

Hidrogeles de origen natural para remoción de amonio de aguas residuales

Proyecto final para optar al grado de
Ingeniero en Materiales

Autor: Justo Dietrich, dietrichjusto@gmail.com

Directora: Dra. Jimena González, jimena.s.gonzalez@gmail.com

Co-director: Dr. Sebastián Bonanni, sebastian.bonanni@fi.mdp.edu.ar

1º de diciembre de 2023, Mar del Plata, Argentina

Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (COMP)
Grupo de Ingeniería de Interfases y Bioprocesos (IIBio)





RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar
documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y
Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto
de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo
con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad
entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Hidrogeles de origen natural para remoción de amonio de aguas residuales

Proyecto final para optar al grado de
Ingeniero en Materiales

Autor: Justo Dietrich, dietrichjusto@gmail.com

Directora: Dra. Jimena González, jimena.s.gonzalez@gmail.com

Co-director: Dr. Sebastián Bonanni, sebastian.bonanni@fi.mdp.edu.ar

1º de diciembre de 2023, Mar del Plata, Argentina

Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (COMP)
Grupo de Ingeniería de Interfases y Bioprocesos (IIBio)



Agradecimientos

Me gustaría comenzar agradeciendo a Jimena y a Sebastián, mis directores en este proyecto final, por guiarme y ayudarme a transitar este trabajo en el mundo de la investigación. Por acompañarme en el proceso de aceptar que acá no siempre se obtienen los resultados que uno espera, y por motivarme una y otra vez a seguir trabajando para encontrarles el sentido. A Andrés, por estar siempre pendiente, aconsejándome y ayudándome en el laboratorio. A toda la gente de COMP e IIBio que me recibió con mucho cariño y predisposición, colaborando en lo que necesitara.

A mis compañeros de facultad, por tantos años de compartir mates, resúmenes, nervios y festejos, avanzando y creciendo a la par. Los admiro mucho, me alegra haberlos conocido, que se hayan vuelto importantes para mí y que sigan formando parte de mi vida.

A mis amigos, que eligiendo cada uno su camino igual seguimos encontrándonos y apoyándonos, y que seguirán estando en las etapas que vienen. Gracias por estar a mi lado todo este tiempo.

A mi novia Pri y mi hermano de la vida Gian, por darme su amor y apoyo incondicionalmente. Por escucharme y acompañarme cuando más costó, y saber cómo motivarme para que no me rinda. Gracias por ser mi familia, son lo mejor que hay.

A Liz y Marce, mis papás, por querer toda la vida lo mejor para mí. Por asegurarse de que nunca me falte nada para poder concentrarme en mis objetivos y seguir creciendo. Por tanto amor y tanta paciencia todos estos años. Mis logros son los suyos, los amo.

Contenidos

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 3 |
| Capítulo 1 - Introducción | 5 |
| Amonio como contaminante | 5 |
| <i>El ciclo del nitrógeno</i> | 5 |
| <i>Amonio y procesos de remoción</i> | 7 |
| <i>Biofiltros y humedales artificiales</i> | 8 |
| Motivación | 9 |
| Objetivos | 11 |
| Capítulo 2 - Obtención y caracterización de hidrogeles de alginato | 12 |
| Obtención de hidrogeles de alginato | 12 |
| <i>Materiales y métodos</i> | 12 |
| <i>Resultados obtenidos</i> | 13 |
| Caracterización de hidrogeles de alginato | 22 |
| <i>Métodos</i> | 22 |
| <i>Resultados obtenidos</i> | 24 |
| Capítulo 3 - Aplicabilidad de los hidrogeles | 34 |
| Ensayos de laboratorio | 34 |
| <i>Métodos</i> | 35 |
| <i>Resultados obtenidos</i> | 37 |
| <i>Durabilidad de los hidrogeles</i> | 40 |
| Ensayo de campo | 42 |
| <i>Construcción</i> | 42 |
| <i>Ejecución y resultados</i> | 43 |
| Capítulo 4 - Estudio de factibilidad económica | 48 |
| Resumen ejecutivo | 48 |
| Antecedentes | 48 |
| Estudio de mercado | 49 |
| <i>Problemática local</i> | 49 |
| <i>Segmentación del mercado</i> | 50 |
| Ingeniería de producción | 51 |
| <i>Capacidad de la planta</i> | 51 |
| <i>Proceso de producción</i> | 52 |
| <i>Equipamiento utilizado</i> | 52 |
| <i>Localización</i> | 53 |
| Evaluación económica | 53 |
| <i>Inversión requerida</i> | 54 |
| <i>Costos</i> | 55 |
| <i>Rentabilidad</i> | 60 |
| Conclusiones y trabajos a futuro | 63 |
| Referencias | 65 |

Resumen

El proyecto final realizado representa un trabajo en conjunto entre líneas de trabajo de bioprocesos y de desarrollo de hidrogeles compuestos donde se identificó un problema, se estudiaron aspectos críticos y se planteó una solución alternativa y amigable con el medio ambiente.

Se investigó sobre la contaminación por amonio a nivel global, los problemas ambientales que puede causar y cómo las propiedades de los hidrogeles podrían ser compatibles y aplicables para la remoción del contaminante mediante humedales artificiales. Los hidrogeles de alginato, conformados a partir de alginato de sodio y entrecruzados iónicamente, tienen buena capacidad de absorción de agua, tienen potencial de adsorción de iones debido a su carácter polielectrolítico y son biodegradables. Estas propiedades convierten a los hidrogeles de alginato en una alternativa factible al relleno convencional de los humedales artificiales para el tratamiento de aguas domésticas.

En primer lugar, se formularon y sintetizaron hidrogeles con distintas composiciones de alginato de sodio, almidón y bentonita. Luego de sintetizar con éxito siete formulaciones distintas del hidrogel, se logró escalar el proceso de síntesis para la producción de cantidades mayores de material, suficientes para llevar a cabo los ensayos de campo. Se realizaron ensayos de caracterización en la búsqueda de determinar si las variaciones en la composición de partida tienen alguna influencia en las propiedades del hidrogel final, y se logró hacer un análisis cualitativo y cuantitativo a partir de los ensayos termogravimétricos, de espectrofotometría, de microscopía y de otras propiedades físicas.

Una vez finalizada la etapa de caracterización, se estudió el rendimiento de los hidrogeles para su posterior aplicación. A partir de la investigación inicial sobre la contaminación de amonio, sus efectos y los métodos de descontaminación se identificaron dos aspectos críticos en el proceso de remoción: la adsorción del amonio y de las bacterias nitrificantes en la superficie del material. Por lo tanto, se diagramaron ensayos de laboratorio en condiciones controladas con el fin de determinar si los hidrogeles de alginato son factibles como potencial alternativa al relleno convencional de humedales construidos. Mientras que se obtuvieron resultados prometedores en los ensayos de remoción de amonio, los de adsorción de bacterias trajeron a la luz problemas de durabilidad del material que comprometen su integridad en funcionamiento. A partir de estos problemas, se realizaron pruebas cortas que permitieron identificar las causas y plantear posibles soluciones como trabajo a futuro.

Se construyó un sistema de columnas alimentadas con aguas servidas, simulando un humedal artificial a escala de planta piloto. Algunas columnas se rellenaron con dos composiciones distintas de hidrogeles de alginato y otras con el relleno convencional, a modo de comparar el rendimiento de ambos. Los problemas de durabilidad de los hidrogeles perduraron, pero se consiguió medir la remoción de amonio en los sistemas durante un mes hasta la congestión de una de las columnas.

Finalmente, se hizo un análisis de factibilidad económica bajo la premisa de haberse solucionado el problema de durabilidad del material. Se conformó un proyecto de inversión con bases en el Parque Industrial de Mar del Plata, se realizó un estudio de mercado para estimar la potencial demanda en la región y se diseñó una planta capaz de producir hasta 30.000 toneladas anuales de hidrogel. Utilizando los métodos de tasa interna de retorno y tiempo de repago se determinó que el proyecto sería rentable.

Capítulo 1

Introducción

Amonio como contaminante

El ciclo del nitrógeno

El nitrógeno es uno de los elementos más abundantes del planeta: conforma el 78% de la atmósfera de la tierra, es el cuarto elemento más común en el cuerpo humano después del carbono, hidrógeno y oxígeno (con un 3% de la masa total) y constituye, en promedio, alrededor del 15% del peso de las proteínas. Junto con sus formas derivadas es responsable de varios procesos biológicos^{1,2} y es esencial en todas las formas de vida. El ciclo en el cual el nitrógeno se transforma y fluye entre la atmósfera, el suelo y los cuerpos de agua es uno de los más importantes en la biogeoquímica de la Tierra.³ La Figura 1.1 muestra un esquema general del ciclo del nitrógeno y los componentes que lo conforman.

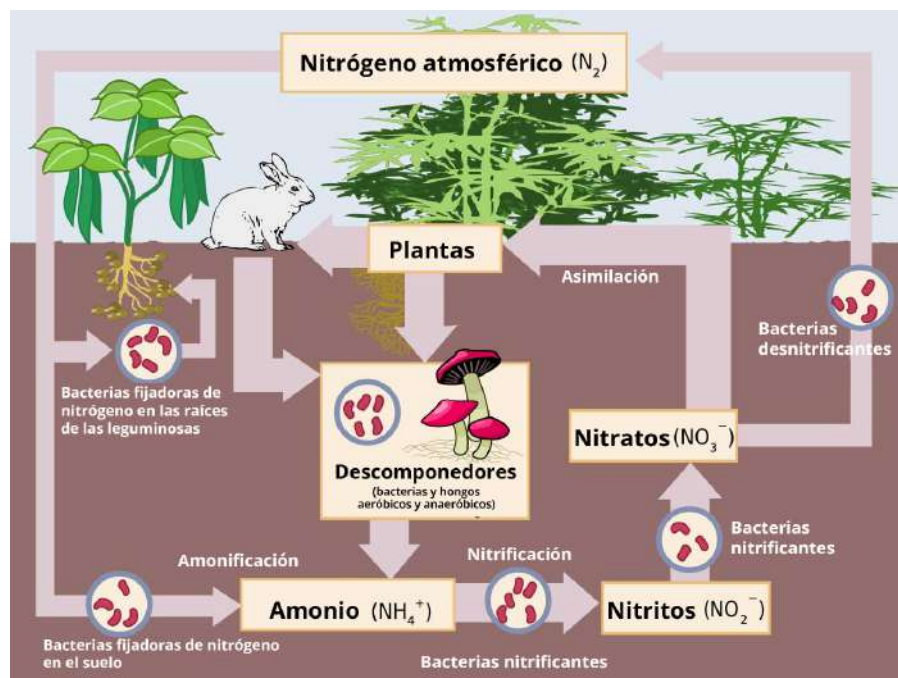


Figura 1.1. Ciclo natural del nitrógeno (adaptado).⁴

Este ciclo es particular, pues una parte de la masa de nitrógeno se encuentra en forma de nitrógeno gaseoso (N_2) inerte en la atmósfera y otra parte en formas químicas útiles y disponibles para los organismos, pero la cantidad de nitrógeno que se convierte es relativamente pequeña.⁵ Al proceso por el cual se reduce el nitrógeno gaseoso se lo denomina fijación.

Avances tecnológicos como la invención del proceso de Haber-Bosch y su posterior industrialización otorgaron a la sociedad un método más eficiente para fijar nitrógeno; hoy en día se producen alrededor de 125 millones de toneladas anuales de amoníaco y derivados (principalmente fertilizantes como nitrato de amonio y urea) mediante este método, y su consumo energético representa el 2% del consumo anual mundial.⁶ Junto con el desarrollo de herbicidas y pesticidas, la producción de fertilizantes por el proceso de Haber-Bosch potenció la productividad de los cultivos, y sin ellos correría riesgo la dieta de casi tres mil millones de personas⁷. Se lo menciona, incluso, como el detonador de la explosión poblacional en los siglos XX y XXI que llevó al aumento desde 1600 millones en el año 1900 a 8000 millones de personas en la actualidad.^{8,9}

Aunque son innegables los beneficios del uso de estos productos, el rápido crecimiento de la industria del nitrógeno y su producción impactó fuertemente en el ciclo natural. En 2010, el aporte de nitrógeno reactivo (N_r) generado sólo por el proceso Haber-Bosch duplicó a aquel de origen natural terrestre (120 y 63 millones de toneladas, respectivamente), y todas las fuentes de N_r de origen antropogénico sumadas igualaron el aporte total de origen natural, tanto terrestre como marino.³ Sin embargo, este aumento en los niveles de fijación de nitrógeno no trajo aparejado un incremento en los procesos de remoción.

Actualmente, la velocidad a la que se genera nitrógeno reactivo es mayor a la de su conversión en nitrógeno gaseoso por procesos biológicos (desnitrificación) y se proyecta que la generación y acumulación de N_r siga aumentando junto con la población mundial.¹⁰ La acumulación de N_r contribuye a problemáticas como:^{10,11}

- Generación de ozono troposférico y aerosoles que causan serios problemas respiratorios y cardíacos.
- Decrecimiento de productividad en bosques y praderas donde hay saturación de N_r .
- Acidificación y pérdida de biodiversidad en lagos y arroyos.
- Eutrofización, hipoxia, pérdida de biodiversidad y degradación del hábitat en ecosistemas costeros.
- Cambio climático global y agotamiento del ozono estratosférico, de gran impacto en la salud del ecosistema y los seres humanos.
- Contaminación del agua de consumo por presencia de nitrato.

En resumen, la modificación del ciclo natural del nitrógeno trae consecuencias negativas y preocupantes a pesar de los beneficios en la producción de alimentos y otros productos industriales útiles, y tiene un fuerte impacto en la salud, el cambio climático y la biodiversidad.^{3,12}

Amonio y procesos de remoción

El amonio (NH_4^+) es una de las formas de nitrógeno reactivo más comunes. En muchos sistemas naturales y agrícolas es la fuente predominante de nitrógeno, y está presente hasta cierto punto en la mayoría de los ecosistemas.² Debido a la predominancia de los fertilizantes fabricados a partir de amoníaco (el 85% de la producción mundial de amoníaco se utiliza para fabricar estos fertilizantes),¹³ el amonio es el contaminante más común en las aguas residuales de los sistemas agrícolas. Por otra parte el amonio está presente en concentraciones perjudiciales para el ambiente y la salud en aguas industriales (como las de producción de alimentos) y en aguas residuales urbanas.¹⁴

Teniendo en cuenta los problemas asociados a la contaminación por N_r , se requieren tratamientos para remover amonio de las aguas residuales de procesos industriales y de los efluentes. Los métodos más populares para remover amonio de aguas residuales utilizan extracción de aire, intercambio de iones, tratamiento químico y nitrificación-desnitrificación biológica, siendo este último el método más popular para la remoción de amonio de aguas residuales urbanas.¹⁵

El proceso de nitrificación-desnitrificación está definido por dos etapas: la primera en la cual el amonio se oxida a nitrato en condiciones aeróbicas (nitrificación), y la segunda donde el nitrato se reduce a nitrógeno gaseoso en condiciones anaeróbicas (desnitrificación).

La nitrificación se lleva a cabo gracias a la acción de un grupo de organismos (en su gran mayoría, bacterias) a los que se denomina “nitrificantes”. Este proceso, a su vez, sucede en dos pasos: inicialmente, el amonio se oxida a nitrito (NO_2^-) por acción de bacterias oxidantes de amonio (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) o arqueas oxidantes de amonio (ammonia-oxidizing archaea, AOA), y luego el nitrito se oxida a nitrato (NO_3^-) por acción de bacterias oxidantes de nitrito (nitrite-oxidizing bacteria, NOB).¹⁶ La desnitrificación, al igual que la etapa anterior, es catalizada por un grupo de organismos denominados “desnitrificantes”. Estos organismos se alimentan a partir de la reducción de las formas oxidadas del nitrógeno en varios pasos (NO_3^- , NO_2^- , NO , N_2O), liberando nitrógeno gaseoso como resultado.

A día de hoy, han aparecido diversas tecnologías que hacen uso de estos organismos y sus mecanismos de transformación para remover nitrógeno reactivo de aguas residuales con niveles de eficiencia entre 60% y 95%.¹⁴ La desventaja de estos métodos de remoción de N_r es que su rendimiento se ve restringido por la actuación lenta de los organismos a cargo de la transformación y por factores ambientales (temperatura, concentración de oxígeno, disponibilidad de nutrientes) desfavorables que pueden retardar aún más su crecimiento y acción.¹⁷

Biofiltros y humedales artificiales

Uno de los principales sistemas de tratamiento donde se aplican los procesos de nitrificación y desnitrificación son los biofiltros y los humedales artificiales de flujo vertical. Los humedales artificiales son definidos como “sistemas diseñados y construidos para utilizar las funciones naturales de la vegetación, tierra y poblaciones microbiales de los humedales para el tratamiento de contaminantes de aguas residuales”,¹⁸ mientras que el término biofiltro engloba a todos los sistemas que impliquen la remoción de contaminantes de un fluido por la acción del biofilm que se forma en la superficie del material del lecho. En la Figura 1.2 se muestra un esquema gráfico de la composición general de un humedal artificial.

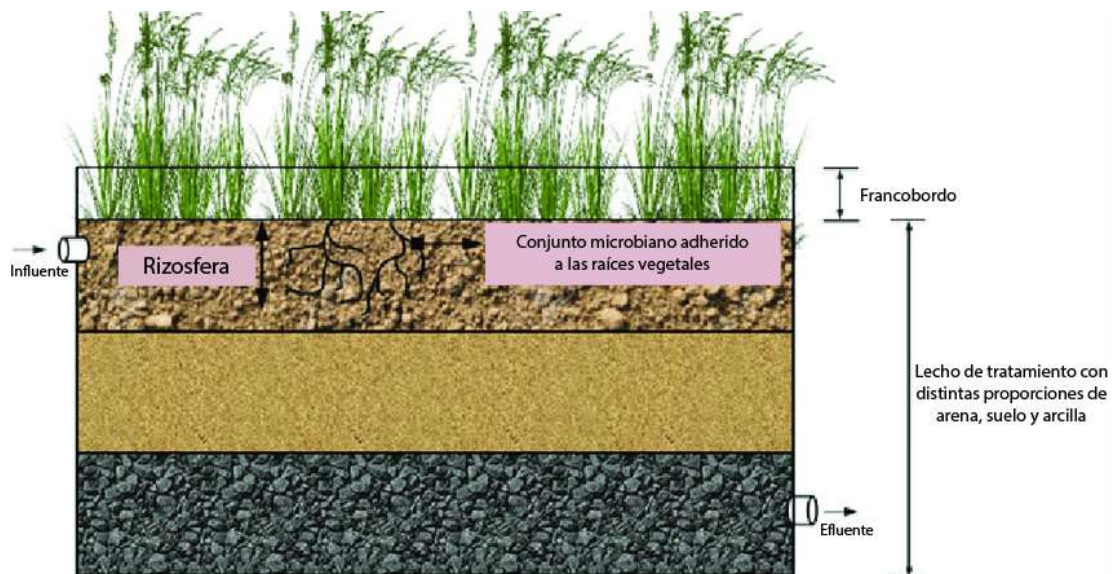


Figura 1.2. Representación esquemática de un humedal artificial para la remoción de nitrógeno (adaptado).¹⁹

En estos sistemas, el amonio que se trata es el que está presente en el agua adsorbida en el material del lecho, y es transformado por los organismos presentes en el biofilm. Generalmente, los humedales construidos para tratar aguas residuales de origen doméstico o agrícola están rellenos con arena, granza y otros sedimentos inorgánicos. Estos materiales son utilizados por su su alta relación superficie-volumen y su gran disponibilidad y su bajo costo, pero presentan una capacidad de absorción de agua moderada.²⁰ Esto limita la eficiencia de la remoción de amonio en los sistemas dado que, como se mencionó anteriormente, el agua sujeta a nitrificación es aquella adsorbida en el material de relleno.

Los rellenos inorgánicos más efectivos para la remoción de amonio son aquellos con mayor contenido de arcillas²¹ debido a su capacidad de intercambio de iones con el medio, y se han publicado diversos trabajos que proponen sistemas a base de zeolita como material alternativo,^{15,22} pero aún no se ha logrado desplazar al relleno convencional de arena y granza como la opción más económica y eficiente.

Motivación

Hidrogeles y sus propiedades

En la búsqueda de materiales alternativos para la remoción de amonio de aguas residuales, los hidrogeles se presentan como una opción interesante. Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales, entrecruzadas y flexibles, capaces de contener grandes cantidades de agua o fluido biológico e hincharse sin disolverse.²³ Debido a estas propiedades, se han planteado diversos tipos de hidrogeles con grupos funcionales cargados como potenciales adsorbentes de algunos contaminantes como metales pesados, tinturas y el mismo amonio.²⁴

En los últimos años, las propiedades y aplicaciones de este tipo de materiales se han expandido y han pasado de ser simples redes entrecruzadas utilizadas como absorbentes de agua, productos de higiene o vendajes al desarrollo de complejas estructuras poliméricas para ingeniería de tejidos y suministro de medicamentos.²⁵ Además, la posibilidad de entrecruzar o reforzar con polímeros biodegradables como el almidón²⁴ o cargas inorgánicas como las arcillas²⁶ que sean económicos y renovables convierte a los hidrogeles en un grupo de materiales a considerar como material alternativo para la remoción de contaminantes.

Hidrogeles de alginato

Dentro del grupo de materiales capaces de formar hidrogeles destacan los alginatos, polímeros biodegradables de origen natural, cuyo precursor (ácido algínico) es extraído de ciertos tipos de algas pardas marinas. El ácido algínico es un polisacárido lineal conformado por dos monómeros: el ácido α -L-gulurónico (G) y el ácido β -D-manurónico (M)²⁷. La distribución de estos dos monómeros en las cadenas del ácido algínico confiere distintas características a los geles formados: un mayor contenido de bloques G resulta en geles más rígidos, mientras que los bloques M aportan flexibilidad y suavidad al material resultante.²⁷ En la Figura 1.3 se muestra la estructura molecular del ácido algínico.

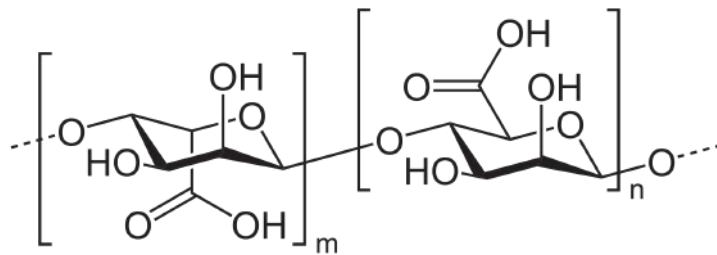


Figura 1.3. Estructura molecular del ácido algínico.

