



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

REMOCIÓN DE ORTOFOSFATO EN AGUA EUTROFICADA MEDIANTE
APLICACIÓN DE OXÍGENO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ESTEBAN HERNÁNDEZ MEDINA

TUTOR PRINCIPAL

DRA. ANNE M. HANSEN

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR

DR. LUIS ANTONIO GARCÍA VILLANUEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

M.C ROLANDO GARCÍA GÓMEZ, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

DR. HENRI MÁRQUEZ PACHECO, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DEL MAR Y LA
SIERRA

DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

Cd. Mx. Agosto, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma
Secretario: M.C. Rolando Salvador García Gómez
1^{er}. Vocal: Dr. Luis Antonio García Villanueva
2^{do}. Vocal: Dr. Henri Márquez Pacheco
3^{er}. Vocal: Dra. Anne M. Hansen Hansen

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, JIUTEPEC, MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

ANNE M. HANSEN

FIRMA

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a las siguientes personas que contribuyeron de manera significativa al desarrollo y conclusión de esta tesis:

A mi comité tutorial, a la Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma, por sus comentarios y recomendaciones críticas me han ayudado a fortalecer el enfoque y a abordar las limitaciones de la investigación.

Al M.C. Rolando Salvador García Gómez, por su guía y compromiso con la calidad de la investigación han ayudado a desarrollar una comprensión más sólida.

Al Dr. Luis Antonio García Villanueva por sus valiosos aportes y comentarios han enriquecido enormemente este trabajo.

Al Dr. Henri Márquez Pacheco, por su valiosa contribución como sinodal y por compartir su experiencia y conocimientos en el área de estudio e investigación. Sus comentarios y sugerencias fueron de gran ayuda para el desarrollo de esta tesis.

A la Ing. Vanessa Moreno Ayala por su invaluable ayuda, redacción y tiempo empleado en la revisión de mi tesis. Su dedicación y apoyo fueron fundamentales para el éxito de este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Dan, Edgar y Nadia quienes me brindaron un ambiente de trabajo colaborativo y apoyo mutuo. Su amistad, intercambio de ideas y discusiones enriquecedoras fueron fundamentales para mi crecimiento personal y profesional.

A mi familia, por su amor incondicional, comprensión y apoyo constante a lo largo de esta trayectoria académica. Su aliento y sacrificio fueron un pilar fundamental en mi camino hacia la culminación de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo financiero brindado a través de la beca que me permitió llevar a cabo esta investigación. Su respaldo fue fundamental para la realización de este estudio.

Agradezco especialmente a mi tutora, la Dra. Anne M. Hansen, por su guía, paciencia y dedicación a lo largo de este proceso. Sus consejos, correcciones y estímulo constante fueron fundamentales para el logro de los objetivos planteados en esta tesis.

A todas estas personas y entidades, mi más sincero agradecimiento por su valioso aporte y por ser parte fundamental.

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1.	Justificación.....	3
1.2.	Hipótesis.....	3
1.3.	Objetivo general.....	3
1.4.	Objetivos específicos.....	3
1.5.	Alcances y limitaciones.....	3
2.	Antecedentes.....	5
2.1	Eutroficación.....	5
2.2	Fósforo como nutriente limitante.....	7
2.3	Métodos para control de la eutroficación.....	9
2.3.1	Adsorbente de fósforo.....	17
2.3.2	Oxigenación hipolimnética.....	23
2.4	Retención de fósforo y relación con el hierro.....	25
2.5	Competencia entre azufre y fósforo por hierro.....	29
3.	Zona de estudio.....	33
3.1	Geología.....	33
3.2	Clima.....	34
3.3	Hidrología.....	35
3.4	Calidad del agua.....	35
3.5	Usos del agua.....	37
3.6	Estudios previos relacionados con este estudio.....	38
4.	Metodología.....	41
4.1	Desarrollo del modelo conceptual.....	41
4.2	Obtención y caracterización de muestras de agua.....	44
4.3	Evaluación experimental.....	45
4.4	Modelación hidrogeoquímica.....	48
5.	Resultados y discusión.....	53
5.	Conclusiones.....	81
6.	Recomendaciones.....	81
7.	Referencias.....	82
8.	Anexos.....	97

Índice de Tablas

Tabla 1.	Reacciones de mineralización de materia orgánica la interfaz agua-sedimento	6
Tabla 2.	Clasificación trófica de los cuerpos de agua de acuerdo a los límites establecidos para los diferentes parámetros	10
Tabla 3.	Criterios ecológicos para delimitar estado trófico por P y Chla-a	11
Tabla 4.	Análisis de métodos de saneamiento de cuerpos de agua	13
Tabla 5.	Forma de manejar y reusar fósforo.....	21
Tabla 6.	Concentración de sulfato en lagos	31
Tabla 7.	Comparación de carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo para diferentes periodos.....	36
Tabla 8.	Usos del agua en la cuenca de la presa Valle de Bravo.....	37
Tabla 9.	Reacciones contempladas en el modelo conceptual.....	42
Tabla 10.	Parámetros y métodos para caracterización de la muestra compuesta de agua	44
Tabla 11.	Reactivos agregados a los reactores	47
Tabla 12.	Composición promedio de agua de fondo (p > 20m) y sedimento en la presa Valle de Bravo	48
Tabla 13.	Composición química de la muestra compuesta de agua	53
Tabla 14.	Índices de saturación de minerales de hierro en agua del hipolimnion de la presa Valle de Bravo y en reactores experimentales	56
Tabla 15.	Hierro y fósforo en reactores experimentales antes y después de agregar sacarosa	57
Tabla 16.	Relación Fe:P en agua de la presa Valle de Bravo Determinada con la información recopilada por Sandoval-Chacón.....	58
Tabla 17.	Índices de saturación después de la adición de FeCl ₃	63
Tabla 18.	Resultados de los parámetros analizados durante la fase experimental	65

Índice de Figuras

Figura 1.	Especiación de fósforo en función de pH.....	8
Figura 2.	(1) Aplicación de Phoslock® en cuerpo de agua eutrófico y (2) Phoslock® granulado.....	18
Figura 3.	Sistema de oxigenación hipolimnética	23
Figura 4.	Especiación de Fe en agua.....	27
Figura 5.	Diagrama de competencia por sulfato en la relación Fe:P	30
Figura 6.	Ubicación de la cuenca hidrológica de la presa Valle de Bravo	33
Figura 7.	Balance de masas para fósforo en la presa Valle de Bravo	39
Figura 8.	Diagrama de la metodología de investigación.....	41
Figura 9.	Modelo conceptual de las interacciones de P en agua y sedimento	42
Figura 10.	Sitios de muestreo (+) de la presa Valle de Bravo	44
Figura 11.	Sistema experimental.....	46
Figura 12.	Especiación de hierro en función de Eh y pH	55
Figura 13.	Fósforo en reactores experimentales antes y después de agregar sacarosa	57
Figura 14.	Fósforo en reactores experimentales en función de la relación Fe:P	58
Figura 15.	Remoción de ortofosfato mediante adición de 0.3M FeCl ₃	59
Figura 16.	Reactores experimentales (1) antes y (2) después de agregar 0.34 M FeCl ₃ ...	60
Figura 17.	Formación de flóculos de hidróxido de hierro en reactores experimentales	60
Figura 18.	Fósforo en reactores experimentales en función de la relación con hierro	61
Figura 19.	Relación Fe:P liberado de muestra de sedimento de la presa Valle de Bravo..	61
Figura 20.	Especies predominantes de hierro para las relaciones Fe:P	62
Figura 21.	Variación de sulfato durante la evaluación experimental.....	70
Figura 22.	Variación de ortofosfato durante la evaluación experimental	71
Figura 23.	Comparación de sulfato y ortofosfato en reactores experimentales	72
Figura 24.	Competencia entre sulfato y ortofosfato por los sitios de sorción en hierro (III)	73
Figura 25.	Variación fósforo y sulfato respecto al Eh	74
Figura 26.	Comportamiento de sulfato y ortofosfato respecto al pH.....	75
Figura 27.	Competencia de adsorción entre fósforo y sulfato bajo diferentes concentraciones de ortofosfato	76

Figura 28. Competencia de adsorción entre fósforo y sulfato bajo diferentes concentraciones de sulfato	77
Figura 29. Adsorción entre fósforo y sulfato con hierro adicionado bajo diferentes concentraciones de ortofosfato	77
Figura 30. Adsorción entre fósforo y sulfato con hierro adicionado bajo diferentes concentraciones de sulfato	78
Figura 31. Diagrama Eh-pH para hierro con diferentes concentraciones de oxígeno	79
Figura 32. Análisis de correlación de muestras duplicadas	97

Resumen

Las condiciones eutróficas del agua en la presa Valle de Bravo (VdB) se deben a la acumulación de nutrientes, principalmente nitrógeno (N), fósforo (P) y materia orgánica que causan deterioro en la calidad del agua aumentando la demanda de oxígeno (DO). Para mitigar estos efectos se han evaluado métodos para el control de la eutroficación en la presa, entre ellos el sistema de oxigenación hipolimnética (HOS), que permite reducir la DO en el fondo y formar sustrato de hierro oxidado (sustrato de Fe(III)), que adsorbe ortofosfato (HPO_4^{2-}). Sin embargo, una limitante de este método es la relación hierro:fósforo (Fe:P), que en trabajos publicados presenta variaciones entre 2:1 y 35:1 (mol:mol). Se ha encontrado que la presencia de sulfato (SO_4^{2-}) puede influir en esta relación por competir con HPO_4^{2-} por los sitios de adsorción en el sustrato de Fe(III). La presente investigación tuvo como objetivo evaluar la remoción de HPO_4^{2-} en agua de la presa VdB mediante aplicación de oxígeno (O_2). Para ello, se determinó la formación de sustrato de Fe(III) y la adsorción de HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} en este sustrato mediante modelación hidrogeoquímica utilizando los códigos PhreeqC v. 3.7 y Geochemist's WorkBench v. 2023. y se comparó con resultados experimentales de la adsorción de HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} en sustrato de Fe(III) formado mediante aplicación de O_2 y adición de cloruro férrico (FeCl_3). Los resultados obtenidos muestran la formación de sustrato de Fe(III) en las condiciones actuales del agua en la presa, aunque no representa la especie predominante de Fe. Los resultados de la evaluación experimental con agua de la presa VdB muestran, que no se alcanzan concentraciones de P para estado mesotrófico ($P_T = 0.04$ mg/L) mediante aplicación de O_2 . Sin embargo, al adicionar FeCl_3 para aumentar la relación Fe:P desde 1.9:1 (relación actual en la presa VdB) a 75:1, se obtuvieron concentraciones de P en estado mesotrófico después tres días. Este resultado se compara con el valor de 66:1 acumulado en el sedimento y con el intervalo de Fe:P entre 25:1 y 91:1 en la carga interna, determinado mediante análisis de información publicada por Márquez Pacheco (2015) sobre Fe y P liberados del sedimento. Por otro lado, no es recomendable agregar sales de Fe al cuerpo de agua debido al riesgo de provocar una disolución reductiva de este metal. No se encontró competencia por SO_4^{2-} en la adsorción de HPO_4^{2-} en sustrato de Fe(III), por lo que se rechaza la hipótesis de esta investigación, la cual fue que la remoción de HPO_4^{2-} mediante oxigenación depende de la disponibilidad de Fe en el agua y de la competencia con SO_4^{2-} . Debido a los siguientes factores: (1) La constante de adsorción de SO_4^{2-} en sustrato de Fe(III) es nueve órdenes de magnitud inferior a la de HPO_4^{2-} ; (2) La concentración promedio de SO_4^{2-} en la presa VdB es inferior a las concentraciones promedio reportadas para cuerpos de agua dulce, donde se ha encontrado competencia con HPO_4^{2-} .

Palabras clave: Oxigenación hipolimnética, adsorción en sustrato de Fe(III), relación Fe:P, especiación de Fe y P, formación de minerales de P, presa Valle de Bravo

Abstract

The eutrophic state of water in the Valle de Bravo reservoir (VdB) is caused by the accumulation of nutrients, mainly nitrogen (N), phosphorus (P), and organic matter, which deteriorate water quality by increasing oxygen demand (DO). To mitigate these effects,

eutrophication control methods have been evaluated for the reservoir: hypolimnetic oxygenation (HOS) to reduce OD in the bottom water and form substrate of oxidized iron (Fe(III) substrate) that adsorb orthophosphate (HPO_4^{2-}). However, a limitation of this method is the iron:phosphorus (Fe:P) ratio, which in published works has been reported to vary between between 2:1 and 35:1 (mol:mol). It has also been found that the presence of sulfate (SO_4^{2-}) probably can influence this ratio by competing with HPO_4^{2-} for adsorption sites on the Fe(III) substrate. The objective of this research was to evaluate the removal of HPO_4^{2-} from water in the VdB reservoir through application of oxygen (O_2). To achieve this, the formation of Fe(III) substrate and the adsorption of HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} on this substrate were determined using hydrogeochemical modeling with the PhreeqC v. 3.7 and Geochemist's WorkBench v. 2023 codes, and were compared with experimental results of HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} adsorption on the Fe(III) substrate formed by application of O_2 and by addition of ferric chloride (FeCl_3). The obtain results indicate the formation of Fe(III) substrate under the current conditions in the reservoir, although it is not the predominant Fe species. The experimental evaluation using water from the VdB reservoir indicate that mesotrophic state P ($P_T = 0.04 \text{ mg/L}$) cannot be achieved through O_2 application. However, by adding FeCl_3 to increase the Fe:P ratio from 1.9:1 (current ratio in VdB reservoir) to 75:1, mesotrophic concentrations of P were obtained after three days. This result is compared to the value of 66:1 accumulated in the sediment and the Fe:P range between 25:1 and 91:1 in the internal load, determined through analysis of information published by Márquez Pacheco (2015) on Fe and P released from the sediment. Nevertheless, it is not recommended to add Fe salts to the reservoir due to the risk of causing reductive dissolution of this metal. No competition was observed for SO_4^{2-} in the adsorption of HPO_4^{2-} on the Fe(III) substrate, rejecting the hypothesis of this research, which stated that the removal of HPO_4^{2-} through oxygenation depends on the availability of Fe in the water and competition with SO_4^{2-} . This can be attributed to the following: (1) the adsorption constant of SO_4^{2-} on Fe(III) substrate is nine orders of magnitude lower than that of HPO_4^{2-} , (2) the average concentration of SO_4^{2-} in the VdB dam is lower than the average concentrations reported for freshwater bodies, with reported competition with HPO_4^{2-} .

Keywords: Hypolimnetic oxygenation, adsorption in Fe(III) substrate, Fe:P ratio, speciation of Fe and P, P mineral formation, Valle de Bravo reservoir

1. Introducción

La eutroficación es un proceso global que afecta a los cuerpos de agua debido a la acumulación excesiva de nutrientes, como fósforo (P) y nitrógeno (N), principalmente causada por la actividad humana, como la descarga de aguas residuales, descargas industriales, escorrentía agrícola y urbana (Smith y Schindler, 2009). En México, aproximadamente 70% de los cuerpos de agua monitoreados por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) presentan algún grado de eutroficación (Hansen *et al.*, 2020). Este proceso contribuye a la disminución en la calidad del agua, afectando la biodiversidad acuática, causando una reducción en la variedad de especies y alterando los ecosistemas acuáticos (Ansari y Gill, 2014), y el aumento de los costos de tratamiento de agua para su potabilización y utilización para diversos fines generando una serie de problemas en la economía y en los servicios ecosistémicos (Dodds *et al.*, 2009; Khan y Ansari, 2005; Smith y Schindler, 2009).

Debido al exceso de nutrientes, aumenta la materia orgánica, lo que resulta en la proliferación de algas y cianobacterias potencialmente tóxicas (Ansari y Gill, 2014). Una vez que las algas mueren, se acumulan en el sedimento, lo que incrementa el contenido de materia orgánica, la cual demandará una mayor concentración de oxígeno (O₂) para su degradación, dando lugar a condiciones reducidas en O₂ (anoxia o hipoxia) (Wang *et al.*, 2021). Estas condiciones son propicias para la liberación de P como carga interna (CI) proveniente principalmente del sedimento anóxico debido: (1) El P disuelto es liberado por la mineralización de P orgánico ligado a la materia orgánica, y (2) A través de la disolución reductora de sustratos adsorbentes de hierro (Fe) como oxihidróxidos de Fe (FeOOH), los cuales tienen una alta capacidad de adsorber P como ortofosfato (HPO₄²⁻) (Azam *et al.*, 2019; Smolders *et al.*, 2006).

Para mitigar estos efectos, se han desarrollado múltiples métodos para el control de la eutroficación, entre ellos: extracción de agua o sedimento; control de nutrientes, la aplicación de productos químicos, tratamiento de aguas residuales, oxigenación hipolimnética y la eliminación de algas (Cooke *et al.*, 2005). Algunos métodos son inadecuados para las condiciones propias del embalse y su aplicación no resuelve o reduce los problemas asociados a la eutroficación. Por ende, se debe dimensionar los métodos para cada caso (Cooke *et al.*, 2005; Lüring *et al.*, 2016).

Algunos de estos métodos se han evaluado cómo método para la rehabilitación en la presa Valle de Bravo (CONAGUA-BM, 2015). Hansen *et al.* (2020) analizaron métodos para el saneamiento de cuerpos de agua, encontrando que la oxigenación en zonas profundas y la inactivación del nutriente P son opciones viables con el dimensionamiento del saneamiento. Esta presa ha sido objeto de estudio debido a su estado eutrófico e hipertrófico, asociado a elevadas concentraciones de N, P y materia orgánica (Martínez-Jerónimo *et al.*, 2022; Olvera-Viascán, 1992), y su importancia como fuente de abastecimiento de agua para el Área Metropolitana del Valle de México (AMVM) a través del sistema Cutzamala (SINA, 2019), esta presa aporta 6.7 m³/s a la megalópolis de la ciudad de México (Escolero *et al.*, 2016). En 2015, asesores del Banco Mundial (BM) recomendaron la implementación de un sistema de

oxigenación hipolimnética (HOS por sus siglas en inglés) como método de saneamiento en la presa (CONAGUA-BM, 2015).

HOS es una técnica que busca generar condiciones de oxidación mediante la aplicación de O_2 en el hipolimnion (capa más profunda), donde la presión hidrostática y menor temperatura permiten una mejor disolución (Preece *et al.*, 2019). Estas condiciones propician la formación de óxidos metálicos ($FeOOH$ y MnO_2) capaces de adsorber HPO_4^{2-} y otros compuestos como sulfuro de hidrógeno (H_2S), amonio (NH_4^+), mercurio (Hg) y metilmercurio (MeHg) en el agua (Beutel *et al.*, 2015; Bryant *et al.*, 2011). Las ventajas de este métodos son, el control de P como CI, degradación de la materia orgánica y acaba con la anoxia, sin alterar la termoclina (Bormans *et al.*, 2016; Preece *et al.*, 2019).

Sin embargo, sus limitantes radican en la relación hierro:fósforo (Fe:P), la cual es crucial para la retención de P. En algunos lagos la relación Fe:P fue insuficiente, donde por más de diez años se adicionó O_2 de manera constante sin lograr una reducción del P (Gächter y Müller, 2003). Por ende, Gächter y Müller (2003) reportaron que debe haber una relación de al menos 2:1 (mol:mol) para que sea suficiente para adsorber P en el cuerpo de agua. Sin embargo, la relación varía ampliamente de 2:1 a 35:1 en diferentes cuerpos de agua (Wang *et al.*, 2018) debido a factores como el potencial redox (Eh), pH, la temperatura, el oxígeno disuelto (OD) (Hupfer y Lewandowski, 2008), y la cantidad de elementos presentes en la interfaz agua-sedimento, como calcio (Ca) (Golterman, 1995) y sulfato (SO_4^{2-}) (Caraco *et al.*, 1989; Chen *et al.*, 2021; Zak *et al.*, 2006).

Existe evidencia que el sulfuro (S(-II) generado a través de la reducción de SO_4^{2-} debido a la degradación de la materia orgánica, puede causar la liberación de P en forma de HPO_4^{2-} mediante la reducción de los óxidos de Fe(III), formando sulfuros de hierro como la pirita (FeS_2), reduciendo el Fe(III) a Fe(II) que está unido al HPO_4^{2-} aumentando la movilidad de este compuesto. Esta competencia entre SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} por los sitios de adsorción de $FeOOH$ no se ha descrito la cantidad de SO_4^{2-} o relación hierro:azufre (Fe:S) requerida para la liberación interna de P (Caraco *et al.*, 1993; Wu *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2022).

El presente trabajo de investigación busca generar información sobre la capacidad natural de formación de sustrato de Fe(III) en agua de la presa Valle de Bravo y la remoción de HPO_4^{2-} mediante sorción en sustrato de Fe(III) formado mediante aplicación de O_2 en muestras de agua de la presa, así como la competencia entre SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} por los sitios de sorción en Fe(III) y su liberación al disminuir el Eh en muestras de agua. Lo anterior, se realiza con la finalidad de conocer más sobre las limitaciones y alcances de la oxigenación hipolimnética en agua eutrófica.

