

# Design and Implementation of Prototype Automated System for Collection, Storage and Monitoring of Some Physicochemical Characteristics of Rainwater at Home

Brandon Francisco Loaiza Trejos, *Esp. Instrumentación y Control Industrial*, Daniel Eduardo Acuña Ballen, *Esp. Instrumentación y Control Industrial*, Javier Eduardo Martínez Baquero, *Msc. Tecnología Educativa y Medios Innovadores para la Educación*

Universidad de los Llanos, Villavicencio, Colombia, [brandon.loaiza@unillanos.edu.co](mailto:brandon.loaiza@unillanos.edu.co), [daniel.acuna@unillanos.edu.co](mailto:daniel.acuna@unillanos.edu.co), [jmartinez@unillanos.edu.co](mailto:jmartinez@unillanos.edu.co)

*Abstract– This document presents the design and implementation of a prototype automated system for the collection, storage and monitoring of some physical-chemical characteristics of rainwater in a home. For the development of the problem, the amount of water used daily in an average household, the average annual rainfall in the city of Villavicencio (Colombia, in addition, the uses that can be given to rainwater, according to the quality of water determined, were taken into account. The automation process is executed by means of an ESP-32 development board and the process sequence is presented in a Process Flow Diagram (PFD). Finally, with the help of the Human Machine Interface (HMI), the real-time status of the system is displayed, indicating the status of the actuators and reading of the level of the water storage tanks, pH level, turbidity level and electrical conductivity of the water to be distributed in the home, projecting an indication of the quality of the water collected. The designed system effectively performs the established processes, giving alternative to the use of rainwater. This system allows to reduce the consumption of water in the home, also reducing the demand for water from surface or underground sources and the dependence on the supply of centralized systems and associated impacts.*

*Keywords– Actuators, Rainwater, Automation, Conductivity, HMI, Monitoring, pH, Turbidity.*

# Diseño e Implementación de un Prototipo de Sistema Automatizado para la Recolección, Almacenamiento y Monitoreo de Algunas Características Físico-Químicas del Agua Lluvia en una Vivienda

## Design and Implementation of Prototype Automated System for Collection, Storage and Monitoring of Some Physicochemical Characteristics of Rainwater at Home

Brandon Francisco Loaiza Trejos, *Esp. Instrumentación y Control Industrial*, Daniel Eduardo Acuña Ballen, *Esp. Instrumentación y Control Industrial*, Javier Eduardo Martínez Baquero, *Msc. Tecnología Educativa y Medios Innovadores para la Educación*

Universidad de los Llanos, Villavicencio, Colombia, [brandon.loaiza@unillanos.edu.co](mailto:brandon.loaiza@unillanos.edu.co), [daniel.acuna@unillanos.edu.co](mailto:daniel.acuna@unillanos.edu.co), [jmartinez@unillanos.edu.co](mailto:jmartinez@unillanos.edu.co)

**Resumen:** En este documento se presenta el diseño e implementación de un prototipo de sistema automatizado para la recolección, almacenamiento y monitoreo de algunas características físico-químicas del agua lluvia en una vivienda. Para el desarrollo del problema, se tuvo en cuenta la cantidad de agua que se utiliza a diario en un hogar promedio, la precipitación promedio anual en la ciudad de Villavicencio (Colombia), además, los usos que se pueden dar al agua de lluvia, según la calidad de agua determinada. El proceso de automatización se ejecuta por medio de una tarjeta de desarrollo ESP-32 y la secuencia del proceso se presenta en un Diagrama de Flujo de Proceso (PFD). Finalmente, con ayuda de la Interfaz Hombre Máquina (HMI), se muestra el estado en tiempo real del sistema, indicando el estado de los actuadores y lectura del nivel de los tanques de almacenamiento de agua, nivel de pH, nivel de turbidez y de conductividad eléctrica del agua a distribuir en el hogar, proyectando un indicio de la calidad del agua recolectada. El sistema diseñado realiza de manera eficaz los procesos establecidos, dando alternativa al uso de agua lluvia. Este sistema permite reducir el consumo de agua en el hogar, reduciendo también la demanda de agua de fuentes superficiales o subterráneas y la dependencia del suministro de sistemas centralizados e impactos asociados a estos.