Por su carácter polielectrolítico, los alginatos pueden ser entrecruzados mediante la técnica gelación ionotrópica. El alginato de sodio es una de las sales de alginato más comunes y es soluble en agua fría y a temperatura ambiente,²⁸ lo que permite separar fácilmente a las cadenas de alginato de sus contraiones (Na^+). En presencia de cationes divalentes (comúnmente Ca^{2+}), las cadenas de ácido algínico forman una red tridimensional insoluble en forma de “caja de huevos” (representada en la Figura 1.4) gracias a la unión entre los bloques G y los cationes.²⁸ De esta forma, es posible sintetizar hidrogeles de alginato fácilmente, preparando mezclas acuosas de alginato de sodio e introduciéndolas en una solución de cationes divalentes.²⁸

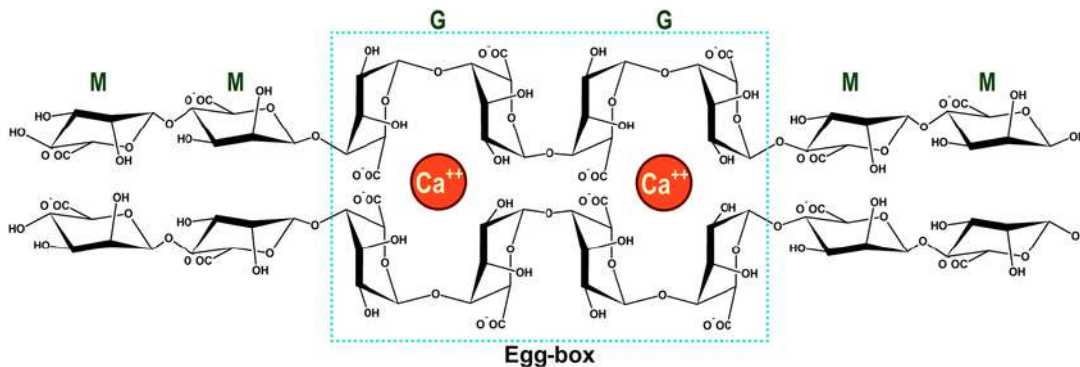


Figura 1.4. Representación del entrecruzamiento del alginato con Ca^{2+} , formando una estructura tridimensional en forma de “caja de huevos”.²⁹

Las propiedades de los hidrogeles formados dependen de las propiedades de la materia prima, de la concentración de polímero de la mezcla acuosa y de la presencia o no de un refuerzo (por supuesto, también influyen su concentración y propiedades)³⁰. Por ejemplo, la incorporación de almidón incrementa la resistencia mecánica y mejora la capacidad de supervivencia de las bacterias en la formación y el secado de los geles de alginato,³¹ y la inclusión de nanorefuerzos inorgánicos amplifica su potencial de adsorción y fijación de contaminantes.²⁶ Estas propiedades son deseables e importantes para la aplicabilidad de los hidrogeles como material alternativo para biofiltros.

Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar hidrogeles en forma de perlas a partir de alginato de sodio e incorporando refuerzos como almidón y arcillas, con el fin de inmovilizar bacterias nitrificantes y potenciar la remoción de amonio de aguas residuales. Se busca analizar el comportamiento del material en funcionamiento y evaluar su factibilidad como material alternativo a los rellenos convencionales de los biofiltros.

Objetivos específicos

- Obtener y caracterizar distintas formulaciones de perlas nanocompuestas basadas en alginato y reforzadas con almidón y arcillas mediante gelación iónica.
- Estudiar la capacidad de los materiales para adsorber amonio y retener bacterias nitrificantes. Analizar las distintas variables involucradas en cada caso.
- Evaluar la remoción de amonio en biofiltros alimentados con aguas servidas reales.
- Realizar un análisis de factibilidad económica y determinar la rentabilidad de un proyecto para utilizar hidrogel como material de relleno para biofiltros.

Capítulo 2

Obtención y caracterización de hidrogeles

Obtención de hidrogeles de alginato

Materiales y métodos

Materiales

Se utilizó alginato de sodio de Química Bolívar (Mar del Plata, Argentina), almidón de maíz de Ingredion (Argentina), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de Biopack (Argentina) y bentonita de Minarco S.A (Argentina).

Métodos

Síntesis inicial

Para la síntesis de las perlas de hidrogel nanocompuesto se prepararon diferentes dispersiones acuosas de alginato de sodio (2,5% m/m) con almidón y bentonita como material de refuerzo. Las perlas se formaron goteando lentamente 10 mL de la mezcla polimérica en 50 mL de cloruro de calcio 0,2M (baño de gelación) utilizando una pipeta Pasteur. El goteo se realizó a una altura de aproximadamente 10 centímetros sobre el baño de gelación. Las gotas, al entrar en contacto con la solución de CaCl_2 , se gelifican instantáneamente en la superficie y mantienen así su forma esférica. Una vez finalizado el proceso de goteo, las perlas permanecieron en el baño de gelación por 30 minutos con agitación constante a 250 rpm para permitir el entrecruzamiento en el núcleo del material. Posteriormente, se filtraron y lavaron con agua destilada para remover los iones remanentes sin reaccionar. Las concentraciones de alginato de sodio y cloruro de calcio se determinaron en base a trabajos previos y en desarrollo en el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), perteneciente al Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA).

De las perlas obtenidas, se destinó una fracción para secar o liofilizar y realizar posteriormente los ensayos de caracterización. El secado se realizó en estufa a 40 °C por un tiempo mínimo de 48 horas, y el liofilizado durante 72 horas.

Escalado del proceso de síntesis para ensayos de campo

A la hora de sintetizar la cantidad de hidrogel necesaria para llevar a cabo los ensayos de campo se debió recurrir a otros métodos para gotear la mezcla polimérica en el baño de gelación, puesto que 10 mL representan una porción mínima comparados con el volumen de material requerido. Una vez finalizada la etapa de caracterización de los hidrogeles y seleccionadas las formulaciones para realizar los ensayos de campo, se decidió utilizar una bomba peristáltica para optimizar el proceso de goteo de mezcla polimérica. Se fijó un tiempo de goteo de 5 minutos, independientemente del caudal. A su vez, se determinó que el volumen del baño de gelación de CaCl_2 debe calcularse a partir del volumen de mezcla acuosa que se bombeará (multiplicando el caudal definido por el tiempo) respetando la relación 1:5 presente en la síntesis inicial (10 mL de mezcla acuosa en 50 mL de baño de gelación).

Como parámetro inicial se definió un caudal de 500 mL/h (aproximadamente 8,3 mL/min) que implica el bombeo de poco más de 40 mL de mezcla acuosa en 200 mL de CaCl_2 .

Resultados obtenidos

Obtención inicial

Se prepararon distintas mezclas de alginato de sodio (2,5% m/m) con almidón y bentonita en variadas concentraciones, como se muestra en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. Composiciones de las mezclas de alginato de sodio y material de refuerzo.

| Muestra | Alginato (% m/m) | Almidón (% m/m)* | Bentonita (% m/m)* |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Control | 2,5 | 0 | 0 |
| Alm10 | 2,5 | 10 | 0 |
| Alm20 | 2,5 | 20 | 0 |
| Alm30 | 2,5 | 30 | 0 |
| Alm40 | 2,5 | 40 | 0 |
| Alm50 | 2,5 | 50 | 0 |
| Alm20/Ben30 | 2,5 | 20 | 30 |

* Las concentraciones de almidón y bentonita están representadas en relación a la masa del alginato

En las Figuras 2.1 a 2.7 se presentan las perlas de hidrogeles nanocompuestos obtenidas mediante gelación ionotrópica a partir de las soluciones preparadas. Cada figura incluye fotografías de las perlas en estado fresco (a), secado en estufa (b) y liofilizado (c).

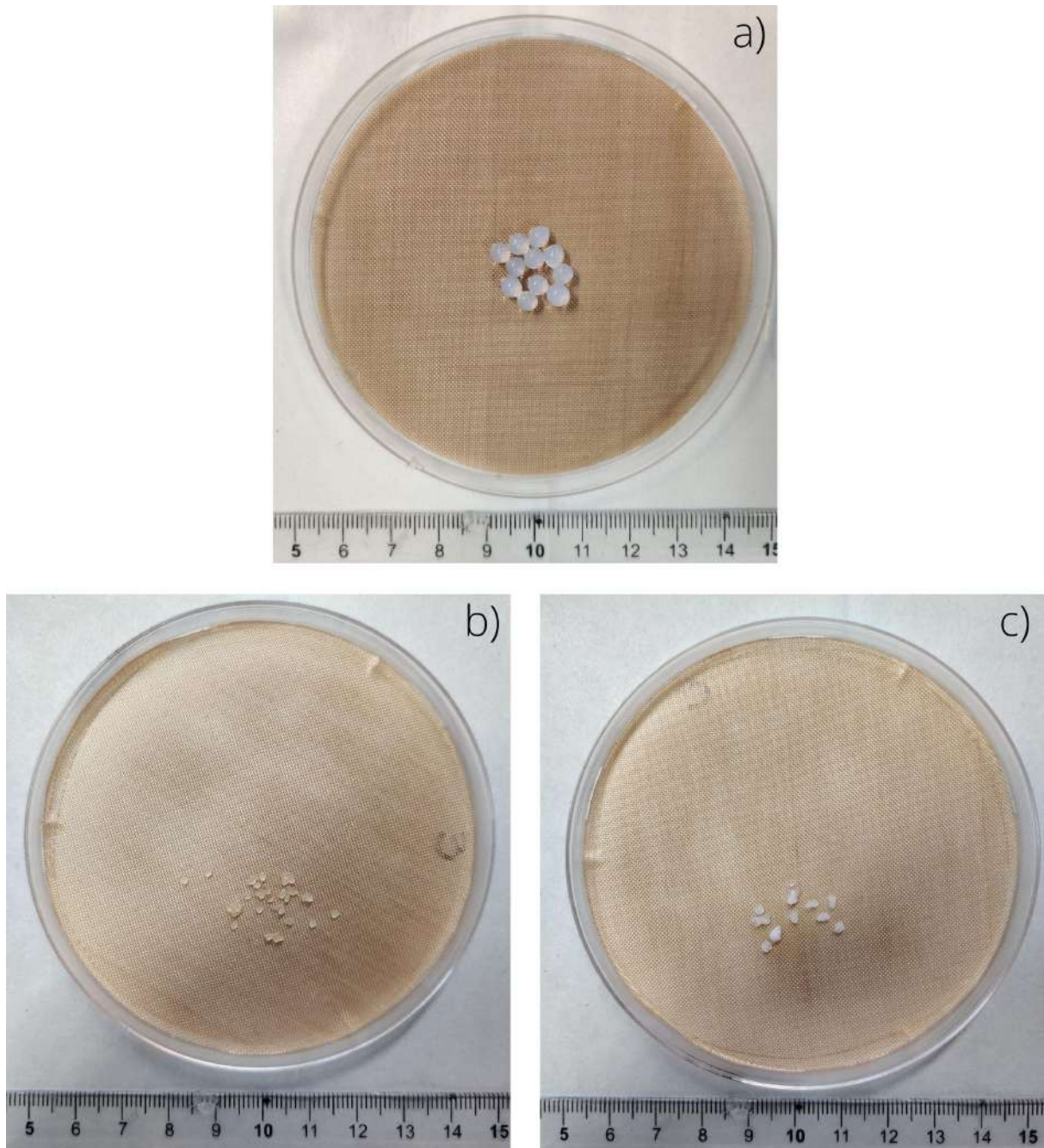


Figura 2.1. Hidrogeles de la muestra de control.

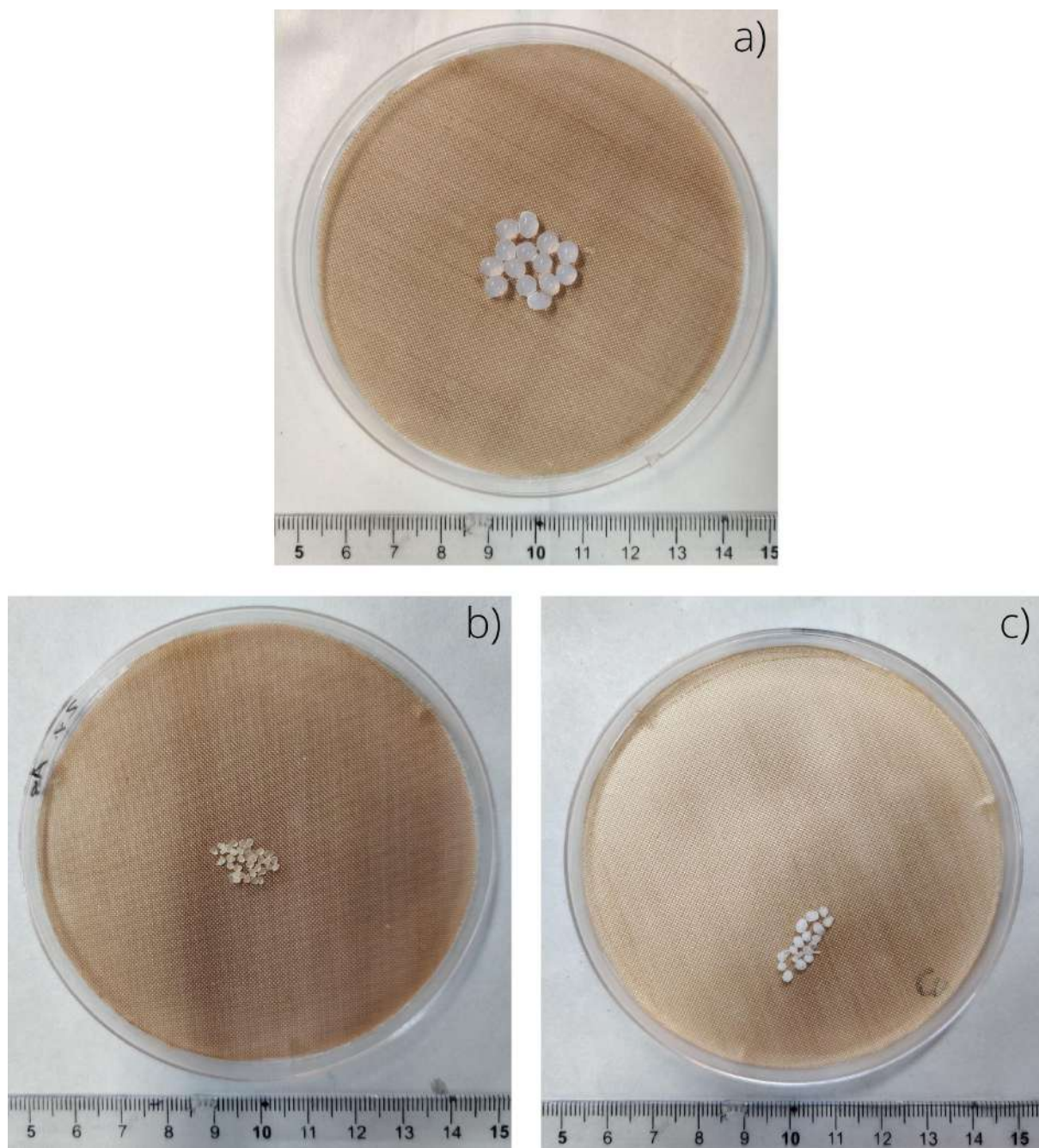


Figura 2.2. Hidrogeles de la muestra Alm10.

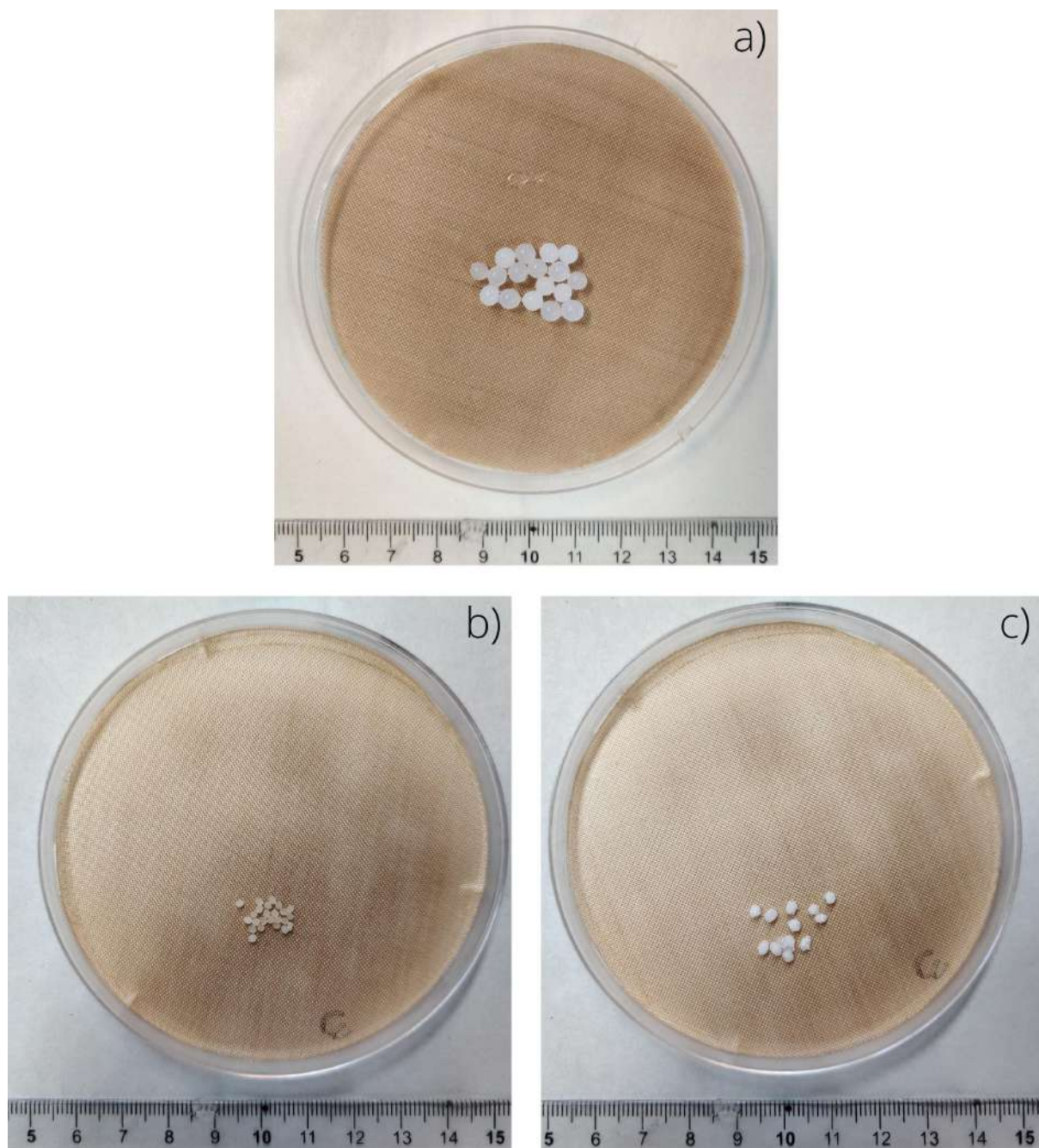


Figura 2.3. Hidrogeles de la muestra Alm20.

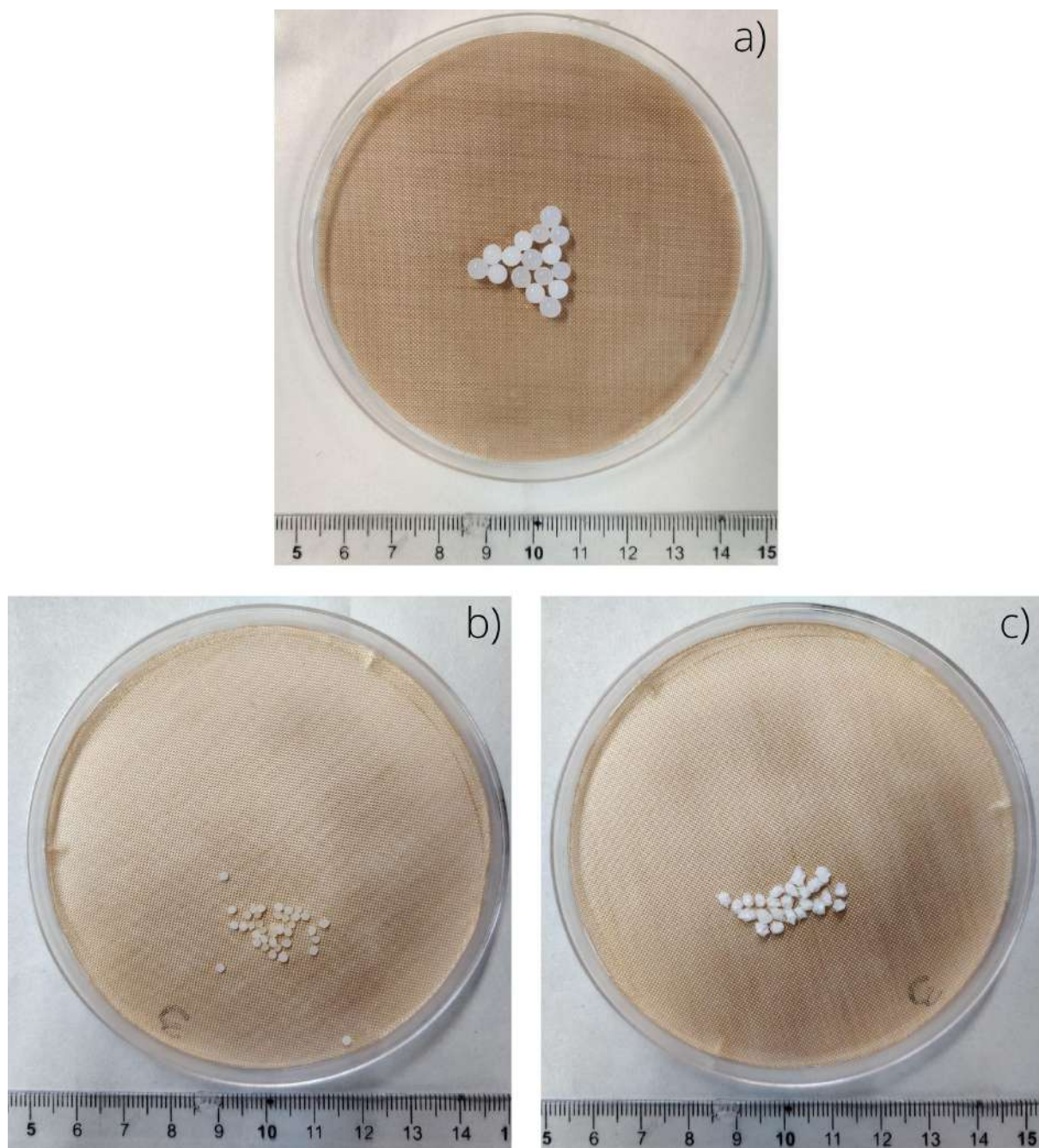


Figura 2.4. Hidrogeles de la muestra Alm30.