1.1. Justificación

La evaluación de las variaciones en la relación Fe:P, que permite remover HPO_4^{2-} mediante adsorción en oxihidróxidos de hierro en cuerpos de agua, es necesaria para comprender mejor los procesos que conducen a la eutroficación y para desarrollar estrategias efectivas para controlar y prevenir los efectos de este fenómeno.

Por consiguiente, es necesario evaluar la capacidad natural de remoción de HPO_4^{2-} mediante sorción en sustrato de Fe(III) formado por la oxigenación, así como la competencia de SO_4^{2-} con HPO_4^{2-} en condiciones oxidadas, y su respuesta bajo diferentes concentraciones de Fe y O_2 . Por ello, este proyecto sería el primero en evaluar la relación Fe:P y el efecto del S en la presa Valle de Bravo, ya que el S no se ha considerado en los estudios de la presa desde Olvera-Viascán (1992) y sólo se ha determinado en experimentos de microcosmos realizados por García-Gallardo et al. (2018) y Sandoval-Chacón y Hansen (2022).

1.2. Hipótesis

La remoción de ortofosfato mediante oxigenación depende de la disponibilidad de hierro en el agua y de la competencia con sulfato.

1.3. Objetivo general

Evaluar la remoción de ortofosfato mediante aplicación de oxígeno como método para control de la eutroficación en agua de la presa Valle de Bravo.

1.4. Objetivos específicos

- Determinar la formación de sustrato de hierro(III), capaz de remover ortofosfato del agua en la presa Valle de Bravo.
- Evaluar si la oxigenación del agua permitiría reducir las concentraciones de fósforo para alcanzar condiciones mesotróficas.
- Establecer el déficit de hierro que permita controlar las concentraciones de fósforo para alcanzar condiciones mesotróficas.
- Evaluar la competencia entre sulfato y ortofosfato por los sitios de sorción en hierro(III).

1.5. Alcances y limitaciones

- Evaluación experimental en laboratorio para determinar la adsorción de ortofosfato en oxihidróxidos de hierro mediante aplicación de oxígeno.
- Análisis de la competencia de adsorción de sulfato y ortofosfato en oxihidróxidos de hierro mediante modelación hidrogeoquímica, aplicando información sobre calidad del agua de la presa.

2. Antecedentes

En este capítulo se presentan los antecedentes, procesos y conceptos relevantes que sustentan la investigación llevada a cabo.

2.1 Eutroficación

El proceso de eutroficación es un proceso natural de envejecimiento en el que el contenido orgánico del agua aumenta debido al enriquecimiento de nutrientes, principalmente N y P (Mendoza-Ramírez, 1998). Este proceso transcurría durante cientos de años, pero las actividades humanas lo han acelerado a tal punto que ahora se clasifica por separado en eutroficación antropogénica, lo que representa un grave problema a nivel mundial por su recurrencia en cuerpos de agua (Göncü, 2021).

Los aportes de nutrientes de fuentes puntuales como descargas de plantas industriales y plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y fuentes difusas de usos urbanos, agrícolas, ganaderos y otros usos de suelo (Cloern *et al.*, 2020; Pericherla *et al.*, 2020), pueden conducir a fenómenos no deseados, que incluyen turbiedad, mal olor (H_2S), espuma, proliferación de algas, agotamiento del O_2 y mortalidad masiva de animales (De Jongel *et al.*, 2002). Esta proliferación o aglomeraciones de algas son conocidos como florecimientos algales (Li *et al.*, 2021), y han sido reportados en varios lagos de importancia socioeconómica en México, como: Valle de Bravo (Nandini *et al.*, 2019), lago de Chapala (Quiroz Castelán *et al.*, 2004) lago de Chapultepec (Arzate-Cárdenas *et al.*, 2010), lago de Catemaco (Berry *et al.*, 2011), lago Alchichica (Falcón *et al.*, 2002) y el lago de Zirahuén (Hernández-Morales *et al.*, 2016).

Estos florecimientos aumentan el contenido de materia orgánica en el agua y sedimento, lo que a su vez incrementa la demanda de oxígeno (DO) y tiene un impacto negativo en la calidad del agua (Smith y Schindler, 2009). El O_2 actúa como el principal aceptor de electrones en condiciones óxicas, sin embargo, en condiciones de O_2 limitado, la materia orgánica se oxida a través de una serie de procesos anaerobios terminales de aceptación de electrones de otros compuestos que contienen O_2 (Tabla 1) como óxido u oxi-hidróxidos de manganeso (Mn(IV)), Fe(III) y sulfato (S(VI)) (Michaud *et al.*, 2020; Petersen *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2019). Cuando estos procesos ocurren en la interfaz agua-sedimento (Tabla 1), específicamente para la reducción de Fe(III)/(II), el cual funge como sustrato adsorbente y de S(VI)/(-II), se liberan S(-II) y Fe(II), formando así pirita (FeS_2), inhibiendo la capacidad de adsorción y propiciando condiciones eutróficas al liberar nutrientes como carga interna (Smolders *et al.*, 2006).

Estas reacciones y la disponibilidad de O_2 interactúan e impactan los ciclos biogeoquímicos de nutrientes en la interfaz sedimento-agua. Naturalmente, los reservorios exhiben variaciones estacionales en el OD (estratificación), lo que limita la transferencia de oxígeno en capas profundas (hipolimnion), lo que lleva a condiciones reducidas (anóxicas), que promueven la movilidad o liberación de nutrientes y contaminantes como CI.

Por lo tanto, la falta de dimensionamiento de los procesos hidrogeoquímicos en el sedimento suele conducir a una mala gestión de la eutroficación, por lo que los métodos propuestos no siempre son exitosos y suelen tener altos costos de implementación (Epe *et al.*, 2017; Morales-Novelo y Rodríguez-Tapia, 2020; Revollo-Fernández *et al.*, 2020).

Tabla 1. Reacciones de mineralización de materia orgánica la interfaz agua-sedimento

Proceso	Reacciones de mineralización ^{1,3}	ΔG (kJ/mol)	Intervalo de Eh (mV) ²
Respiración aerobia O(Ø)/(II)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-} + 122\text{H}_2\text{O}$	-3190	>450
Desnitrificación N(V)/(Ø)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 94.4\text{NO}_3^- + 94.4\text{H}^+ \rightarrow 106\text{CO}_2 + 55.2\text{N}_2 + \text{PO}_4^{3-} + 177.2\text{H}_2\text{O}$	-3090	200-400
Manganeso reducción Mn(IV)/(II)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 236\text{MnO}_2 + 472\text{H}^+ \rightarrow 236\text{Mn}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 8\text{N}_2 + \text{PO}_4^{3-} + 366\text{H}_2\text{O}$	-3030	100-200
Hierro reducción Fe(III)/(II)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 424\text{FeOOH} + 848\text{H}^+ \rightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{PO}_4^{3-} + 742\text{H}_2\text{O}$	-1330	-100-200
Sulfato reducción S(VI)/(-II)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + 53\text{S}^{2-} + \text{PO}_4^{3-} + 106\text{H}_2\text{O}$	-380	-150-0
Metanogénesis C(Ø)/(±IV)	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{PO}_4^{3-}$	-350	< -250

¹ Song y Müller (1999); ² Alloway (2012); ³ Jørgensen *et al.* (2019)

2.2 Fósforo como nutriente limitante

El N y el P son los principales precursores de la eutroficación: el N es necesario para la síntesis de proteína y el P para la síntesis de ADN, ARN y la transferencia de energía. Ambos nutrientes son requeridos para el crecimiento de la biomasa vegetal y son los nutrientes limitantes de este crecimiento (Ansari y Gill, 2014; Conley *et al.*, 2009).

El concepto de nutriente limitante se debe a que es el principal factor que limita el crecimiento de la biomasa, y el crecimiento de ésta es proporcional a este nutriente. Para determinar el nutriente limitante se utiliza la relación de Redfield, la cual incluye al carbono (C) C:N:P (106:16:1), donde debe haber 106 moléculas de C por cada molécula de P (Correll, 1999). Si alguno de estos nutrientes escasea, limitará el crecimiento del fitoplancton. Rara vez existe una limitante de C, siendo los nutrientes limitantes el N y P, cuando la relación N:P >15:1, el P es el nutriente limitante y cuando la relación es N:P <7:1, el limitante es el N (Hickey y Gibbs, 2009).

P se ha clasificado como el nutriente limitante en la mayoría de los cuerpos de agua (Correll, 1999). Por lo tanto, los métodos para el control de la eutroficación se han centrado en la reducción de la carga de este nutriente (Smith y Schindler, 2009). P se encuentra en los lagos en forma disuelta como aniones (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$) y particulado, asociado con sólidos ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), o como P orgánico (P-org) en suspensión o en sedimentos, incluyendo materia orgánica y algas. Esto incluye P-org unido a la materia orgánica, así como P inorgánico adsorbido en partículas de sedimentos. Este tipo no está disponible para ser absorbido por los organismos y puede depositarse en el fondo del lago, contribuyendo a la acumulación de P con el tiempo (Reynolds y Davies, 2001).

La forma disuelta, HPO_4^{2-} , es una forma de P altamente biodisponible que las algas y bacterias pueden asimilar. (Correll, 1998). Los fosfatos (PO_4^{2-}) ocurren en tres formas diferentes dependiendo del pH. Entre pH 2 y 6, la forma más común es H_2PO_4^- . En condiciones de pH neutro a 12, HPO_4^{2-} es la forma predominante, y por encima de pH 12.5, el PO_4^{3-} es predominante (Figura 1).

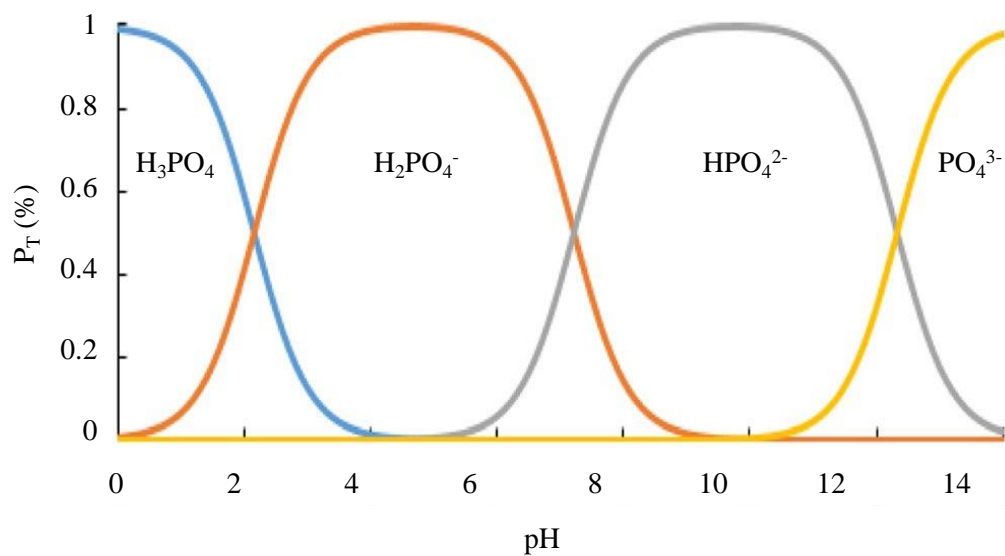


Figura 1. Especiación de fósforo en función de pH. Condiciones: [P_T 1 mol] (tomado de Azam *et al.* (2019))

Comprender la especiación de P en el agua y sedimentos es esencial para evaluar la disponibilidad de nutrientes, estudiar la dinámica del ciclo de nutrientes e implementar estrategias efectivas de control de la eutroficación (Cooke *et al.*, 2005). Esto se debe a que existen fracciones de P que se encuentran unidas a metales como hierro y manganeso (Fe/Mn-P), aluminio (Al-P) y calcio (CaCO₃-Ca -P), las cuales actúan como sustratos adsorbentes de P y se unen mediante el intercambio de iones con hidroxilos en las superficies de óxidos metálicos (Al, Fe, Mn), donde quedan inmovilizados (adsorbidos) (Coelho *et al.*, 2004). Sin embargo, debido a naturaleza de metales, son sensibles al Eh y pH, lo que libera al P haciéndolo disponible (Reynolds y Davies, 2001).

En la presa Valle de Bravo, Márquez-Pacheco y Hansen (2017) analizaron la especiación de P a través del análisis de dos núcleos de sedimento con el objetivo de evaluar la carga interna de P. Los resultados mostraron una predominancia de las fracciones Al/Fe, representando más del 50% del P_T en los perfiles de sedimento, lo que indica que estas fracciones son disponibles para liberarse en el sedimento en condiciones reducidas, contribuyendo a una carga interna estimada de 23.5 ± 1.4 t/año.

Las medidas destinadas a reducir CE de P han dado lugar a disminuciones a gran escala de las concentraciones de P en muchos cuerpos de agua de todo el mundo (Bormans *et al.*, 2016; Cooke *et al.*, 2005). Sin embargo, los lagos no siempre suelen mostrar una recuperación en respuesta a la disminución de las cargas externas de P, debido a la liberación de P interno de los sedimentos (Smolders *et al.*, 2006). Por lo tanto, comprender los procesos de liberación de P en el sedimento es importante para el manejo exitoso de las aguas eutróficas (Hickey y Gibbs, 2009).

2.3 Métodos para control de la eutroficación

Se han desarrollado diversos métodos de control para mitigar los efectos negativos provocados por el enriquecimiento de nutrientes en los cuerpos de agua (Schindler, 2006). Estos métodos varían en eficacia y costo dependiendo de la ubicación geográfica, las características del cuerpo de agua y las necesidades específicas de tratamiento (OECD, 1982).

El objetivo del control de la eutroficación es mejorar la calidad del agua mediante la reducción de la concentración excesiva de nutrientes, logrando un estado ecológicamente saludable que permita mantener la biodiversidad, el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y el funcionamiento de los ciclos biogeoquímicos (Ansari y Gill, 2014). Sin embargo, este control puede variar según las características del cuerpo de agua y su uso como suministro de agua potable, irrigación de cultivos en la región, recreación, pesca o generación de energía (Gibson *et al.*, 2000). Algunos controles específicos podrían ser la reducción de la biomasa de algas, la disminución de la concentración de nutrientes en el agua, la mejora de la transparencia del agua, la recuperación de la diversidad biológica y la restauración de los servicios ecosistémicos (Gibson *et al.*, 2000).

Se han considerado ciertos criterios para determinar si un cuerpo de agua se encuentra en un estado ecológicamente saludable, refiriéndose a su capacidad de mantener la biodiversidad, el equilibrio de los ecosistemas acuáticos, y el funcionamiento de los ciclos biogeoquímicos, entre otros aspectos que permiten la sustentabilidad del cuerpo de agua (Galvez-Cloutier y Sanchez, 2007; O'Boyle *et al.*, 2013; Walker, 1979). Estos criterios incluyen:

- **Clorofila-a (Chla-a):** Es un pigmento presente en las algas, y su concentración en el agua puede ser utilizada como indicador de la cantidad de algas presentes, siendo concentraciones elevadas asociadas con estados tróficos más alto (O'Boyle *et al.*, 2013; Ramos Moreno, 2018).
- **Turbiedad o transparencia:** Está relacionada con la cantidad de partículas suspendidas, desde sedimento, algas, materia orgánica que puedan afectar la claridad y transparencia. Una elevada turbiedad está asociada con un estado trófico elevado y potencial para un mayor crecimiento de algas (Klippel *et al.*, 2020).
- **Nutrientes:** La concentración y relación entre nitrógeno total (N_T) y fósforo total (P_T) también puede ser utilizada como indicador del estado trófico. Diferentes tipos de algas tienen diferentes requerimientos de nutrientes, y la relación $N_T:P_T$ puede proporcionar información sobre el potencial de crecimiento de las algas. Se debe considerar las condiciones específicas del embalse y las características ecológicas (Abell *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2020).
- **Oxígeno disuelto (OD).** El OD se refiere a la cantidad de O_2 (g) que se disuelve en el agua y está disponible para que los organismos acuáticos lo respiren (Nürnberg, 2004). El intervalo estándar para el OD que soporta la mayoría de la vida acuática es típicamente alrededor de 5-8 mg/L, debajo de este intervalo indican una condición de

hipoxia o anoxia (Davis, 1975; LGEEPA, 1987). En general, los estados tróficos más altos se asocian con concentraciones más bajas de OD, ya que el crecimiento de algas puede conducir a un mayor consumo de O₂ durante el proceso de descomposición de la materia orgánica (Friese *et al.*, 2021).

- **Indicadores biológicos:** La presencia y abundancia de ciertas plantas acuáticas, zooplancton, macroinvertebrados y peces también pueden ser utilizados como indicadores biológicos del estado trófico, así como la dominancia de ciertas especies de algas o la ausencia de especies de macroinvertebrados sensibles que pueden sugerir un estado trófico más altos (Israde-Alcántara *et al.*, 2010).

Estos criterios pueden variar según las características del cuerpo de agua, su uso y ubicación geográfica. Cabe mencionar que ningún criterio es aceptado como único determinante en la evaluación del estado trófico (Gibson *et al.*, 2000). Por ende, estas variaciones deben ser consideradas y adaptadas a cada tipo de embalse.

Se han generado clasificaciones del estado trófico de los cuerpos de agua, como el índice de Carlson, siendo uno de los más utilizados, basado en la concentración de clorofila-a como indicador de la biomasa y productividad (Carlson, 1977). Además, el Programa Cooperativo Internacional en Monitoreo de Aguas Interiores de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) estableció una clasificación que utiliza parámetros de P_T, la Chla-a y la profundidad del disco de Secchi para la clasificación de lagos en zonas templadas (OECD, 1982), el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria (CEPIS, 2001) estableció un sistema de clasificación y metodologías simplificadas para evaluar el estado trófico de lagos/embalses cálidos tropicales de América Latina y el Caribe, donde la mayoría de embalses se encuentran limitados principalmente por P.

Los resultados del sistema de clasificación trófica de CEPIS mostraron diferencias significativas en los límites para los lagos templados en comparación con el sistema de clasificación del estado trófico para lagos templados de la OCDE (Tabla 2). Además, el sistema de CEPIS ha sido exitosamente verificado en embalses cálidos tropicales del continente africano (CEPIS, 2001).

Tabla 2. Clasificación trófica de los cuerpos de agua de acuerdo a los límites establecidos para los diferentes parámetros

Parámetro	Estado trófico		
	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico
Productividad primaria (mg C m ⁻² d ⁻¹) ¹	50-100	250-1 000	>1 000

Parámetro	Estado trófico		
	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico
Chla-a (mg m ⁻³) ^{1,2}	0.3–3	2.5- 8	8- 25
P _T (mg/L) ^{1,2}	5 - 10	10 - 30	> 30
N _T (mg/L) ¹	250 -600	500- 1 100	500- > 15 000
Carbón Orgánico Total (mg/L) ¹	>1-3	<1-5	5-30
Transparencia (m) ²	>6	6–3	< 3

¹ Schlesinger y Bernhardt (2020); ² OECD (1982)

Por lo tanto, para la presente investigación en la presa Valle de Bravo, se ha decidido utilizar el estado mesotrófico (Tabla 3). Este nivel de eutroficación se considera, el estado ideal para muchos cuerpos de agua ya que proporciona una buena calidad de agua y una alta biodiversidad. Además, esta información será útil para el diseño de estrategias de gestión y conservación de la presa Valle de Bravo y otros cuerpos de agua en condiciones similares.

Tabla 3. Criterios ecológicos para delimitar estado trófico por P y Chla-a (CEPIS, 2001)

Estado trófico	P _T (mg / L)	Chla-a (mg m ⁻³)
Agua oligotrófica	<0.04	3.5
Mesotrófico	0.04 ~ 0.06	6.6
Eutrófico	>0.8	17.39

Las tecnologías desarrolladas para alcanzar concentraciones en estado mesotrófico y mejorar la calidad del agua en lagos y embalses se pueden dividir en reducción de carga externa (CE) y CI de nutrientes. Por lo general, la primer medida de gestión es la reducción de la CE (Cooke *et al.*, 2005). Sin embargo, es un error metodológico minimizar la CI o priorizar solo la reducción de la CE sin contabilizar o estimar el porcentaje de CI que se puede generar (Bormans *et al.*, 2016). Esto se debe a que (1) La reducción de la CE puede causar los cambios deseados en los lagos, pero a menudo se observan pocos signos de recuperación, si es que los hay, en los años posteriores a la reducción de la CE y (2) La CI puede representar cerca del 80% del P_T en el cuerpo de agua, especialmente en condiciones anóxicas (Penn *et al.*, 2000; Søndergaard *et al.*, 2003).

Algunos métodos son inadecuados para las condiciones anóxicas y las dimensiones de la presa Valle de Bravo. Hansen et al. (2020) analizaron métodos para el saneamiento de cuerpos de agua, considerando sus eficiencias, tiempos para obtener resultados y los costos ponderandolos con una calificación de 1 a 3, siendo 1 la menor calificación y 3 la mayor o mejor. Los resultados mostraron que la oxigenación en zonas profundas y la inactivación del nutriente P obtienen mayor puntaje (Tabla 4). Cuando se dimensionan y aplican correctamente en combinación con acciones para reducir las CE y CI estas tecnologías permiten mejorar de forma sostenible la calidad de los cuerpos de agua.