**Palabras clave:** Actuadores, Agua lluvia, Automatización, Conductividad, HMI, Monitoreo, pH, Turbidez

**Abstract–** This document presents the design and implementation of a prototype automated system for the collection, storage and monitoring of some physical-chemical characteristics of rainwater in a home. For the development of the problem, the amount of water used daily in an average household, the average annual rainfall in the city of Villavicencio (Colombia, in addition, the uses that can be given to rainwater, according to the quality of water determined, were taken into account. The automation process is executed by means of an ESP-32 development board and the process sequence is presented in a Process Flow Diagram (PFD). Finally, with the help of the Human Machine Interface (HMI), the real-time status of the system is displayed, indicating the status of the actuators and reading of the level of the water storage tanks, pH level, turbidity level and electrical conductivity of the water to be distributed in the home, projecting an indication of the quality of the water collected. The designed system effectively performs the established processes, giving alternative to the use of rainwater. This system allows to reduce the consumption of water in the home, also reducing the demand for water from surface or underground sources and the dependence on the supply of centralized systems and associated impacts.

**Keywords--** Actuators, Rainwater, Automation, Conductivity, HMI, Monitoring, pH, Turbidity.

## I. INTRODUCCIÓN

En la ciudad de Villavicencio, Colombia, los recortes de suministro del agua son muy frecuentes, así que, no siempre se cuenta con acceso a la misma, en zonas rurales con difícil acceso se presenta la misma problemática, incluso a un nivel mayor[1]. El consumo de agua en el hogar promedio en Colombia según la CRA (Comisión de Regulación de Agua Potable y Saneamiento Básico) es de 20 m<sup>3</sup> al mes[2][3], esta cantidad es dividida entre duchas, lavado de ropa, cocina, inodoro y otros usos de saneamiento básico[4].

Teniendo en cuenta que muchas de las actividades del consumo básico del agua, como se aprecian en la Figura 1, pueden ser suplidas parcialmente por el uso del agua lluvia [5] bajo monitoreo de sus parámetros físico-químicos, porque, aunque el agua de lluvia se considera naturalmente bastante limpia, sin embargo, la superficie colectora siempre introduce contaminaciones como sedimentos, patógenos, metales, materias orgánicas y compuestos orgánicos volátiles. Las fuentes comunes de contaminación incluyen aves e insectos [6].

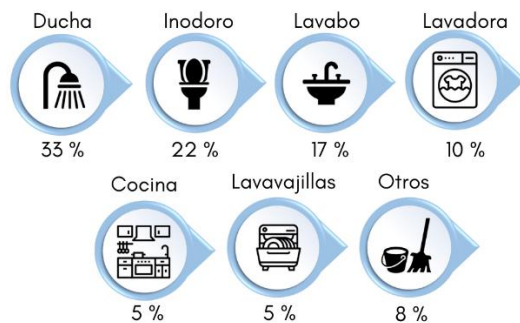


Fig. 1. Uso común del agua residencial

En Villavicencio la precipitación es de 1120 mm al año [7] y actualmente es muy poca el agua lluvia que se reutiliza, razón por la cual, el objetivo radica en suplir o complementar necesidades cotidianas que se presentan en el hogar, con la implementación de un prototipo que logre aprovechar el agua lluvia para los usos cotidianos domésticos, haciendo énfasis en lugares donde el acceso al suministro de agua es complicado y escaso, también, donde es periódico, logrará una reducción en el consumo y así mismo, un ahorro económico, puesto que, al no depender cien por ciento del servicio que provee la entidad prestadora del sistema de acueducto, reducirá en gran medida el costo que se paga normalmente en el hogar por el uso del servicio de agua[8].

La implementación de este prototipo no solo brinda la posibilidad de almacenar el agua lluvia, sino que también cuenta con un sistema automatizado para su recolección,

almacenamiento, además, debido a que es importante mantener controladas las características físico-químicas del agua, tendrá un sistema de monitoreo que presentará en tiempo real características fundamentales que estiman la calidad del agua. Una de estas variables es el pH, es una medida que sirve para establecer el nivel de acidez o alcalinidad de una sustancia y tiene una escala, normalmente entre 0 y 14, siendo 0 una sustancia ácida y 14 una alcalina.