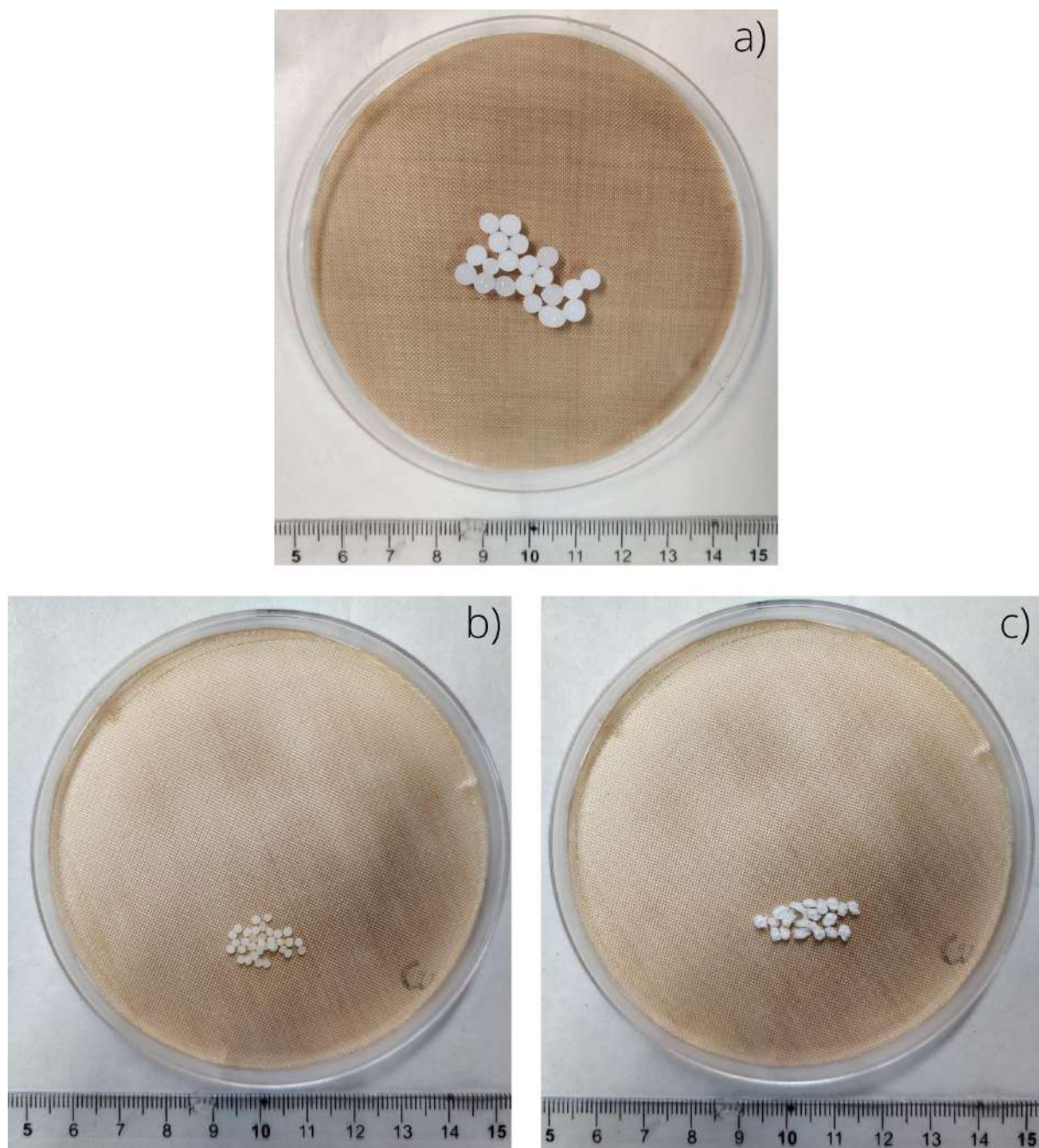


Figura 2.5. Hidrogeles de la muestra Alm40.

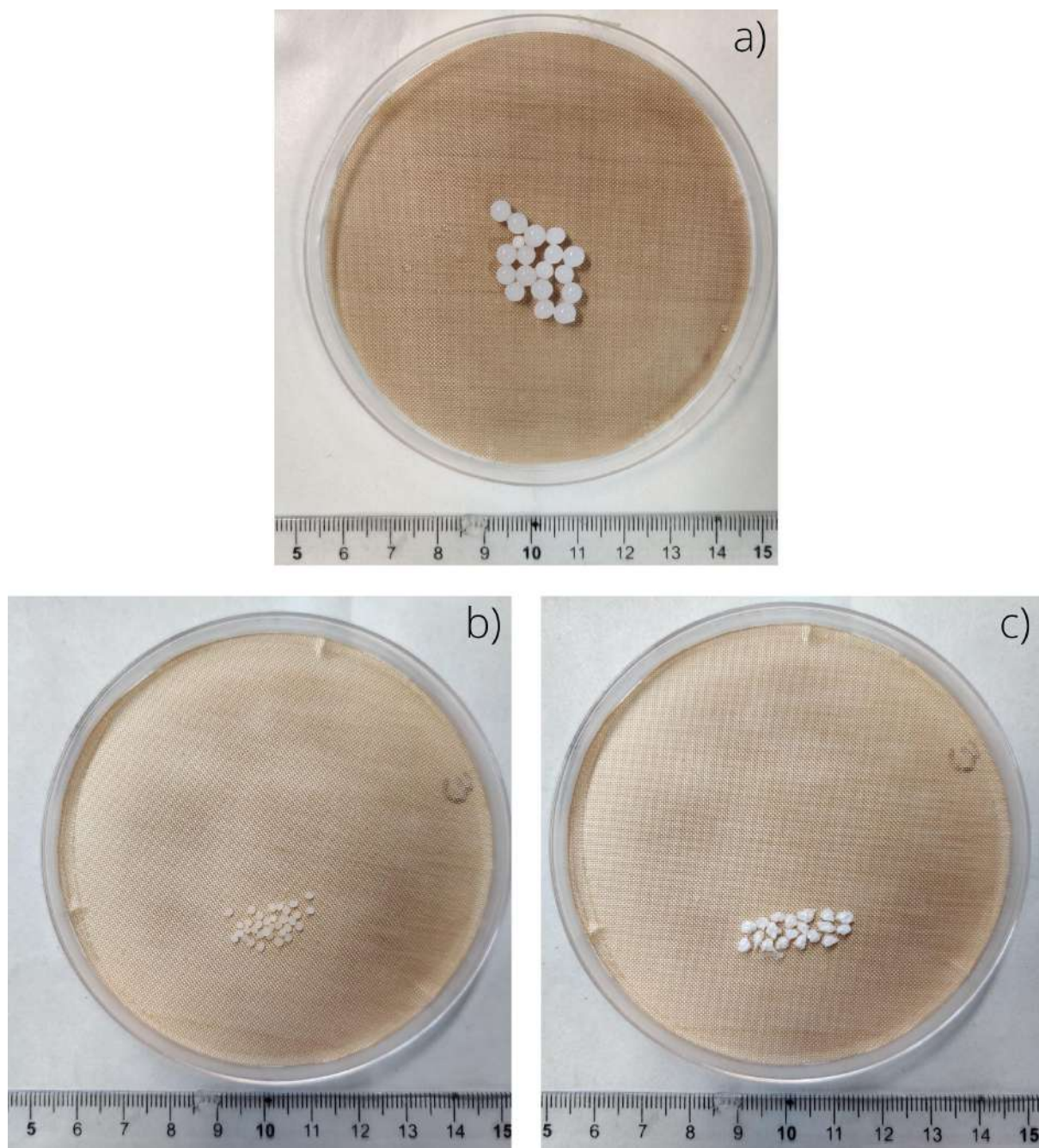


Figura 2.6. Hidrogeles de la muestra Alm50.

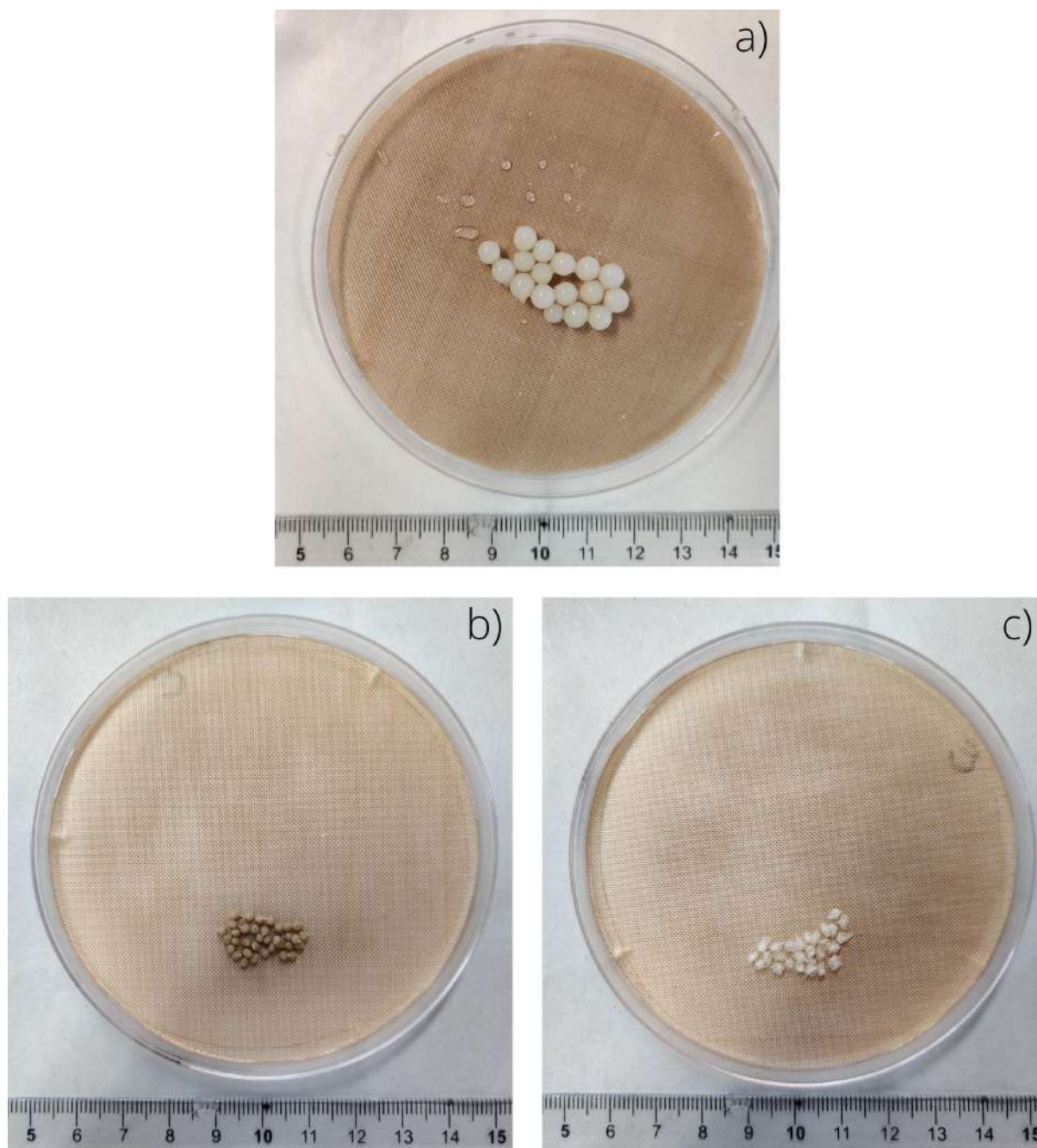


Figura 2.7. Hidrogeles de la muestra Alm20/Ben30.

A primera vista, se puede notar el cambio de aspecto de los hidrogeles frescos cuando se les incorpora almidón o bentonita. Las perlas de la muestra de control (Figura 2.1a), que sólo contienen alginato, son de apariencia incolora y translúcida. A medida que se incorpora almidón a la mezcla a partir de la cual se preparan los hidrogeles, el material resultante (Figuras 2.2a a 2.6a) comienza a tornarse blanco y ligeramente opaco, y el cambio de aspecto se intensifica con el aumento de la concentración de almidón en la mezcla. A su vez, como se puede ver en la Figura 2.7a, la incorporación de bentonita en la dispersión acuosa de partida otorga a las perlas un tono amarronado, que confirma la presencia del refuerzo en el material.

En cuanto a los hidrogeles secados en estufa (Figuras 2.2b a 2.7b) y liofilizados (Figuras 2.2c a 2.7c), se nota claramente la disminución de masa y tamaño dada la pérdida del agua retenida. Los primeros, debido al método de secado, vieron modificada su estructura porosa por una compacta y continua,³² mientras que el material liofilizado mantuvo la estructura en forma de red tridimensional característica del hidrogel fresco. En ambos casos, las muestras de geles compuestos se presentan más opacas a medida que se incrementa su concentración, y se coloran según la naturaleza del refuerzo incluido.

En particular, se puede ver que los hidrogeles compuestos con almidón logran conservar su forma esférica en comparación con la muestra de control al someterlas al proceso de liofilización. Este fenómeno se debería a la distribución homogénea del almidón en el material, ocupando los espacios intersticiales en la estructura del hidrogel y reduciendo el encogimiento durante el liofilizado.³³

En el caso de las muestras de Alm20Ben30, se puede notar que algunas de las perlas se formaron con una pequeña protuberancia en forma de cola (como se puede ver en las Figuras 2.7a y 2.7c) debido al aumento en la viscosidad generado por la inclusión de bentonita en la dispersión acuosa de alginato.³⁴

Escalado del proceso de obtención para ensayos de campo

Si bien el equipamiento utilizado inicialmente para fabricar las perlas de hidrogel fue efectivo, el volumen de material obtenido resultó útil sólo a fines de realizar los ensayos de caracterización correspondientes. El punto crítico para aumentar la eficiencia y lograr escalar el proceso de síntesis fue eliminar la restricción que representaba el goteo manual de la dispersión acuosa con la pipeta Pasteur. La utilización de la bomba peristáltica permitió semiautomatizar el proceso de goteo y obtener mayores volúmenes de material: si manualmente gotear 10 mL de dispersión acuosa de alginato toma alrededor de 5 minutos, con la bomba peristáltica se puede bombear al menos cuatro veces más volumen en el mismo margen de tiempo. Además, fijando la salida de la bomba peristáltica a la altura determinada (10 centímetros por encima del baño de gelación) se elimina el error humano y se logra una mayor consistencia en la forma de las perlas obtenidas, puesto que la altura a la cual se realiza el goteo es uno de los parámetros que determinan su esfericidad.

Con estos avances, se alcanzó una capacidad de producción suficiente para obtener el volumen de material necesario con el fin de realizar los ensayos de campo. En todo momento se trabajó con el equipamiento disponible en el laboratorio, y de ser necesario se podría seguir escalando la producción utilizando múltiples bombas peristálticas y recipientes de mayor volumen para el baño de gelación de CaCl_2 y las dispersiones acuosas de alginato, manteniendo siempre las condiciones establecidas inicialmente.

Caracterización de hidrogeles de alginato

Métodos

Análisis de grupos funcionales mediante espectroscopía de infrarrojo

Se utilizó la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para evaluar las interacciones entre los distintos compuestos del material. Para el análisis de FTIR se utilizaron muestras liofilizadas y materia prima en polvo.

Los espectros se registraron en el rango de número de onda de 4000 - 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando el método de reflectancia total atenuada (ATR). Los ensayos se realizaron con un equipo Nicolet 6700 de Thermo Fisher Scientific.

Análisis termogravimétrico

Se realizaron ensayos de análisis termogravimétrico (o TGA, por sus siglas en inglés) con el fin de determinar la estabilidad térmica, la temperatura de degradación y el contenido de agua y refuerzos del material. En este tipo de ensayos se registra a cada momento el peso de la muestra mientras que se eleva la temperatura. El análisis de la pérdida de peso por liberación de humedad o degradación térmica y el peso remanente al finalizar el ensayo proveen información sobre las propiedades mencionadas anteriormente. Para los ensayos de TGA se utilizaron muestras secadas en estufa.

Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno utilizando un equipo Q500 de TA Instruments.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó microscopía electrónica de barrido (o SEM, por sus siglas en inglés) para lograr visualizar la estructura porosa del material, su morfología superficial e interna y la distribución de los refuerzos a escala nanométrica. La microscopía de barrido funciona gracias a la interacción entre los electrones emitidos por el equipo y la superficie del material, por lo que esta superficie debe ser de un material conductor. El microscopio detecta las señales resultantes de esta interacción, interpreta y procesa la información, generando la imagen de la muestra.³⁵ Para las microscopías se utilizaron muestras liofilizadas, crío fracturadas y metalizadas con oro previo a realizar el ensayo.

Las muestras se enviaron al Laboratorio de Microscopía Óptica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) donde fueron preparadas y analizadas utilizando un equipo Sigma 300 de Zeiss.

Determinación del grado de hinchamiento

Se realizaron ensayos para determinar el grado de hinchamiento de los hidrogeles y así caracterizar su capacidad de hinchamiento. Para ello, se partió de muestras previamente secadas en estufa que fueron pesadas y sumergidas en agua destilada. Las muestras permanecieron sumergidas durante 48 horas para luego extraerlas, secarlas cuidadosamente con papel absorbente para remover el agua superficial y pesarlas. Teniendo en cuenta el peso inicial (M_o) y el peso final (M_f), se calculó el grado de hinchamiento a partir de la Ecuación 1.1:

$$\%_{swell} = \frac{M_f - M_o}{M_o} * 100 \quad [1.1]$$

Determinación de la fracción de gel

Se realizaron ensayos para la determinación de la fracción de gel de los hidrogeles con el fin de evaluar el grado de entrecruzamiento del material de cada formulación. Para ello, se partió de muestras previamente secadas en estufa, se registró su peso y se las sumergió en agua destilada por al menos 72 horas. De esta forma, se remueve la mayor parte del material remanente sin entrecruzar. Luego, se volvieron a secar las muestras en estufa a 40 °C hasta que se removi6 por completo la humedad y alcanzaron un peso constante.

Teniendo en cuenta el peso inicial (M_o), el peso final (M_f) y la masa de refuerzos (M_r), se calculó la fracción de gel a partir de la Ecuación 1.2:

$$\%_{gel} = \frac{M_f - M_r}{M_o - M_r} * 100 \quad [1.2]$$

Resultados obtenidos

Análisis de grupos funcionales mediante espectroscopía infrarroja de Fourier

Se realizaron ensayos de espectroscopía FTIR para todas las formulaciones descritas en la **Tabla 2.1**, así como para las materias primas que las componen (alginato de sodio, almidón de maíz y bentonita).

En primer lugar, se presentan en la Figura 2.8 los resultados de las espectroscopías FTIR realizadas a las materias primas.

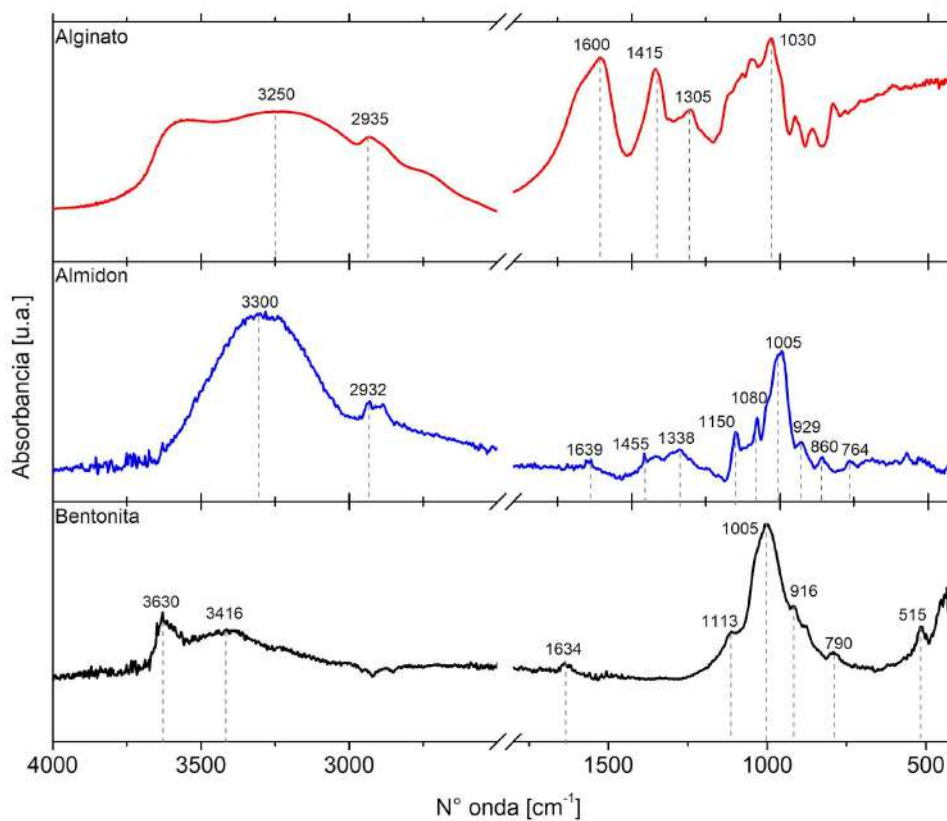


Figura 2.8. Espectrometrías FTIR de las materias primas.

A partir de estos gráficos se derivan los valores de los picos asociados a cada grupo funcional, detallados a continuación en las Tablas 2.2 a 2.4.

Tabla 2.2. Análisis de grupos funcionales para el alginato de sodio.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Grupo funcional |
|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Alginato | Referencia ³⁶ | |
| 3250 | 3273 | Estiramiento del grupo O-H |
| 2935 | 2925 | Estiramiento del grupo C-H |
| 1600 | 1590 | Vibración asimétrica del grupo C=O |
| 1415 | 1410 | Vibración simétrica del grupo C=O |
| 1305 | 1295 | Estiramiento del grupo C-O |
| 1030 | 1030 | Vibración de los grupos C-C y COC |

Tabla 2.3. Análisis de grupos funcionales para el almidón.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Grupo funcional |
|------------------------------------|--------------------------|---|
| Almidón | Referencia ³⁷ | |
| 3300 | 3448 | Estiramiento del grupo O-H |
| 2932 | 2929 | Estiramiento del grupo C-H |
| 1639 | 1647 | Flexión del grupo C-O asociado al O-H |
| 1455 | 1437 | Deformación simétrica del grupo CH ₂ |
| 1338 | 1381 | Flexión simétrica del grupo C-H |
| 1149 | 1157 | Estiramiento asimétrico del grupo COC |
| 1080, 1005 | 1082, 1016 | Estiramiento del grupo C-O |
| 929, 860, 764 | 929, 860, 763 | Vibración del anillo C-O-C carbohidrato |

Tabla 2.4. Análisis de grupos funcionales para la bentonita.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Grupo funcional |
|------------------------------------|--------------------------|--|
| Bentonita | Referencia ³⁸ | |
| 3628 | 3620 | Estiramiento del hidroxilo de Al ₂ OH |
| 3416 | 3434 | Estiramiento del grupo O-H |
| 1634 | 1638 | Deformación del grupo O-H |
| 1113 | 1111 | Estiramiento longitudinal del grupo Si-O |
| 1005 | 1031 | Estiramiento del grupo Si-O-Si |
| 916 | 910 | Flexión del grupo O-H |
| 790 | 790 | Estiramiento simétrico del grupo Si-O |
| 515 | 520 | Estiramiento del grupo Al-O-Si |

Luego, en las Figuras 2.9, 2.10 y 2.11 se presentan los resultados de las espectroscopías FTIR realizadas a las muestras de hidrogeles solos (Control), compuestos con almidón (Alm10 a Alm50) y compuestos con almidón y bentonita, respectivamente.