Los métodos de *disminución de nivel de lago, dilución y remoción de agua* hipolimnética, no son viables, ya que la presa se utiliza como fuente de abastecimiento de agua para AMVM y reducir el nivel tendría un efecto negativo en el aporte, lo que afectaría a la población del AMVM (Banderas y González-Villela, 2019; CONAGUA, 2021).

Cobertura de sedimento y dragado. Aunque el dragado es una de las técnicas más utilizadas debido a su efectividad, no se recomienda, ya que puede provocar la resuspensión de sedimentos y la liberación de nutrientes o compuestos en el agua (Drizo, 2020; Hickey y Gibbs, 2009).

Tabla 4. Análisis de métodos de saneamiento de cuerpos de agua (modificada de Hansen et al., 2020)

Método	Descripción	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Tiempo	Costo	Total
Inactivación de P	Sales de Fe o Al	Hasta 95% inmovilización de P	Sales se solubilizan en ciertos intervalos de Eh y pH que ocurren en cuerpos de agua, causando toxicidad; reaplicaciones necesarias cuando no se controla CE	1	1	2	4/9
	Adsorbente insoluble	Hasta 95% inmovilización de P. Estable en intervalos de Eh y pH en cuerpos de agua; no causa toxicidad	Reaplicaciones necesarias cuando no se controla CE	2	3	1	6/9
Cobertura de sedimentos	Cubrimiento del sedimento con material plástico o particulado	Controla la carga interna de nutrientes	No controla la carga externa de nutrientes; método invasivo para la ecología	1	2	1	4/9

Método	Descripción	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Tiempo	Costo	Total
Control de niveles de agua	Reducción del nivel de agua evita formación de termoclina	Reducción de CI debido a las condiciones aerobias	Capacidad útil disminuida del cuerpo de agua	1	2	1	4/9
Suministro de O ₂ al agua de zonas profundas	Oxigenación en el fondo, causando formación de sustrato adsorbente de P	Agua con O ₂ y posible reducción de la CI	Continuo suministro de energía eléctrica; suficiente Fe requerido	2	2	2	6/9
Aumento de la circulación	Desestratificación del agua	Desplazamiento de algas fuera de la zona fótica	Se mantienen los nutrientes disponibles para crecimiento de biomasa; continuo suministro energía eléctrica	1	1	1	3/9
Dilución de nutrientes	Aumento en entrada de agua baja en nutrientes	Método natural sin efectos secundarios	Diluciones periódicas necesarias mientras no se controle la CE	1	1	2	4/9

Método	Descripción	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Tiempo	Costo	Total
Dragado	Extracción de sedimento de fondo	Reducción de CI de nutrientes; aumento de la capacidad útil	Método invasivo a la ecología del cuerpo de agua; elevado costo de transporte del material dragado	1	2	1	4/9
Ultrasonido	Rotura de vesícula de gas, que permite flotar las cianobacterias	Inocuo para el resto de la vida acuática	Cantidad de nutrientes constante; incremento en la liberación de toxinas	1	1	2	4/9
Biorremediación	Remoción de nutrientes con macrófitas	Sin insumos químicos	Extracción o cosecha requerida; efecto insignificante en cuerpos de agua	1	1	2	4/9
	Biodegradación		Poca efectividad en el sedimento poroso	1	1	2	4/9

Escala Eficiencia/Tiempo/Costo

Bueno/Alto = 3 Muy eficiente/Resultados en semanas/Bajo costo

Razonable/Regular = 2 Regular eficiencia/Resultados en meses/Regular costo

Pobre/Bajo = 1 Baja eficiencia/Resultados en años o presenta reversibilidad/Elevado costo

Sólo se recomienda realizar dragado cuando la CI es la predominante (Bormans *et al.*, 2016). Es importante tener en cuenta que estos métodos son adecuados sólo para cuerpos de agua poco profundos (< 20 m) y pequeños. Para cuerpos de agua más grandes y profundos como la presa Valle de Bravo se necesitarían equipos y maquinarias especializadas, lo que aumentaría el costo total y la complejidad en el proceso. Además, estos métodos no abordan la fuente de nutrientes en el agua y es posible que sea necesario combinarlos con otros métodos de control de la eutroficación para obtener resultados óptimos (Bormans *et al.*, 2016).

La biorremediación consiste en el uso de microorganismos como bacterias, hongos y otros organismos (Zhang *et al.*, 2020). Es importante tener en cuenta que la biorremediación no cambia la concentración total de P o nutrientes en el cuerpo de agua, sino que los metaboliza en formas menos disponibles para las algas. En la presa Valle de Bravo, entre 1991 y 1992 se trituró casi todo el lirio acuático, lo que incrementó la carga orgánica e incrementó la anoxia del hipolimnion durante la estratificación (Monroy-Ríos, 2004). A pesar de que se extrae la biomasa flotante como el lirio acuático, la lentejilla y las macrófitas de manera periódica, no se reduce la CE ni CI, ni las condiciones anóxicas (Bunce *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2020).

La inactivación de nutrientes por medio de sales metálicas han sido ampliamente utilizadas durante más de 70 años, siendo las más comunes las de aluminio, $(Al(OH)_3)$, hierro $(FeCl_3)$ o sales de Ca (Bunce *et al.*, 2018). Sin embargo, el hecho de que no sean una opción a pesar de su disponibilidad en el mercado y su bajo costo es debido a que son sensibles a los cambios redox y al pH, lo cual puede tener efectos tóxicos debido a la solubilidad del Al, lo que resulta en un aumento de los iones Al(III) tóxicos para los peces y otros organismos acuáticos (Li *et al.*, 2017). Si el cuerpo de agua o reservorio presenta frecuentemente condiciones anóxicas en el hipolimnion, los cambios en el Eh y pH no son una opción viable para la adición de Fe (Miao *et al.*, 2006; Pakhomova *et al.*, 2007). También es importante considerar que la inactivación de nutrientes reduce la CI, lo cual puede requerir una dosificación precisa de inactivadores de nutrientes y múltiples aplicaciones, en el caso de que no sean abordados los factores que contribuyen a la contaminación química y la escorrentía de nutrientes de la tierra circundante.

La aeración y oxigenación hipolimnética tiene como principio básico es mantener condiciones oxigenadas para reducir la concentración de P en el hipolimnion. Esta técnica puede ser efectiva si se mantiene una relación Fe:P adecuada, y si se combinan con medidas de reducción de la CE de nutrientes (Bormans *et al.*, 2016; Gächter y Müller, 2003). Estos sistemas no se recomiendan en embalses poco profundos (< 20m), y el costo de mantenimiento e instalación, así como el tiempo que puede tardar para llegar a condiciones de calidad óptimos pueden llegar a ser décadas (Preece *et al.*, 2019), lo cual limita su aplicación. A pesar de estas limitaciones, la aeración y oxigenación hipolimnética puede ser una herramienta útil para el control de la eutroficación en cuerpos de agua profundos y bien estratificados.

Es importante resaltar que cada método conlleva sus propias ventajas y desventajas, las cuales deben evaluarse al momento de tomar decisiones para el control de la eutroficación. Asimismo, la selección del método más adecuado debe considerar las características específicas del cuerpo de agua, los usos a los que se destina y la problemática que este presente, con el objetivo de maximizar los beneficios ambientales y minimizar el tiempo, costos e impactos negativos en el cuerpo de agua y en su uso correspondiente.

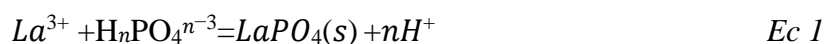
Entre los métodos presentados en la Tabla 4, se destacan el uso de adsorbentes de P y la implementación de la oxigenación hipolimnética. A continuación, se brindará una descripción detallada de estos métodos.

2.3.1 Adsorbente de fósforo

La acumulación de P en el sedimento de los lagos eutróficos ha llevado al desarrollo de adsorbentes que tienen el objetivo de inmovilizar el P tanto en el sedimento como en forma disuelta (HPO_4^{2-}), haciéndolo no disponible para el crecimiento de algas (Cooke *et al.*, 2005; Gibbs y Hickey, 2018).

Se han identificado más de 140 materiales capaces de inmovilizar P, incluidos metales como Fe, Mn, Ca, Al y Lantano (La) (Hickey y Gibbs, 2009). Sin embargo, cada adsorbente tiene limitaciones. Por ejemplo, Fe y Mn son sensibles a cambios redox, y la adición de Ca es más adecuada para sistemas con pH alto (>8) (Reedyk *et al.*, 2001), reduciendo la efectividad de estos adsorbentes sólo en ciertos intervalos de Eh y pH, siendo ineficaces en las condiciones reducidas del hipolimnion anóxico en lagos estratificados (Gomez *et al.*, 1996). Para abordar este problema, se han desarrollado compuestos o adsorbentes que no son sensibles a redox o pH (Funes *et al.*, 2016). Los adsorbentes selectivos como Phoslock® (Patente de EE. UU. 6350383) se ha utilizado ampliamente en los últimos 30 años en más de 300 cuerpos de agua incluyendo lagos, embalses, ríos embalsados, estanques y aguas salobres y salinas en más de 30 países (PET, 2023).

Phoslock® está diseñado para remover HPO_4^{2-} del agua mediante la unión entre lantano (La(III), que es un elemento de tierras raras (REE) de origen natural, incrustado dentro de una matriz de arcilla de bentonita modificada, con una composición de 5% de La(III) y 95% de arcilla (Bishop *et al.*, 2014). El La(III) tiene una afinidad de unión muy alta por HPO_4^{2-} (relación molar 1:1 La:PO₄) este se adsorbe formando un compuesto sólido, insoluble llamado Rhabdophano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), el cual es biológicamente inerte, con una solubilidad baja ($K_{sp} = 10^{-24.7}$ a $10^{-25.7}$) resistente a la disolución bajo cambios de pH (4 -11) o condiciones anóxicas (Eh bajo), convirtiéndose en el elemento activo para eliminar HPO_4^{2-} , por lo cual, ya no será disponible para uso de producción primaria (Bishop *et al.*, 2014; Haghseresht *et al.*, 2009; Ross *et al.*, 2008).



La eficiencia de Phoslock® está en una relación de 100 kg de Phoslock® / 1 kg de P, siendo esta la dosis de aplicación necesaria para inactivar P (Bishop *et al.*, 2014). Este se puede aplicar como suspensión, lodo o gránulo seco sobre la superficie del lago (Figura 2),

Phoslock® Environmental Technology (PET, 2017) describe ampliamente las formas de aplicación desde; aplicación en tierra, aplicación dinámica y/o inyección directa a los sedimentos a través del sistema de tubería de descarga.



Figura 2. (1) Aplicación de Phoslock® en cuerpo de agua eutrófico y (2) Phoslock® granulado (PET, 2017)

Después de la aplicación, los resultados son instantáneos (> 50 min), como fue reportado por Zamparas *et al.* (2015), quienes evaluaron la remoción de P en soluciones acuáticas de P (KH_2PO_4) con concentraciones iniciales variables, que abarcan un intervalo desde 0.05 hasta 5 mg/L. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), y con un pH constante de 7 durante un período de 3 horas. En contraste con lo reportado Márquez-Pacheco *et al.* (2013) que encontraron efectos hasta dos semanas después en muestras compuesta de agua y sedimento de la presa Valle de Bravo.

Se han observado cambios temporales en la turbiedad después de la aplicación de Phoslock® (Bishop *et al.*, 2014), y disminución en la concentración de Chla-a (Robb *et al.*, 2003). En cuanto a los porcentajes de reducción de P, el promedio se encuentra en un 90% de P (Bishop *et al.*, 2014; Haghseresht *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2021; van Oosterhout y Lürling, 2013). Zeller y Alperin (2021) encontraron que la adición de Phoslock® disminuyó la concentración de P en la columna de agua sin diferencias significativas entre las condiciones anóxicas y oxidadas. Sin embargo, también demostraron que Phoslock® puede actuar como una fuente de amonio (NH_4^+) incrementando hasta en un 275% la concentración en la columna de agua, lo que concuerda con lo encontrado por Li *et al.* (2021), quienes reportan que después de la adición de Phoslock®, el N remineralizado se liberaba cada vez más como NH_4^+ en lugar de N_2 a través del proceso de nitrificación-desnitrificación, siendo un factor a considerar para su aplicación.

Por otro lado, se han reportado casos donde Phoslock® no reduce las concentraciones de P. Reitzel *et al.* (2013) y Spears *et al.* (2013) encontraron que el Phoslock® se desempeñó mejor en aguas blandas en comparación con aguas duras y concluyen que el carbonato de calcio (CaCO_3) probablemente estaba compitiendo con el fosfato para unirse a La(III), ya que puede formar un enlace fuerte con los aniones como carbonatos (CO_3^{2-}) o carbono orgánico disuelto (COD) formando sales de lantano ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$). Suponiendo que el lago presente concentraciones considerables de CO_3^{2-} y COD, podría ser que Phoslock® no sea una

alternativa funcional como en otros cuerpos de agua (Dithmer *et al.*, 2016; Lürling *et al.*, 2014)

Otro factor a considerar es la presencia de ácidos húmicos, Spears *et al.* (2013) y Lürling *et al.* (2014) y han reportado la liberación de La(III) y HPO_4^{2-} debido a la interferencia de estos ácidos, Lürling *et al.* (2014) también asocia el tiempo de contacto y mezcla de Phoslock® a la columna de agua como factor importante en la eficacia.

Respecto a la toxicidad, se ha encontrado experimentalmente la biocacumlación de La(III) previamente de Phoslock® en crustáceos como el camarón (*Procambarus*), en concentraciones proporcionales al estar expuesto a esta arcilla modificada (Spears *et al.*, 2013 y Van Oosterhout *et al.*, 2014), contrario a lo reportado por Lürling y Tolman (2010) los cuales reportaron que sólo el 0.001% del La(III) incrustado en la arcilla es liberado y esto no afecta ningún estado de vida de la especie *Daphnia magna*. No obstante, Herrmann *et al.* (2016) revisaron los efectos ecotóxicos en varios organismos acuáticos, incluyendo algas, crustáceos y peces, encontrando que el La(III) no es tóxico para estos organismos, lo que sugiere que la aplicación de Phoslock® es segura para el medio ambiente acuático. Sin embargo, el estudio también destacó la necesidad de establecer criterios de calidad de agua y sedimentos para el La(III), ya que actualmente no existen, destacando la necesidad de realizar más investigación para determinar los efectos a largo plazo de la aplicación de Phoslock® y la acumulación de La en los sedimentos.

Otro factor a considerar es la CE de P, lo cual interfiere con el saneamiento del embalse (Epe *et al.*, 2017; Lürling y Mucci, 2020). De acuerdo a cómo se estudió para la presa Valle de Bravo mediante experimentos de mesocosmos, donde se evaluó la factibilidad, describió y aplicó un modelo que determina la cantidad de adsorbente y la frecuencia de aplicación necesaria para controlar las concentraciones de P. Encontrándose que es posible secuestrar el P del sedimento en un periodo de un año después de la adición, pero hasta que no se controlen las CE ($\approx 36\%$ P) se tendría que adicionar Phoslock® de manera recurrente, aumentando así el costo del saneamiento (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013).

Sin embargo, se debe considerar que el P es un nutriente cuyas reservas en el mundo se están agotando (Elser, 2012). Por este motivo se considera que la mejor forma de manejar este nutriente no es mediante inmovilización en cuerpos de agua, sino mediante su eliminación antes de entrar a los cuerpos de agua, de tal forma que se pueda reusar de forma sostenible. Es decir, extraerlo del agua residual de la forma más pura posible, reduciendo así el volumen y permitiendo su comercialización.

Un ejemplo, es la estruvita ($(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que ha demostrado reducir la contracción de P mediante precipitación química, convirtiéndose en un producto potencialmente comercializable para la industria de fertilizantes (Le Corre *et al.*, 2009). La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) reporta que esta industria demanda $49\,096 \pm 7\,734$ miles de toneladas de P y ácido fosfórico (P_2O_5) al año (FAO, 2022). Sin embargo, el éxito de la implementación de procesos de estruvita en las PTAR depende de su sostenibilidad económica, siendo el principal desafío es lograr que la recuperación de

P sea rentable teniendo en consideración los costos de producción, traslado y el valor de precipitación en comparación con el costo en el mercado de productos fertilizantes (Le Corre *et al.*, 2009). Considerando que los países ubicados en las áreas tropicales húmedas de América Central y del Sur, la deficiencia de P es la principal limitación para la productividad agrícola y que la demanda de fertilizantes fosfatados está en aumento (Chispim *et al.*, 2019). Algunas de las opciones de manejo y reuso de P se presentan en la Tabla 5. Chispim *et al.* (2019) menciona que en Latinoamérica y México principalmente se presentan condiciones de lodos activados, reactores anaerobios, caudales y tamaños de las PTAR (caudal tratado < 25 L/s), lo cual permite sugerir algunos escenarios para la recuperación de P.

Tabla 5. Forma de manejar y reusar fósforo

Práctica de reúso de fósforo	Método de precipitación	Costo	Factibilidad ¹⁻³	Transporte
Precipitación de estruvita para producción de fertilizantes ^{1, 2}	Precipitación mediante adición de reactivos químicos en PTAR	Costos variables dependiendo del tamaño de la planta, la disponibilidad de reactivos químicos y la infraestructura existente	En países desarrollados (PD) es factible común en PTAR con suficiente espacio y capacidad para la instalación de equipo. En países en vías de desarrollo (PVD) es una práctica emergente con potencial de implementación en algunas PTAR, pero con desafíos en costos e infraestructura	Fácil de transportar, requiere la adición constante de químicos
Aplicación de biosólidos y lodos en agricultura ²	Biosólidos y lodos tratados	Costos bajos a moderados, dependiendo del manejo y tratamiento previo de los biosólidos o lodos	En PD factible con infraestructura adecuada, regulaciones claras y conciencia pública. En PVD adopción limitada debido a desafíos en regulación, infraestructura y falta de conciencia, pero con potencial para aumentar su utilización con una gestión adecuada	Transporte local o regional, dependiendo de la ubicación de las plantas de tratamiento
Remoción de P en humedales construidos ³	Precipitación en sedimentos, formación de fosfatos insolubles, y adsorción en la vegetación y sustrato del humedal	Costos bajos a moderados, dependiendo del tamaño y diseño del humedal	Práctica utilizada en PD y PVD, factible con conocimientos técnicos adecuados y disponibilidad de terrenos adecuados para la construcción de humedales	Transporte local o regional de los materiales de construcción y mantenimiento de los humedales

Práctica de reúso de fósforo	Método de precipitación	Costo	Factibilidad ¹⁻³	Transporte
Uso de productos orgánicos en agricultura ⁶	Composta, estiércol, guano, y otros productos orgánicos	Costos variables dependiendo del tipo y cantidad de producto orgánico utilizado, pero en general moderados a bajos	Práctica común en la agricultura en PD con acceso a productos orgánicos y conocimientos técnicos. En PDV potencial de ser una opción sostenible y de bajo costo	Transporte local o regional, dependiendo de la disponibilidad de productos orgánicos

¹ Cordell *et al.* (2011); ² Li *et al.* (2019); ³ Chrispim *et al.* (2019); ⁴ Torri *et al.* (2017); ⁵ Vymazal (2002); ⁶ Cordell y White (2013)

2.3.2 Oxigenación hipolimnética

La anoxia en el hipolimnion de lagos o embalses es uno de los primeros signos de eutroficación que conduce a cambios indeseables en la calidad del lago, como la movilización de nutrientes, la solubilización de metales y la limitación de la distribución de organismos (Cooke *et al.*, 2005; Miao *et al.*, 2006). Este fenómeno puede ocurrir de manera natural durante el período de estratificación, cuando la termoclina limita la transferencia de O_2 desde el epilimnion (la capa superior y menos densa) hasta el hipolimnion (la capa más profunda, fría y densa), lo que genera una separación física en el lago (Wetzel, 2004). Además, la anoxia puede ocurrir cuando la respiración acuática y la descomposición aerobia de la materia orgánica exceden la cantidad de OD disponible (Winton *et al.*, 2019).

Existen varios métodos empleados para combatir la anoxia hipolimnética como: La agitación mecánica y el retorno de agua hipolimnética, la inyección directa de aire, mezcla vertical de agua epilimnética óxica en el hipolimnion y la inyección directa de O_2 puro a través de sistemas de oxigenación hipolimnética (HOS) (Figura 3). Para mejorar la eficiencia del intercambio de gases, se ha utilizado O_2 (g) debido a que el aire contiene 20 % de O_2 (g), a diferencia del 85 al 100 % del O_2 (g) (Cooke *et al.*, 2005).