El pH es una medida de la concentración de iones de hidrogeno, por tanto, las disoluciones ácidas tienen una alta cantidad de iones de hidrógeno, mientras que, las disoluciones alcalinas tienen bajas cantidades de iones de hidrógeno[9][10]. Del mismo modo, la conductividad eléctrica (CE) es una medida de la actividad iónica de una solución en términos de transmitir corriente y su unidad de medida son los S/m (Siemens por metro) y el índice TDS (Sólidos Disueltos Totales) es una medida de la concentración total de iones disueltos y su unidad de medida son los mg/l. Estas dos medidas (EC y TDS) están relacionadas puesto que los iones disueltos en el agua ayudan a mejorar la conductividad eléctrica, así que los TDS se utilizan para medir la CE, que ayudan a estimar la pureza del agua, lo que hace que estas medidas sean importantes para diagnosticar la calidad del agua, partiendo como base que el agua pura tiene una conductividad eléctrica que tiende a cero S/m.[11][12].

Por otra parte, la turbidez, también resulta ser uno de los parámetros más importantes para el control de calidad del agua, también, es un indicativo de una mayor probabilidad de contaminaciones microbiológicas[13]. La turbidez, se define como la propiedad óptica de una suspensión, que hace que la luz se disperse y no permita la transmisión de la misma a través de la suspensión[14]; su unidad de medida son las NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), por su parte, la nefelometría es un procedimiento que realiza la medición de la luz dispersa a 90°, cabe resaltar, que la turbidez en el agua para consumo humano no debe superar los 5 NTU e idealmente debe estar por debajo de 1 NTU[15].

Estos parámetros de medición son imprescindibles para determinar la calidad del agua, medición de vital importancia a la hora de establecer la distribución del agua a nivel residencial o de consumo humano[16].

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Una vez concluida la etapa de búsqueda bibliográfica y consultas de expertos en el campo del agua y química se definen las siguientes etapas en el desarrollo del proyecto.

### A. Descripción del proceso

El sistema automatizado para recolección, almacenamiento y monitoreo de la calidad del agua lluvia en una vivienda, inicia por la recolección de agua lluvia en las canaletas en donde se guía hasta la bajante, posteriormente, esta agua es recibida por un filtro para eliminar impurezas y contaminantes, como se observa en la Figura 2. Este filtro está construido con cuatro capas de filtración, tela no tejida PVA, Zeolita, piedra médica, sulfito de calcio, carbón activado. Estos minerales son lechos filtrantes usados en el tratamiento de agua potable con el objetivo de retener metales pesados, eliminar amonios (malos olores), eliminar la dureza cálcica, además, reduce la turbiedad del agua.

De esta manera ingresará el agua lluvia en mejores condiciones al sistema de almacenamiento para su posterior medición de parámetros de calidad de agua.



Fig. 2. Filtro de agua del Sistema

El agua filtrada pasa a través de un sensor de flujo (FE01) FS300A que registra el caudal de entrada del sistema y una electroválvula (LVC01) de 1/2" controlada por un sensor de nivel por ultrasonido (LE01), de referencia HC-SR04, posicionada en el tanque TK01, una vez llenado este tanque, la electroválvula (LVC01) se cierra y se activa una bomba (PMP01) que suministra el agua almacenada para depositarla al tanque TK02 a través de un sensor de flujo (FE02), esta bomba es controlada por un sensor de nivel (LE02) ubicado en el tanque (TK02), tanque donde se va a realizar el monitoreo de la conductividad con el sensor DRF0300 y una PT100 para la medición de temperatura, del mismo modo, se realiza la medición del nivel de pH, utilizando el sensor de pH SEN0161 y el nivel de turbidez del agua con un sensor de turbidez SEN0189. Con el objetivo de conocer la calidad del agua y así, el usuario final pueda decidir la distribución del agua y los usos en el hogar.

### B. Diseño

El diseño de la estructura y planos del sistema automatizado de recolección de agua lluvia se realiza en un

modelo 3D con el aplicativo de Autodesk "123D Design". Ver Figura 3.

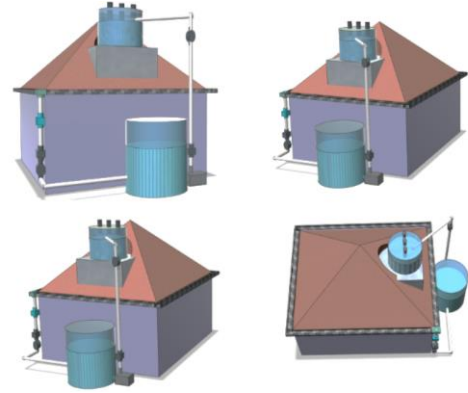


Fig. 3. Diseño 3D del sistema

### C. Calibración de sensores

Para la verificación de las mediciones de cada uno de los sensores, se usaron muestras de agua de tres diferentes fuentes (agua de caño, agua de pozo y agua potable) con mediciones hecha en el laboratorio de aguas de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Villavicencio, partiendo inicialmente con 3 muestras con las variables de medición requeridas (conductividad, turbidez y pH), como se aprecia en la Figura 4. En las tablas 1, 2 y 3 se presenta la medición de parámetros para el agua potable, el agua lluvia y el agua cruda.