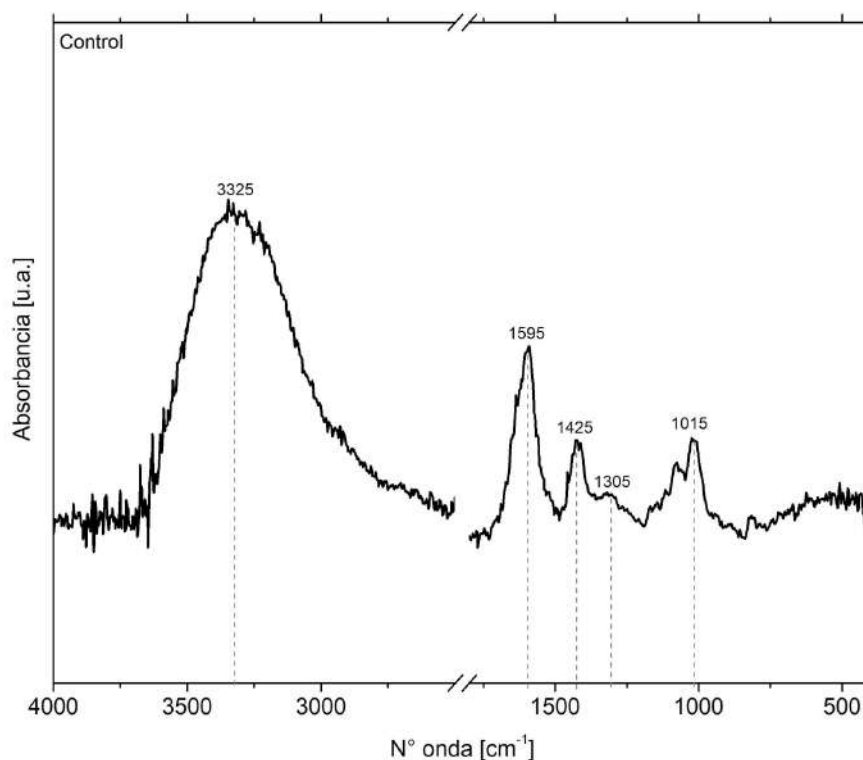


Figura 2.9. Espectrometría FTIR de la muestra de control.

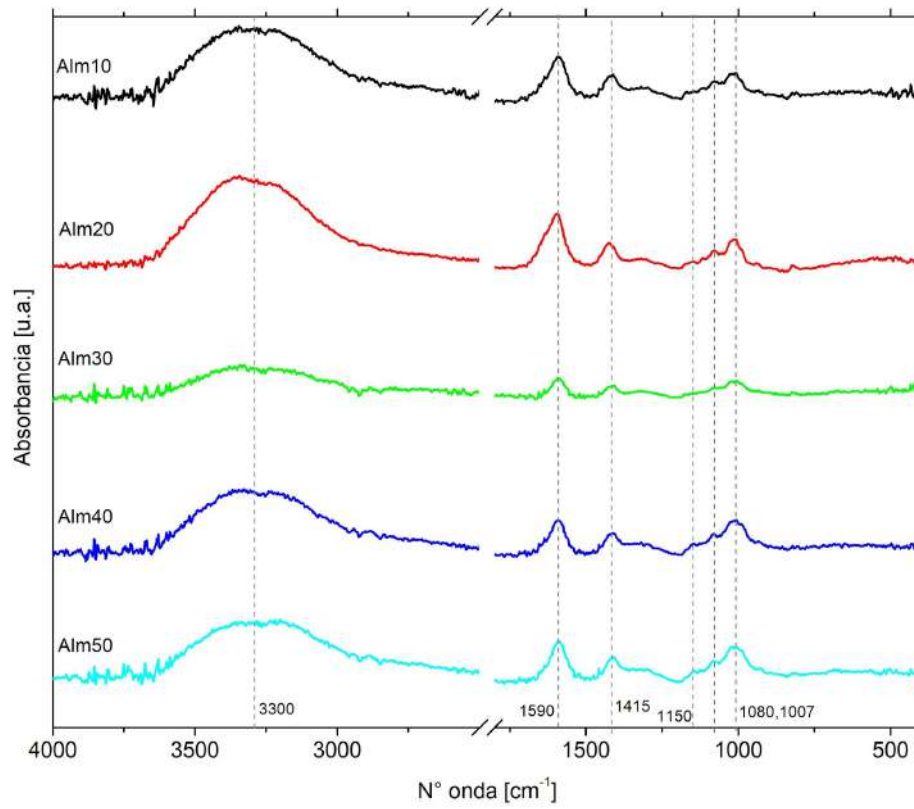


Figura 2.10. Espectrometrías FTIR de las muestras reforzadas con almidón.

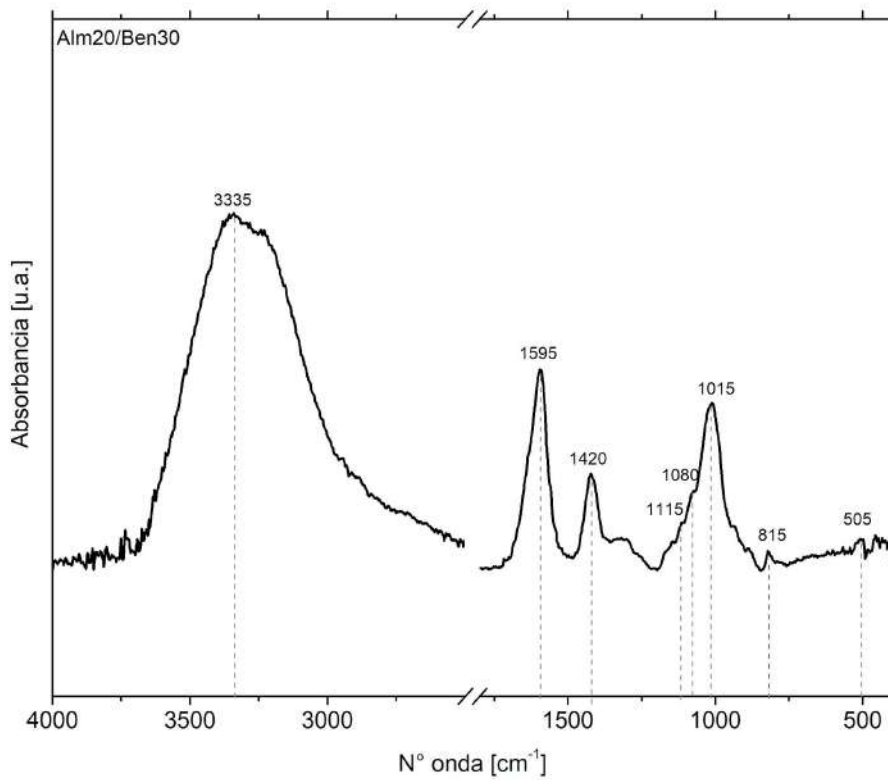


Figura 2.11. Espectrometría FTIR de la muestra Alm20/Ben30.

Para todas las muestras de hidrogel se puede notar una banda de absorción entre 3500-3000 cm^{-1} asociada al estiramiento de grupos hidroxilo que pertenecen, en mayor medida, al alginato. Esta banda de absorción se presenta más estrecha en las espectrometrías de los hidrogeles que en la de la materia prima debido a la participación de los grupos hidroxilo en conjunto con los iones Ca^{+2} en la formación de la estructura de gel tridimensional.³⁶ Todas las muestras presentaron picos de absorción alrededor de los 1600 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los grupos carbonilo del alginato.

Además, las espectrometrías de las muestras de hidrogel mezclado o compuesto con almidón mostraron picos de absorción alrededor de los 1150 cm^{-1} y solapamientos entre 1080 cm^{-1} y 1005 cm^{-1} que corresponden a los grupos funcionales de ambos alginato y almidón.

Finalmente, la muestra de hidrogel reforzado con almidón y bentonita presentó picos de absorción alrededor de los 815 cm^{-1} y 505 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los grupos Si-O y Al-O-Si respectivamente, y un pico leve cerca de los 1115 cm^{-1} asociado al estiramiento longitudinal del grupo Si-O. La presencia de estos picos de absorción, junto con los detallados anteriormente, indican la presencia de ambos refuerzos en el material.

Análisis termogravimétrico

Se realizaron ensayos de termogravimetría (TGA) para todas las formulaciones descritas en la Tabla 2.1. En la Figura 2.12 se presentan las curvas que corresponden a la evolución de la masa residual de las muestras en función de la temperatura, mientras que en la Figura 2.13 se grafican las derivadas de estas curvas (que representan la velocidad de degradación), nuevamente en función de la temperatura.

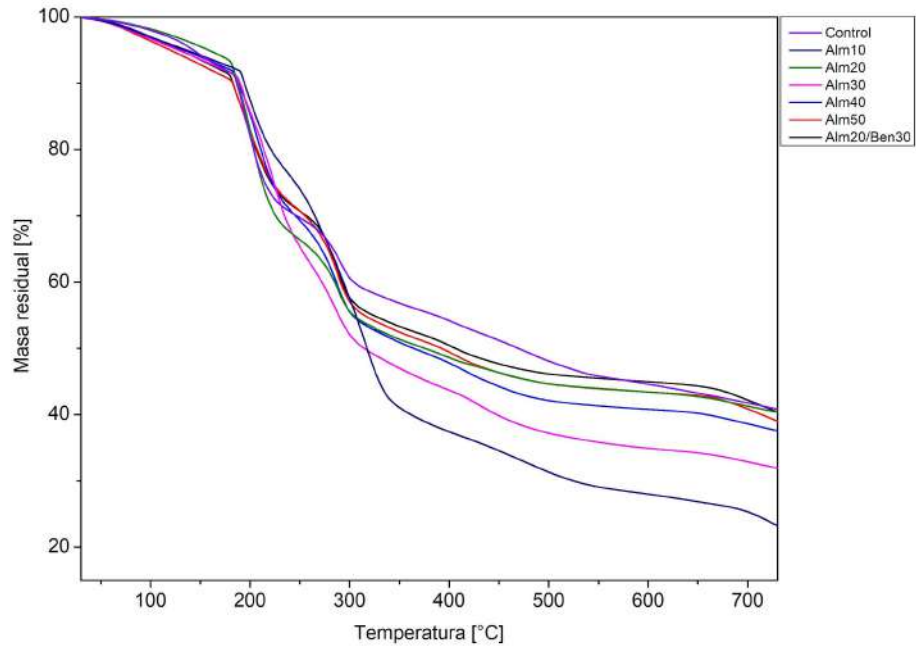


Figura 2.12. Curvas termogravimétricas de los hidrogeles.

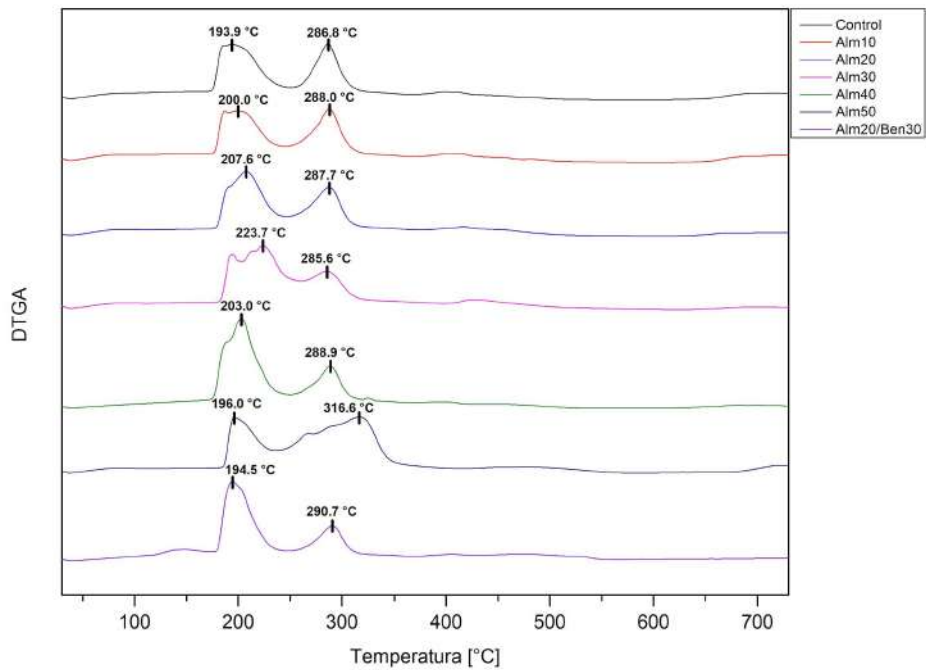


Figura 2.13. Velocidad de degradación (DTGA) de los hidrogeles.

Inicialmente, y analizando ambos gráficos en conjunto, se pueden identificar dos etapas principales de degradación: la primera entre los 180 °C y 250 °C y la segunda entre los 265 °C y 320 °C (350°C para la muestra Alm50). No se registró una etapa de pérdida de masa antes de los 180 °C debido a que se removió el agua absorbida por el material durante el proceso de secado previo a realizar los ensayos de degradación térmica.

Para el alginato entrecruzado (alginato de calcio) sometido al calentamiento a velocidades estándar (10 °C/min) la degradación suele presentarse en dos etapas, ambas asociadas a la destrucción de los enlaces glucosídicos,³⁹ cuyos intervalos de temperatura coinciden con los de los resultados obtenidos. A su vez, el almidón de maíz se degrada a una temperatura ligeramente mayor a la del alginato, en una etapa que tiene un pico de degradación cerca de los 300 °C (dependiendo del contenido de amilosa y amilopectina).⁴⁰

Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron ensayos de microscopía SEM para todas las muestras descritas en la Tabla 2.1. Se buscó generar imágenes que permitan visualizar la morfología superficial e interna de los hidrogeles y el efecto de la adición de refuerzo al material, por lo que se utilizaron perlas de hidrogel liofilizado y criofracturado debido a que este método de remoción de humedad permite mantener la estructura porosa característica del hidrogel.

En las Figuras 2.14 a 2.20 se muestran las imágenes obtenidas en los ensayos de microscopía para cada una de las muestras analizadas.

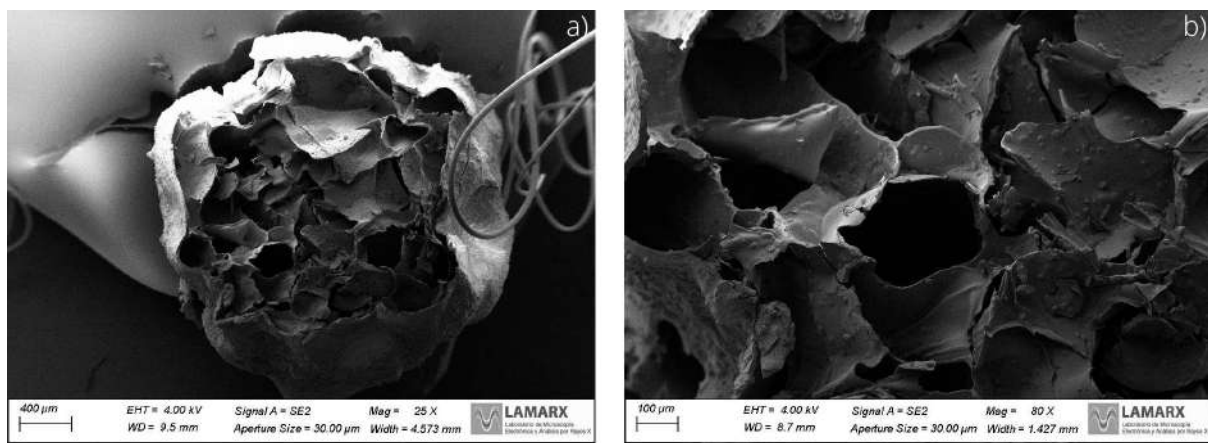


Figura 2.14. Microscopías SEM de la muestra de control.

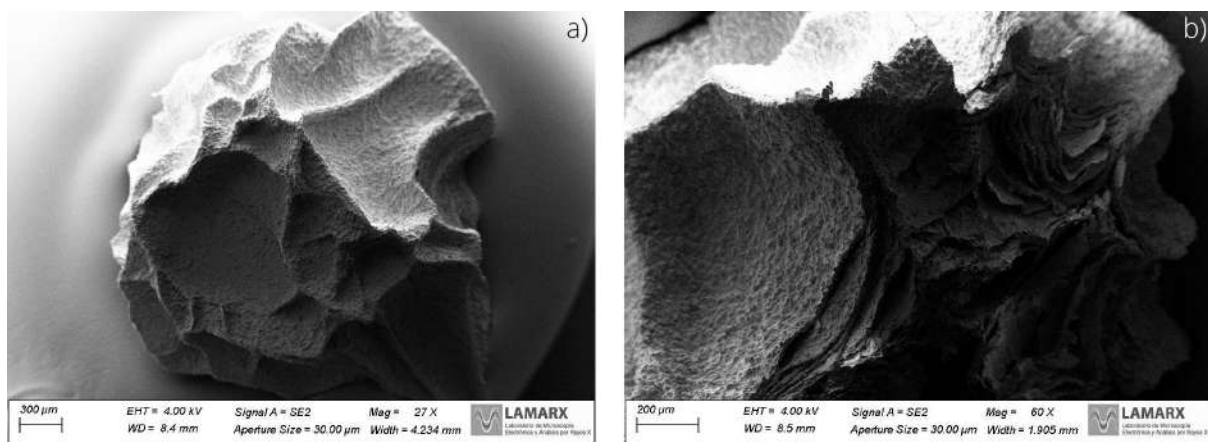


Figura 2.15. Microscopías SEM de la muestra Alm10.

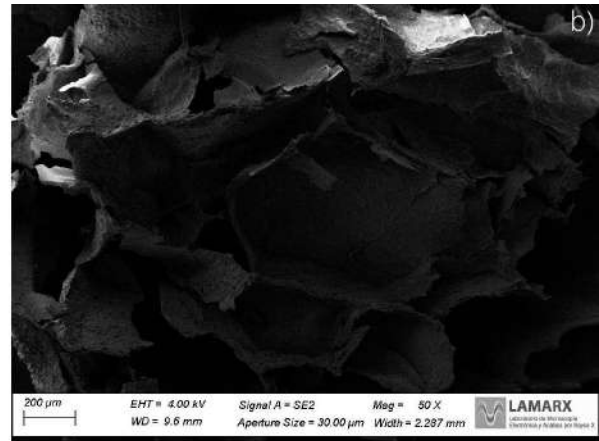
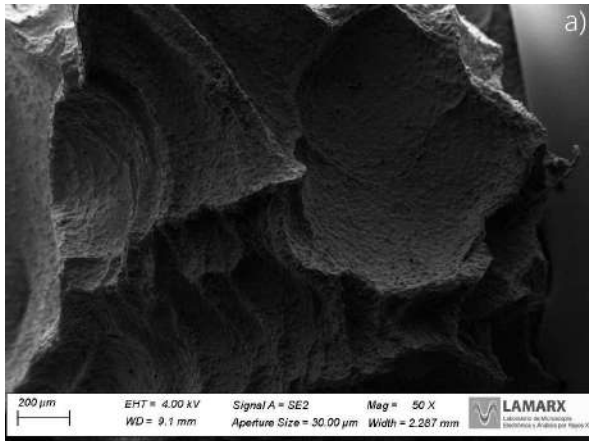


Figura 2.16. Microscopías SEM de la muestra Alm20.

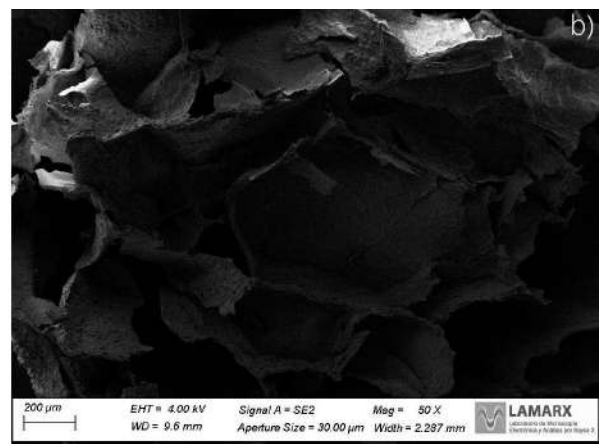
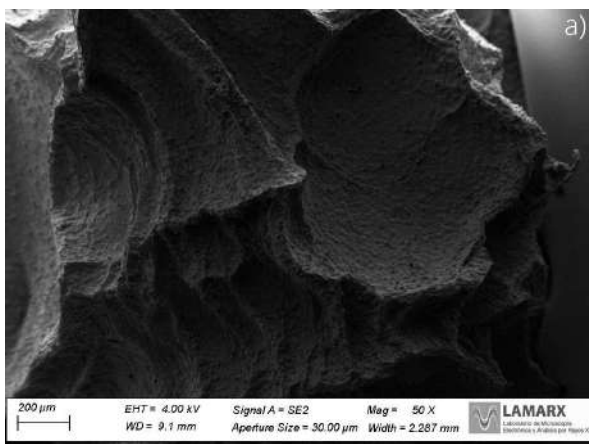


Figura 2.17. Microscopías SEM de la muestra Alm30.

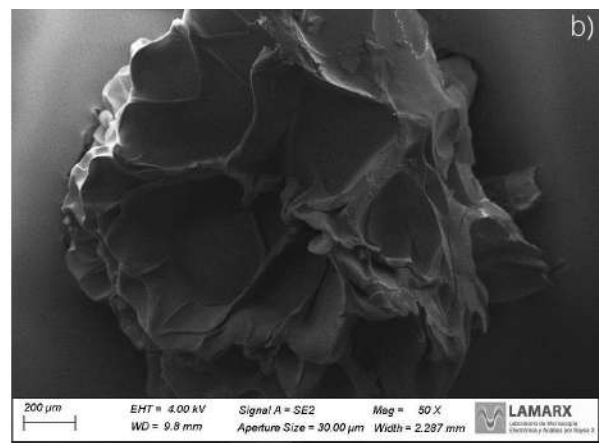
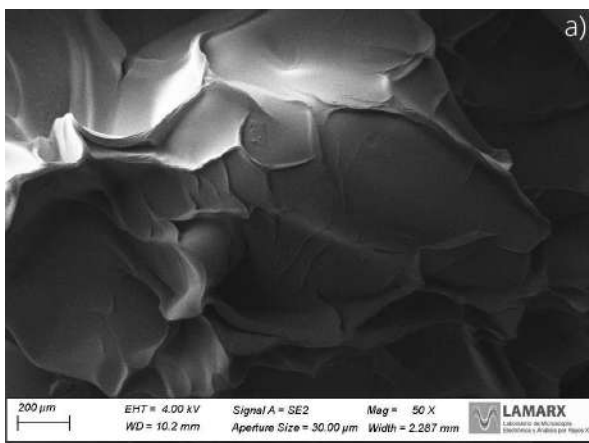


Figura 2.18. Microscopías SEM de la muestra Alm40.

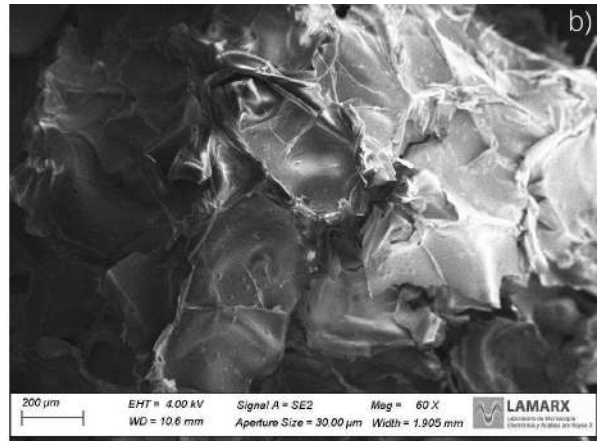
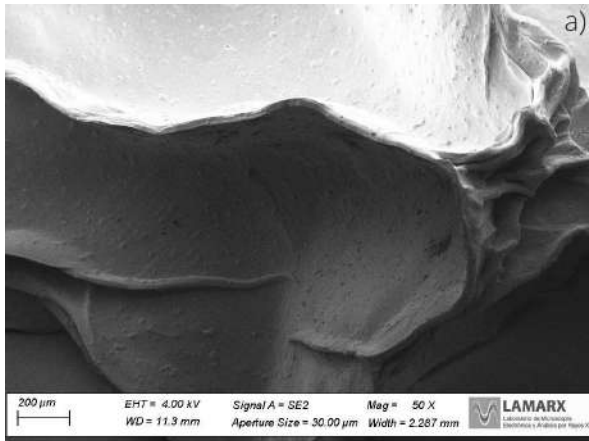


Figura 2.19. Microscopías SEM de la muestra Alm50.

