica de información multivariante: aplicación al sistema de salud de Chile (2010). *Rev. Chil. Salud Pública* **17**. <https://doi.org/10.5354/0717-3652.2013.27126>
- Subsecretaria de Recursos Hídricos de la Nación, s. f. MARCO CONCEPTUAL PARA EL ESTABLECIMIENTO DE NIVELES GUIA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE.
- Thérivel, R., Wilson, E., Thompson, S., Heany, D. and Pritchard, D. (1992), 1992. Strategic Environmental Assessment. *Earthscan Publ. Ltd, London*.

- Thomas, R., 2004. Practical Guide to ICP-MS.
- Vanderplas, J., 2017. Python Data Science Handbook. United States of America.
- Varmuza, K., Filzmoser, P., 2016. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420059496>
- Vazquez, F.A., 2003. Contaminación. Efluentes Industriales y Domiciliarios con Matriz Líquida. Corrientes Argentina.
- Weitzel, K., Chemie, F., Rev, M.S., Introduction, I., Reference, C., 2011. Bond-Dissociation Energies of Cations — Pushing the 221-235. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Wuilloud, R.G., Acevedo, H.A., Vazquez, F.A., Martinez, L.D., 2002. Determination of lead in drinking water by ICP-AES with ultrasonic nebulization and flow-injection on-line preconcentration using an amberlite XAD-16 resin. *Anal. Lett.* **35**, 1649-1665. <https://doi.org/10.1081/AL-120013045>
- Wunderlin, D.A., Diaz, M. del P., Ame, M.V., Pesce, F.S., Hued, A.C., Bistoni, M. de los A., 2001. Pattern Recognition Techniques For The Evaluation Of Spatial And Temporal Variations In Water Quality. A Case Study : ´ Suquia River Basin (Cordoba – Argentina). *Water Res.* **35**, 2881-2894.
- Xu, L., Wang, T., Ni, K., Liu, S., Wang, P., Xie, S., Meng, J., Zheng, X., Lu, Y., 2013. Metals contamination along the watershed and estuarine areas of southern Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* **74**, 453-463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.010>
- Zeinalzadeh, K., Rezaei, E., 2017. Journal of Hydrology : Regional Studies Determining spatial and temporal changes of surface water quality using principal component analysis. *J. Hydrol. Reg. Stud.* **13**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.07.002>

Créditos de fotografías

- Página 15: Laguna Iberá 'una inmensa paz sobre la laguna'
Tomás Valzacchi . Flickr_files.
- Pagina 20: foto izquierda: Meandros del Río Corriente - Los Esteros del Iberá Edwin Harvey -Flickr_files
Foto derecha:
<https://parqueibera.corrientes.gob.ar/home/descubriendo-el-rio-corriente>
- Pagina 34: <https://parqueibera.corrientes.gob.ar/noticia/el-parque-provincial-ibera--3>
- Pagina 42:
<https://www.parqueibera.gob.ar/actividades?lightbox=datalte m-is0uh6bn>
- Pagina 59: Karin Weyrauch - Flickr_files
- Pagina 105: Marcelo Gurruchaga
<https://www.marcelogurruchaga.com/2017/04/29/esquina-bajos-de-rio-corriente/>
- Pagina157: <http://www.proyectoibera.org/>