Fig. 4. Muestras de agua con las mediciones correspondientes

TABLA I  
DENAVIT-HARTENBERG

Medición de parámetros para el agua de potable			
Variable	Muestra	Sensores	% Error
Conductividad (µS/cm)	152,7	171,29	12,17%
Turbidez (NTU)	0,16	0,2	25%
pH	6,972	7,08	1,54%

TABLA II  
AGUA LLUVIA

Medición de parámetros para el agua de lluvia			
Variable	Muestra	Sensores	% Error
Conductividad (µS/cm)	39,8	49,13	23,41%
Turbidez (NTU)	1,92	0,20	89,58%
pH	7,481	8,55	14,28%

TABLA III  
AGUA CRUDA

Medición de parámetros para el agua de cruda			
Variable	Muestra	Sensores	% Error
Conductividad (μS/cm)	111,2	207,94	86,99%
Turbidez (NTU)	166	0,20	99,87%
pH	7,855	7,30	7,065%

#### D. Montaje y conexiones

Una vez realizada la verificación de los sensores se procede a realizar el montaje del plano diseñado y las conexiones a los instrumentos como se visualiza en la Figura 5, teniendo en cuenta la programación y lógica diseñada para el sistema, para esto, se tiene en consideración el diagrama de flujo de proceso (PFD) que se observa en la Figura 6.

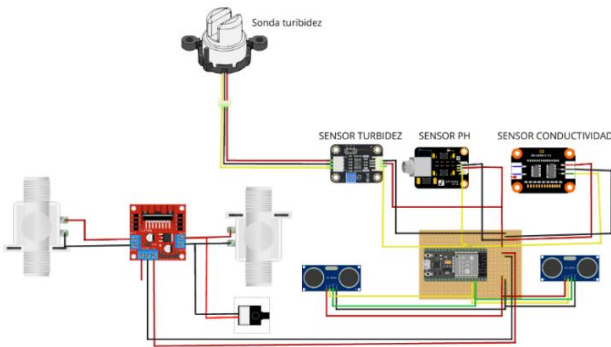


Fig. 5. Circuito esquemático del sistema de automatización para almacenamiento y monitoreo del agua lluvia, elaborado en "Fritzing".

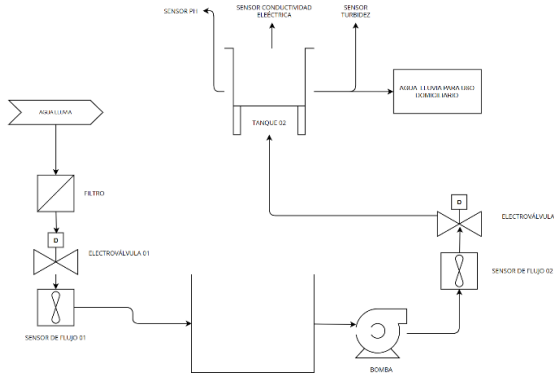


Fig. 6. Diagrama PFD del sistema

#### E. Interfaz y comunicación

Para la interfaz gráfica o HMI (Interfaz Hombre – Máquina), se utiliza LabVIEW® y el microcontrolador ESP32 por comunicación serial, además, envía los datos de los sensores y actuadores por medio de su módulo Wifi interno a través del protocolo de comunicación MQTT a la plataforma "Ubidots" que trabaja con IoT, para obtener un análisis en tiempo real en la nube, análisis de datos, de tal modo que el

usuario pueda obtener los datos del estado de los instrumentos, sensores y calidad del agua lluvia almacenada a través del proceso del sistema implementado en la nube y desde cualquier ubicación geográfica, como también en el HMI unido al proceso. Ver Figura 7