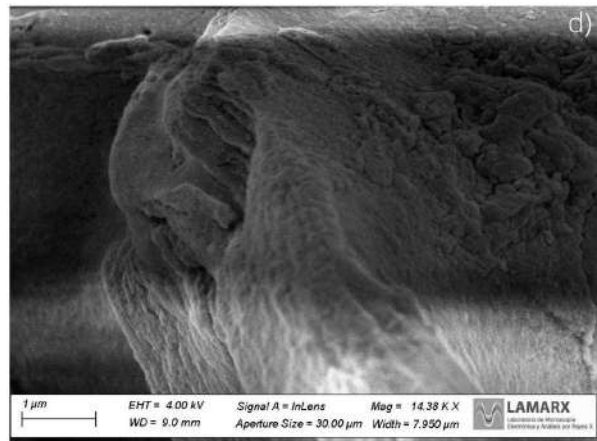
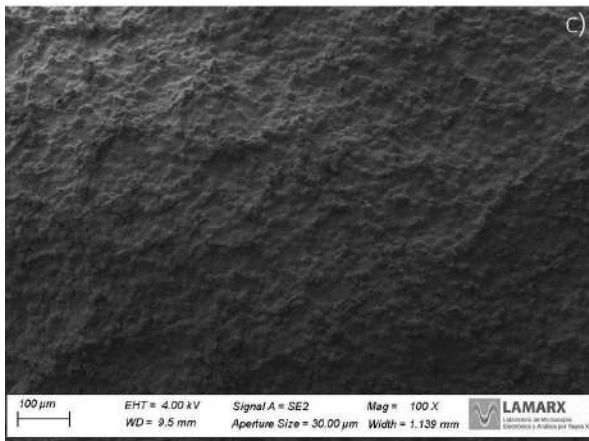
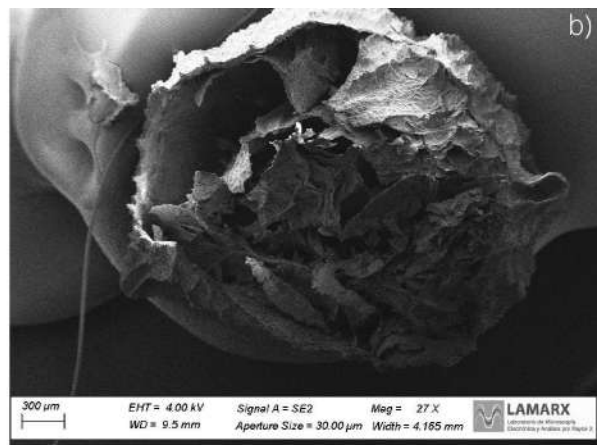
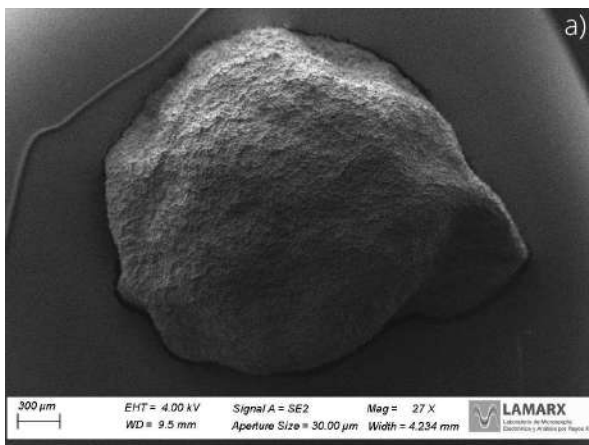


Figura 2.20. Microscopías SEM de la muestra Alm20/Ben30.

En líneas generales, las muestras mantuvieron la forma luego del liofilizado y presentaron, en su mayoría, una superficie rugosa. Se logró ver claramente la estructura interna abierta con poros interconectados, característica de los hidrogeles (con mayor detalle en la Figura 2.14b). En la Figura 2.20a se puede notar cómo la muestra Alm20/Ben30 presenta una superficie algo más granulada, y en la Figura 2.20d, con mayor acercamiento, se pueden ver aglomerados en las paredes de la estructura interna asociados a la presencia de la bentonita en el material.

Determinación del grado de hinchamiento y fracción de gel

En la Tabla 2.5 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de determinación del grado de hinchamiento y fracción de gel de las perlas de hidrogel. Los ensayos se realizaron para todas las formulaciones descritas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.5. Grado de hinchamiento (t = 48hs) y fracción de gel de las muestras.

| Muestra | Grado de hinchamiento (%) | Fracción de gel (%) |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Control | 62 | 84 |
| Alm10 | 52 | 75 |
| Alm20 | 54 | 75 |
| Alm30 | 62 | 90 |
| Alm40 | 66 | 93 |
| Alm50 | 69 | 96 |
| Alm20/Ben30 | 68 | 88 |

Las muestras presentaron grados de hinchamiento de magnitudes similares, y los resultados eran esperables pues todos los hidrogeles se formaron con la misma concentración de iones Ca^{+2} en el baño de gelación. Analizando los resultados obtenidos, se podrían hacer dos observaciones principales. En primer lugar, que la adición de refuerzo en bajas concentraciones trae, inicialmente, una disminución en el grado de hinchamiento y fracción de gel del material;⁴¹ luego, que el incremento en la concentración de refuerzo mejora gradualmente las propiedades del material.^{41,42} Sin embargo, considerando que el ensayo es propenso a errores de medición debido al secado manual mediante papel absorbente y que no hay una variación de gran magnitud en los resultados, no se puede afirmar la existencia de una tendencia y determinar los factores asociados a ella.

Capítulo 3

Aplicabilidad de los hidrogeles

Ensayos de laboratorio

Luego de finalizar la caracterización de los hidrogeles obtenidos, se realizaron ensayos para determinar el rendimiento del material como relleno de sistemas de remoción de amonio.

Analizando el proceso de desnitrificación y sus distintos factores, se identificaron dos aspectos importantes en los cuales el comportamiento del material es crítico: el grado de remoción del contaminante está fuertemente limitado por la capacidad de adsorción de amonio y de bacterias nitrificantes en el material del lecho, dado que la etapa de nitrificación es de carácter aeróbico y ocurre en el agua adsorbida en el material. Más allá de los resultados obtenidos en la etapa de caracterización, la finalidad de estos ensayos fue diferenciar a los hidrogeles formulados por su rendimiento y contar con parámetros y resultados más significativos a la hora de elegir a los hidrogeles que se utilizaron en las pruebas de campo.

Los ensayos se realizaron en condiciones de saturación, a pesar de que los materiales serán aplicados en la etapa aeróbica del proceso de descontaminación, donde se trabaja con un lecho no saturado y flujo pulsado. De esta forma, se buscó que los hidrogeles adsorban amonio y contengan e inmovilicen bacterias en su capacidad máxima para evaluar y comparar el rendimiento de las distintas formulaciones de hidrogel.

En primer lugar, se realizaron los ensayos de adsorción de amonio del material, utilizando soluciones de amonio en concentraciones cercanas a las esperadas en el sistema de aguas residuales sintéticas en el que posteriormente se probaron los hidrogeles. A partir de estos ensayos, se seleccionaron dos formulaciones y se utilizaron distintas cantidades de material para analizar el efecto que tiene la relación entre la masa de la muestra y el volumen de solución en la capacidad de adsorción de amonio de los hidrogeles.

Finalmente, se llevaron a cabo los ensayos de adsorción de bacterias, utilizando una solución bacteriana conformada a partir de un cultivo de un humedal real.

Métodos

Adsorción de amonio

Inicialmente, se prepararon tres muestras de 1g de hidrogel fresco sumergido en 10mL de solución de NH_4^+ en agua destilada (en concentraciones de 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm) y se mantuvieron en agitación leve durante 24 horas. Para cada una de las concentraciones de amonio se apartaron otros 10 mL de solución sin hidrogel para medir el blanco. Finalmente, se retiró el material y se midieron las concentraciones de amonio remanente en las soluciones.

Se determinó el porcentaje de remoción de amonio a partir del cociente entre la concentración de amonio remanente y la concentración de amonio del blanco (concentración inicial) según la Ecuación 3.1, y representa la capacidad de adsorción de amonio del material.

$$\%REM_{NH_4^+} = \left(1 - \frac{[NH_4]}{[NH_4]^o}\right) * 100 \quad [3.1]$$

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un medidor portátil Hanna HI98191 con una sonda de medición por intercambio selectivo de iones (ISE). En funcionamiento, el dispositivo detecta e informa la concentración de amonio a partir del amoníaco liberado, por lo que se debe alcalinizar la solución para favorecer la transformación completa de amonio a amoníaco.⁴³ Para esto, se añaden 10 μ L de solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10N por cada mililitro de muestra antes de colocar la sonda. Se debe respetar siempre la relación de volumen pues las variaciones en la cantidad de NaOH agregado pueden alterar los resultados obtenidos. Por este motivo, es crucial enjuagar cuidadosamente tanto la sonda y el equipamiento de laboratorio con abundante agua destilada luego de cada medición para remover cualquier vestigio de NaOH y evitar estas alteraciones.

Es fundamental calibrar el dispositivo antes de comenzar a medir una serie de muestras, asegurando de esta forma que las condiciones al calibrar y al medir son iguales. Para la calibración del dispositivo, se deben medir por lo menos tres muestras de concentración conocida en la escala logarítmica de 10, conformando una recta que incluya el rango de concentraciones que se espera obtener como resultado en los ensayos. En este caso, a la hora de calibrar se midieron soluciones en concentraciones de 10 ppm, 100 ppm y 1000 ppm.

Adsorción de bacterias

Inicialmente, se prepararon muestras de 1 g de hidrogel fresco sumergido en 5 mL de solución bacteriana y se mantuvo en agitación leve durante 24 horas. Además, se apartan otros 5 mL de solución bacteriana sin hidrogel, a modo de control. Finalmente, se retiró el material y se midió la densidad óptica de las soluciones a una longitud de onda de 600nm (espectro visible). Este parámetro es utilizado en microbiología para determinar la concentración de bacterias en una solución líquida. Para establecer la relación entre la densidad óptica de la solución y la concentración de bacterias en la misma, se debe realizar previamente una curva de calibración. Para ello, se tomaron muestras de la solución bacteriana y se prepararon diluciones en distintas proporciones (incluyendo a la solución sin diluir), a las que se les midió la densidad óptica y realizó un conteo de bacterias mediante la cámara de Neubauer. Asociando los resultados de ambos ensayos para cada muestra se obtuvieron los puntos que forman la curva de calibración.

La solución bacteriana se conformó a partir de un cultivo mixto de bacterias tomado de un humedal de tratamiento y enriquecido en bacterias nitrificantes mediante crecimiento en un medio de cultivo cuya composición se indica en la Tabla 3.1, manteniéndose a una temperatura controlada de 30 °C. Se analizó, de forma periódica, su densidad óptica a 600 nm hasta finalizado su crecimiento y alcanzada una población constante de bacterias. Luego, se extrajeron 50 mL del cultivo de bacterias y se centrifugó durante 5 minutos a 2000 rpm para precipitar y remover las partículas de tierra en suspensión, obteniendo así la solución bacteriana utilizada en los ensayos.

Tabla 3.1. Composición del medio utilizado para el cultivo bacteriano.

| Compuesto | Concentración (g/L) |
|----------------------|----------------------------|
| $(NH_4)_2SO_4$ | 0,3 |
| $CaCl_2$ | 0,136 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0,175 |
| $NaHCO_3$ | 0,5 |
| Na_2HPO_4 | 13,5 |
| KH_2PO_4 | 0,7 |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0,005 |
| MoO_4 | 0,00375 |

Resultados obtenidos

Adsorción de amonio

Se midió de forma satisfactoria la capacidad de adsorción de amonio de cada una de las formulaciones descritas en la Tabla 2.1. Se presentan en la Figura 3.1 los resultados de los ensayos realizados con las distintas formulaciones a distintas concentraciones de amonio.

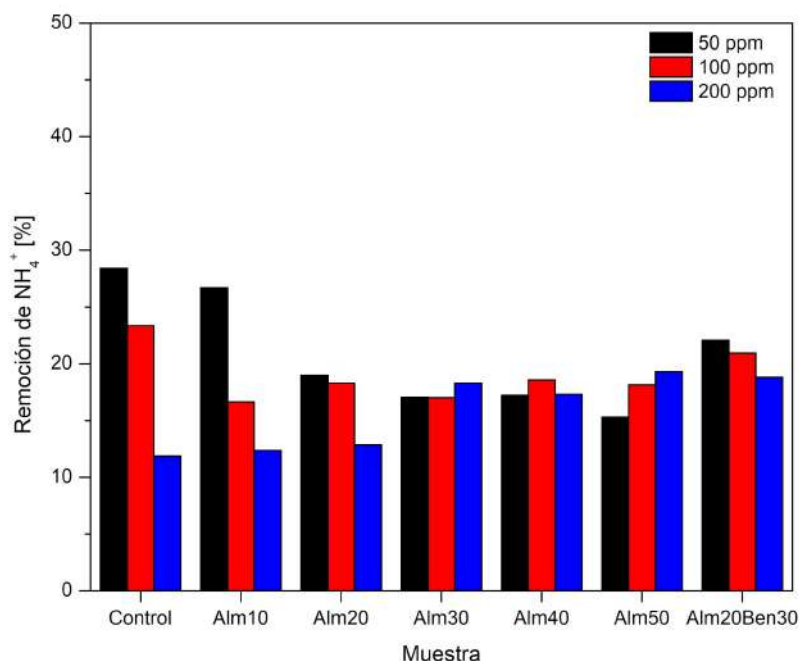


Figura 3.1. Remoción de amonio de hidrogeles en soluciones de 50, 100 y 200 ppm.

Las muestras de hidrogel sintetizado a partir de alginato sin material compuesto (Control) o compuestos con una carga baja de almidón (Alm10 con 10% de almidón) presentaron una remoción de amonio superior a aquella de los hidrogeles con mayor carga de refuerzos. Sin embargo, se notó un decaimiento en su capacidad de adsorción al ser expuestos a soluciones de amonio más concentradas. Por otro lado, los hidrogeles con mayores refuerzos (principalmente Alm20Ben30) mostraron un comportamiento más uniforme conforme con el incremento de la concentración de amonio en solución.

Existen diversos modelos que explican el proceso de adsorción y lo cuantifican mediante ecuaciones, tal como el modelo isotérmico de Langmuir. Este modelo es uno de los más aplicados y permite determinar los parámetros de adsorción en el equilibrio a partir de la capacidad de adsorción del adsorbente (q_e) y la concentración del adsorbato (C_e).

Por lo tanto, se buscó calcular la capacidad de adsorción máxima (Q_{MAX}) de los hidrogeles utilizando los resultados del ensayo, aplicándolos en la expresión linealizada del modelo de Langmuir (Ecuación 3.2, siendo K un coeficiente de adsorción).

Aplicando el modelo al caso de la adsorción de amonio, C_e se expresa en unidades de mg_{NH4^+}/L , q_e y Q_{MAX} en mg_{NH4^+}/g_{GEL} , y K en L/mg.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KQ_{MAX}} + \frac{C_e}{Q_{MAX}} \quad [3.2]$$

Luego, calculando q_e y C_e a partir de los resultados obtenidos en los ensayos, es posible construir las rectas presentadas en la Figura 3.2 y calcular la capacidad de adsorción máxima.

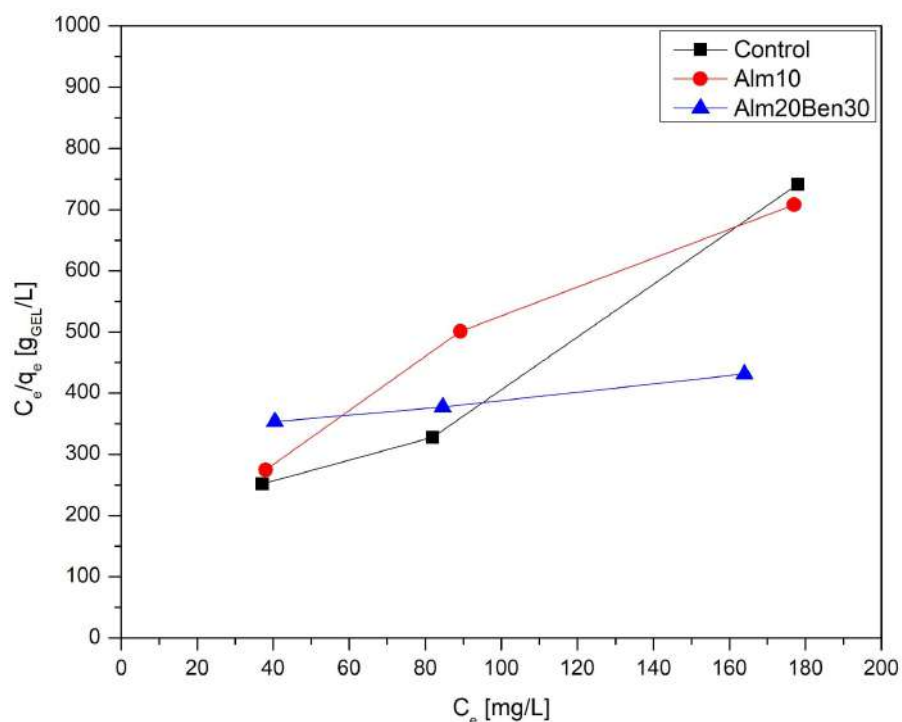


Figura 3.2. Linealización de Langmuir para la adsorción de amonio de los hidrogeles Control, Alm10 y Alm20Ben30.

Las rectas construidas tienen $1/Q_{MAX}$ como pendiente y $1/KQ_{MAX}$ como ordenada al origen, por lo que se deduce la Q_{MAX} fácilmente a partir de la pendiente y se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Capacidad máxima de adsorción a partir del modelo de Langmuir

| Muestra | Q_{MAX} [mg/g _{GEL}] |
|------------|----------------------------------|
| Control | 0,2771 |
| Alm10 | 0,3295 |
| Alm20Ben30 | 1,5665 |

A pesar de contar con pocos datos a la hora de aplicar el modelo de Langmuir, estas tres formulaciones se ajustaron al modelo lineal y se logró calcular su capacidad máxima de adsorción de amonio teórica. Tanto el hidrogel sin reforzar (Control) como el de bajo contenido de almidón (Alm10) mostraron una Q_{MAX} relativamente baja en comparación con el hidrogel compuesto con almidón y bentonita (Alm20Ben30). Los resultados obtenidos son de magnitud similares a las presentadas en otros trabajos sobre la capacidad de adsorción de amonio de grava⁴⁴ (0,76 mg/g), hidrogeles compuestos con sales de hierro y aluminio⁴⁵ (2,4 mg/g) y bentonita⁴⁶ (5,85 mg/g). Por este motivo, aunque las condiciones en los biofiltros sean diferentes (lecho no saturado y flujo pulsado de aguas residuales), la capacidad del material de adsorber amonio no sería un factor limitante en su rendimiento.

Adsorción de bacterias

Se buscó medir la capacidad de adsorción de bacterias de cada una de las formulaciones descritas en la Tabla 2.1. En primer lugar, antes de comenzar con los ensayos de adsorción bacteriana en los hidrogeles, se realizó la curva de calibración de densidad óptica y número de bacterias. Se prepararon tres diluciones del cultivo inicial en agua destilada, en relaciones 1:5, 1:10 y 1:25, a las cuales se le realizaron el conteo de bacterias y la absorbancia a 600 nm de longitud de onda. De esta forma, considerando también al cultivo de bacterias sin diluir, se contó con cuatro pares de datos para formar la curva de calibración, presentada en la Figura 3.3.

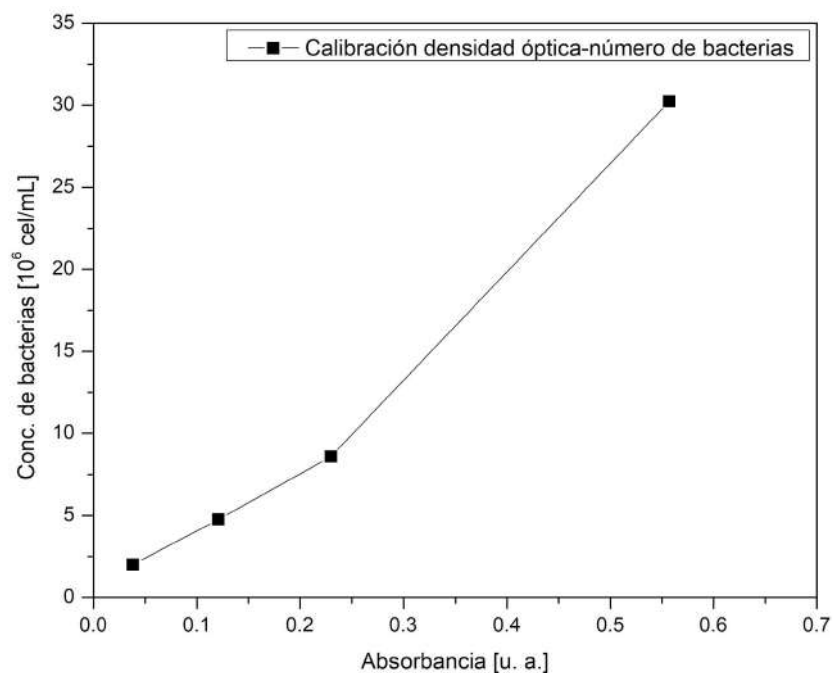


Figura 3.3. Curva de calibración densidad óptica-número de bacterias.

Se prepararon las muestras de hidrogeles de todas las formulaciones presentadas en la Tabla 2.1 y se sumergieron en solución bacteriana, siguiendo los pasos detallados anteriormente. Pasadas las 24 horas en agitación leve, se retiraron las muestras y se encontró que las perlas de hidrogel se habían desintegrado casi por completo en la solución bacteriana. Las soluciones perdieron su transparencia y se tornaron turbias, principalmente en la parte inferior del vial donde reposaba un lecho de partículas y sedimentos. Además, adquirieron coloración según el hidrogel colocado, con tintes blancos y ligeramente opacos en las muestras con almidón, y arcilloso en el caso de la muestra con bentonita. Al abrir los viales se logró ver, con mayor detalle, que el hidrogel se encontraba desintegrado en pequeños fragmentos y partículas que impidieron la remoción completa del material antes de medir la absorbancia de la solución.