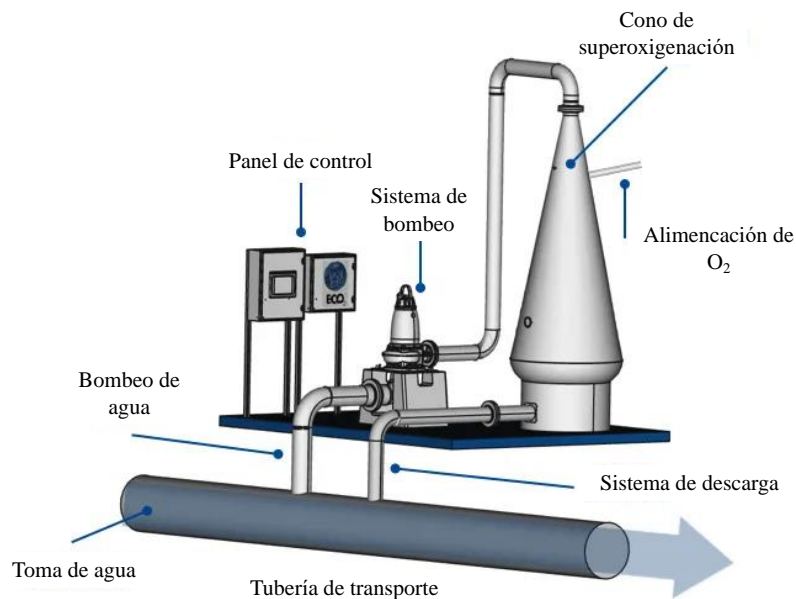


Figura 3. Sistema de oxigenación hipolimnética (ECO Oxygen Technologies, 2017)

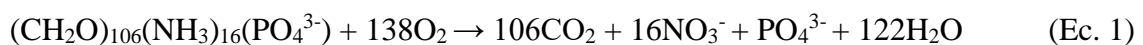
El objetivo de la oxigenación hipolimnética es alcanzar condiciones oxidadas con concentraciones de OD mayores a 5 mg/L mientras es mantenido un ambiente normal de agua fría, lo que no altera la termoclina (Cooke *et al.*, 2005). Éstas condiciones propician la formación de óxidos metálicos ($FeOOH$ y MnO_2), los cuales pueden adsorber HPO_4^{2-} , reportando remoción en agua de entre 30 y 80% (Liboriussen *et al.*, 2009). Además disminuye la concentración de compuestos reducidos como $Fe(II)$, $Mn(II)$ sulfuro de hidrógeno (H_2S) y NH_4^+ , la disponibilidad de mercurio (Hg) y metilmercurio ($MeHg$) (Beutel

et al., 2015; Bryant *et al.*, 2011) y la degradación de la materia orgánica se cambia de anaerobia a aerobia .

Esta técnica ha sido modificada y mejorada desde su descripción inicial en 1981 y 1982, y se ha implementado de manera exitosa en más de 30 embalses (Preece *et al.* 2019). Un caso de éxito es el embalse Camanche en California, donde la aplicación de HOS durante doce años logró reducir la concentración de clorofila en un 79%, aumentando la visibilidad promedio de disco Secchi diez veces (de 0.47 a 4.9 m), disminuyendo las cianobacterias en más del 95% y las diatomeas en un 75%. Además, se observó una disminución sustancial en los niveles de P_T , N_T y el NH_4^+ disminuyeron sustancialmente (>50%), mientras que las comunidades zooplanctónicas experimentaron un incremento (Beutel y Horne, 1999; Horne y Beutel, 2019).

Preece *et al.* (2019) realizó una revisión del efecto de HOS y resume los embalses donde la aplicación de HOS no han mejorado la calidad del agua. Uno de los casos más mencionados son los lagos Baldegg y Sempach en Suiza donde por más de diez años se adicionó O_2 de manera constante sin lograr una reducción del P. Se concluyó que el aumento de la concentración de OD no aumentó la capacidad de retención del sedimento de P, y que la relación mínima para esta retención debería ser $Fe:P > 2:1$ (Gächter y Müller, 2003). También se sugiere que se deben obtener información de sedimento del lago sobre los niveles de Fe y S para garantizar que las relaciones Fe:S sean lo suficientemente altas para que el HOS sea efectiva (Wang *et al.*, 2018).

Otros casos han demostrado deficiencias con la aplicación de HOS, debido al contenido de materia orgánica, ya que cuando se oxida consume todo el O_2 , aumenta el CO_2 y reduce al Fe, incrementándose el pH, y si hay demasiado P ligado a la materia orgánica en el sedimento, puede liberarse a la columna de agua (Larsen *et al.*, 2019; Liboriussen *et al.*, 2009). Esto se puede describir mediante la siguiente reacción de la ecuación 1:



Los iones H^+ generados durante este proceso pueden reaccionar con los minerales del sedimento, lo que lleva a la disolución del mineral y a la liberación de cationes como Ca(II), Mg(II) y Fe(II) formando precipitados. Su precipitación en forma de minerales carbonatados es posible debido a una sobresaturación detectada en las aguas intersticiales. Por ejemplo, para dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), calcita ($CaCO_3$), magnesita ($MgCO_3$), siderita ($FeCO_3$) y rodocrosita ($MnCO_3$), se reduce su capacidad de sustrato adsorbente tanto para Fe y Mn, siendo un factor a considerar para la efectos a largo plazo de HOS (Mejia *et al.*, 2016; Orucoglu *et al.*, 2022; Van Cappellen, *et al.*, 1993).

Dentro de los posibles efectos secundarios, sería una sobrestimación errónea de la aplicación de O_2 cuando el agua está sobresaturada de N_2 lo que podría conducir a una embolia gaseosa o coloquialmente llamada “enfermedad de las burbujas” en los peces. Esto debido a la liberación de gases disueltos en el agua, como el O_2 y el N_2 que se acumulan en los tejidos

de los peces, especialmente cuando se producen cambios bruscos en la presión del agua, como durante la transferencia de peces a un nuevo entorno o debido a fluctuaciones repentinas en la presión atmosférica (Seelos *et al.*, 2021; Toffolon *et al.*, 2013). Bormans *et al.* (2016) describen que la aplicación de HOS puede causar un cambio en la dominancia de cianobacterias hacia algas verdes y diatomeas si el cuerpo de agua es lo suficientemente profundo como para limitar la disponibilidad de luz, y si los dispositivos de oxigenación o aireación están distribuidos horizontalmente de manera adecuada en el lago.

La profundidad también es un factor a considerar, en cuerpos de agua poco profundos (< 10 m), la disolución de O₂ dentro de la columna de agua es limitada, lo que hace que las técnicas de oxigenación, como la columna de burbujas y los difusores lineales o las cámaras de contacto sumergidas, sean menos efectivas (Larsen *et al.*, 2019; Munger *et al.*, 2016; Toffolon *et al.*, 2013).

Para el diseño de estos sistemas se requiere información sobre el cuerpo de agua, hidrodinámica, batimetría, el OD en el cuerpo de agua, así como la temperatura y la profundidad, además, para determinar el número de unidades, dependerá de la cantidad de OD a suministrar para el saneamiento, así como el área para maquinaria, instalación eléctrica, tuberías de bombeo y oxigenadores (Singleton y Little, 2006).

La información para la implementación de HOS en la presa Valle de Bravo se ha estudiado desde que en el año 2015 consultores del Banco Mundial recomendaron la oxigenación del agua para control de P en la presa (CONAGUA-BM, 2015). Con la información recabada en estudios anteriores como la caracterización de los sedimentos (Conagua-IMTA, 2010), especiación de P (Márquez-Pacheco y Hansen, 2017), la estimación de la carga interna de P (Hansen y Márquez-Pacheco, 2015), la demanda de O₂ (Hansen *et al.*, 2017), la aplicación de métodos de saneamiento como el adsorbente selectivo de P y su modelo (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013), así como el planteamiento de posibles escenarios de solución para el estado de eutroficación en el embalse. Donde se consideró la ventaja de aplicar adsorbente selectivo y oxigenación simultáneamente para obtener resultados durante más tiempo. Sin embargo, aún no se ha generado información sobre la relación Fe:P en la presa Valle de Bravo, así como su variación en agua y sedimento y cómo esta relación fluctúa durante el periodo de estratificación y mezcla.

2.4 Retención de fósforo y relación con hierro

La liberación de P en el sedimento es un proceso complejo que involucra una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, tales como: intercambio iónico, mecanismos de intercambio de ligandos, disolución de precipitados, procesos de mineralización, liberación de células vivas y autólisis de células (Reynolds y Davies, 2001). Estos procesos de liberación de P se ven afectados por varios factores como pH, Eh, temperatura, luz, materia orgánica, nitrato, SO₄²⁻, la resuspensión del sedimento, el tipo de sedimento, la actividad microbiana, béntica y macrófica del embalse (Bloesch, 1995; Caraco *et al.*, 1993; Christophoridis y Fytianos, 2006; Forsberg, 1989; Wu *et al.*, 2019). A continuación, se describen brevemente.

- Desorción: El P adsorbido en la superficie del sedimento se libera nuevamente en la columna de agua debido a cambios en las condiciones ambientales como, pH, temperatura o fuerza iónica. (Neupane *et al.*, 2014; Ruttenberg y Sulak, 2011; Xie *et al.*, 2019).
- Mineralización: El P orgánico en los sedimentos puede ser mineralizado por microorganismos a través de procesos de degradación aerobia o anaerobia, convirtiéndolo en formas inorgánicas de P que pueden liberarse en el agua (Hupfer y Lewandowski, 2008; Smolders *et al.*, 2006).
- Resuspensión: En lagos poco profundos (< 20 m) la acción del viento puede aumentar la concentración de P. Sin embargo, esto depende de las condiciones de equilibrio entre el sedimento y el agua (Bloesch, 1995; Søndergaard *et al.*, 2003).
- Condiciones redox y pH: La liberación puede verse implicada desde la reducción de Fe(III) a potencial redox (Eh) < 200 mV y a pH > 8 (Christophoridis y Fytianos, 2006). Estas condiciones pueden ser producto de los procesos de mineralización aerobia o anaerobia en los sedimentos lo que conduce a una disminución de Eh y a un aumento de pH como resultado de la producción de CO₂.
- Temperatura. Es un factor importante ya que aumenta la tasa de mineralización de la materia orgánica, incrementando la demanda de O₂ y la tasa de sedimentación consigo (Hupfer y Lewandowski, 2008; Smolders *et al.*, 2006).
- Bioturbación: La presencia y actividad de micro y macroorganismos (lombrices y moluscos) perforan y debilitan el sedimento por la disminución de la densidad aparente y liberan P al agua (Kronvang *et al.*, 2006).

A pesar de los diversos mecanismos que intervienen en la movilidad del P, se ha reconocido que el principal factor es el Fe, debido a que la capacidad adsorbente de este elemento puede generar una permanencia a largo plazo (Rothe *et al.*, 2015). De manera natural, en los cuerpos de agua, el Fe se encuentra en forma de iones ferrosos (Fe(II)/Fe²⁺) y férricos (Fe(III)/Fe³⁺), hidróxido de hierro (Fe(OH)₃), óxidos de hierro y oxihidróxidos (Fe₂O₃, FeOOH), según el pH de la solución y el potencial de oxidación-reducción (Figura 4). Los cambios en el estado redox de hierro en los sedimentos del lago tienen un efecto importante en el ciclo del P (Mortimer, 1941).

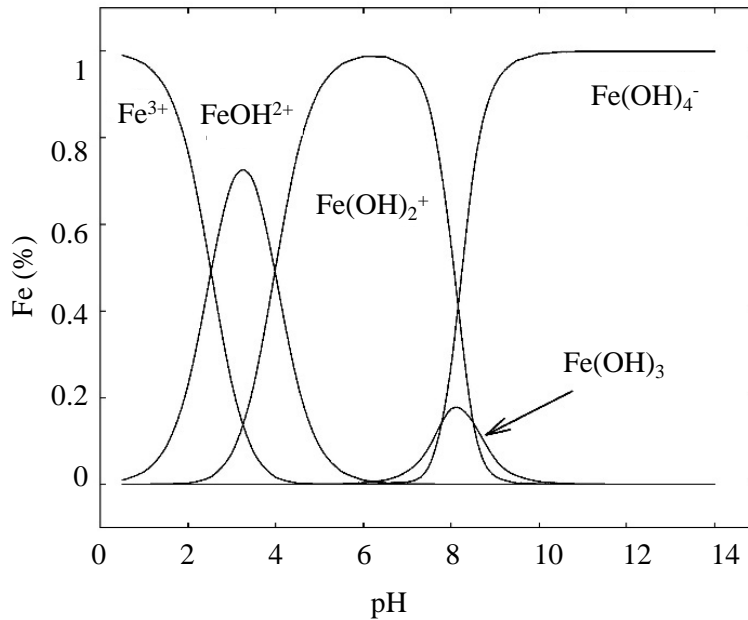


Figura 4. Especiación de Fe en agua. Condiciones: [Fe 1 mol] (tomado de Millero, (2001)

El modelo conceptual de la relación de Fe:P para la retención y movilización de P en el sedimento fue propuesto por Einsele (1936), y posteriormente fue modificada por Mortimer (1941). Este modelo considera al P adsorbido en una “microcapa” de FeOOH u oxi-hidróxidos de Fe(III) sobre la superficie del sedimento en condiciones óxicas, proporcionando una alta retención de P en el sedimento (Mortimer, 1941). Pero en condiciones anóxicas o reducidas, los oxi-hidróxidos de Fe(III) tienden a reducirse a Fe(II), lo cual puede inducir la liberación de P adsorbido del sedimento (Gächter y Müller, 2003; Wang *et al.*, 2018).

Existe un paradigma de la relación Fe:P ideal, adecuada u óptima para la retención de P. Esto debido a que investigaciones han descrito que las relaciones que van desde >1:1 (Smolders *et al.*, 2001), >2:1 (Gächter y Müller, 2003), 15:1 (Jensen *et al.*, 1992), 35:1 (Wang *et al.*, 2018) y hasta 50:1 (Ding *et al.*, 2016) pueden retener el P a través de la formación del mineral Fe(III). Por ejemplo, vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Gächter y Müller, 2003; Rothe *et al.*, 2015). Este amplio intervalo de relaciones Fe:P para la retención del P ha sido relacionado con los siguientes factores;

- Condiciones redox: El Eh desempeña un papel importante en la relación Fe:P. Bajo condiciones aeróbicas y $\text{Eh} > 200 \text{ mV}$ el Fe se encuentra principalmente en su forma oxidada Fe(III), capaz de adsorber P, mientras que en condiciones anaeróbicas o Eh reducido ($< -100 \text{ mV}$), el Fe se reduce a Fe(II), siendo incapaz de adsorber P (Kraal *et al.*, 2015).
- pH. El pH puede tener un efecto en las interacciones Fe y P, ya que afecta varios factores, como los siguientes; (1) La especiación de P (Figura 1) y Fe (Figura 4); (2)

La carga superficial de los óxidos de Fe, la cual varía con el pH. Bajo condiciones de pH bajo, los minerales de Fe tienden a tener una carga superficial más positiva, lo que favorece la atracción y unión de los iones de P con carga negativa, influyendo así en su capacidad de adsorción de P (Dzombak y Morel, 1990); (3) La solubilidad de los óxidos de Fe, en condiciones ácidas la solubilidad del Fe aumenta, lo que lleva a concentraciones más altas de Fe(II) en el agua. En este escenario, la relación Fe:P puede disminuir debido a la mayor disponibilidad de Fe en forma disuelta (Dzombak y Morel, 1990; Millero *et al.*, 1995).

- Composición del sedimento: La composición mineralógica del sedimento puede influir en la relación Fe:P (Friese *et al.*, 2021). Los sedimentos ricos en minerales que contienen Fe, como los óxidos e hidróxidos de Fe, pueden contribuir a una mayor relación Fe:P, debido a la disponibilidad de Fe para unirse al P, la cantidad de FeOOH, sólo es cerca del 10% de la cantidad de hierro total (Fe_T) (Huang *et al.*, 2021; Parfirx *et al.*, 1978; Smolders *et al.*, 2001).
- Materia orgánica: Los procesos de mineralización aeróbica y anaeróbica en sedimentos conducen a una disminución del pH como resultado de la producción de dióxido de carbono (CO_2) (Hupfer y Lewandowski, 2008; Song y Müller, 1999). Esta disminución en el pH puede llevar a la disolución de la calcita ($CaCO_3$), que en aguas duras puede unir P como apatita ($Ca_5(PO_4)_3$.) o hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$.), siendo un mecanismo alternativo de liberación de P en condiciones anóxicas (Golterman, 2001). Además, los grupos funcionales cargados negativamente en sustancias orgánicas (por ejemplo, carboxilo, fenol) pueden interactuar los óxidos de Fe (cargados positivamente) y alterar la adsorción de P (Vindedahl *et al.*, 2016; Watts, 2000; Weng *et al.*, 2012).
- Interacción con otros compuestos: Debido a que los FeOOH pueden adsorber especies químicas (Dzombak y Morel, 1990), por ende existe una competencia de sorción por estos sitios de Fe(III) compuestos como, selenato (Se(VI), arsenato (As(V)) (Gao y Mucci, 2003; Neupane *et al.*, 2014) , silicio (Si) (Koski-Vä hä lä *et al.*, 2001) y azufre (S) (Caraco *et al.*, 1989, 1993; Chen *et al.*, 2021; Glombitza *et al.*, 2013; Halajnia *et al.*, 2013; Thamdrup *et al.*, 1994; Weng *et al.*, 2012).

Estos factores y procesos mencionados anteriormente interactúan de manera compleja en la interfaz agua-sedimento de los cuerpos de agua, y su comprensión es fundamental para evaluar el ciclo de nutrientes, la eutroficación y la salud del ecosistema acuático. La competencia entre SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} por Fe ha sido objeto de estudio en varias investigaciones, sin embargo, aún no se ha desarrollado un modelo conceptual generalizado que proporcione relaciones S:P, Fe:S o Fe:S:P como indicadores de competencia (Caraco *et al.*, 1989, 1993; Chen *et al.*, 2021; Golterman, 1995; Johnston *et al.*, 2014; Rozan *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2019; Zak *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2019). Esto resalta la complejidad de las interacciones en la adsorción de P en óxidos de Fe y la importancia de seguir investigando

para comprender completamente estos procesos y sus implicaciones en los ecosistemas acuáticos.

2.5 Competencia entre azufre y fósforo por hierro

En la literatura se menciona desde 1948 que el S puede afectar la relación Fe:P al bloquear el ciclo de Fe y liberar P haciéndolo disponible para la productividad primaria (Hasler y Einsele, 1948). Esta hipótesis se sustentaba en resultados experimentales como los de Sugawara *et al.* (1957), quienes mostraron que la liberación de P ocurre simultáneamente con la formación de sulfuro ($S^{2-}/S(-II)$). El efecto SO_4^{2-} en la liberación de P no fue comprobado hasta que Curtis (1989) estudió los efectos de la lluvia ácida (H_2SO_4) en los florecimientos algales, y reportó que los embalses que presentaban concentraciones "anormales" de SO_4^{2-} (> 192 mg/L) presentaban una liberación de P hasta cinco veces mayor respecto a la liberación en cuerpos de agua sin el aumento o presencia de lluvia ácida. En el mismo año, Caraco *et al.* (1989) realizaron un análisis de 23 lagos que mostraba que solo aquellos cuerpos de agua con una concentración intermedia de SO_4^{2-} (100 a 300 μM) se ajustaban al modelo de competencia o liberación de P. Los cuerpos de agua bajos en SO_4^{2-} (< 60 μM) tuvieron una baja liberación de P en condiciones óxicas y anóxicas, y los sistemas altos en SO_4^{2-} (~ 3000 a 30000 μM) tuvieron una alta liberación de P en ambas condiciones, concluyendo que el SO_4^{2-} controla la liberación del P del sedimento y explica mejor el eflujo de fosfato que el O_2 . Estos mismos autores en 1993 analizaron la información de 51 lagos del norte de América demostrándose una relación negativa entre la relación Fe:P y la concentración de SO_4^{2-} en lagos dulces estacionalmente anóxicos (Caraco *et al.*, 1993).

Caraco *et al.* (1993) describieron tres factores que posiblemente afectaban el modelo Fe:P, 1) La disminución de la sorción de PO_4^{3-} en los $FeOOH$ debido a un aumento en el pH causado por la reducción de SO_4^{2-} , 2) El S(-II) se puede oxidar junto con la reducción de Fe (III)/(II) disminuyendo el potencial de unión de P en los sedimentos y 3) El H_2S puede aumentar la tasa de liberación de P de las reservas de polifosfato microbiano, en este último mecanismo el autor menciona que necesitan más estudios para distinguir entre estos posibles mecanismos. Estos dos últimos factores fueron comprobados por medio de los resultados de Roden y Edmonds (1997) demostrando que la liberación del P no está relacionada con la competencia por sitios de sorción o el aumento de pH, sino que hay una correlación lineal entre la reducción microbiana de SO_4^{2-} , descubriendo que la reducción bacteriana de Fe sólo podía disolver entre el 3% y el 25% del P de la fase sólida inicial en incubaciones sin SO_4^{2-} , mientras que su presencia provocaba la formación de sulfuros de hierro (FeS_x) con un tasa de liberación de 33 al 100%, similar a lo investigado por Rozan *et al.* (2002) donde la liberación de P en el agua intersticial y las condiciones reducidas producían FeS_x .

Con base en la literatura se ha establecido como un mecanismo de competencia (Figura 5), el aumento de S(-II) proveniente generalmente de la descomposición de la materia orgánica o de la reducción de SO_4^{2-} disuelto en el interfaz agua-sedimento (Chen *et al.*, 2021; Ding *et al.*, 2012; Glombitza *et al.*, 2013) y a través de una serie de reacciones redox, el S(-II) inmoviliza el Fe reactivo formando precipitados de sulfuros de hierro como mackinawita

(FeS) y FeS₂ altamente insolubles (condiciones anóxicas), reduciendo así la capacidad de adsorción de HPO₄²⁻ debido a la falta de regeneración de Fe(III), liberando P en el sedimento (Caraco *et al.*, 1993; Golterman, 1995).