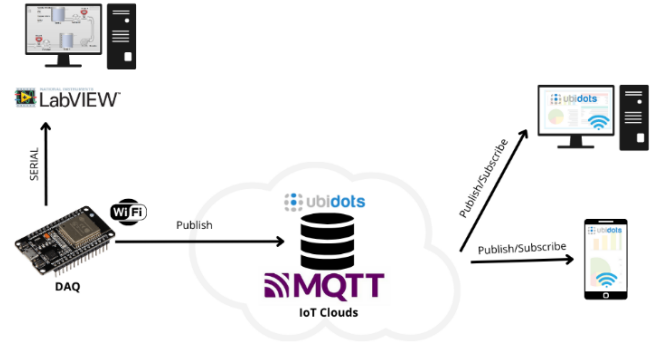


Fig. 7. Diagrama de comunicación de datos e interfaz desde la adquisición.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Montaje

La estructura del prototipo se realizó con placas de poliestireno, siguiendo los diseños propuestos en la Fig. 3, las conexiones entre procesos se realizan con tubería PVC de 1/2" y manguera de 1/4". Los tanques son realizados en acrílico con medidas establecidas para lograr un volumen aproximado total de 4 litros para el tanque 01 y de 3 litros para el tanque 02 obteniendo el resultado que se muestra en la siguiente Figura 8.



Fig. 8. Montaje del prototipo del sistema automatizado para la recolección, almacenamiento y monitoreo del agua lluvia.

#### B. Interfaz

Como se mencionó anteriormente la interfaz cuenta con un HMI diseñado en LabVIEW®, como se muestra en la Figura 9, donde se visualizan todas las variables de salida del sistema y el estado (ON/OFF) de las válvulas y bomba.



Fig. 9. HMI en LabVIEW®.

Siendo el diagrama de bloques en LabView que se muestra en la Figura 10, donde se realiza la lectura del puerto serial donde se comunica el sistema y la traducción de la señal de salida de la ESP32 a la interfaz de LabVIEW®.

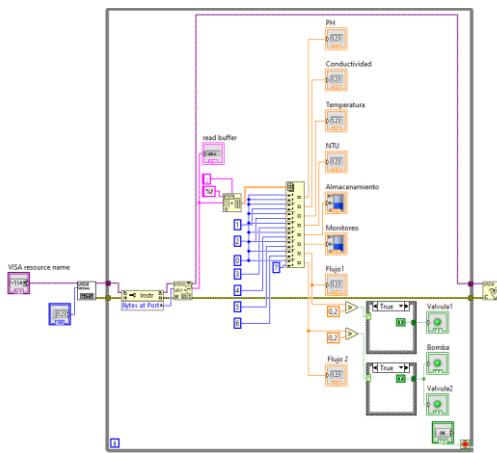


Fig. 10. Diagrama de bloques para lectura de datos en LabVIEW®.

### C. IoT

La conexión para IoT se realizó en la plataforma de Ubidots, realizando la publicación de los datos directamente desde la ESP32 a través de su módulo interno Wifi, esta transmisión de datos se trabaja bajo el protocolo MQTT, logrando una interfaz web en la nube con la posibilidad de ser vista por varios clientes al mismo tiempo desde cualquier dispositivo con conexión a internet, como se aprecia en la siguiente Figura 11

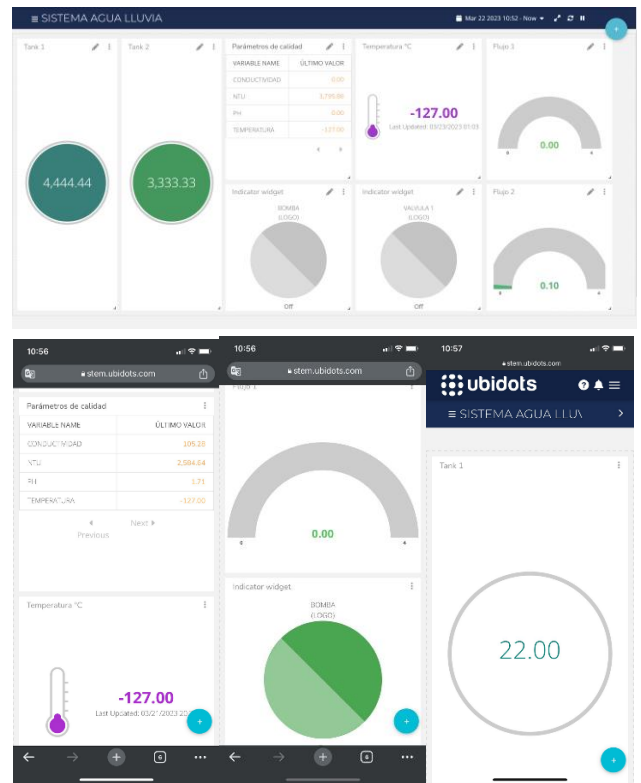


Fig. 11. Interfaz web en diferentes dispositivos del sistema en la plataforma Ubidots.