Aún considerando las complicaciones encontradas, se intentó remover la mayor parte del material y medir la absorbancia de las soluciones bacterianas para evaluar si hubo adsorción de bacterias en los hidrogeles, pero no fue satisfactorio; pequeños fragmentos de hidrogel y otros particulados se mantuvieron en suspensión al remover los trozos grandes de material. Se extrajeron y midieron distintas muestras de 1 mL de cada formulación, pero los resultados de absorbancia de las muestras tomadas no fueron consistentes: en ocasiones alcanzaron valores muy superiores al de la solución bacteriana, y presentaron variaciones incluso según la profundidad a la que se colocó la pipeta a la hora de extraer la muestra. Se preparó otro grupo idéntico de muestras para repetir el ensayo disminuyendo el tiempo de sumersión del material, pero tan pronto como a la primera hora exhibieron signos de daño en el material y cambios en el aspecto de la solución. Se decidió interrumpir los ensayos de adsorción de bacterias e indagar sobre la causa y los factores de la degradación del material.

Durabilidad de los hidrogeles

En primer lugar, se colocaron muestras de 1 g de hidrogel de cada una de las formulaciones en 5 mL de agua destilada y se mantuvieron en agitación durante 24 h. Luego, se retiró el material y se hicieron pruebas con lugol en el agua destilada remanente de las muestras, con el fin de comprobar si presentaron pérdida de almidón compuesto en la red polimérica; no hubo tinción en ninguno de los casos. Al mismo tiempo, las perlas de hidrogel con contenidos de almidón que se retiraron del agua destilada se tiñeron instantáneamente al entrar en contacto con el lugol, mientras que el hidrogel sin almidón ni bentonita no reaccionó. De esta forma, se descartó una posible disolución, debilitación de la red polimérica y pérdida de material compuesto en agua destilada.

Luego, se hizo foco en la composición iónica del cultivo bacteriano, teniendo en cuenta que los hidrogeles fueron sintetizados mediante el método de gelación iónica y planteando la presencia de posibles interacciones entre los iones del medio, las cadenas de alginato cargadas y los iones Ca^{+2} que entrecruzan las cadenas formando la red polimérica. A partir de una búsqueda se encontraron trabajos que vinculan a ciertos agentes quelantes de Ca^{+2} (mencionando, específicamente, a los fosfatos), iones monovalentes e iones divalentes no entrecruzantes con la desintegración de las redes poliméricas de alginato.⁴⁷ El medio de cultivo a partir del cual se obtuvo la solución bacteriana contiene (como se detalla en la Tabla 3.1) 13,5 g/L de Na_2HPO_4 y 0,7 g/L de KH_2PO_4 , un total de 14,2 g/L de sales de fosfato utilizadas como buffer de pH.

En la etapa de ensayos de adsorción de amonio, los hidrogeles fueron sumergidos en soluciones acuosas de cloruro de amonio (NH_4Cl) de hasta 1000 ppm de concentración de NH_4^+ durante 24 horas y no exhibieron signos de daño comparables con aquellos vistos en los ensayos en soluciones bacterianas. Tampoco se vio tal deterioro cuando se colocaron hidrogeles de las formulaciones Control y Alm20Ben30 en soluciones de 1000 ppm de concentración de Na^+ en agua destilada, preparadas a partir de NaCl : los hidrogeles se mantuvieron íntegros al removerse de la solución y resistieron esfuerzos de compresión.

Finalmente, los hidrogeles de Control y Alm20Ben30 fueron sumergidos en soluciones de 1000 ppm de Na^+ (a partir de bicarbonato de sodio (NaHCO_3)) y NH_4^+ (a partir de bicarbonato de amonio ($(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$)) durante 24 horas. Algunas de las perlas de hidrogel de Control que fueron colocadas en bicarbonato de sodio se partieron al removerlas del vial, y las restantes se partieron al comprimirlas levemente con una pinza de disección pequeña. En el caso de los hidrogeles de Alm20Ben30, las perlas no se rompieron al removerlas del vial, pero sí al aplicar una leve compresión, nuevamente con una pinza de disección. Además, se formó en todas las muestras un sedimento blanco en el fondo del vial, de manera similar a los ensayos iniciales de adsorción de bacterias, pero en una medida considerablemente menor. Se intentó realizar ensayos de pérdida de peso para cuantificar el daño causado, pero no se logró obtener resultados consistentes y significativos.

Los resultados de estas pruebas (de carácter meramente cualitativo) indicaron que la causa principal de la degradación del material en los ensayos de adsorción de bacterias habrían sido los fosfatos y carbonatos presentes en el medio, que debido a su afinidad con los iones Ca^{+2} remueven a los mismos de la red entrecruzada, provocando la destrucción de la estructura que conforma al hidrogel. El sedimento blanco encontrado en las pruebas de daño por carbonatos podría ser carbonato de calcio, que dada su mínima solubilidad en agua precipitaría depositándose en el fondo del vial.

Por lo tanto, se propuso como posible solución la formación de un nuevo cultivo bacteriano, tomando la composición previa como punto de partida y reemplazando la totalidad de las sales de fosfato por buffer Tris (composición química: $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$), utilizado en bioquímica por su compatibilidad con el pH fisiológico). Sin embargo, no es posible remover las sales de carbonato puesto que son la única fuente de carbono del medio y responsables del crecimiento del cultivo bacteriano. Se repitieron los ensayos de adsorción de bacterias utilizando el nuevo cultivo para obtener la solución bacteriana: la durabilidad de los hidrogeles mejoró notablemente, logrando removerlos íntegramente de la solución bacteriana, pero no se pudo obtener resultados significativos a la hora de medir la absorbancia de los sobrenadantes.

Ensayo de campo

Una vez finalizados los ensayos de adsorción de amonio y bacterias, se decidió proceder con la realización de los ensayos de campo. A pesar de las limitaciones en los ensayos con bacterias, los niveles de adsorción de amonio que presentaron los materiales en la etapa anterior fueron prometedores y dieron lugar al armado y ejecución de ensayos de campo en condiciones análogas a aquellas en las que funcionarían los hidrogeles en su aplicación. El objetivo de esta etapa experimental final fue diseñar y construir un sistema de biofiltros, conformado por columnas en las que se colocaron los materiales de relleno y un sistema de bombeo y circulación de aguas servidas para alimentar a estas columnas. Finalmente, se buscó medir los niveles de amonio de entrada y salida de las columnas con el fin de determinar el rendimiento de los biofiltros y realizar una comparación entre los hidrogeles y el relleno convencional de piedra. Se decidió conformar seis biofiltros: dos con relleno de hidrogel Control, otros dos con relleno de hidrogel Alm20Ben30, y los últimos con relleno de arena y granza.

Construcción

Para el conformado de las columnas (Figura 3.4) se utilizaron caños de polipropileno de 6,3 cm de diámetro cortados en segmentos de 30 cm de largo y se colocaron tapas en el extremo inferior. Cada tapa fue perforada para colocar una manguera plástica de salida con una malla para evitar la pérdida del material.



Figura 3.4. Columnas del sistema de biofiltros.

Para cada columna se construyó un sistema de alimentación conformado por una bomba de agua pequeña y un canal de mangueras que vierte el agua bombeada en la entrada de las columnas. Las bombas de agua fueron conectadas a un tablero de control que controla su alimentación energética y accionamiento.

Se configuró el tablero de control para que alimente a las bombas de agua en pulsos de un segundo de duración con un intervalo de 144 minutos, totalizando diez pulsos diarios.

Se reguló la profundidad de cada bomba hasta alcanzar un caudal de entrada de alrededor de 50 mL por pulso de manera consistente, asegurando que cada columna fuera alimentada con el volumen diario de agua adecuado (entre 450 y 550 mL diarios).

Ejecución y resultados

En primer lugar, se prepararon 1500 mL de hidrogel de Control y Alm20Ben30 (composiciones en la Tabla 2.1). Se rellenaron dos columnas con 750 mL del hidrogel Control, otras dos con 750 mL del hidrogel Alm20Ben30 y, finalmente, dos con 750 mL de relleno inorgánico convencional de granza y arena. Se encendió el tablero de control y se controló que envíe los pulsos de corriente a las bombas correctamente. A la semana de haberse puesto en funcionamiento, se tomó una muestra del agua a la entrada y, para cada columna, una muestra a la salida.

A cada muestra se le midió la concentración de amonio (mediante el método utilizado en los ensayos de adsorción de amonio) y de nitratos, cuya suma representa el nitrógeno total en la muestra. La medida de nitratos en las muestras se determinó a partir de las lecturas de absorbancia en longitudes de onda de 220 nm y 275 nm (la segunda para eliminar interferencias) y utilizando una curva de calibración para calcular la concentración. Las mediciones se realizaron semanalmente hasta el deterioro del material de alguna de las columnas.

Se logró tomar muestras sin inconvenientes durante las primeras tres semanas. A los 28 días de haberse puesto en marcha el ensayo de campo, la extracción de muestra de la columna con relleno de hidrogel Control fue dificultosa debido al taponamiento ocasionado por el material en proceso de desintegración, provocando una disminución en el caudal de salida. Se agitó la columna para intentar remover el material depositado en la salida y se logró tomar una muestra de agua que contenía numerosos fragmentos de hidrogel, señalando el avance de la desintegración del material. Se estima que dicha descomposición fue causada tanto por la composición iónica del agua (visto en la sección previa) como por la actividad biológica. Las columnas rellenas con hidrogel Alm20Ben30 y con relleno de piedra aún funcionaban con relativa normalidad, aunque con menor conductividad hidráulica que al inicio de los ensayos.

Luego de retirar las columnas del sistema de circulación, se removió el material y se realizó un registro fotográfico para comparar el estado final del material con su aspecto inicial. En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestra a los hidrogeles antes y después de realizarse los ensayos de campo.



Figura 3.5. Hidrogel Control antes y después del ensayo.



Figura 3.6. Hidrogel Alm20Ben30 antes y después del ensayo.

Las imágenes permiten apreciar el estado de los materiales luego de 28 días de exposición a las aguas servidas. El hidrogel de Control se encontró muy dañado al finalizar el ensayo de campo, principalmente el relleno de la parte inferior de la columna donde el material se desintegró por completo, mientras que el hidrogel de Alm20Ben30 mantuvo su integridad en líneas generales. En la Figura 3.7 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos.

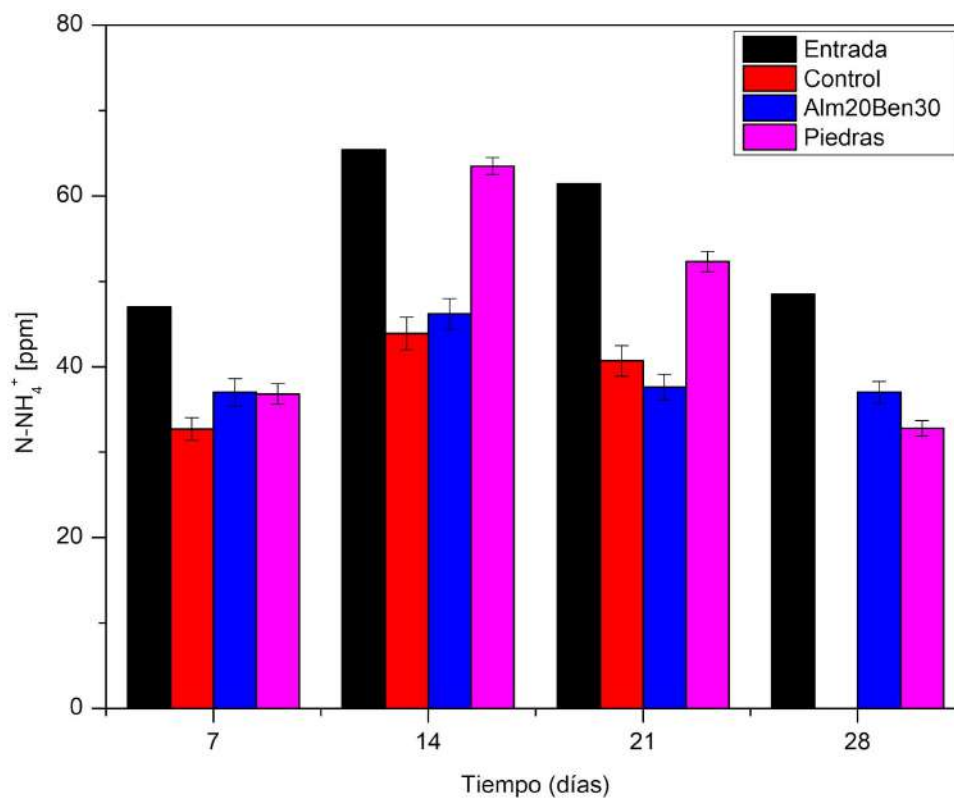


Figura 3.7. Concentración de nitrógeno en forma de amonio en las columnas.

En los biofiltros, la remoción de amonio puede darse por dos mecanismos: por adsorción en las partículas de relleno y por actividad biológica, mediante nitrificación. Para que el proceso biológico ocurra, las bacterias deben desarrollarse en el biofiltro, con lo cual se espera que durante las primeras semanas la remoción esté dada mayormente por el proceso de adsorción.

Los valores de remoción de amonio de los hidrogeles fueron similares a los esperados a partir de los resultados de los ensayos de laboratorio. Es notable la diferencia inicial entre los niveles de amonio de las columnas con relleno de hidrogeles y aquellas con relleno de piedra, principalmente a los 14 días cuando aún no se espera actividad de las bacterias nitrificantes. Los resultados muestran la superioridad de los hidrogeles de alginato en materia de capacidad de adsorción de amonio, en comparación con el relleno convencional de biofiltros. Por otro lado, las últimas mediciones mostraron una reducción en la remoción de amonio de los sistemas con relleno de hidrogel Alm20Ben30. El hidrogel de Control fue retirado de las columnas debido a la desintegración del material que impidió el muestreo.

En las muestras tomadas en el día 28 se observa una similar remoción en las columnas con hidrogel y con piedras, lo cual sugiere una similar actividad de bacterias nitrificantes en ambos materiales. En esta instancia, los hidrogeles presentan como ventaja una mayor conductividad hidráulica, lo que permite alimentar a los sistemas con mayores caudales por unidad de área y, además, evitar el taponamiento causado por la acumulación de sólidos en suspensión y biomasa entre las partículas, que es la principal causa de falla operativa de los biofiltros tradicionales.

Cabe recordar que la nitrificación no implica la remoción del nitrógeno del agua residual, dado que en este proceso únicamente se lleva a cabo la transformación de un compuesto nitrogenado (amonio) a otro (nitrato) que se mantiene soluble en el agua residual y conlleva riesgos ambientales. La remoción del nitrógeno se alcanza cuando se lleva adelante el paso posterior de desnitrificación, que implica la reducción del nitrato en nitrógeno gaseoso que escapa del agua. Por ello, usualmente, se mide en las aguas residuales tanto la concentración de amonio como la de nitrato.

Si bien las mediciones de nitratos indicaron que no habrían cantidades considerables en comparación con las de amonio a lo largo de los ensayos de campo (máximo de 1 ppm N-NO₃⁻ en la última muestra del sistema relleno con piedras), las absorbancias de las muestras a 275 ppm fueron muy altas debido a la presencia de materia orgánica disuelta, lo que impide afirmar con certeza la ausencia de nitratos. De todos modos, los resultados indican que, de haber nitratos en solución, su concentración no superaría los 1,5 ppm N-NO₃⁻.

La baja concentración de N-NO_3^- en comparación con la de N-NH_4^+ podría explicar dos escenarios: o no hubo crecimiento de bacterias nitrificantes y todo el amonio fue removido debido a la adsorción en el material, o bien los sistemas contenían bacterias nitrificantes y todo el amonio convertido en nitrato fue removido por las bacterias desnitrificantes en forma de nitrógeno gaseoso. La evolución de la concentración de nitrógeno en forma de amonio en las columnas de piedras indicarían que la segunda hipótesis es más factible. Teniendo en cuenta el promedio de los niveles de amonio a la entrada de las columnas y los resultados de capacidad máxima de adsorción (presentados en la Tabla 3.1), se estima que se necesitarían unos 20 días para alcanzar la saturación del hidrogel de Alm20Ben30 si éste adsorbiera la totalidad del amonio presente en el agua.

Por otra parte, dado que la capacidad de adsorción de las piedras es mucho menor que la de los hidrogeles (del orden de 0.05 mg cm^{-3})⁴⁸, la saturación de este material se alcanzaría durante el primer día de funcionamiento del sistema. Estas estimaciones sugieren que las diferencias observadas en la remoción de amonio en las columnas de piedras y de hidrogel estarían dadas en las primeras semanas por la mayor adsorción en el material de relleno. Esto supone una ventaja de los hidrogeles frente a los materiales tradicionales, dado que la adsorción en el material permite mantener la concentración de amonio baja en el agua residual cuando no se ha desarrollado completamente la comunidad bacteriana, disminuyendo de esta forma el tiempo que requiere el sistema de tratamiento para alcanzar valores admisibles de amonio en la descarga.

La durabilidad de los hidrogeles en contacto con las aguas servidas representó un problema a la hora de determinar si son una opción viable como reemplazo del relleno convencional de biofiltros. La corta vida útil del hidrogel no permitió estudiar con mayor claridad la evolución del proceso de desnitrificación en las columnas.

La desintegración del hidrogel no es, en sí, una característica desfavorable: el material desintegrado actúa como fuente de carbono para las bacterias desnitrificantes que llevan a cabo la conversión de los nitratos a nitrógeno gaseoso (etapa anaeróbica de la desnitrificación). Esto permitiría aliviar las limitaciones para la remoción de especies nitrogenadas en aguas residuales con baja concentración de fuentes de carbono solubles. Además, de ser utilizado como relleno en humedales artificiales, el hidrogel desintegrado no representaría un problema mayor en términos de conductividad hidráulica. Los hidrogeles tienen una conductividad hidráulica mayor a la del relleno de piedras y las dificultades para tomar muestras finales se debieron, en mayor medida, al tamaño de las salidas y de su mallado, que ocasionaron que se obstruyan con mayor facilidad. Si se consiguiera mejorar la durabilidad de los hidrogeles para disminuir la velocidad de su disolución, se podría aumentar la carga hidráulica de los humedales artificiales, mejorando su rendimiento y su vida útil.

Capítulo 4

Estudio de factibilidad económica

Resumen ejecutivo

En este proyecto de inversión se estudió la factibilidad de invertir en una planta de producción en el Parque Industrial de Mar del Plata para la producción de hidrogeles de alginato compuestos con almidón y bentonita, con el objetivo de comercializarlo como relleno para humedales artificiales en viviendas y barrios sin acceso a las redes públicas de cloacas. La necesidad de tratamiento de aguas domiciliarias e industriales y una alternativa novedosa al material de relleno de los biofiltros tradicionales convierten al proyecto de inversión en una posibilidad importante de ingresar al mercado. Este producto plantea una solución moderna y ecoamigable a los problemas de contaminación de suelos y aguas por los desagües domésticos. Se estima que el hidrogel, luego de mejorar su durabilidad, tendría una vida útil de un año y un precio de venta de 0,275 USD/kg fresco.

Se diseñó una planta de producción con capacidad suficiente para satisfacer la demanda de clientes en las regiones del interior de la provincia de Buenos Aires y, en menor medida, de las provincias de Córdoba y Santa Fe. La planta tendrá la capacidad de producir hasta 30.000 toneladas anuales de hidrogel. Para este proyecto de inversión de 5 años de vida útil se calculó una inversión total de USD 522.907.

Se analizó la rentabilidad del proyecto mediante los métodos de tasa interna de retorno (TIR) y tiempo de repago (n_R), con una tasa de rentabilidad mínima aceptable del 20%. Se calcularon una TIR del 61% y un tiempo de repago de un año, y se determinó que el proyecto es rentable.

Antecedentes

La propuesta para el desarrollo de hidrogeles y su utilización como reemplazo o complemento del material de relleno partió de una falta de alternativas a la composición típica de arena, granza y arcillas en los humedales construídos para el tratamiento de aguas residuales. Si bien esta opción que predomina en el mercado es relativamente simple y accesible, el número de procesos físicos, químicos y biológicos indispensables que ocurren en el material de relleno,⁴⁹ y la naturaleza no renovable de estos materiales dan lugar a la búsqueda de materiales ambientalmente amigables que favorezcan estos procesos y permitan mejorar el rendimiento de los humedales.

Los hidrogeles de origen natural se posicionan como una gran alternativa debido a sus propiedades de absorción de agua, adsorción de iones y compatibilidad biológica. Se han construido humedales para la remoción de distintos contaminantes de diversas industrias (minería⁵⁰, agricultura⁵¹, textil⁵², entre otras) y se han ensayado hidrogeles en este contexto^{53,54} pero aún no han visto mucha aplicación a nivel comercial. La novedad del material y la situación del mercado plantean un escenario favorable para su introducción.

Estudio de mercado

Un aspecto clave en el análisis de rentabilidad es la evaluación de la situación del mercado en el que se busca ingresar e invertir. Por lo tanto, se deben analizar los aspectos clave de este mercado y estudiar qué factores influyen en la oferta y demanda para lograr determinar la cantidad de producto que se introducirá, las dimensiones y la capacidad de producción de la planta y la inversión necesaria para llevar a cabo el proyecto.

Problemática local

En Argentina, así como en el resto del mundo occidental, se ha generado una tendencia durante los últimos años a alejarse de las grandes ciudades en busca de mayor tranquilidad y seguridad. La llegada del coronavirus en el año 2020, con el confinamiento y la transición al trabajo remoto, han acelerado este movimiento y han llevado a mucha gente a tomar la decisión de mudarse a barrios alejados de las ciudades y a pueblos rurales y costeros⁵⁵. Esta movilización de las grandes urbes hacia asentamientos más alejados y menos densos implica también una dificultad para acceder a algunas de las redes de servicios públicos, como pueden ser el agua o las cloacas.

En el caso de los desagües, la mayoría de las viviendas que no cuentan con acceso a los mismos recurren a la construcción de una cámara séptica y/o un pozo ciego. A pesar de que los sólidos pueden ser filtrados por la cámara séptica, las aguas residuales acumuladas en el pozo ciego se permean al suelo sin ningún tipo de tratamiento y resultan en problemas de contaminación. Por lo tanto, una de las soluciones que se aplican hoy en día es la instalación de humedales artificiales para el tratamiento de las aguas residuales domésticas.

La implementación de humedales artificiales en barrios y asentamientos pequeños no se ha popularizado tanto en Argentina como en Europa, Estados Unidos o Australia. A nivel local se han utilizado, por ejemplo, para el tratamiento de efluentes de industrias metalúrgicas o el saneamiento de ríos⁵⁶, y se comienza a ver su uso en la remediación de aguas residuales domésticas⁵⁷.

Si se considera también la creciente búsqueda de soluciones alternativas ecoamigables, entonces se podría introducir a los hidrogeles como material de relleno para humedales construídos en este nicho con buena capacidad de penetración en el mercado.

Segmentación del mercado

Se propuso ingresar a un mercado constituído por la población argentina sin acceso a la red pública de cloacas, que precisa un sistema de descontaminación de sus aguas residuales. Se planteó como objetivo ideal la llegada del producto al dueño de un hogar de ingresos medios/altos que tuviera o desease tener instalado un humedal artificial doméstico para utilizar el hidrogel como relleno, mejorando el rendimiento de su humedal y la calidad del agua tratada que podrá ser utilizada para el riego. De igual manera, otro potencial consumidor serían las empresas encargadas de instalar y gestionar los servicios de tratamiento de aguas en barrios cerrados o alejados de la red de cloacas.