En la literatura, se ha observado que la competencia o interferencia se mencionan principalmente en relación con las condiciones de eutroficación, que se caracterizan por una alta productividad o florecimiento algal (Figura 5) (Caraco *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2019). Estas condiciones específicas de eutroficación han sido objeto de estudio en relación con la interferencia de SO₄²⁻ en la adsorción de Fe(OOH) ≈ P. Debido a que no se ha encontrado información que el SO₄²⁻ interfiera o compitan en cuerpos de agua oligo y mesotróficas (Chen *et al.*, 2021; Holmer y Storkholm, 2001). Por otro lado, se ha observado que SO₄²⁻ puede actuar como aceptor de electrones, degradando la materia orgánica cuando se han agotado O₂ y nitrato (NO₃⁻) (De Groot, 1991). SO₄²⁻ aumenta la alcalinidad, debido a la producción de H⁺ durante la sulfato reducción (S(VI)/(-II) (Tabla 1), creando un entorno de pH más propicio para la descomposición de la materia orgánica (Smolders *et al.*, 2006).

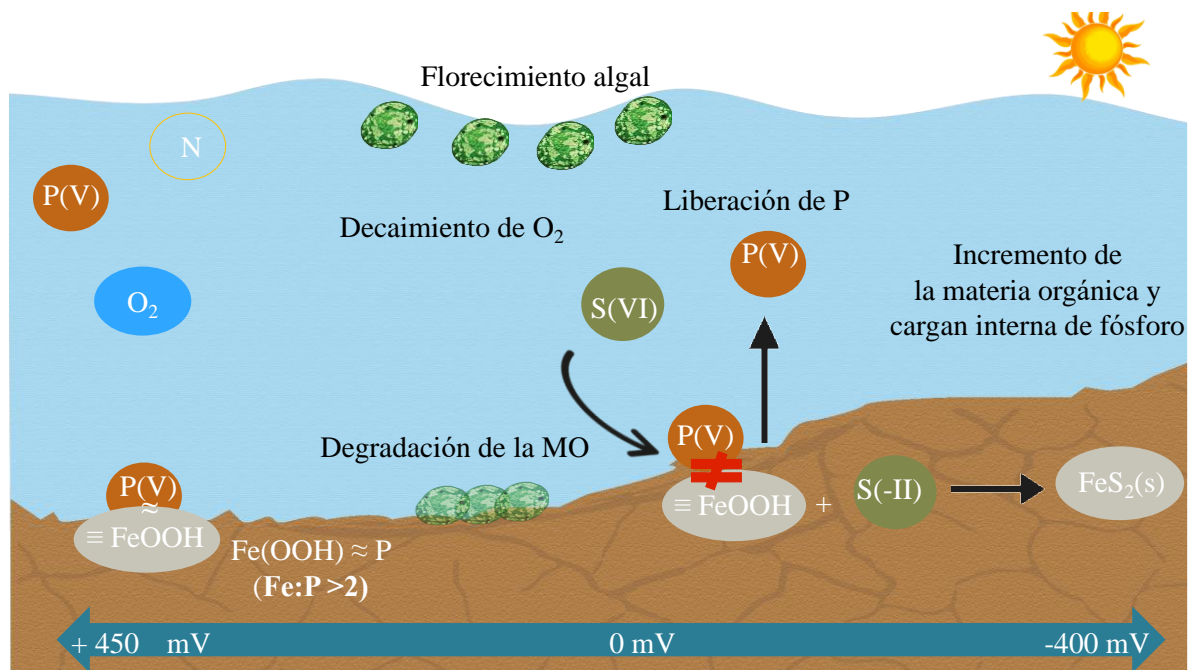


Figura 5. Diagrama de competencia por sulfato en la relación Fe:P

Caraco *et al.* (1989, 1993) y De Groot, (1991) reportaron la liberación de P provocada por H₂S, pero solo si hay un gran exceso de H₂S. El P es liberado de Fe(OOH)≈P solo si ≈75% o más de FeOOH era convertido en FeS. Incluso cuando era convertido el 100% todavía no se liberaba todo el P.

Por otra parte, se han reportado un amplio intervalo de concentraciones (μM) de SO₄²⁻, donde hay interferencia o competencia (Tabla 6), las cuales van desde 300 (Caraco *et al.*, 1989), 800 (Hansel *et al.*, 2015), 1 500 a 3 000 (Wu *et al.*, 2019), hasta 7 900 μM (Chen *et al.*, 2021)

siendo las concentraciones reportadas recientes en cuerpos de agua dulce, pero no ha sido descrita una concentración o relación de manera concreta ni generalizada (Zak *et al.*, 2021). Debido a múltiples factores como la concentración de S, la cual suele ser de 2 a 3 órdenes de magnitud mayor que la del P en el sistema acuático (Baldwin y Mitchell, 2012), este valor ha sido puesto a considerar por lo reportado en Zak *et al.* (2021), quienes realizaron una revisión detallada de la concentración de S en los cuerpos de agua, sus fuentes, concentraciones y fluctuaciones a través del tiempo concluyendo que el ciclo hidrogeoquímico del S ha sido modificado a nivel mundial por la deposición atmosférica, los combustibles fósiles (SO₂), la lluvia ácida (H₂SO₄), los fertilizantes de la descarga agrícola y la materia orgánica.

Tabla 6. Concentración de sulfato en lagos

Lago	SO ₄ ²⁻ (μM)
Presa Valle de Bravo	40–60 ¹
No contaminados por SO ₄ ²⁻	~100–300 ²
	800 ³
	~10–500 ⁴
	> 300 ⁵
Contaminados por SO ₄ ²⁻	> 1000 ⁴
	2 600–7 800 ⁵
	> 28 000 ⁶

¹ Recopilado por Sandoval-Chacón (2023); ² Caraco *et al.* (1989); ³ Hansel *et al.* (2015); ⁴ Holmer y Storkholm, (2001); ⁵ Zaak *et al.* (2006); ⁶ Kraal *et al.* (2013)

Estos cambios en las concentraciones no sólo se encuentran en el ciclo del S, sino también en el de Fe y P (Blomqvist *et al.*, 2004; Hall *et al.*, 2006). La relación Fe:P antes de la revolución industrial (1790) era de 4.1:1, ahora el promedio en los reservorios se han reducido a 1.9:1 en promedio (Caraco *et al.*, 1993). Esto por múltiples casos como son, el aumento de P en el agua y la reducción de Fe (Ding *et al.*, 2016; Hall *et al.*, 2006). Por ende, Wang *et al.* (2018) plantean considerar las relaciones Fe:P y Fe:S (mol:mol) como índice para estimar el potencial de liberación de P. Sus resultados demostraron que la CI de P puede ser reducida cuando Fe/P > 30 y Fe/S > 6, siendo mayor a lo descrito por Caraco *et al.* (1993) y Jensen *et al.* (1992) los cuales describían una relación 10~15 Fe:P ideal. Esta variación de resultados se puede explicar porque los reservorios actuales presentan en promedio un

aumento de P, además el incremento de contaminantes y otras sustancias como aniones, metales pesados y materia orgánica en la superficie de los oxihidróxidos de Fe impiden la adsorción de P.

Por consiguiente, es importante tener en cuenta las relaciones Fe:P y Fe:S cuando se realiza un dimensionamiento para realizar un saneamiento o modificación de alguno (Heinrich *et al.*, 2022), ya que la relación Fe:S parece ser un indicador más sensible de la capacidad del sedimento para controlar la retención o liberación de P (Wang *et al.*, 2018).

3. Zona de estudio

La localización y los usos de suelo de la cuenca hidrológica de la presa Valle de Bravo se presenta en la (Figura 6). La cuenca se localiza en el Eje Neovolcánico Transversal mexicano y la presa, en la zona tropical mexicana (INEGI, 2010). Ubicado en el municipio de Valle de Bravo, Estado de México, la superficie del agua en la presa se encuentra a una altitud promedio de $1\ 830 \pm 10$ msnm, durante los últimos años (2020-2023), el nivel del embalse ha descendido progresivamente hasta un nivel de $1\ 811.1$ msnm, lo que representa un 48% de su capacidad de almacenamiento (CONAGUA, 2023).

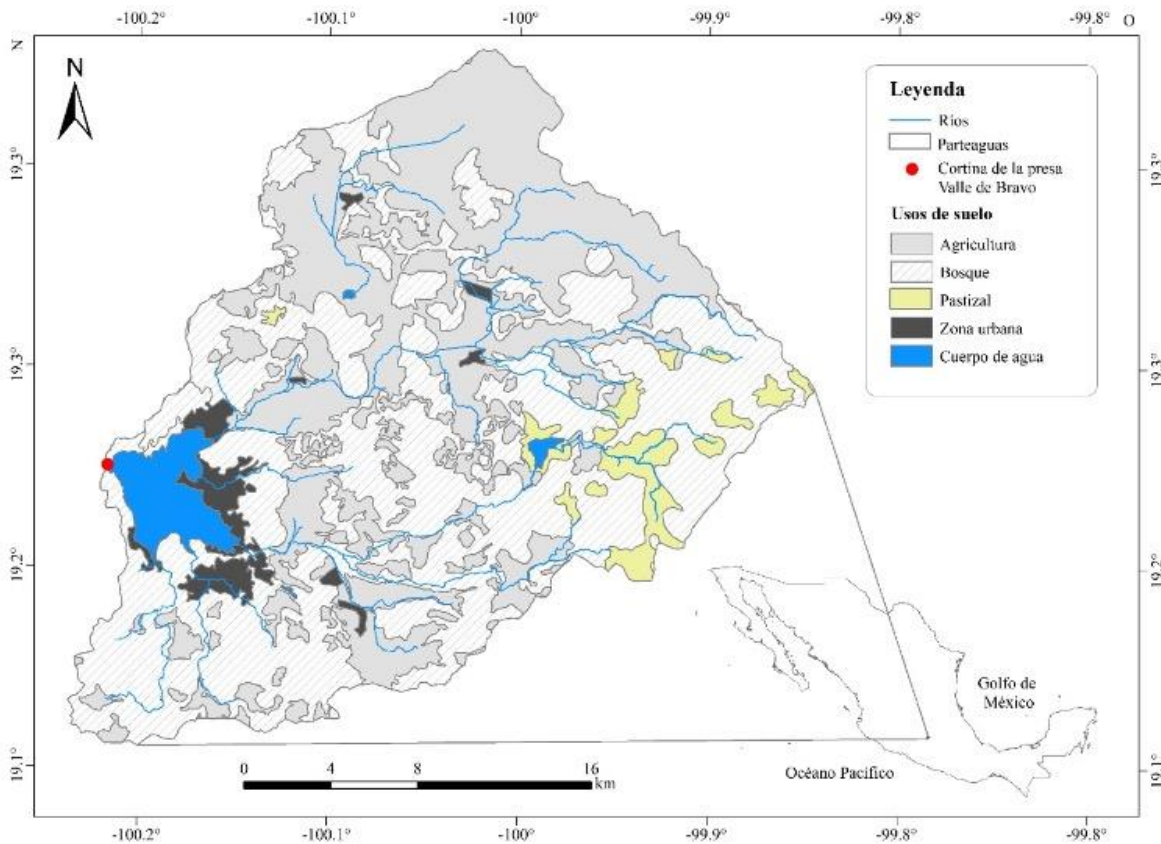


Figura 6. Ubicación de la cuenca hidrológica de la presa Valle de Bravo (Sandoval-Chacón y Hansen, 2022)

3.1 Geología

La cuenca se encuentra dentro de uno de los cuatro campos volcánicos monogenéticos identificados en el sector central del Cinturón Volcánico Transmexicano, que son Michoacán-Guanajuato, Valle de Bravo, Jilotepec y Chichinautzin (Aguirre-Díaz *et al.*, 2006). Además, esta zona está enclavada en un sistema orográfico dividido en dos provincias fisiográficas, el Eje Volcánico Transversal y la Sierra Madre del Sur (PMDU, 2016).

El origen de la zona es volcánico, principalmente de edad terciaria y pliocuaternaria (Aguirre-Díaz *et al.*, 2006), lo cual da lugar a una superficie volcánica constituida por vestigios de volcanes, conos de ceniza, domos monogenéticos (domos simples o discretos) y coladas o

derrames de lava, los cuales presentan variación de edad debido a su aislamiento de andesita-dacita (Islas-López *et al.*, 2011).

En cuanto al tipo de roca en la zona, se compone principalmente de rocas ígneas extrusivas, que abarcan aproximadamente el 83% de la superficie de la cuenca, siendo principalmente basaltos (58.14%), riolitas (6.47%), andesitas (4.9%), tobas ácidas-brechas volcánicas ácidas (3.02%) y latitas (1.18%), mayoritariamente de edad neógena, cubiertas por suelos y paleosuelos (INEGI, 2010)

En porcentajes menores se encuentran rocas ígneas intrusivas como granito (0.03%), rocas metamórficas con sedimentos calcáreos cubiertos por basalto (12.7%), rocas aluviales (4.57%), residuales (0.19%) y sedimentarias consideradas como brecha sedimentaria (0.47%) (INEGI, 2010; Islas-López *et al.*, 2011).

3.2 Clima

Se presentan tres climas en la cuenca, delimitados por su gradiente altitudinal. El clima predominante (78.57%), de acuerdo con la clasificación de Köppen modificada por García (2004), corresponde a un tipo templado subhúmedo con lluvias en verano (Santana-Zarza *et al.*, 2020), con una fórmula climática C(w2)(w)b(i)g).

Dónde:

- C. Clima templado, donde la temperatura media del mes más frío está entre -3°C y 18°C, y la del mes más cálido supera los 10°C
- (w2)(w). Régimen de lluvias, clasifica un clima sínico, caracterizado por un invierno seco y lluvias concentradas especialmente en verano
- b. Comportamiento de las temperaturas en verano, siendo "b" un clima templado sin superar los 22 °C de media en el mes más cálido
- (i). Representa una estación seca de invierno, lo que indica que hay un período de baja precipitación durante los meses de invierno
- significa un verano fresco, lo que sugiere que la temperatura media del mes más cálido es relativamente templada

El 10.5% está catalogado como semicálido subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad y el menos de 8.7% restante es un clima semifrío – subhúmedo C(E)(w2)(w)b(i)g Este último clima se presenta únicamente en las zonas más altas, principalmente en la sierra de Temascaltepec ubicada en la región occidental de la cuenca (INEGI, 2010).

En cuanto a la precipitación, el promedio anual varía de 1 100 a 1 500 mm (INEGI, 2010). Las lluvias se presentan de junio a septiembre y en ocasiones se prolongan hasta octubre (PMDU, 2016). Al igual que el clima, la precipitación muestra una estratificación altitudinal con mayores precipitaciones en la parte baja (2 000 mm) y menores en la parte alta (797 mm) de la cuenca (Febles Díaz *et al.*, 2021).

3.3 Hidrología

La presa Valle de Bravo se ubica dentro de la región hidrológica número 18 denominada río Balsas (RH18) y dentro de esta la cuenca del río Cutzamala (18G) (CONAGUA, 2018). Por su posición geográfica y altitud la presa está catalogada como depósito de agua dulce tropical natural cerrado de altura (Olvera-Viascán, 1992) clasificado como un cuerpo de agua tropical monomítico cálido con un periodo de estratificación térmica entre mayo y agosto (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013), durante estos meses se presenta decaimiento de O₂ en el hipolimnion (Merino-Ibarra *et al.*, 2008). Esto repercute en la dinámica de organismos acuáticos y en el ciclo de nutrientes (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010)

Merino-Ibarra *et al.* (2008) reportan un aumento en las concentraciones de nutrientes (N:P) durante este periodo de estratificación. Estos mismos autores reportan que las condiciones anóxicas en el hipolimnion no están relacionadas con la liberación de P. Pero sí con los óxidos metálicos y las sustancias húmicas. Contrariamente a lo encontrado por Márquez-Pacheco (2015) y Hansen y Márquez-Pacheco, (2012) donde el Eh en condiciones reducidas (≤ -150 mV) favorecen la liberación de nutrientes de P y N (NH₄⁺ y NO₃⁻).

La presa tiene una superficie de 18.55 km² y representa el 3.2% de la superficie total de la cuenca (615 km²) (INEGI, 2010). Con base en los resultados batimétricos de las investigaciones de Alonso-Peinado (2016), Márquez-Pacheco (2015) y Ramírez-Zierold *et al.* (2010) el embalse cuenta con profundidad promedio de 21 m y la profundidad máxima de 38.6 m, la cual está cercana a la cortina de la presa en la parte noreste (Carnero-Bravo *et al.*, 2015) almacenando un volumen promedio de 320 ± 45 millones de metros cúbicos (Mm³) (Merino-Ibarra *et al.*, 2008). Este volumen se debe en parte a los aportes de agua que recibe el embalse, principalmente de seis ríos tributarios (82%): Amanalco (37%); Molino-Los Hoyos (28%); González (8%); Arroyos Carrizal (5%) y Santa Mónica (3%); y el 28% restante de la precipitación y escurrimientos directos (12 y 6%, respectivamente). Algunos de estos aportes provienen de aguas residuales de municipios cercanos y colindantes, lo que incrementa la CE de nutrientes (Villanueva-Beltrán, 2011). Las salidas de la presa correspondientes en su mayoría (85%) a la obra de toma y en menor proporción a la evaporación e infiltraciones (15%) (IMTA, 2012).

3.4 Calidad del agua

La presa ha sido clasificada como eutrófica desde los años 90 (Olvera-Viascán, 1992), debido a la deforestación, cambio de suelo y la descarga de aguas residuales que no cuentan con servicios adecuados de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales, lo cual resulta en altas cantidades de nutrientes (N:P) y erosión. (CONAGUA-BM, 2015). Aproximadamente el 20% de la superficie de la cuenca presenta erosión debido a factores como: la pendiente, vegetación, el cambio de uso y la erodabilidad. Este último factor es la vulnerabilidad o susceptibilidad a la erosión por el golpeteo de la lluvia y/o por el flujo superficial (Anderson, 2005). Esto afecta la calidad del agua y reduce la capacidad de almacenamiento debido a la acumulación de sedimentos arrastrados hasta la presa, que alcanzan 3.7 millones de m³ al año (IMTA, 2012).

De acuerdo con Ramírez-Zierold *et al.* (2010), el 85% del P de la CE se acumula en los sedimentos de la presa. Los resultados de Villanueva-Beltrán (2011) muestran que la mayor concentración de contaminación por CE es principalmente de tipo difuso, siendo la descarga de escurrimientos de suelos con diferentes usos la mayor contribución de 17.3 ~21.7 t/año de P (49%) de contaminación difusa hacia el embalse. Además, las subcuencas con una mayor CE de contaminantes son el río Amanalco (49%), el río Molino (25%) y la subcuenca Las Laderas (16%).

En cuanto a la cantidad de P como CE y CI, se han estimado valores de 46.8 t/año (Olvera-Viascán, 1992), 120.8 t/año de P (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010) y de 65.5 t/año de P (Villanueva-Beltrán, 2011) como CE. Para la CI de P, se han estimado ~3.5 t/año de P (Olvera-Viascán, 1992), y ~102.3 t/año de P (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010). En la Tabla 7 se presentan las cargas de nutrientes estimadas en otras investigaciones.

Como medidas de mitigación se han recomendado el control de P mediante el tratamiento de agua residuales, así como la regulación de uso de fertilizantes (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010). Villanueva-Beltrán (2011) propuso seis escenarios de control de la CE desde la ampliación de coberturas de agua para consumo humano y alcantarillado sanitario y eficiencias de tratamiento (50% de remoción de N_T y P_T), tratamiento descentralizado de pequeñas localidades, control de actividades pecuarias y reforestación de área de pastizales, los cuales en conjunto estiman una reducción de 26.21 t/año (40%) para P_T , 65.2 t/año (27%) de N_T , 560.9 t/año (35%) de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y 4 959.7 t/año (37%) de sólidos suspendidos totales (SST), de la aportación total hacia el embalse.

Dentro de otras medidas, de 2009 a 2011 la CONAGUA-IMTA evaluaron diferentes técnicas de control de la CI como son el uso de adsorbente selectivo de P y la oxigenación hipolimnética.

Tabla 7. Comparación de carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo para diferentes periodos

Carga externa		Carga interna	
N_T (t/año)	P_T (t/año)	N_T (t/año)	P_T (t/año)
277 ¹	47 ¹	31 ¹	3 ¹
56 ²	29 ²	SD	SD
SD	SD	531 ³	9.6 ³
SD	SD	87 ⁴	7.8 ⁴
592 ⁵	121 ⁵	258 ⁵	102 ⁵

Carga externa		Carga interna	
294 ⁶	65 ⁶	SD	SD
SD	SD	482 ⁷	44 ⁷
SD	67 ⁸	SD	26.4 ⁸

SD Sin datos;¹ Olvera-Viascán (1992);² CONAGUA-IMTA (2005);³ CONAGUA-Acuagranjas (2009); ⁴ Conagua-IMTA (2010);⁵ Ramírez-Zierold *et al.* (2010);⁶ Villanueva-Beltrán (2011); ⁷ Carnero-Bravo *et al.* (2015);⁸ Márquez-Pacheco (2015)

3.5 Usos del agua

La presa Valle de Bravo fue construida en 1947 como parte del Sistema Hidroeléctrico "Miguel Alemán". Actualmente conforma es una de las siete presas del Sistema Cutzamala (CONAGUA-BM, 2015), siendo la que posee una mayor capacidad de almacenamiento y aporta 6.7 m³/s a la megalópolis de la ciudad de México (CONAGUA-BM, 2015). Además de ser considerado uno de los reservorios más importantes del país para actividades de uso recreativo, deportivas, turísticas, comercio, pesca, entre otras actividades (Arias-Rodríguez *et al.*, 2020). A continuación, se describen los usos del agua en la presa y su porcentaje (Tabla 8).