### D. Datos obtenidos

**Nivel:** Los sensores de nivel y su programación en el sistema cumplen satisfactoriamente con lo esperado, con un bajo porcentaje de error, como lo describe la tabla 4 y 5, respectivamente, adicionalmente la tabla 6 presenta las medidas de calidad del agua lluvia.

TABLA IV  
SENSOR DE NIVEL 1

Medidas de sensor de nivel 1		
Medida real	Medición sensor	% Error
1000 cm <sup>3</sup>	1000,83 cm <sup>3</sup>	0,082%
2000 cm <sup>3</sup>	2001,69 cm <sup>3</sup>	0,085%

TABLA V  
SENSOR DE NIVEL 2

Medidas de sensor de nivel 2		
Medida real	Medición sensor	% Error
1000 cm <sup>3</sup>	1001,88 cm <sup>3</sup>	0,188%
2000 cm <sup>3</sup>	2002,4 cm <sup>3</sup>	0,12%

## Parámetros de calidad de agua:

TABLA VI  
MEDIDAS DE CALIDAD DE  
AGUA LLUVIA

Medición de parámetros para el agua de lluvia			
Variable	Muestra	Sensores	% Error
Conductividad (μS/cm)	39,8	49,13	23,41%
Turbidez (NTU)	1,92	0,20	89,5%
pH	7,481	7,55	0,92%

## IV. CONCLUSIONES

La recolección y almacenamiento del agua lluvia es de gran importancia en la solución parcial de la problemática con el saneamiento básico en el hogar, si se tiene presente que la ciudad de Villavicencio tiene en promedio precipitaciones de 1120 mm al año y se estima una casa con techo de área 30m<sup>2</sup>, es posible determinar a través de la multiplicación de estas dos variables (área y precipitación), la cantidad de agua que se podría recolectar y usar para el saneamiento básico en el hogar, el resultado serían de 33,6 m<sup>3</sup> al año.

Teniendo en cuenta que el promedio mensual de consumo de agua por persona son 3.8 m<sup>3</sup>, equivale a que una persona consume al año 45,6 m<sup>3</sup>. Por lo cual, es posible evidenciar que estableciendo la diferencia de consumo y la que se podría recolectar de agua lluvia, se obtiene que es posible ahorrar cerca 74% del agua proveniente del sistema de acueducto de la ciudad, ahorrando este porcentaje en la factura anual del servicio y reduciendo también el deterioro en el medio ambiente por uso de las fuentes de abastecimiento hídrico convencionales, además, de tener el hogar abastecido de este recurso sin depender totalmente del sistema de acueducto de la ciudad.