Para determinar la posible demanda del producto, se accedió a los datos del Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas realizado en el año 2022⁵⁸. Los datos del Censo mostraron que, de un total de 17.780.210 viviendas particulares en todo el país, el 37,4% no cuenta con acceso a las redes públicas de cloacas (aproximadamente 6.650.000 viviendas). Se hizo énfasis también en el segmento de viviendas sin acceso a cloacas en las jurisdicciones de Córdoba (54,3%), Santa Fe (38,6%) y Buenos Aires (35,6% sin considerar a la Capital Federal y Gran Buenos Aires) que, siendo las provincias más pobladas y las que concentran gran parte de la actividad rural y agrícola, contienen muchos pueblos y asentamientos sin infraestructura cuya población residente podría acceder al producto. Si se establece la planta de producción en el Parque Industrial de Mar del Plata, se podría proyectar una llegada al 3% de las viviendas sin acceso a cloacas en la región del interior de la provincia de Buenos Aires y un 1% en las provincias de Córdoba y Santa Fe. En estas últimas dos, se estima una participación objetivo menor debido a la competencia en las ciudades de Córdoba y Rosario, además de la distancia y la logística. A partir de estos valores se calculó la participación final del producto en el mercado, presentada en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Participación objetivo en el mercado

| Región | Viviendas s/cloacas | Participación objetivo | Demanda |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|
| Buenos Aires | 1.061.117 | 3% | 31.834 |
| Córdoba | 885.283 | 1% | 8.853 |
| Santa Fe | 563.039 | 1% | 5.630 |
| Total | 2.509.439 | 1,84% | 46.317 |

Se proyectó un crecimiento escalonado en las ventas del producto desde el comienzo hasta llegar a la demanda final del proyecto de inversión, como se muestra en la Tabla 4.2. Se estima un número inicial de ventas del 70% de la demanda final estimada, manteniendo la base de usuarios que renovarán el relleno del humedal con un incremento anual por aquellos que accederán por primera vez. Teniendo en cuenta que cada humedal construido precisa aproximadamente 600kg (1m³) de hidrogel para rellenarse, se calculó la producción para cada año del proyecto.

Tabla 4.2. Evolución anual del proyecto

| Año | Utilización (%) | Producción (ton/año) |
|------------|------------------------|-----------------------------|
| 1 | 70% | 19.453 |
| 2 | 80% | 22.232 |
| 3 | 90% | 25.011 |
| 4 | 95% | 26.440 |
| 5 | 100% | 27.790 |

Ingeniería de producción

Luego de haber llevado a cabo un estudio de mercado y una estimación de la participación del producto en el mismo, se realizó un análisis de la ingeniería de producción. En base a los métodos utilizados para la síntesis del material en el laboratorio, se diseñó un proceso de producción de hidrogeles replicando las condiciones a nivel industrial.

Se producirán hidrogeles de alginato compuestos con almidón y bentonita mediante gelación iónica en CaCl₂, goteando la mezcla polimérica a través de un cabezal que permita obtener un material esférico.

Capacidad de la planta

La capacidad de la planta representa la producción anual máxima que alcanza la planta en su configuración establecida, y el porcentaje de utilización es el nivel de producción de la planta en relación a la capacidad misma. Por lo tanto, se debe establecer un punto de operación máximo a partir del cual se diseñará el proceso de producción y determinará el equipamiento y configuración necesarios para alcanzar ese punto de operación.

La planta se diseñó con una capacidad de producción de 30.000 toneladas por año de hidrogel, que se fabricará en jornadas de 16 horas diarias, 22 días al mes durante todos los meses del año. De este modo, se estima una capacidad máxima de 115 ton/día. La utilización máxima de la planta de producción será de 27.790 toneladas de hidrogel al año.

Proceso de producción

El proceso de producción de los hidrogeles de alginato comienza con la preparación de la mezcla polimérica acuosa en los tanques. La mezcla contiene 2,5% m/m de alginato de sodio, 0,5% m/m de almidón de maíz y 0,75% m/m de bentonita disueltos en agua destilada. Por otro lado, se prepara el baño de gelación disolviendo CaCl_2 en agua destilada en concentración 0,2M. Luego, se gotea la mezcla de alginato en el baño de gelación y se mantiene en agitación por 30 minutos para permitir el entrecruzamiento del hidrogel. Finalmente, se filtran las perlas de hidrogel utilizando un tamiz, se rocían con agua para remover el polímero y los iones remanentes sin reaccionar, y se transporta el material hacia la sección de envase.

El factor limitante del proceso de producción es la preparación de la mezcla de alginato con almidón y bentonita, que puede llevar al menos 3 horas en agitación constante hasta conformar una mezcla homogénea. Por lo tanto, es esencial que al finalizar la jornada laboral se prepare la mezcla en los tanques para que permanezca en agitación hasta el comienzo de la siguiente jornada. La disolución de CaCl_2 en agua destilada es prácticamente instantánea en la concentración utilizada, sólo se debe cuidar la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción.

Equipamiento utilizado

Tanques industriales con agitador

Para la preparación de la mezcla de alginato con almidón y bentonita y la solución de CaCl_2 se utilizarán tanques de acero inoxidable con agitadores. Se necesitarán 6 tanques de 20000 L (disolución de alginato) y 6 tanques de 5000 L (disolución de CaCl_2 y goteo) para alcanzar el nivel de producción en el punto de operación máximo (entre 115 y 120 ton/día). Se adaptará la salida de los tanques de 20000 L con cabezales para el goteo de la mezcla polimérica en el baño de gelación.

Tamices industriales

Se utilizarán tamices para separar a los hidrogeles de la solución de CaCl_2 una vez finalizado el período de entrecruzamiento. Se deberá adquirir por lo menos un tamiz por cada tanque para agilizar el proceso de filtración. Además, se utilizarán rociadores para lavar el material y remover el excedente de polímero e iones sin reaccionar.

Cinta transportadora

Luego de separar al hidrogel del baño de gelación, se traslada al material hacia la máquina empaquetadora utilizando una cinta transportadora industrial.

Máquina empaquetadora

El material es envasado en formato de bolsas de polipropileno tejidas de 50kg para su posterior distribución.

Localización

La planta de producción estará localizada en el Parque Industrial de la ciudad de Mar del Plata, que cuenta con lotes de distintas dimensiones aptos para la construcción de plantas de producción de diversas industrias. En el Parque Industrial se han asentado ya gran cantidad de empresas de las industrias química y alimenticia, por lo que es factible la construcción de la planta de producción para este proyecto⁵⁹. El predio cuenta con acceso a las redes de energía eléctrica, gas natural, cloacas y desagüe pluvial, que minimizan los costos para acceder a los servicios básicos⁶⁰.

A su vez, el municipio de General Pueyrredón cuenta con políticas que fomentan el desarrollo económico e industrial como la posibilidad de adjudicar terrenos de forma gratuita a emprendimientos y empresas locales y la exención de algunas tasas e impuestos municipales (Seguridad, Higiene y Servicios Urbanos) y provinciales (Ingresos Brutos, Inmobiliario y Automotor)⁶¹. Estos beneficios, sumados a la cercanía a la ciudad y la comunicación con el resto de la región convierten al Parque Industrial en la opción más viable a la hora de realizar un proyecto de inversión con bases en la ciudad de Mar del Plata y alrededores.

Evaluación económica

En un proyecto de inversión, la etapa de evaluación económica es crítica para determinar si la inversión es o no rentable y en qué medida, utilizando distintos métodos de evaluación. Para calcular la rentabilidad de la inversión, deben considerarse la inversión inicial (o requerida) para la adquisición de equipamiento y la construcción de la planta de producción, los costos anuales (variables y fijos) para el desarrollo, producción y distribución del producto y los ingresos por la venta del mismo.

Inversión requerida

La inversión requerida (o inversión total, IT) para poner en operación el proyecto se divide en dos componentes principales: la inversión fija total (IFT) y el capital de trabajo (IW).

La inversión fija total está compuesta por el presupuesto necesario para adquirir el equipamiento y construir la planta de producción (inversión fija, IF) y el valor del terreno en el cual se construye la planta. Para calcular la IF, se utilizó el método de estimación por factores; de este modo, la IF se calcula utilizando el valor de los equipos instalados (IE) y una serie de factores que abarcan los componentes de inversión directa (f_i) e inversión indirecta (f_{ii}).

Se presentan en la Tabla 4.3 los costos de equipamiento de la planta. Debido a los costos e impuestos de importación, se considera el costo final de los equipos como el doble del precio de lista.

Tabla 4.3. Costos de equipamiento de la planta de producción

| Equipo | | Marca | Cantidad | Costo unitario (USD) |
|--|---------|--------------------------|----------|----------------------|
| Tanque industrial con agitador | 5000 L | Rayen ⁶² | 12 | 2.000 |
| | 20000 L | ZH ⁶³ | 12 | 4.240 |
| Tamiz industrial | | Shengxiang ⁶⁴ | 12 | 718 |
| Cinta transportadora | | Liangzo ⁶⁵ | 6 | 552 |
| Máquina empaquetadora | | Zhongxin ⁶⁶ | 1 | 6.000 |
| Inversión total en equipamiento | | | | 92.808 |

En la inversión en equipamiento se debe incluir el costo de instalación, que depende de la complejidad de los equipos y de la planta diseñada. En este caso, como la ingeniería es inmediata, se estima el monto de la instalación como el 20% del valor del equipamiento (USD 18.562). Finalmente, la inversión en equipamiento instalado es de USD 111.370.

Las Tablas 4.4 y 4.5 muestran los factores directos e indirectos a considerar para el cálculo de la inversión fija y los valores asignados a cada uno según la categoría.

Tabla 4.4. Factores directos e indirectos de la inversión fija

| Factores directos | | |
|--|---------------------------------------|-------|
| Tuberías de proceso | Proceso mixto | 0,2 |
| Instrumentación | Control parcialmente automatizado | 0,075 |
| Edificio de fabricación | Construcción cerrada | 0,8 |
| Plantas de servicios | Adición considerable a las existentes | 0,15 |
| Conexiones entre unidades | Entre las unidades de servicios | 0,025 |
| Suma total de factores directos | | 1,25 |

| Factores indirectos | | |
|--|--------------------------|-------|
| Ingeniería y construcción | Ingeniería inmediata | 0,275 |
| Factores de tamaño | Unidad comercial pequeña | 0,1 |
| Contingencias | Variaciones imprevistas | 0,25 |
| Suma total de factores indirectos | | 0,625 |

A partir de la IE y los factores directos e indirectos, y utilizando la Ecuación 4.1, se calculó una IF de USD 407.197.

$$IF = IE * (1 + \Sigma f_i) * (1 + \Sigma f_{ii}) \quad [4.1]$$

Para calcular la IFT se debe sumar a la IF el valor del terreno. Aunque existe la posibilidad de obtener el terreno en el Parque Industrial de forma gratuita, no se conocen los criterios de evaluación para determinar la probabilidad de acceder al beneficio, por lo que se consideró un valor estimado de USD 75.000 para el terreno. Teniendo en cuenta el precio del terreno, según la Ecuación 4.2 la IFT totaliza USD 482.197.

$$IFT = IF + terreno \quad [4.2]$$

Finalmente, para conocer el valor de la IT se precisa adicionar la inversión en capital de trabajo (IW). En general, para productos que ingresan en mercados más establecidos y con más información disponible, la IW puede calcularse como los requerimientos de capital para operar la planta durante un período de tiempo.

En este caso, al no contar con información sobre las condiciones de comercialización, se puede estimar la IW como el 10% de la IF, resultando en un total de USD 40.720. Por lo tanto, siguiendo la Ecuación 4.3, se calcula una IT de USD 522.917.

$$IT = IFT + IW \quad [4.3]$$

Costos

El análisis de costos engloba el estudio de los costos de producción y la clasificación de los mismos según se consideren variables o fijos. La estructura de costos no sólo influye en la rentabilidad de un proyecto de inversión, sino que permite evaluar el impacto de cada uno de ellos e informa sobre los aspectos más críticos para reducir los gastos.

Costos variables

Los costos variables son aquellos que, como el término indica, varían según el nivel de producción o utilización de la planta. Un proyecto de inversión cuyos costos predominantes sean variables se verán menos afectados por fluctuaciones en el mercado que disminuyan la demanda del producto.

Materia prima

Es el costo variable presente en cualquier proyecto de inversión, y abarca todos los gastos en materia prima necesarios para la producción. En este caso, sólo se precisa alginato de sodio, almidón de maíz, bentonita y agua destilada para fabricar los hidrogeles. La **Tabla 4.6** detalla los costos de las materias primas utilizadas. El costo del agua destilada es aproximado a partir del precio comercial, pero sería posible abaratar su costo instalando un sistema de destilación en la planta.

Tabla 4.6. Costo de las materias primas

| Materia prima | Precio (USD/kg) | Cantidad requerida (kg _{MAT} /kg _{GEL}) | Costo unitario (USD/kg _{GEL}) |
|---------------------------------|-----------------|--|---|
| Alginato de sodio ⁶⁷ | 2,00 | 0,0213 | 0,0426 |
| Almidón de maíz ⁶⁸ | 0,85 | 0,00426 | 0,0036 |
| Bentonita ⁶⁹ | 0,23 | 0,00639 | 0,0015 |
| Cloruro de calcio ⁷⁰ | 0,26 | 0,0892 | 0,0232 |
| Agua destilada ⁷¹ | 0,015* | 10 | 0,15 |

Envase

Los hidrogeles serán comercializados en formato de bolsas tejidas de polipropileno de 50kg cada una. El costo de cada bolsa es de USD 0,15⁷², por lo que el costo unitario de envase es de 0,003 USD/kg_{GEL}.

Mano de obra

El costo de mano de obra está asociado al salario de los operarios de la planta. La jornada laboral de 16 horas se divide en dos turnos de 8 horas cada uno, y se estima que se necesitarán 15 operarios por turno para trabajar a la capacidad máxima. El costo de la hora hombre, incluyendo cargas sociales, está valuado en USD 3,84⁷³.

Supervisión

Este costo contempla los salarios del personal encargado de supervisar las operaciones en la planta. Se supone que se precisarán 2 supervisores, y su costo puede considerarse entre el 10% y el 25% del costo de mano de obra. Por lo tanto, se estima el costo de supervisión en un 20% del costo de mano de obra.

Servicios

El costo de servicios engloba el consumo de energía eléctrica, gas natural y agua corriente de la planta de producción. La **Tabla 4.7** muestra el consumo energético del equipamiento utilizado.

Tabla 4.7. Consumo energético del equipamiento de la planta

| Equipo | Consumo (kW/h) |
|-------------------------------|----------------|
| Tanque agitador 20000L (x12) | 66 |
| Tanque agitador 5000L (x12) | 36 |
| Tamiz industrial (x12) | 3 |
| Cinta transportadora (x6) | 0,72 |
| Máquina empaquetadora | 1 |
| Consumo total por hora | 106,72 |

Un consumo de aproximadamente 107 kW/h está contemplado en el tarifario de altas demandas de EDEA, con un cargo fijo mensual de USD 12,79 y un costo de 0,066 USD/kW⁷⁴. Los consumos de gas natural y agua son similares al consumo doméstico, puesto que sólo son de uso del personal de planta.

Mantenimiento

Incluye los costos asociados a los planes de mantenimiento preventivo y de reparación de los equipos. En caso de no contar con un cronograma de mantenimiento y un presupuesto de gasto en repuestos, puede estimarse entre un 2% y un 11% de la inversión fija para la capacidad máxima, dependiendo de la complejidad del proceso y de los equipos. En este caso, se estima como un 6,5% de la inversión fija.

Suministros

Describe el costo de otros materiales utilizados en la planta de producción que no hubieran sido considerados en los ítems anteriores. Se puede estimar a partir del costo de mano de obra directa, mantenimiento o inversión fija. En este caso, se estima como un 0,75% de la inversión fija a capacidad máxima.

Laboratorio

Considera los gastos en ensayos de control de operaciones y control de calidad en la planta de producción. De no contar con un laboratorio propio incorporado en la planta, el costo de laboratorio puede estimarse entre un 2% y 20% del costo de mano de obra directa. En este caso, se estima como un 11% de la inversión fija a capacidad máxima.

Costos variables totales

Finalmente, se presentan en la **Tabla 4.8** los costos variables totales para cada año del proyecto de inversión.

Tabla 4.8. Costos variables totales

| Costos variables (USD) | | | | | |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Año | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Producción (ton) | 19.453 | 22.232 | 25.011 | 26.401 | 27.790 |
| Materia prima | 4.297.168 | 4.911.049 | 5.524.930 | 5.831.981 | 6.138.811 |
| Envase | 58.359 | 66.696 | 75.033 | 79.202 | 83.370 |
| Mano de obra | 170.311 | 194.642 | 218.972 | 231.137 | 243.302 |
| Supervisión | 34.062 | 38.928 | 43.794 | 46.227 | 48.660 |
| Servicios | 20.934 | 23.924 | 26.915 | 28.410 | 29.905 |
| Mantenimiento | 18.528 | 21.174 | 23.821 | 25.145 | 26.468 |
| Suministros | 2.138 | 2.443 | 2.749 | 2.901 | 3.054 |
| Laboratorio | 31.354 | 35.834 | 40.313 | 42.552 | 44.792 |
| Total | 4.632.824 | 5.294.690 | 5.956.527 | 6.287.555 | 6.618.362 |

El costo de la materia prima representa más del 90% de los costos variables totales del proyecto de inversión. Esto se debe a que el proceso de fabricación del producto es simple y las cantidades requeridas para su aplicación son muy grandes. El componente principal a reducir es el gasto en agua destilada, que es posible mediante la instalación de un sistema de destilación propio en la planta.

Costos fijos

Los costos fijos son aquellos que se mantienen constantes con la modificación de la producción. Generalmente se asocian a los gastos administrativos, depreciación y pago de impuestos, entre otros aspectos que no dependen de la productividad de la empresa; un proyecto de inversión cuyos costos predominantes sean fijos se beneficiará más de un aumento en la producción.

Depreciación

El costo de depreciación contempla la disminución en valor del equipamiento a medida que crece su antigüedad. Esta pérdida de valor se reconoce como un gasto de operación. Existen distintos métodos para calcular la depreciación de la inversión; en este caso se utilizará el método de la línea recta que se muestra en la Ecuación 4.4, donde n es la vida útil del proyecto (5 años) y L es el valor residual al finalizar la vida útil (25%).

$$D = \frac{1}{n} * (IF - L) \quad [4.4]$$

Impuestos

Los costos de impuestos son aquellos correspondientes a la propiedad. Como la planta se situará en el Parque Industrial de Mar del Plata y está exenta de ciertos impuestos municipales y provinciales, se estima un costo bajo del 1% de la inversión fija.

Seguros

El costo de seguros abarca aquellos sobre la propiedad, para el personal y para la mercadería. Se estima un costo promedio de 0,75% de la inversión fija.

Ventas y distribución

Estos costos incluyen a los salarios y gastos generales de las oficinas de ventas, y se calcula como un porcentaje de las ventas anuales a capacidad máxima. En este caso, se consideró un valor promedio del 3% de las ventas anuales y un precio de venta de 0,275 USD/kg.

Administración y dirección

Los costos de administración y dirección contemplan los salarios y gastos tanto del personal administrativo como de la dirección de la empresa. En este caso, se consideró un valor promedio del 30% del costo de mano de obra directa.

Investigación y desarrollo

Los costos de investigación y desarrollo comprenden aquellos gastos relacionados al desarrollo del producto, tal como los salarios del personal como la operación de los equipos y los gastos en materia prima y suministros. Dado que el producto es de baja complejidad, se pueden estimar estos gastos como un porcentaje bajo del 0,5% de los ingresos anuales por ventas a la capacidad máxima.

Costos fijos totales

Finalmente, se presentan en la Tabla 4.9 los costos fijos totales para cada año del proyecto de inversión.

Tabla 4.9. Costos fijos totales

| Costos fijos (USD) | |
|-----------------------------------|---------|
| Depreciación | 61.080 |
| Impuestos | 4.092 |
| Seguros | 3.054 |
| Ventas y distribución | 229.268 |
| Administración y dirección | 72.991 |
| Investigación y desarrollo | 38.211 |
| Total | 408.696 |
| Total sin depreciación | 347.616 |

El costo fijo predominante está asociado a la venta y distribución debido a la alta producción y número de ventas, siendo a la vez un proceso simple con equipamiento relativamente accesible.

Rentabilidad

Para analizar la rentabilidad de un proyecto de inversión, se debe elaborar el cuadro de fuentes y usos a partir de los cuales se aplican los métodos de estimación de rentabilidad de tasa interna de retorno (TIR) y tiempo de repago (n_R). Se presenta el cuadro de fuentes y usos en la Tabla 4.10, para el cual se consideró una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) del 20% y una carga impositiva del 35%.

Tabla 4.10. Cuadro de fuentes y usos del proyecto de inversión

| | Año | | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| FUENTES | | | | | |
| Capital propio (IT) | 522.917 | | | | |
| Ventas | 5.349.575 | 6.113.800 | 6.878.025 | 7.260.275 | 7.642.250 |
| Subtotal | 5.872.492 | 6.113.800 | 6.878.025 | 7.260.275 | 7.642.250 |

| USOS | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Activo fijo (IF) | 482.197 | | | | |
| Capital de trabajo (IW) | 40.720 | | | | |
| Costo de prod. s/depreciación | 4.980.470 | 5.642.307 | 6.304.143 | 6.635.180 | 6.965.979 |
| Subtotal | 5.503.387 | 5.642.307 | 6.304.143 | 6.635.180 | 6.965.979 |

| | | | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| BB | 369.105 | 471.493 | 573.882 | 625.095 | 676.271 |
| Depreciación | 61.080 | 61.080 | 61.080 | 61.080 | 61.080 |
| BNAI | 308.025 | 410.414 | 512.802 | 564.015 | 615.191 |
| Impuestos | 107.809 | 143.645 | 179.481 | 197.405 | 215.317 |
| BN | 200.216 | 266.769 | 333.322 | 366.610 | 399.874 |
| Flujo de caja (BN+D) | 261.296 | 327.849 | 394.401 | 427.689 | 637.753 |

Tasa interna de retorno (TIR)

La TIR se calculó utilizando la Ecuación 4.5, siendo FC_i el flujo de caja para cada año del proyecto, R la tasa de rentabilidad mínima aceptable e IT la inversión total del proyecto. Además, al último flujo de caja se le suma la liquidación del terreno y del valor residual de la inversión fija.

$$\sum_{i=1}^n \frac{FC_i}{(1+R)^i} - IT = 0 \quad [4.5]$$

Se calculó una TIR del 61% para el proyecto de inversión que, al ser superior a la TRMA establecida del 20%, califica al proyecto de inversión como rentable.

Tiempo de repago

El tiempo de repago se determinó utilizando el método gráfico, puesto que los flujos de caja son diferentes año a año. De esta forma, se calcula el momento en el que se amortiza la inversión fija depreciable del proyecto y se ingresa en la etapa de ganancia. En la Figura 4.1 se muestra la evolución del flujo de caja y el punto del tiempo de repago.