- Abastecimiento de agua potable: La principal función es la de proveer agua para el abastecimiento a la población a municipios cercanos a la presa y a la Ciudad de México a través del sistema Cutzamala. El agua almacenada en la presa es captada y tratada para su uso como agua potable.
- Control de inundaciones: También cumple una función de regulación de caudales, permitiendo el almacenamiento temporal del agua en periodos de lluvias intensas y liberándola de manera controlada para evitar inundaciones aguas abajo en la cuenca del río Cutzamala (CONAGUA-BM, 2015) .
- Recreación y turismo: Es un importante destino turístico y recreativo en la región. El embalse de agua ofrece oportunidades para actividades acuáticas como la navegación, el ski acuático, la pesca deportiva y el turismo en general (Sierra López *et al.*, 2011).
- Agricultura: El agua almacenada se utiliza para el riego de cultivos en la región. El agua liberada de la presa se utiliza en sistemas de riego agrícola para el cultivo de diversos productos, lo que contribuye a la actividad agrícola de la zona (IMTA, 2012).

Tabla 8. Usos del agua en la cuenca de la presa Valle de Bravo (Consejo de Cuenca del Valle de México, 2010)

Uso	Caudal (m ³ /año)	Porcentaje (%)
-----	---------------------------------	-------------------

Extracción	194,937 261	66.1
Acuacultura	57,032 856	19.3
Agrícola	33,246 828	11.3
Público urbano	8,465 839	2.8
Múltiple	1,472 417	0.5
Total	295,155 200	100

3.6 Estudios previos relacionados con este estudio

Debido a la importancia que representa la presa Valle de Bravo, se han realizado varios estudios para determinar la calidad del agua, el estado trófico y el dimensionamiento del saneamiento.

La evolución del flujo de nutrientes y el estado trófico de la presa Valle de Bravo ha llamado la atención debido a los cambios abruptos en el estado trófico. En 1980, se clasificaba como oligotrófico, mientras que en Olvera-Viascán. (1992) la catalogaba como eutrófica debido a las descargas principalmente de P y N aportados por el río Amanalco.

Posteriormente, Ramírez-Zierold *et al.* (2010) estudiaron los balances de N y P y reportaron un aumento del 203% y 276%, respectivamente, en tan solo una década. Estos valores son aproximadamente 50% más altos en comparación con lo estimado por otros investigadores como Villanueva-Beltrán (2011), Márquez-Pacheco, (2015) y Sandoval-Chacón y Hansen (2022). Por lo cual se ha considerado como carga sobre estimada tanto para N y P (Márquez-Pacheco, 2015). Además, Hansen y Márquez-Pacheco (2015) reportan, que existe una relación negativa entre la concentración de P disuelto y el volumen de agua en la presa.

Para mitigar los efectos de la eutroficación, en los proyectos CONAGUA-IMTA (2009-2011) se propusieron diversos métodos que consistieron en (1) la caracterización de la problemática mediante el monitoreo, evaluación de agua y sedimento en la presa, estimación de la CE y CI y propuestas de solución. Dentro de estas propuestas se evaluaron dos escenarios de solución: (1) sin control de la CE y aplicación de 3 110 t de Phoslock® en el agua del hipolimnion con reaplicaciones anuales de 864 t, y (2) reducción del 36% de la CE, con una sola aplicación de Phoslock® en el agua. En el caso del sedimento se encontró que se requiere una aplicación de 6 686 t el primer año, seguido por reaplicaciones de 3 576 t cada cuatro años.

Investigaciones asociadas a estos resultados se incluyen los resultados de Márquez-Pacheco *et al.* (2013), quienes realizaron un estudio sobre la aplicación de Phoslock® para reducir el P en la presa, desarrollaron un modelo que permite la planificación de acciones de remediación mediante la determinación de las cantidades y frecuencias necesarias de

aplicación de adsorbente para el control de P en lagos y embalses eutrofizados. Estos resultados han sido relevantes para la gestión y restauración de ecosistemas acuáticos. Y referente a la aplicación de HOS, posteriormente, Hansen *et al.* (2017) cuantificaron la demanda de O₂ del sedimento (ODsed) mediante tres métodos (experimentos de incubación y núcleos de sedimento y evaluaron el desempeño de HOS para dos escenarios encontrando que al no considerar la DOsed, no se obtuvieron resultados realistas de los tiempos de saneamiento. En este caso, que es la condición existente en el cuerpo de agua, sería necesario operar con dos HOS.

Márquez-Pacheco y Hansen (2017) evaluaron la carga interna mediante el análisis de especiación y núcleos de sedimento estimando una liberación de 23.5 ± 1.4 t/año de P, la cual se ve influenciada por el aumento de pH o la disminución de Eh, modificando así el balance cargas de P para la presa (Figura 7). Estos mismos autores realizaron una especiación de P en sedimento, reportaron que mayoritariamente el P esté ligado a Fe/Al-P (50%), y en segundo lugar ligado a la materia orgánica P-org (36%), coincidiendo con lo reportado por (Memije *et al.*, 2003). Esto se debe considerar ya que al adicionar O₂(g) se oxidará esta materia orgánica liberando este P (Márquez-Pacheco y Hansen, 2017).

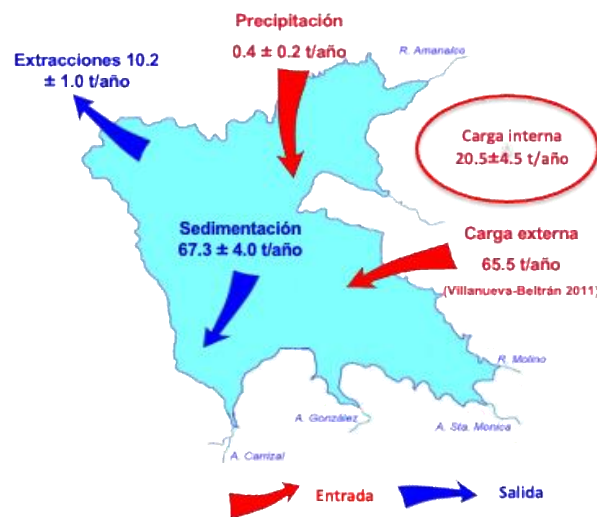


Figura 7. Balance de masas para fósforo en la presa Valle de Bravo (Márquez-Pacheco, 2015)

García-Gallardo (2018) evaluó la efectividad de dos métodos (Phoslock® y HOS) para controlar la eutrofización en la presa, ambos métodos redujeron la concentración de P en el agua, pero no alcanzaron concentraciones para estado mesotrófico, HOS permitió una mayor retención de este nutriente en el sedimento y concluyó que bajo estas condiciones experimentales la oxigenación controla el P en agua y sedimento mejor que el adsorbente.

Usualmente no se consideran las emisiones de carbono o gases de efecto invernadero para los métodos de saneamiento (Beaulieu *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021). Díaz-Valencia. (2020) evaluó el transporte de carbón (C) desde las fuentes emisoras de la cuenca a través de un inventario de emisiones y la aplicación de un transporte de C reactivo, estimando 891 t /año

de C reactivo, de las cuales se atenuó alrededor del 60 % y se transportó el 40 % al embalse, aplicó una disminución de cargas mediante modelación obteniendo que las emisiones de las actividades ganaderas eran las que mayor aportan al cuerpo de agua. La generación y emisión de gases de efecto invernadero (GHCG) de los métodos propuestos para el saneamiento de Valle de Bravo fueron evaluados por Sandoval-Chacón y Hansen (2022) experimentalmente en sedimentos de la presa a través de la mineralización de materia orgánica sujeta a tratamientos de control de P como Phoslock®, HOS y la combinación ambos métodos. Los resultados experimentales muestran que la aplicación de los métodos de control de la eutroficación disminuyó la generación de GHCG entre un 20 y 40%. Esto fue debido a que la limitación de P redujo la mineralización de carbono orgánico, demostrando así la efectividad de la combinación de dos métodos de control de P, lo cual permite dimensionar correctamente la emisión de C de cada método.

4. Metodología

Para cumplir con los objetivos de esta investigación, se realizaron experimentos en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y modelación hidrogeoquímica. A continuación, en la Figura 8 se presenta un diagrama de la metodología desarrollada en este trabajo.

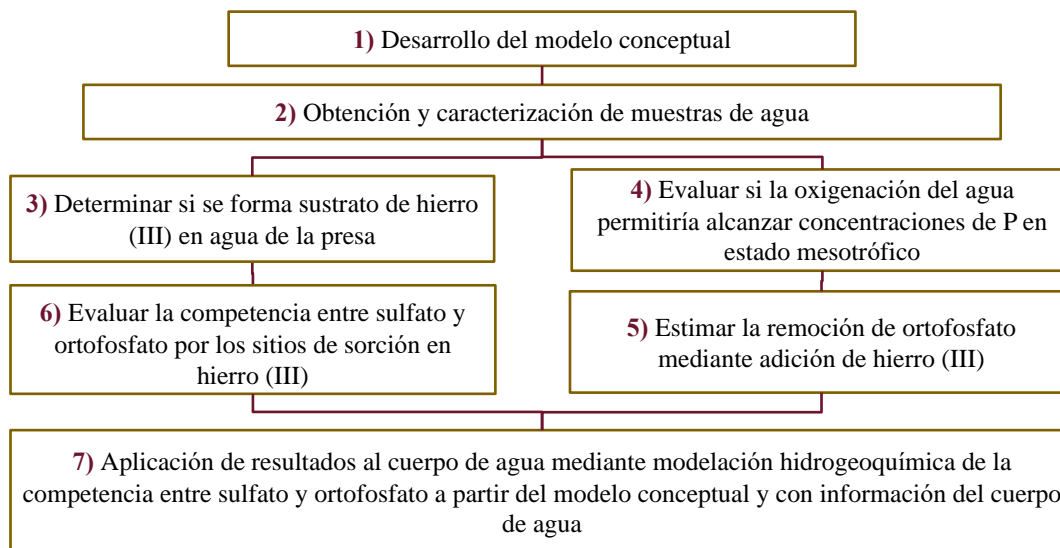


Figura 8. Diagrama de la metodología de investigación

4.1 Desarrollo del modelo conceptual

Se desarrolló el modelo conceptual para comprender y representar las principales interacciones de iones y la formación de minerales que pueden precipitar y actuar como superficies de adsorción, proporcionando sitios de unión para los iones de PO_4^{3-} . Estas mismas consideraciones fueron consideradas en este trabajo y son aplicables para cuerpos de agua con condiciones naturales (Figura 9).

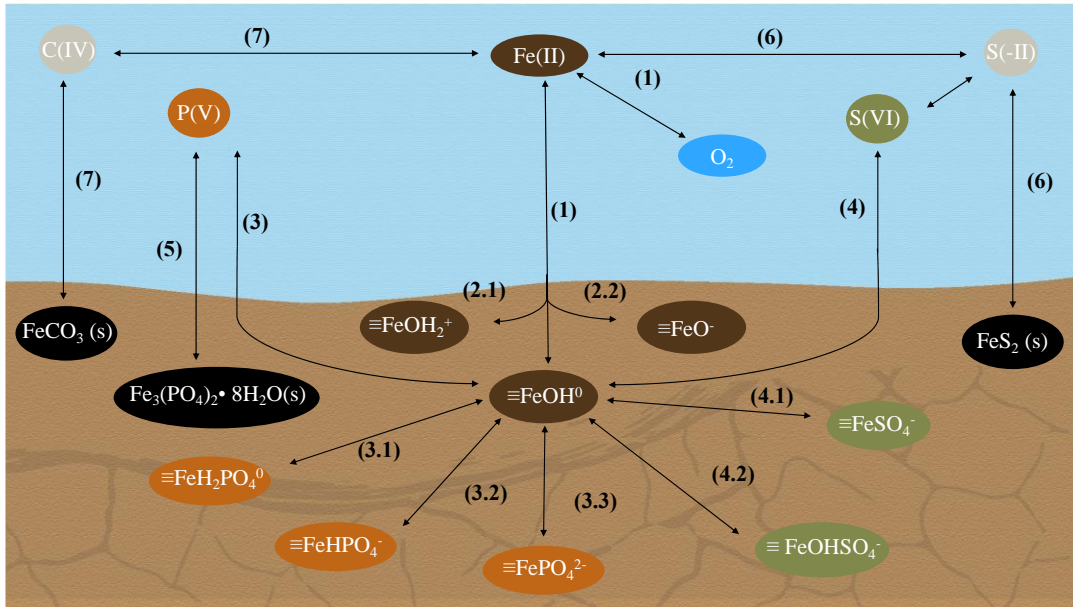


Figura 9. Modelo conceptual de las interacciones de P en agua y sedimento

Las reacciones de estas interacciones se describen en la Tabla 9.

Tabla 9. Reacciones contempladas en el modelo conceptual

No. de reacción	Reacción	log K
(1)	$\text{Fe(II)} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	9.5 ¹
(2.1)	$\equiv\text{FeOH}_2^+ = \equiv\text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	7.29 ²
(2.2)	$\equiv\text{FeOH}^0 = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	8.93 ²
(3.1)	$\equiv\text{FeOH}^0 + \text{PO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ = \equiv\text{FeH}_2\text{PO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$	31.29 ²
(3.2)	$\equiv\text{FeOH}^0 + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ = \equiv\text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	25.39 ²
(3.3)	$\equiv\text{FeOH}^0 + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \equiv\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	17.72 ²
(4.1)	$\equiv\text{FeOH}^0 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeSO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	7.78 ²
(4.2)	$\equiv\text{FeOH}^0 + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{FeSO}_4^{2-}$	0.79 ²
(5)	$3\text{Fe(II)} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O(s)} + 4 \text{H}^+$	-3.30 ³

(6)	$\text{Fe(II)} + \text{S(-II)} = \text{FeS(S)}$	-2.70 ⁴
(7)	$\text{Fe(II)} + \text{C(IV)} = \text{FeCO}_3(\text{S})$	4.72 ⁵

¹ King y Farlow, (2000); ² Dzombak y Morel (1991); ³ Blanc *et al.* (2017); ⁴ Dos *et al.* (1992) Dos Santos y Stumm (1992); ⁵ Wersin *et al.* (1989)

A continuación, se describen las reacciones del modelo conceptual, que representan las vías para que el sustrato de Fe(III) adsorba PO_4^{3-} o SO_4^{2-} . Esta remoción ocurre mediante procesos de adsorción porque sus concentraciones son inferiores a los que se necesitan para precipitar a estos oxianiones.

La reacción 1 representa la oxidación de Fe(II) para formar óxidos de Fe(III), juegan un papel importante en la adsorción de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , esta reacción ocurre a un alto Eh (200 – 500 mV) y pH neutro a ligeramente ácido (5 a 8) (Dzombak y Morel, 1990; Weng *et al.*, 2012).

La reacción 2.1 y 2.2 representa la desprotonación de los grupos hidroxilo (OH) superficiales de Fe(III) para formar grupos OH superficiales de Fe(III), que es un paso clave en la formación de óxidos de Fe(III). Esta reacción ocurre a pH neutro a ligeramente alcalino y bajo Eh (100- 400 mV) (Camden-Smith *et al.*, 2015). Los grupos OH superficiales de Fe(III) desempeñan un papel fundamental en la adsorción de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} .

Las reacciones 3.1, 3.2 y 3.3 representan la adsorción de PO_4^{3-} en óxidos de Fe(III), dependiendo el grado de adsorción de pH y del Eh del sistema. A pH bajo (4-6) y alto Eh (200- 300 mV), los óxidos de Fe(III) tienen carga positiva, lo que favorece la adsorción de PO_4^{3-} con carga negativa. A un pH alto y un Eh bajo, los óxidos de Fe(III) tienen carga negativa, lo que también promueve la adsorción de PO_4^{3-} (Weng *et al.*, 2012).

Las reacciones 4.1 y 4.2 representan la adsorción de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , en óxidos de Fe(III), dependiendo el grado de adsorción de pH y del Eh del sistema. A pH (4 a 9) y alto potencial redox (100 – 400 mV), los óxidos de Fe(III) están cargados positivamente, favoreciendo la adsorción de SO_4^{2-} cargado negativamente (Rietra *et al.*, 1999). A pH alto y EH bajo, los óxidos de Fe(III) tienen carga negativa, lo que también promueve la adsorción de SO_4^{2-} (Parfirx *et al.*, 1978).

La reacción 5 representa la precipitación de PO_4^{3-} de Fe(III) en condiciones reducidas dependiendo el grado de precipitación de pH y del Eh del sistema (März *et al.*, 2018). A bajo pH de 4 a 8 y Eh de -200 a 300 mV se favorece la precipitación de PO_4^{3-} de Fe(III), mientras que a pH alto y bajo potencial redox se favorece la disolución (Rothe *et al.*, 2015).

La reacción 6 representa la formación de FeS en condiciones reducidas, que pueden competir con los óxidos de Fe(III) por la adsorción de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} . Esta reacción ocurre de pH de 5 a 8 y bajo Eh de -400 a -100 mV (De Groot, 1991; Flores-Alsina *et al.*, 2016).

Finalmente, la reacción 7 representa la formación de siderita (FeCO_3), este mineral puede controlar las concentraciones de Fe(II) mediante precipitación en cuerpos de agua alcalinos

(Moore y Reddy, 1994) y en condiciones moderadamente reducidas de Eh (-100 – 400 mV), puede formarse o sin O₂ (Sracek *et al.*, 2004). Esta reacción ocurre en pH de 6 a 12 y no se ve favorecida en condiciones sulfurosas (Kraal *et al.*, 2015).

4.2 Obtención y caracterización de muestras de agua

Se obtuvo una muestra de 20 L con agua superficial en época de estiaje para tres sitios ubicados en zonas con profundidades mayores a 20 m en los cuales el contenido de materia orgánica es aproximadamente del 13% y representa cerca del 50% del área de la presa (Figura 10). Las muestras fueron obtenidas con botella van Dorn en la columna de agua y almacenadas en contenedores de polietileno de alta densidad, con capacidad de 20 L previamente enjuagados con ácido clorhídrico (APHA, 2017) y con agua de la presa al menos tres veces. Las muestras fueron transportadas bajo hielo y en obscuridad al Laboratorio de Hidrogeoquímica del IMTA para su posterior análisis.

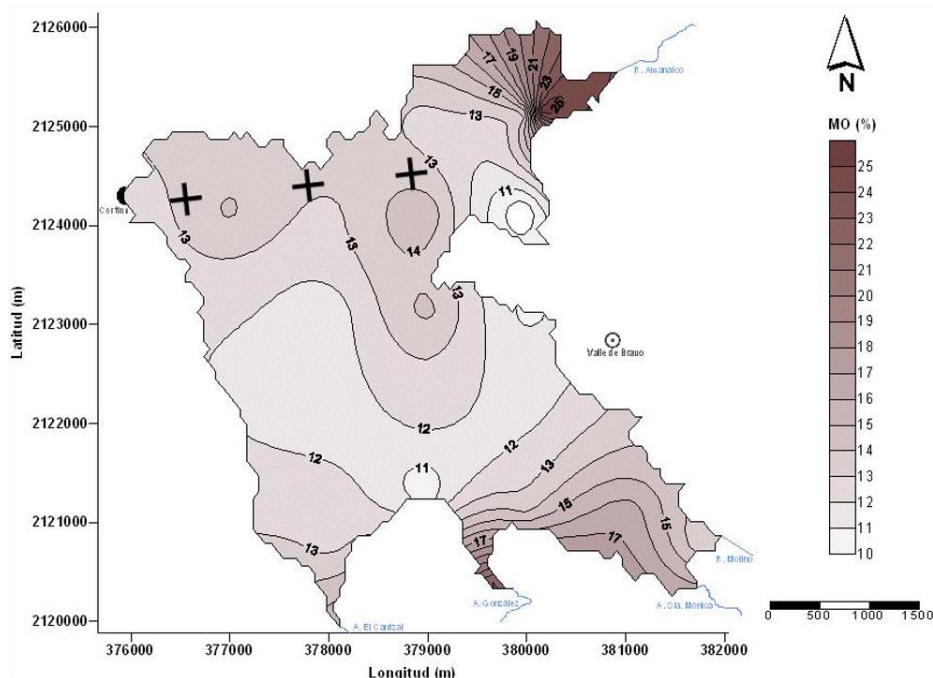


Figura 10. Sitios de muestreo (+) de la presa Valle de Bravo

Se preparó una muestra compuesta de 20 L con partes iguales de las tres muestras de agua obtenida, y se caracterizó mediante métodos colorimétricos (Tabla 10) por espectrofotometría de adsorción atómica y espectrofotómetro UV-vis (Spectroquant Pharo 300, Merck Darmstadt, Alemania).