Una red IoT permite conectar todo el sistema de recolección, almacenamiento y monitoreo de la calidad del agua, representando los datos a través de la nube y visualizados en tiempo real, en cualquier dispositivo con internet, logrando que el usuario tenga información instantánea sobre la calidad del agua almacenada para tomar una decisión apropiada para sus usos, además, de obtener el estado de los equipos del sistema para evitar futuras contraindicaciones con los mismos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de los Llanos, especialmente al programa Especialización en Instrumentación y Control Industrial por el apoyo recibido durante el desarrollo del presente proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] E. P. D. Guaya, G. R. M. J. García, and R. F. Osorio, "Rainwater treatment: an approach for drinking water provision to indigenous people in Ecuadorian Amazon," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 9, pp. 8769–8782, 2022, doi: 10.1007/s13762-021-03741-0.
- [2] C. A. ASMAZA GUERRERO, "RPROCESAMIENTO DE INFORMACIÓN UTILIZANDO LA PLATAFORMA INTERNACIONAL SIASAR 2018 – SISTEMA DE INFORMACIÓN DE AGUAS Y SANEAMIENTO RURAL - PARA LEVANTAMIENTO DE DATOS ACTUALIZADOS Y PUNTUALES EN LOS MUNICIPIOS DE TIMBÓ Y ROSAS – CAUCA," 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jnc.2020.125798%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.smr.2020.02.002%0Ahttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/810049%0Ahttp://doi.wiley.com/10.1002/anie.197505391%0Ahttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090409500205%0Ahttp://>
- [3] J. S. Echeverría Molina, "Medidas regulatorias en agua potable y saneamiento, expedidas por el Gobierno colombiano en el marco de la emergencia económica, social y ecológica, con ocasión de la pandemia de COVID-19," *Prolegómenos*, vol. 24, no. 47, pp. 99–116, 2021, doi: 10.18359/prole.5107.
- [4] D. Jiménez, S. Orrego, F. Vásquez, and R. Ponce, "Estimación de la demanda de agua para uso residencial urbano usando un modelo discreto-continuo y datos desagregados a nivel de hogar: el caso de la ciudad de Manizales, Colombia," *Lect. Econ.*, no. 86, pp. 153–178, 2017, doi: 10.17533/udea.le.n86a06.
- [5] R. H. Torres, "La captación del agua de lluvia como solución en el pasado y el presente," *Ing. Hidráulica y Ambient.*, vol. 40, no. 2, pp. 125–139, 2019.
- [6] M. A. Alim, A. Rahman, Z. Tao, B. Samali, M. M. Khan, and S. Shirin, "Suitability of roof harvested rainwater for potential potable water production: A scoping review," *J. Clean. Prod.*, vol. 248, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119226.
- [7] CLIMATE-DATA.ORG, "CLIMA VILLAVICENCIO," <https://es.climate-data.org/america-del-sur/colombia/meta/villavicencio-5327/>, 2022.
- [8] N. A. López Hernández, O. L. Palacios-Vélez, M. Anaya-Garduño, J. Chávez-Morales, J. E. Rubiños-Panta, and M. García-Carrillo, "Diseño de sistemas de captación del agua de lluvia: alternativa de abastecimiento hídrico," *Rev. Mex. Ciencias Agrícolas*, vol. 8, no. 6, pp. 1433–1439, 2017, doi: 10.29312/remexca.v8i6.314.
- [9] J. A. Morales Mojica, M. A. Cristancho Santos, and G. A. Baquero Rodríguez, "Tendencias en el diseño, construcción y operación de techos verdes para el mejoramiento de la calidad del agua lluvia. Estado del arte.," *Ing. del agua*, vol. 21, no. 3, p. 179, 2017, doi: 10.4995/ia.2017.6939.
- [10] K. A. Bueno Zabala, P. Torres Lozada, and L. G. Delgado Cabrera, "Monitoreo y medición del ajuste del pH del agua tratada del Río Cauca mediante índices de estabilización," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 17, no. 2, pp. 563–575, 2014, doi: 10.31910/rudca.v17.n2.2014.422.
- [11] M. González, "Estudio de la calidad del agua en cisternas de captación de agua de lluvia," *Trab. fin máster*, vol. 5, p. 81, 2014.

- [12] Y. Solís-Castro, L. A. Zúñiga-Zúñiga, and D. Mora-Alvarado, "La conductividad como parámetro predictivo de la dureza del agua en pozos y nacientes de Costa Rica," *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 31, no. 1, p. 35, 2018, doi: 10.18845/tm.v31i1.3495.
- [13] P. Andrea, V. González, and C. R. Uribe, "Sistema De Recolección Y Tratamiento Aguas De Rafael Uribe Uribe," 2015, [Online]. Available: <https://repository.ucatolica.edu.co/handle/10983/2408>
- [14] M. C. García Villa and J. sebastian Botero Valencia, "Desarrollo de una sonda de medición de turbidez de bajo costo aplicada al sector agropecuario," 2022.
- [15] A. Sierra-Julio, A. Navarro-Silva, I. Mercado-Martínez, A. Flórez-Vergara, and M. urado-Eraso, "Remoción de la turbidez del agua del río Magdalena usando médula de banano como coagulante," *Rev. UIS Ing.*, vol. 18, no. 4, pp. 131–138, 2019, doi: 10.18273/revuin.v18n4-2019012.
- [16] R. E. Izzaty, B. Astuti, and N. Cholimah, "Análisis del comportamiento de la temperatura del aire, la humedad relativa y la velocidad del viento y su relacion con el arbolado urbano," *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., pp. 5–24, 1967.