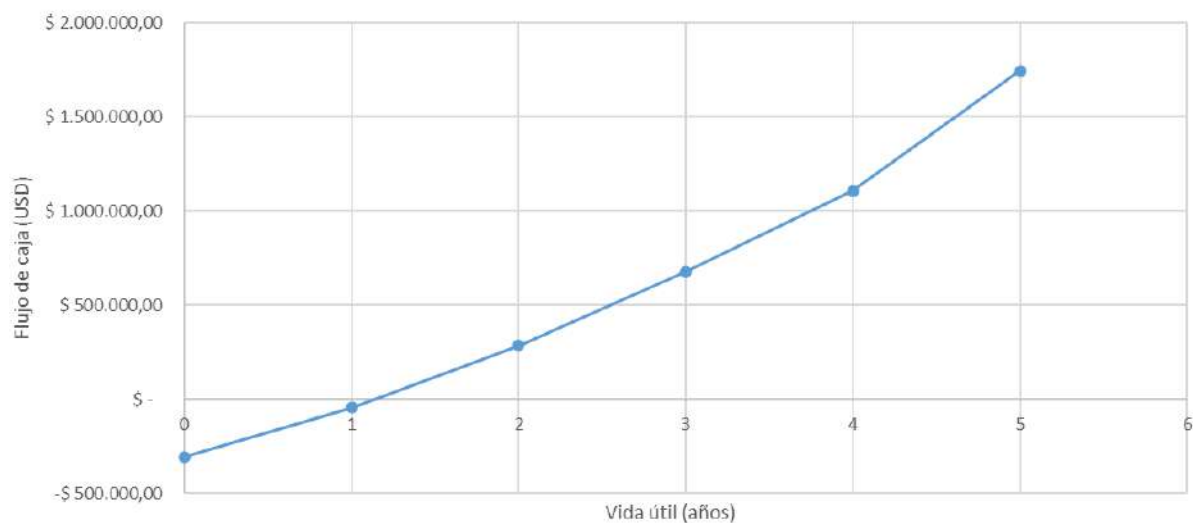


Figura 4.1. Tiempo de repago del proyecto de inversión.

La curva muestra que el flujo de caja acumulado se vuelve positivo al poco tiempo de alcanzar el primer año de vida útil del proyecto. Debido a que el tiempo de repago es menor a la mitad de la vida útil (2,5 años), se puede concluir que el proyecto sería rentable.

Conclusiones y trabajos a futuro

A partir del trabajo realizado en este proyecto, se puede concluir que:

- Se logró sintetizar de manera exitosa distintas formulaciones de hidrogeles de alginato compuestos con almidón y bentonita.
- Se consiguió escalar y optimizar la producción de hidrogel con equipamiento de laboratorio, agilizando el proceso de obtención y satisfaciendo la necesidad de material para los ensayos de campo. El método de gelación iónica es eficiente y permitiría la producción de hidrogeles de alginato a escala industrial.
- Los hidrogeles fueron caracterizados utilizando técnicas y ensayos de laboratorio típicos de la ciencia e ingeniería de materiales (TGA, FTIR, SEM, entre otros).
- Se evaluó la aplicabilidad de los hidrogeles a partir de ensayos de laboratorio realizados en condiciones controladas. Los hidrogeles de alginato poseen buena capacidad de adsorción de amonio pero son propensos a dañarse debido a la remoción de calcio de la estructura causada por sus agentes quelantes.
- Los ensayos de campo revelaron que los hidrogeles tienen buen rendimiento en términos de remoción de amonio, pero su vida útil es muy corta para considerarse como alternativa al relleno convencional. La utilización de estos hidrogeles para el tratamiento de aguas residuales domésticas depende de la posibilidad de mejorar su durabilidad.
- Se presentó un proyecto de inversión a nivel regional con bases en Mar del Plata, orientado a la comercialización de los hidrogeles de alginato como relleno de humedales artificiales en viviendas o barrios sin acceso a cloacas. La planta diseñada tiene la capacidad de fabricar 30.000 toneladas de hidrogel por año y cuyos costos principales son los de materia prima, permitiendo ajustar la producción en caso de que varíe la demanda sin comprometer la rentabilidad del proyecto.
- Considerando una TRMA del 20%, con una TIR del 66% y un tiempo de repago de un año, el proyecto se puede considerar rentable.

Finalmente, se plantean como trabajos a futuro:

- Estudiar la posibilidad de reutilizar el baño de gelación de cloruro de calcio, que permitiría reducir significativamente los costos de producción del hidrogel. Para ello, debería analizarse la composición iónica de la solución de CaCl_2 luego del entrecruzamiento, determinar la concentración de Ca^{+2} y evaluar si las condiciones son aceptables para su reutilización.
- Ensayar métodos de síntesis alternativos e igualmente eficientes que permitan obtener hidrogeles más resistentes al daño ocasionado por los agentes quelantes, dando como resultado un material más duradero.
- La consideración de un relleno híbrido, buscando potenciar el rendimiento de los humedales convencionales y mitigar las debilidades de los hidrogeles.
- El estudio de métodos para encapsular bacterias en la mezcla polimérica y convertir al hidrogel en inoculante para acelerar el proceso de crecimiento de las bacterias nitrificantes, con el foco en el desarrollo de humedales artificiales funcionales desde el momento de la instalación.

Referencias

- (1) 11 - Nitrogen. In *Chemistry of the Elements (Second Edition)*; Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; pp 406–472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50017-1>.
- (2) Britto, D. T.; Kronzucker, H. J. NH₄⁺ Toxicity in Higher Plants: A Critical Review. *J. Plant Physiol.* **2002**, *159* (6), 567–584. <https://doi.org/10.1078/0176-1617-0774>.
- (3) Fowler, D.; Coyle, M.; Skiba, U.; Sutton, M. A.; Cape, J. N.; Reis, S.; Sheppard, L. J.; Jenkins, A.; Grizzetti, B.; Galloway, J. N.; Vitousek, P.; Leach, A.; Bouwman, A. F.; Butterbach-Bahl, K.; Dentener, F.; Stevenson, D.; Amann, M.; Voss, M. The Global Nitrogen Cycle in the Twenty-First Century. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2013**, *368* (1621), 20130164. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>.
- (4) *Nitrogen*. Understanding Global Change. <https://ugc.berkeley.edu/background-content/nitrogen/> (Último acceso: 12/12/2022).
- (5) Vitousek, P. M.; Aber, J. D.; Howarth, R. W.; Likens, G. E.; Matson, P. A.; Schindler, D. W.; Schlesinger, W. H.; Tilman, D. G. HUMAN ALTERATION OF THE GLOBAL NITROGEN CYCLE: SOURCES AND CONSEQUENCES. *Ecol. Appl.* **1997**, *7* (3), 737–750. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0737:HAOTGN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2).
- (6) *The Haber-Bosch Reaction: An Early Chemical Impact On Sustainability*. Chemical & Engineering News. <https://cen.acs.org/articles/86/i33/Haber-Bosch-Reaction-Early-Chemical.html> (Último acceso: 12/12/2022).
- (7) Smil, V. Nitrogen Cycle and World Food Production. *World Agric.* **2011**, 9–13.
- (8) Smil, V. Detonator of the Population Explosion. *Nature* **1999**, *400* (6743), 415–415. <https://doi.org/10.1038/22672>.
- (9) *World Population Prospects 2022: Summary of Results*; United Nations: New York, 2022.
- (10) Galloway, J. N.; Aber, J. D.; Erisman, J. W.; Seitzinger, S. P.; Howarth, R. W.; Cowling, E. B.; Cosby, B. J. The Nitrogen Cascade. *BioScience* **2003**, *53* (4), 341. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053\[0341:TNC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053[0341:TNC]2.0.CO;2).
- (11) Schulte-Uebbing, L. F.; Beusen, A. H. W.; Bouwman, A. F.; de Vries, W. From Planetary to Regional Boundaries for Agricultural Nitrogen Pollution. *Nature* **2022**, *610* (7932), 507–512. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05158-2>.
- (12) Erisman, J. W.; Galloway, J. N.; Seitzinger, S.; Bleeker, A.; Dise, N. B.; Petrescu, A. M. R.; Leach, A. M.; de Vries, W. Consequences of Human Modification of the Global Nitrogen Cycle. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2013**, *368* (1621), 20130116. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0116>.
- (13) Heffer, P.; Prud'homme, M. Fertiliser Outlook 2013–2017, 2013.
- (14) Karri, R. R.; Sahu, J. N.; Chimmiri, V. Critical Review of Abatement of Ammonia from Wastewater. *J. Mol. Liq.* **2018**, *261*, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.120>.
- (15) Wu, Z.; An, Y.; Wang, Z.; Yang, S.; Chen, H.; Zhou, Z.; Mai, S. Study on Zeolite Enhanced Contact-Adsorption Regeneration-Stabilization Process for Nitrogen Removal. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156* (1–3), 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.029>.
- (16) Hatzenpichler, R. Diversity, Physiology, and Niche Differentiation of Ammonia-Oxidizing Archaea. *Appl. Environ. Microbiol.* **2012**, *78* (21), 7501–7510. <https://doi.org/10.1128/AEM.01960-12>.
- (17) Ashrafzadeh, S. N.; Khorasani, Z. Ammonia Removal from Aqueous Solutions Using Hollow-Fiber Membrane Contactors. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162* (1), 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.036>.
- (18) Hoffmann, H.; Platzer, C.; von Münch, E.; Winker, M. Technology review of constructed wetlands - Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment, 2011.

- <https://www.susana.org/en/knowledge-hub/resources-and-publications/library/details/930>.
- (19) *Phytoremediation: In-Situ Applications*; Shmaefsky, B. R., Ed.; Concepts and Strategies in Plant Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00099-8>.
 - (20) Davis, L. *A Handbook of Constructed Wetlands: A Guide to Creating Wetlands for Agricultural Wastewater, Domestic Wastewater, Coal Mine Drainage, Stormwater in the Mid-Atlantic Region*; For sale by the U.S. G.P.O., Supt. of Docs: Washington, DC, 1994.
 - (21) Vymazal, J. Removal of Nutrients in Various Types of Constructed Wetlands. *Sci. Total Environ.* **2007**, *380* (1–3), 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>.
 - (22) Karadag, D.; Koc, Y.; Turan, M.; Armagan, B. Removal of Ammonium Ion from Aqueous Solution Using Natural Turkish Clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136* (3), 604–609. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.042>.
 - (23) Ali Shah, L.; Ali Khan, S. Polymer Hydrogels for Wastewater Treatment. In *Environmental Chemistry and Recent Pollution Control Approaches*; Saldarriaga-Noreña, H., Alfonso Murillo-Tovar, M., Farooq, R., Dongre, R., Riaz, S., Eds.; IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89000>.
 - (24) Shahrooie, B.; Rajabi, L.; Derakhshan, A. A.; Keyhani, M. Fabrication, Characterization and Statistical Investigation of a New Starch-Based Hydrogel Nanocomposite for Ammonium Adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *51*, 201–215. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.010>.
 - (25) Cruz, H.; Luckman, P.; Seviour, T.; Verstraete, W.; Laycock, B.; Pikaar, I. Rapid Removal of Ammonium from Domestic Wastewater Using Polymer Hydrogels. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 2912. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21204-4>.
 - (26) Aziz, F.; Achaby, M. E.; Lissaneddine, A.; Aziz, K.; Ouazzani, N.; Mamouni, R.; Mandi, L. Composites with Alginate Beads: A Novel Design of Nano-Adsorbents Impregnation for Large-Scale Continuous Flow Wastewater Treatment Pilots. *Saudi J. Biol. Sci.* **2020**, *27* (10), 2499–2508. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.11.019>.
 - (27) Pasin, B.; González, C.; Maestro, A. Microencapsulación Con Alginato En Alimentos. Técnicas y Aplicaciones. *Rev. Venez. Cienc. Tecnol. Aliment.* **2012**, *3*, 130–151.
 - (28) Patil, J.; Kamalapur, M.; Marapur, S.; Kadam, D. Ionotropic Gelation and Polyelectrolyte Complexation: The Novel Techniques to Design Hydrogel Particulate Sustained, Modulated Drug Delivery System: A Review. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2010**, *5*.
 - (29) Lee, H.-R.; Jung, S. M.; Yoon, S.; Yoon, W. H.; Park, T. H.; Kim, S.; Shin, H. W.; Hwang, D. S.; Jung, S. Immobilization of Planktonic Algal Spores by Inkjet Printing. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 12357. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48776-z>.
 - (30) Zafeiri, I.; Beri, A.; Linter, B.; Norton, I. Mechanical Properties of Starch-Filled Alginate Gel Particles. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *255*, 117373. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117373>.
 - (31) Rohman, S.; Kaewtatip, K.; Kantachote, D.; Tantirungkij, M. Encapsulation of *Rhodospseudomonas Palustris* KTSSR54 Using Beads from Alginate/Starch Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138* (12), 50084. <https://doi.org/10.1002/app.50084>.
 - (32) Simoni, R. C.; Lemes, G. F.; Fialho, S.; Gonçalves, O. H.; Gozzo, A. M.; Chiaradia, V.; Sayer, C.; Shirai, M. A.; Leimann, F. V. Effect of Drying Method on Mechanical, Thermal and Water Absorption Properties of Enzymatically Crosslinked Gelatin Hydrogels. *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2017**, *89* (1 suppl), 745–755. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720160241>.
 - (33) López Córdoba, A.; Deladino, L.; Martino, M. Effect of Starch Filler on Calcium-Alginate Hydrogels Loaded with Yerba Mate Antioxidants. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95* (1), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.019>.
 - (34) Zhang, Z.-H.; Sun, Y.-S.; Pang, H.; Munyendo, W. L. L.; Lv, H.-X.; Zhu, S.-L. Preparation and Evaluation of Berberine Alginate Beads for Stomach-Specific Delivery. *Molecules* **2011**, *16* (12), 10347–10356. <https://doi.org/10.3390/molecules161210347>.
 - (35) Kannan, M. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications. In *Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology*; Daya Pub. House,

- 2018; pp 81–92.
- (36) Nastaj, J.; Przewłocka, A.; Rajkowska-Myśliwiec, M. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Calcium Alginate Beads: Equilibrium, Kinetic and Mechanism Studies. *Pol. J. Chem. Technol.* **2016**, *18* (3), 81–87. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0052>.
 - (37) Abdullah, A. H. D.; Chalimah, S.; Primadona, I.; Hanantyo, M. H. G. Physical and Chemical Properties of Corn, Cassava, and Potato Starches. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2018**, *160*, 012003. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>.
 - (38) Tabak, A.; Yilmaz, N.; Eren, E.; Caglar, B.; Afsin, B.; Sarihan, A. Structural Analysis of Naproxen-Intercalated Bentonite (Unye). *Chem. Eng. J.* **2011**, *174* (1), 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.027>.
 - (39) Patel, N.; Lalwani, D.; Gollmer, S.; Injeti, E.; Sari, Y.; Nesamony, J. Development and Evaluation of a Calcium Alginate Based Oral Ceftriaxone Sodium Formulation. *Prog. Biomater.* **2016**, *5* (2), 117–133. <https://doi.org/10.1007/s40204-016-0051-9>.
 - (40) Liu, X.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L.; Li, L. Thermal Decomposition of Corn Starch with Different Amylose/Amylopectin Ratios in Open and Sealed Systems. *Cereal Chem. J.* **2009**, *86* (4), 383–385. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-86-4-0383>.
 - (41) Khlibsuwan, R.; Tansena, W.; Pongjanyakul, T. Modification of Alginate Beads Using Gelatinized and Ungelatinized Arrowroot (*Tacca Leontopetaloides* L. Kuntze) Starch for Drug Delivery. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *118*, 683–692. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.118>.
 - (42) da Silva Fernandes, R.; Tanaka, F. N.; de Moura, M. R.; Aouada, F. A. Development of Alginate/Starch-Based Hydrogels Crosslinked with Different Ions: Hydrophilic, Kinetic and Spectroscopic Properties. *Mater. Today Commun.* **2019**, *21*, 100636. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100636>.
 - (43) Körner, S.; Das, S. K.; Veenstra, S.; Vermaat, J. E. The Effect of pH Variation at the Ammonium/Ammonia Equilibrium in Wastewater and Its Toxicity to Lemna Gibba. *Aquat. Bot.* **2001**, *71* (1), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0304-3770\(01\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3770(01)00158-9).
 - (44) Zhu, W.-L.; Cui, L.-H.; Ouyang, Y.; Long, C.-F.; Tang, X.-D. Kinetic Adsorption of Ammonium Nitrogen by Substrate Materials for Constructed Wetlands. *Pedosphere* **2011**, *21* (4), 454–463. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60147-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60147-1).
 - (45) Fu, G.; Zhao, Y.; Zhou, S.; Chen, C.; Zhong, Y.; Xu, Y. Efficient Removal of Nitrogen and Phosphorus in Aqueous Solutions Using Modified Water Treatment Residuals–Sodium Alginate Beads. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28* (34), 46233–46246. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12586-6>.
 - (46) Cheng, H.; Zhu, Q.; Xing, Z. Adsorption of Ammonia Nitrogen in Low Temperature Domestic Wastewater by Modification Bentonite. *J. Clean. Prod.* **2019**, *233*, 720–730. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.079>.
 - (47) Matyash, M.; Despang, F.; Ikonomidou, C.; Gelinsky, M. Swelling and Mechanical Properties of Alginate Hydrogels with Respect to Promotion of Neural Growth. *Tissue Eng. Part C Methods* **2014**, *20* (5), 401–411. <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2013.0252>.
 - (48) Cabred, S.; Giunta Ramos, V.; Busalmen, J. E.; Busalmen, J. P.; Bonanni, S. Reduced Depth Stacked Constructed Wetlands for Enhanced Urban Wastewater Treatment. *Chem. Eng. J.* **2019**, *372*, 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.180>.
 - (49) Wang, Y.; Cai, Z.; Sheng, S.; Pan, F.; Chen, F.; Fu, J. Comprehensive Evaluation of Substrate Materials for Contaminants Removal in Constructed Wetlands. *Sci. Total Environ.* **2020**, *701*, 134736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134736>.
 - (50) Wiseman, I. *Constructed Wetlands for Minewater Treatment*; Environment Agency: Bristol, England, 2002.
 - (51) Wood, J.; Fernandez, G.; Barker, A.; Gregory, J.; Cumby, T. Efficiency of Reed Beds in Treating Dairy Wastewater. *Biosyst. Eng.* **2007**, *98* (4), 455–469. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.09.022>.
 - (52) Mbuligwe, S. E. Comparative Treatment of Dye-Rich Wastewater in Engineered Wetland Systems (EWSs) Vegetated with Different Plants. *Water Res.* **2005**, *39* (2–3), 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.09.022>.

- (53) Jing, Y.; Krauss, M.; Zschieschang, S.; Miltner, A.; Butkovskiy, A.; Eggen, T.; Kästner, M.; Nowak, K. M. Superabsorbent Polymer as a Supplement Substrate of Constructed Wetland to Retain Pesticides from Agricultural Runoff. *Water Res.* **2021**, *207*, 117776. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117776>.
- (54) Ahmaruzzaman, Md.; Roy, P.; Bonilla-Petriciolet, A.; Badawi, M.; Ganachari, S. V.; Shetti, N. P.; Aminabhavi, T. M. Polymeric Hydrogels-Based Materials for Wastewater Treatment. *Chemosphere* **2023**, *331*, 138743. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138743>.
- (55) Cieri, P. J. L. *Con 12.000 obras en ejecución, se mantiene el boom de construcción en barrios privados: cuánto cuesta edificar*. infobae. <https://www.infobae.com/economia/2023/08/21/con-12000-obras-en-ejecucion-se-mantiene-el-boom-de-construccion-en-barrios-privados-cuanto-cuesta-edificar/> (Último acceso: 15/11/2023).
- (56) *Crearon humedales para remediar el Riachuelo - Argentina Forestal*. <https://www.argentinaforestal.com/2019/03/13/crearon-humedales-para-remediar-el-riachuelo/> (Último acceso: 15/11/2023).
- (57) Página12. *Científicas construyen humedales artificiales para tratar desechos cloacales | El ensayo se realiza en el partido bonaerense de Junín*. PAGINA12. <https://www.pagina12.com.ar/568685-cientificas-construyen-humedales-artificiales-para-tratar-de> (Último acceso: 15/11/2023).
- (58) Lavagna, M. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2022. Resultados provisionales.
- (59) *Parque Industrial Mar del Plata*. <https://pimdq.com.ar/> (Último acceso: 15/11/2023).
- (60) *Infraestructura | Sitio Oficial del Municipio de General Pueyrredon*. <https://www.mardelplata.gob.ar/piminfraestructura> (Último acceso: 15/11/2023).
- (61) *Beneficios | Sitio Oficial del Municipio de General Pueyrredon*. <https://www.mardelplata.gob.ar/pimbeneficios> (Último acceso: 15/11/2023).
- (62) *Tanque 5000L con agitador - Rayen*. https://www.alibaba.com/product-detail/500L-1000L-Stainless-steel-Tank-with_60562904106.html?spm=a27aq.rank_detail.6622646540.3.189054d7fi3J40&cardType=101001155&cardId=10001267247 (Último acceso: 15/11/2023).
- (64) *Tamiz industrial - Shengxiang*. https://www.alibaba.com/product-detail/Linear-Vibrating-Sieve-Machine-Grain-Sorting_1600089740394.html?spm=a27aq.rank_detail.6622646540.3.584a54d74sRoyz&cardType=101001155&cardId=10001311575 (Último acceso: 15/11/2023).
- (65) *Cinta transportadora - Liangzo*. https://www.alibaba.com/product-detail/OEM-Automatic-Z-Type-Belt-conveyor_1600555719993.html?spm=a27aq.rank_detail_market.2947943190.3.225b54d7Cb1LN9&cardType=101001155&cardId=10001323441 (Último acceso: 15/11/2023).
- (66) *Máquina empaquetadora - Zhongxin*. https://www.alibaba.com/product-detail/15kg-50kg-100kg-High-Quality-Semi_1600925389258.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.6d6b4a91fqZEda&s=p (Último acceso: 15/11/2023).
- (67) *Alginato de sodio - Grado alimenticio*. https://www.alibaba.com/product-detail/Industrial-Grade-Food-Grade-Sodium-Alginate_1600901047828.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.b43f6f5eaxM9wZ&s=p (Último acceso: 15/11/2023).
- (68) *Almidón de maíz*. https://www.alibaba.com/product-detail/Corn-starch-modified-Corn-starch-25kgs_1600673482125.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.6ba22e090qsHOM (Último acceso: 15/11/2023).
- (69) *Bentonita sódica/cálcica - Grado cosmético*. https://www.alibaba.com/product-detail/Manufacturers-pure-industrial-Cosmetic-Grade-sodium_1600301954159.html?spm=a27aq.rank_detail_market.2947943190.7.5edc54d7p3SOVy&cardType=101001155&cardId=10001195749 (Último acceso: 15/11/2023).

- (70) *Cloruro de calcio anhidro - 74%*.
https://www.alibaba.com/product-detail/Plant-Hot-Sale-Calcium-Chloride-74_1600862263201.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.271b270f82ev8Q&s=p (Último acceso: 15/11/2023).
- (71) *QUIMICA DELTA - Agua Desmineralizada - Destilada*. <http://www.quimicadelta.com.ar/> (Último acceso: 15/11/2023).
- (72) *Bolsa tejida de PP - 50kg*.
https://www.alibaba.com/product-detail/25kg-50kg-PP-Woven-Bag-Polypropylene_1600731432224.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.44656acbXP3Gss&s=p (Último acceso: 15/11/2023).
- (73) *UOYEP. Escala Salarial*. <https://www.uoyepweb.org.ar/escala-salarial/> (Último acceso: 15/11/2023).
- (74) *Medianos y grandes usuarios*. EDEA S.A.
<https://www.edeaweb.com.ar/hogares-y-comercios-mas-sobre-tu-servicio/> (Último acceso: 15/11/2023).