Tabla 10. Parámetros y métodos para caracterización de la muestra compuesta de agua

Parámetro	Método	Referencia
Fósforo total (P _T) y fosfato (PO ₄ ³⁻)	EPA 365.3	EPA (1978)

Nitrógeno total (N_T)	ISO 11905-1	ISO (1997)
Hierro total (Fe_T) y Fe (II y III)	APHA 3500-Fe	APHA (2018)
Calcio (Ca^{2+})	MQuant 14815	Merck (2020)
Magnesio (Mg^{2+})	MQuant 100815	Merck (2020b)
Sodio (Na^+)	MQuant 114562	Merck (2021a)
Potasio (K^+)	MQuant 100885	Merck (2021)
Manganeso (Mn(II))	MQuant 14770	Merck (2018)
Sulfuro (S^{2-})	EPA 375.4	EPA (1978)
Sulfato (SO_4^{2-})	EPA 376.2	EPA (1971)
Carbón Orgánico Total (COT)	ASTM D2974	ASTM (2020)

4.3 Evaluación experimental

Para determinar experimentalmente la formación de sustrato de Fe(III) y la remoción de HPO_4^{2-} se utilizaron dos reactores de borosilicato con 4.3 L de agua de la muestra compuesta de agua de la presa Valle de Bravo. Se empleó un reactor Control con suministro de N_2 (g) y otro reactor HOS con suministro de O_2 (g) en aire, buscando controlar el Eh. Sin embargo, esto no fue posible con suministro de gases únicamente, por lo que primero se adicionaron nutrientes (sin P) y posteriormente se inocularon microorganismos de muestras de sedimento de la presa Valle de Bravo. Los reactores fueron cubiertos con tapas de acero inoxidable con orificios para conectar (1) un orificio para monitorear con jeringa y manguera de silicón, (2) una tubería para la aplicación de gas (O_2/ N_2) con difusores de roca porosa ubicados en el fondo de los reactores, (3) sensores de Eh (Hanna modelo 1005) y potenciómetro Eutech alfa 500 pH (3.2) y de pH (Hanna modelo 2001) y potenciómetro Omega pHTX-014, que se utilizaron para el monitoreo continuo y el almacenamiento de estos parámetros en el programa LabView v. 2015. La configuración del sistema experimental se observa en la Figura 11. Los reactores se mantuvieron con flujo constante de gas, volumen y a temperatura ambiente. Finalmente, ambos reactores fueron cubiertos con fundas de tela negra plastificada para evitar el paso de la luz y el crecimiento de alga. La variable controlada fue el Eh y se analizaron las siguientes variables Fe(II), Fe(III), Fe_T , PO_4^{3-} , P_T , SO_4^{2-} , S^{2-} , Mn, pH, T.

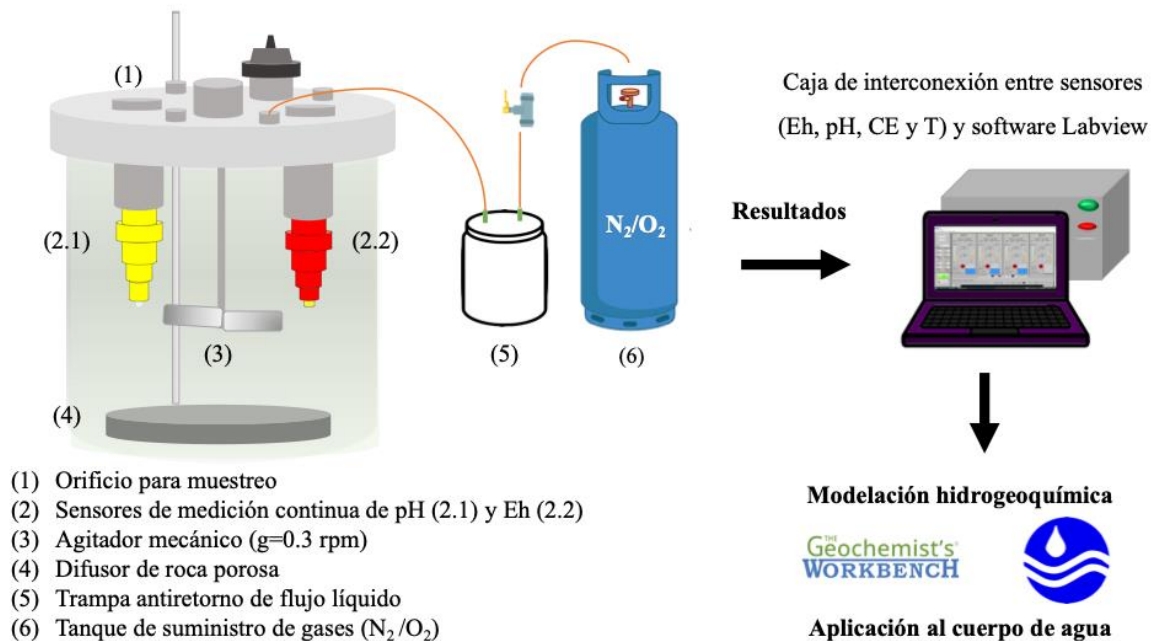


Figura 11. Sistema experimental

Se obtuvieron alícuotas de agua al inicio del experimento, antes (0 - 2 d) y después de agregar gas (6 - 265 d) y nutrientes (6 y 189 d), y al haber cambios de Eh de más de 80 mV después de la adición de gases. Las alícuotas colectadas tuvieron volúmenes de 45 mL para la determinación de los siguientes parámetros: Fe(II), Fe(III), Fe_T , PO_4^{3-} , P_T , SO_4^{2-} , S^{2-} y manganeso (Mn(II)) por los métodos mencionados anteriormente en la Tabla 10. Las muestras se filtraron empleando un filtro de membrana de 0.45 μm . Para comprobar la incertidumbre de estos valores y garantizar un error relativo inferior al 5 %, se realizaron muestras por duplicado de 10% de la población total de muestras analizadas durante la fase experimental.

Con el propósito de estimar la remoción de HPO_4^{2-} mediante la adición de Fe(III) se agregaron 220 mg (51.2 mg/L) de cloruro férrico ($FeCl_3$) a cada uno de los reactores experimentales. Esta concentración se determinó considerando la concentración máxima de Fe y P medida durante el periodo de aireación y oxigenación para ambos reactores (0-49 d).

Asimismo, con el objetivo de evaluar la competencia entre SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} por los sitios de sorción en Fe(III), se adicionaron 15 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) en tres dosis para obtener distintas concentraciones y relaciones de S:P. Estas concentraciones se seleccionaron con base en estudios previos sobre la competencia de SO_4^{2-} y P (Tabla 6).

Durante el experimento se agregaron nutrientes con la finalidad de incentivar el metabolismo microbiano y así cambiar las condiciones oxido-reducción. Se eligió sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) como fuente de carbono, debido a que otros nutrientes podrían tener concentraciones de Fe, S, P y generar cambios no deseados en el experimento. La cantidad de sacarosa se determinó

considerando la concentración medida en el reactor y el promedio de concentración de COT (2.9 mg/L) en la presa.

Para alcanzar condiciones reducidas de Eh, se realizó un cultivo con muestras de agua de los reactores experimentales para comprobar la existencia de microorganismos en estos. Para ellos se extrajeron 5 mL de agua de cada reactor y se transfirieron a una placa de agar nutritivo siguiendo los procedimientos estándares oficiales (NOM-092-SSA1-1994; APHA, 2017; STANDARD-ISO, 2006). La placa se incubó a una temperatura de 35°C, se monitoreó y se evaluó el crecimiento a las 24, 48 y 72 horas de incubación (SEMARNAT, 1994).

Una vez que se verificó la presencia de microorganismos, se cultivaron microorganismos de muestras de agua y sedimento de Valle de Bravo en caldo nutritivo. Se extrajeron 5 mL de muestra de agua y sedimento obtenidas previamente como se describe en el apartado 4.2, con una jeringa estéril, y se distribuyó 1 mL de muestra diluida en una placa de agar nutritivo y en caldo nutritivo y se incubó por 72 horas. Después de este periodo de incubación, las muestras se centrifugaron durante 10 min a 1000 rpm (Beckman, Model J2-21), se tomó 1 mL de sobrenadante y este se adicionó a los reactores experimentales (Luiz *et al.*, 2000). En la Tabla 11 se describen las adiciones realizadas a los reactores.

Tabla 11. Reactivos agregados a los reactores

Adición	Tiempo (d)	CONTROL	HOS
Gases	3 - 13	N ₂ (g) (1 mL/min) durante jornada laboral	Aire (1 mL/min) continuo
Nutrientes (Sacarosa)	6	0.07 mM de C-sacarosa	
Gases	13 - 50	N ₂ (g) (1 mL/min) durante jornada laboral	O ₂ (g) (1 mL/min) durante jornada laboral
FeCl ₃	50	0.34 mM de Fe-FeCl ₃	
Na ₂ SO ₄	87, 91, 97	0.10 mM de SO ₄ ²⁻	
Nutrientes (Sacarosa)	189	0.12 mM de C-sacarosa	
Inóculo	200	Inóculo de consorcio bacteriano cultivado a partir de muestras de agua del hipolimnion y del agua intersticial del sedimento	

4.4 Modelación hidrogeoquímica

Análisis de información sobre calidad del agua en la presa Valle de Bravo

Sandoval-Chacón (2023) recopiló información sobre la calidad de agua y de sedimento obtenida de informes proporcionados por el Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México de la CONAGUA (1997-2019, comunicación personal). De esta información proporcionada se seleccionaron los sitios de muestreo con profundidades mayores a 20 m, debido a que en esta profundidad se ubica la termoclina y no presenta cambios en la temperatura, pH y Eh derivados de la estacionalidad propia del lago. Se realizó un tratamiento estadístico de la información, mediante el método boxplot, eliminando valores atípicos más allá del límite inferior o superior, utilizando un criterio de 15%. En la Tabla 12 se presenta la información analizada para temporadas de estratificación, mezcla del agua y sedimento y se compara con valores para agua reportados en la literatura.

Tabla 12. Composición promedio de agua de fondo ($p > 20\text{m}$) y sedimento en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Agua del hipolimnion (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)			Sedimento (mg/kg) ⁶
	Periodo de estratificación ¹	Periodo de mezcla ¹	Literatura ²⁻⁵	
N-NO ₃ ⁻	0.4 ± 0.3 (n= 286)	0.8 ± 0.5 (n= 150)	0.30 ± 0.03 (n= 16)	SD
N-NO ₂ ⁻	SD	SD	0.1 ± 0.1 (n= 10)	SD
N-NH ₄ ⁺	0.6 ± 0.5 (n= 386)	0.4 ± 0.5 (n= 152)	0.34 ± 0.6 (n= 21)	SD
N _T	1.1 ± 0.3 (n= 38)	0.8 ± 0.2 (n= 16)	0.97 ± 0.9 (n= 9)	3 437 ± 1175 (n= 11)
P _T	0.06 ± 0.02 (n= 159)	0.06 ± 0.02 (n= 72)	0.06 ± 0.05 (n= 16)	944 ± 330 (n= 11)
Cl ⁻	SD	SD	15.5 ± 5.0 (n=10)	SD
SO ₄ ²⁻	4 ± 1 (n= 8)	3.2 ± 1.1 (n= 8)	2.9 ± 1.0 (n= 18)	SD

Parámetro	Agua del hipolimnion (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)			Sedimento (mg/kg) ⁶
	Periodo de estratificación ¹	Periodo de mezcla ¹	Literatura ²⁻⁵	
S _T	SD	SD	SD	7 302 (n= 1)
Alc-CaCO ₃	84 ± 6 (n= 44)	82 ± 6 (n= 57)	74 ± 8 (n=18)	SD
Ca ²⁺	SD	SD	13.5 ± 1.7 (n= 18)	SD
Mg ²⁺	SD	SD	8.9 ± 1.2 (n= 18)	SD
Na ⁺	SD	SD	12.1 ± 3.5 (n= 18)	SD
K ⁺	SD	SD	3.5 ± 0.8 (n= 18)	SD
Al	SD	SD	SD	42 801 ± 13 154 (n= 11)
Mn	0.15 ± 0.07 (n= 53)	0.08 ± 0.07 (n= 8)	SD	493 ± 187 (n= 11)
Fe	0.28 ± 0.18 (n= 84)	0.18 ± 0.07 (n= 15)	SD	38 528 ± 5 860 (n= 11)
COT	2.89 ± 1.40 (n= 133)	SD	SD	SD
OD	0.9 ± 1.7 (n= 462)	2.9 ± 2.9 (n= 249)	3.5 ± 3.0 (n= 29)	SD
DQO	7.1 ± 4.6 (n= 34)	6.6 ± 4.9 (n= 20)	SD	SD

Parámetro	Agua del hipolimnion (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)			Sedimento (mg/kg) ⁶
	Periodo de estratificación ¹	Periodo de mezcla ¹	Literatura ²⁻⁵	
DBO	4.8 ± 2.3 (n= 53)	3.3 ± 1.0 (n= 59)	2 ± 0.71 (n= 5)	SD
Temperatura (°C)	SD	SD	19.4 ± 1.6 (n= 5 984)	SD
Eh (mV)	-3 ± 157 (n= 300)	44 ± 174 (n= 116)	SD	-91 ± 100 (n= 112)
pH	7.9 ± 0.9 (n= 572)	7.4 ± 0.5 (n= 263)	7.5 ± 0.7 (n= 5 984)	5.1 ± 0.8 (n= 11)

SD Sin datos; ¹ Recopilada por Sandoval-Chacón (2023); ² Merino-Ibarra *et al.* (2008); ³ Ramírez-Zierold *et al.* (2010); ⁴ Bojorge-García *et al.* (2010); ⁵ Olvera-Viascán *et al.* (1998); ⁶ Conagua-IMTA (2010)

Formación de sustrato de hierro

Mediante el programa de modelación hidrogeoquímica The Geochemist's Workbench v. 2023 (GWB, 2023) y las funciones Act2 y Spec8, se determinó el balance de cargas de los iones disueltos en agua de la presa Valle de Bravo utilizando las concentraciones de la Tabla 12. Se encontró un error de -3.7% para el periodo de estratificación y de -4.4% para el periodo de mezcla, ambos inferiores a +/- 5%, que se considera válido para la aceptación de la caracterización (Kehew, 2001). Posteriormente, se determinaron las especies predominantes de Fe, P y S bajo la composición química del agua en función de Eh y pH en el hipolimnion de la presa. Para ello, se utilizaron las bases termodinámicas Phreeqc.dat y Thermo.dat, así como las concentraciones de los parámetros presentados en la Tabla 12. Después, se modeló el déficit de Fe para la formación del sustrato de Fe(III) en la presa para el periodo de estratificación y mezcla. Se consideraron diferentes concentraciones de Fe y se modeló con la adición de 0.34 mM de Fe como FeCl₃, como se indica en la Tabla 11.

Evaluación de la competencia entre sulfato y ortofosfato

Para evaluar de manera experimental la competencia adsorción de SO₄²⁻ y PO₄³⁻ en el sustrato de Fe(III) se estimó la cantidad que se podría formar de sustrato adsorbente de Fe (FeOOH), utilizando las (Ec. 1, (Ec. 2 y (Ec. 3.

$$FeOOH = (Fe_T + Fe(FeCl_3) - Fe_{medido}) \quad (\text{Ec. 1})$$

$$P_{T Ads} = \frac{P_T - P_{T medido}}{FeOOH} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$SO_4^{2-} Ads = \frac{SO_4^{2-} T - SO_4^{2-} medido}{FeOOH} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

Fe_T	Moles de Fe total en ambos reactores antes de la adición de $FeCl_3$
Fe_{medido}	Moles de Fe medidos en los reactores experimentales
$Fe(FeCl_3)$	Moles de Fe adicionado como $FeCl_3$
$FeOOH$	Moles de Fe total más el Fe adicionado como $FeCl_3$
$P_{T Ads}$	Moles de P total entre la concentración de FeOOH
$P_{T medido}$	Moles de P total medidos en los reactores experimentales
$SO_4^{2-} medido$	Moles de SO_4^{2-} medidos en los reactores experimentales
$SO_4^{2-} T$	Moles de SO_4^{2-} total más la concentración de Na_2SO_4 adicionada
$SO_4^{2-} Ads$	Moles de SO_4^{2-} entre la concentración de FeOOH

Para evaluar la competencia entre SO_4^{2-} y PO_4^{3-} en sustratos de Fe(III) mediante modelación hidrogeoquímica, nuevamente se utilizó el software PhreeqC v.3.7.3 (USGS, 2023), el cual contiene la información termodinámica de adsorción de SO_4^{2-} y PO_4^{3-} en sustrato de Fe(III) publicada por Dzombak y Morel (1990) en la base de datos Phreeqc.dat. Para esta parte, las características de la superficie fueron determinadas con información del área de superficie reportada para una muestra combinada de sedimento de zonas profundas, de 44 m²/g (Sandoval-Chacón, 2023) y la concentración promedio de Fe (Tabla 12) considerando que 20% de Fe se encuentra disponible para adsorción de iones como sitios débiles y 0.5% como sitios fuertes (Dzombak y Morel, 1990). Estos resultados se validaron con los resultados experimentales comparando con los resultados obtenidos para ambos reactores y cada evento (Tabla 6) estimando la cantidad de P_T y S (S^{2-} y SO_4^{2-}) adsorbida.

Aplicación al cuerpo de agua

Se evaluó la adsorción de SO_4^{2-} y PO_4^{3-} en sustrato de Fe(III) bajo las condiciones de la presa, entre cero y los valores máximos medidos de Fe, P y S (Tabla 12). Así mismo se modeló

considerando concentraciones de OD de 0 a 8 mg/L utilizando PhreeqC v.3.7.3 (USGS, 2023) y la base de datos Phreeqc.dat, se determinaron las especies predominantes de Fe, P y S, así como la formación de sustratos de Fe(III) mediante The Geochemist's Workbench v.º2023 (GWB, 2023).

5. Resultados y discusión

A continuación, se describen los resultados y se discuten conforme a los objetivos y preguntas de investigación. Primero se analizó la composición de la muestra compuesta de agua utilizada en la fase experimental. Posteriormente, se evalúa si la oxigenación del agua favorece la formación de sustrato de Fe(III), que puede actuar como adsorbente de HPO_4^{2-} . En seguida, se evalúa la relación Fe:P necesaria para alcanzar concentraciones de P_T en agua para estado mesotrófico y la competencia entre HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} por los sitios de adsorción en el sustrato de Fe(III). Finalmente, se aplicaron los resultados obtenidos al cuerpo de agua mediante modelación hidrogequímica.

5.1. Caracterización de la muestra compuesta de agua

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de la muestra compuesta de agua. Los resultados se encuentran dentro del intervalo reportados para agua del hipolimnion ($p > 20\text{m}$) en la presa Valle de Bravo, reportados anteriormente en la Tabla 12.

Tabla 13. Composición química de la muestra compuesta de agua (mg/L con excepción de donde se menciona otra unidad)

Parámetro	Caracterización (n = 3)
Nitrógeno total (N_T)	1.26 ± 0.60
Fosfato ($P\text{-PO}_4^{3-}$)	0.03 ± 0.01
Fósforo total (P_T)	0.08 ± 0.05
Hierro (Fe_T)	0.23 ± 0.05
Fe(II)	0.22 ± 0.05
Fe(III)	0.01 ± 0.01
Calcio (Ca^{2+})	12.64 ± 1.23
Magnesio (Mg^{2+})	7.54 ± 2.15
Sodio (Na^+)	5.91 ± 1.82
Potasio (K^+)	3.15 ± 0.14
Manganeso ($Mn(II)$)	0.32 ± 0.12

Parámetro	Caracterización (n = 3)
Sulfuro (S ²⁻)	0.02 ± 0.01
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	6.00 ± 1.00
Eh (mV)	46.50 ± 15.90
pH (unidades de pH)	7.80 ± 0.10

Sin embargo, al comparar los resultados de la caracterización de la muestra compuesta de agua con los datos de los periodos de estratificación, mezcla y los obtenidos de la literatura, se observan algunas diferencias. Por ejemplo, el N_T fue mayor en la caracterización en comparación con el periodo de estratificación, y este fue mayor en comparación con el periodo de mezcla y los datos de la literatura. Por otro lado, el P_T cuantificado en la muestra compuesta (0.08 mg/L) fue mayor al promedio en la presa en ambos periodos y con los valores de la literatura, pero encontrándose dentro la desviación estándar de ambos.

En cuanto al Fe_T, la concentración en la muestra compuesta fue de 0.23 ± 0.05 mg/L, siendo menor a lo observado en el periodo de estratificación, pero mayor en comparación con el periodo de mezcla, mientras que los valores de Fe(II) y Fe(III) no se especificaron. Estas diferencias podrían deberse a las condiciones específicas de cada periodo, como la disponibilidad de O₂ y otros factores que pueden afectar el estado de oxidación del Fe. De forma similar la concentración de Mn fue mayor en la muestra compuesta (0.32 mg/L) en comparación al período de estratificación (0.15 ± 0.07) y mezcla (0.08 ± 0.07), mientras que en la literatura no se proporcionan datos para comparar.

Respecto a los iones (Ca, Mg, Na y K) las concentraciones fueron menores en comparación con lo reportado en la literatura, ya que no se proporcionan datos experimentales para los períodos de estratificación y mezcla.

Algo similar para sulfuro (S(-II)) donde no hay valores reportados SO₄²⁻, la concentración en la muestra compuesta fue mayor a lo reportado para ambos periodos, donde la estratificación presenta una concentración promedio de 4 ± 1 mg/L y de mezcla 3.2 ± 1.1 mg/L, esto similar con los valores reportados en la literatura 2.9 ± 1.0 mg/L.

Respecto a los valores de Eh, la muestra compuesta presentó un Eh positivo (46.3 ± 15.9 mV) similar al promedio reportado en el periodo de mezcla 44 ± 174 mV, por el contrario, tanto el periodo de estratificación y lo determinado en el sedimento presentó condiciones reducidas de -3 ± 157 y -91 ± 100 mV, respectivamente.

De manera general, se concluye que los resultados obtenidos de la caracterización de la muestra compuesta están dentro de los intervalos reportados en los periodos de estratificación, de mezcla y lo reportado en la literatura.

5.2. Formación de sustrato de hierro (III)

Los resultados de modelación hidrogeoquímica mostraron las especies de Fe que predominan en el agua del hipolimnion en condiciones de mezcla y estratificación (Tabla 12), siendo el ion ferroso disuelto la especie predominante para estos periodos y también en los reactores experimentales antes de agregar FeCl_3 (Figura 12).

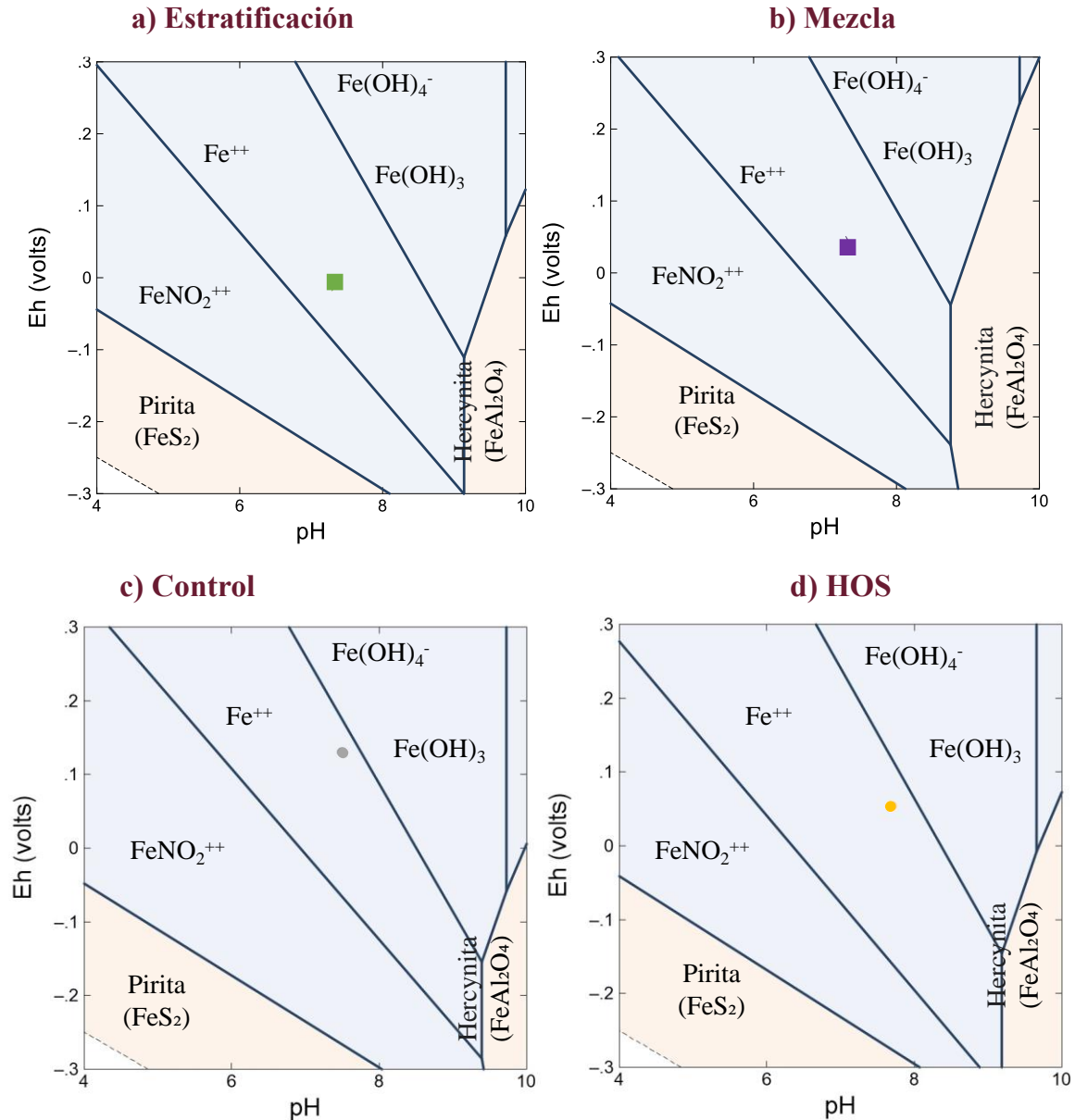


Figura 12. Especiación de hierro en función de Eh y pH
 ■ Estratificación ■ Mezcla Composición del agua ver Tabla 12
 ● CONTROL ● HOS Composición del agua ver Tabla 18 (columna 06-50 d)

Los índices de saturación ($SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{SP}} \right)$) de minerales en el hipolimnion y los reactores experimentales fueron positivos, lo cual indica la tendencia a precipitarse en la formación de varios minerales que se enlistan a continuación y en forma descendente: pirita > hematita > goetita > mackinawita > siderita (esta última es sólo para periodo de estratificación) (Tabla 14). De especial interés para este trabajo es la formación de goetita (FeOOH) y hematita (Fe₂O₃), que funcionan como sustratos adsorbentes de HPO₄²⁻ y otros iones disueltos. Se observa que existen estados de oxidación +III de Fe al mismo tiempo que +II, esto puede afectar la competencia entre diferentes especies químicas, modificando la formación y estabilidad de minerales, así como también su capacidad de sorción de iones disueltos. La presencia de minerales como la hematita y la pirita sugiere un entorno dinámico como con niveles variables de disponibilidad de O₂ a lo largo del tiempo.

Tabla 14. Índices de saturación de minerales de hierro en agua del hipolimnion de la presa Valle de Bravo y en reactores experimentales (antes de agregar 0.34 M FeCl₃)

Mineral	Índice de Saturación $SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{SP}} \right)$			
	Estratificación (-3 ± 157 mV)	Mezcla (44 ± 144 mV)	CONTROL (86 ± 44 mV)	HOS (57 ± 22 mV)
Goetita (FeOOH)	5.32	4.86	7.64	1.86
Hematita (Fe ₂ O ₃)	12.63	11.71	17.26	5.69
Jarosita-K (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	-14.59	-14.51	-5.17	-18.55
Mackinawita (FeS)	0.77	0.02	0.72	-1.15
Melanterita (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	-7.84	-8.01	-7.52	-7.16
Pirita (FeS ₂)	15.39	16.45	23.59	15.21
Siderita (FeCO ₃)	0.06	-0.62	-0.58	-1.57
Vivianita (Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O)	-1.44	-3.12	-2.52	-6.02

5.3. Control de fósforo mediante oxigenación del agua

No se observó un efecto de reducción en la concentración de P mediante la aplicación de oxigenación en el agua. La concentración promedio de P_T antes de aplicación de gases (N₂/O₂) fue de 0.10 ± 0.05 mg/L para el reactor de control y de 0.11 ± 0.05 mg/L para el reactor HOS. Después de la implementación, fue de 0.15 ± 0.01 mg/L y 0.10 ± 0.01 mg/L, respectivamente (Tabla 15).

Tabla 15. Hierro y fósforo en reactores experimentales antes y después de agregar sacarosa

Tiempo (d)	Fe (mg/L)		P _T (mg/L)		Fe:P (mol:mol)	
	Control	HOS	Control	HOS	Control	HOS
0-6	0.32 ± 0.02 (n = 3)	0.48 ± 0.16 (n = 3)	0.10 ± 0.05 (n = 3)	0.11 ± 0.05 (n = 3)	2.08 ± 1.14 (n = 3)	2.70 ± 0.19 (n = 3)
6-50	0.35 ± 0.11 (n = 6)	0.60 ± 0.25 (n = 6)	0.15 ± 0.01 (n = 6)	0.10 ± 0.01 (n = 6)	1.35 ± 0.43 (n = 6)	3.88 ± 1.95 (n = 6)

En comparación con los valores iniciales, ambos reactores mostraron un aumento en las concentraciones de P_T (Figura 13). Sin embargo, el reactor HOS mostró un aumento inicial y luego se estabilizó en concentraciones menores que el reactor Control. Estas fluctuaciones son consistentes con lo reportado por Wang *et al.* (2008), quienes encontraron que la adición de O₂ al agua puede aumentar temporalmente la concentración de P debido a la liberación de P ligado a la materia orgánica en el agua (Figura 13).

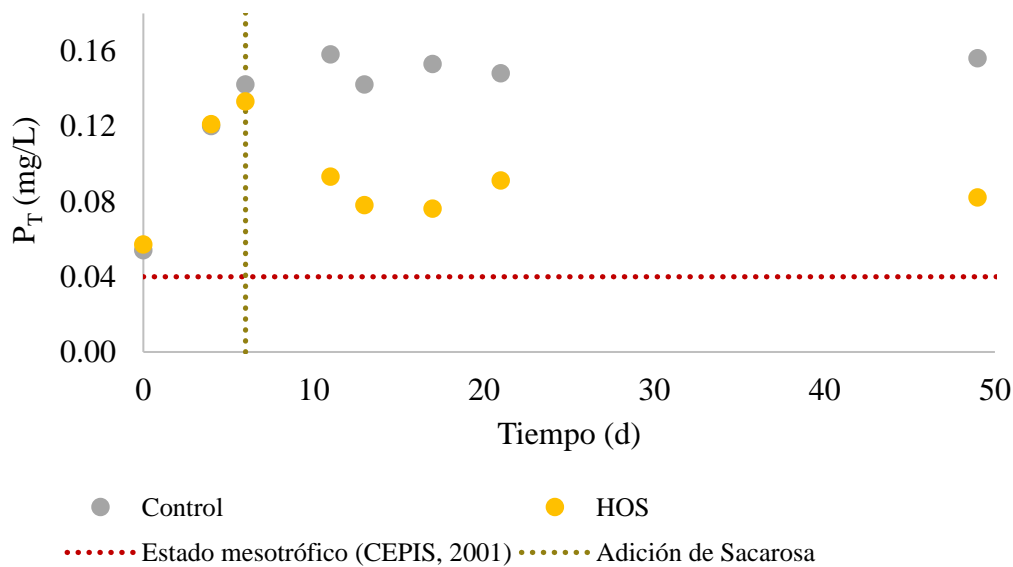


Figura 13. Fósforo en reactores experimentales antes y después de agregar sacarosa

Dado que no se alcanzaron condiciones mesotróficas para P_T, se analizó la relación Fe:P antes y después de la adición de sacarosa. La adición de O₂ aumentó la relación Fe:P de 2.70 ± 0.19 a 3.88 ± 1.96 en el reactor HOS, lo que indica una capacidad potencial de adsorción de P mediante oxigenación hipolimnética. Asimismo, se analizó el comportamiento del P_T en cuanto a la relación Fe:P. En la Figura 14 se observa como las concentraciones menores de P_T se encuentran en las relaciones Fe:P > 3, las cuales en su totalidad fueron para el reactor HOS, excepto un valor para el reactor Control siendo de 2.08 al inicio del experimento.

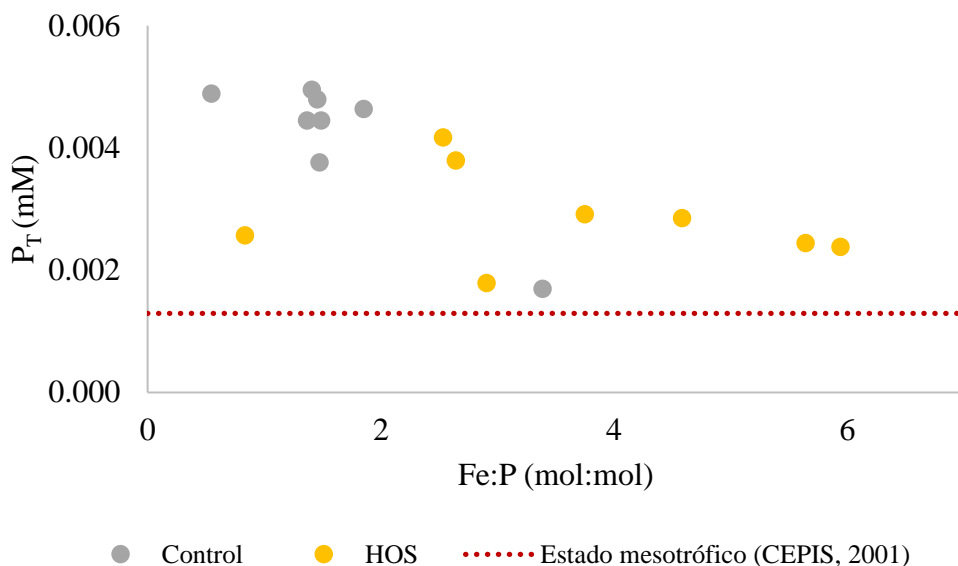


Figura 14. Fósforo en reactores experimentales en función de la relación Fe:P

Con los datos recopilados en la Tabla 12 se estimó la relación Fe:P en las zonas superficiales, intermedias y durante el período de estratificación y mezcla en la presa Valle de Bravo. Los resultados obtenidos indican un promedio de 1.8 Fe:P para todo el cuerpo de agua y de 2.4 Fe:P para el hipolimnion (Tabla 16).

Tabla 16. Relación Fe:P en agua de la presa Valle de Bravo Determinada con la información recopilada por Sandoval-Chacón (2023, comunicación personal)

Profundidad	Periodo	Fe (mg/L)	P _T (mg/L)	Fe:P (mol:mol)
Superficial (< 5m)	Estratificación	0.12 ± 0.04 (n=68)	0.05 ± 0.02 (n=358)	1.3
	Mezcla	0.15 ± 0.09 (n=12)	0.05 ± 0.01 (n=138)	1.7
Intermedio (5 – 20 m)	Estratificación	0.16 ± 0.07 (n=67)	0.05 ± 0.02 (n=174)	1.8
	Mezcla	0.14 ± 0.05 (n=20)	0.05 ± 0.02 (n=79)	1.6
Fondo (> 20 m)	Estratificación	0.28 ± 0.18 (n=84)	0.06 ± 0.02 (n=159)	2.6
	Mezcla	0.18 ± 0.07 (n=15)	0.06 ± 0.02 (n=72)	1.7

En la Tabla 16 se observa que las concentraciones de Fe son más altas en el fondo en comparación con las profundidades superficial e intermedias tanto en condiciones de

estratificación como de mezcla. La relación Fe:P para el periodo de mezcla y estratificación en todas las profundidades se encuentra alrededor de 1.3 a 1.8, siendo inferior a la relación mínima de 2:1 reportada por Gächter y Müller (2003). Exceptuando para la zona profunda durante el periodo de estratificación, lo que indica que podría existir una mayor capacidad de adsorción de P debido a una relación más favorable de Fe:P.

Por el contrario, en los reactores experimentales se presentó una relación mayor a 2:1 (Figura 14 y Tabla 15). Sin embargo, el hecho de que no se haya llegado a concentraciones de P en estado mesotrófico indica que puede haber otros factores que interfiere con la adsorción o que existe un déficit de Fe, por lo cual se prosiguió a estimar la relación de F:P que permita alcanzar concentraciones de P_T en estado mesotrófico.

Estimación la remoción de ortofosfato mediante la adición de hierro (III)

Los resultados de la remoción de HPO_4^{3-} mediante la adición de Fe(III) se muestran en la Figura 15, en donde se observa la disminución de la concentración de P_T en ambos reactores por debajo del límite en estado mesotrófico de 0.04 mg/L (CEPIS, 2001), cuando se tenía inicialmente una concentración de P_T de 0.11 ± 0.05 mg/L para el reactor Control y de 0.10 ± 0.05 mg/L para el reactor HOS (Tabla 15).

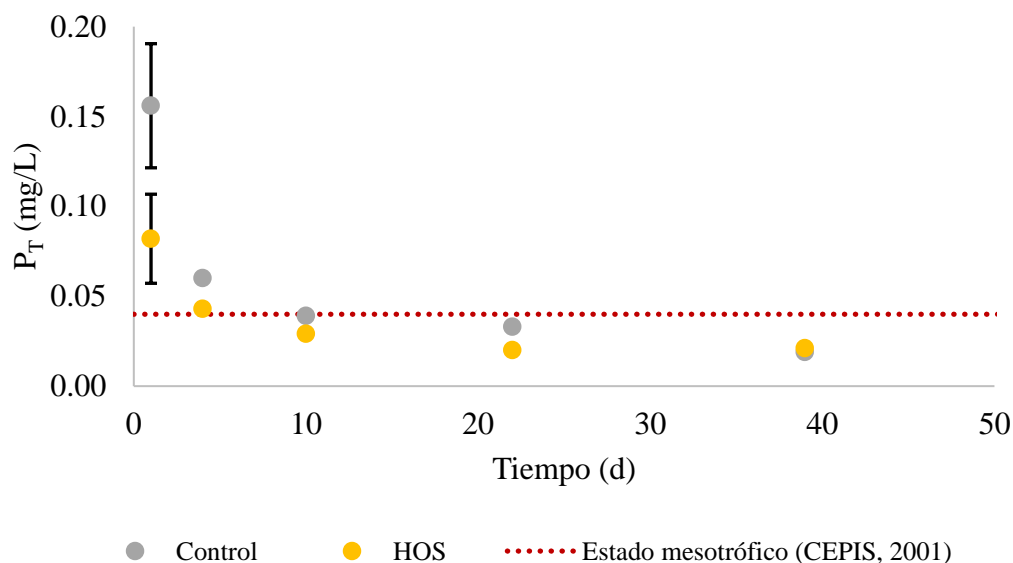


Figura 15. Remoción de ortofosfato mediante adición de 0.3M $FeCl_3$. Composición del agua ver Tabla 13

Esta reducción en ambos reactores se debe dos factores, (1) el Eh fue positivo en ambos, e inclusive aumentó después de la adición de $FeCl_3$ para el reactor Control de 129.9 ± 50.0 a 245.2 ± 26.1 mV y en el reactor HOS de 53.6 ± 37.3 a 208.5 ± 23.1 mV., lo que permitió oxidar el Fe(II) a F(III) y generar sustratos adsorbentes, (2) la cantidad de adicionada de Fe removió más de lo estimado, esto validado con los resultados de la remoción en el reactor

control con N_2 (g), ya que redujo una concentración mayor de 0.11 ± 0.05 a 0.04 ± 0.01 , sin presentar diferencias respecto al reactor HOS, esto sin cambios en el pH.

Posterior a la aplicación de $FeCl_3$ se observó un cambio de coloración en ambos reactores (Figura 16), a pesar de que no es posible determinar la formación de sustratos de $Fe(III)$ con la vista (Scheinost y Schwertmann, 1999; Schwertmann, 1993).

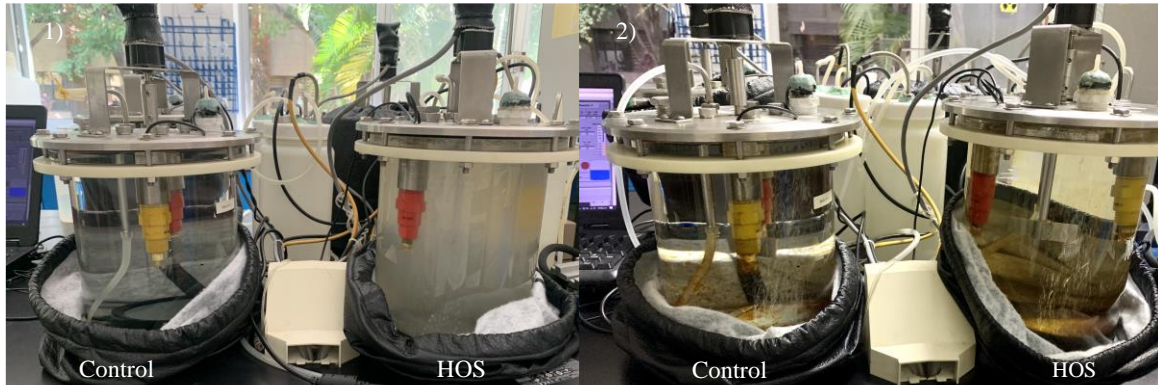


Figura 16. Reactores experimentales (1) antes y (2) después de agregar 0.34 M $FeCl_3$

Se observó la formación de flóculos en el fondo de ambos reactores experimentales después de la adición de $FeCl_3$, los cuales adsorbieron P presente en el agua (Figura 17).

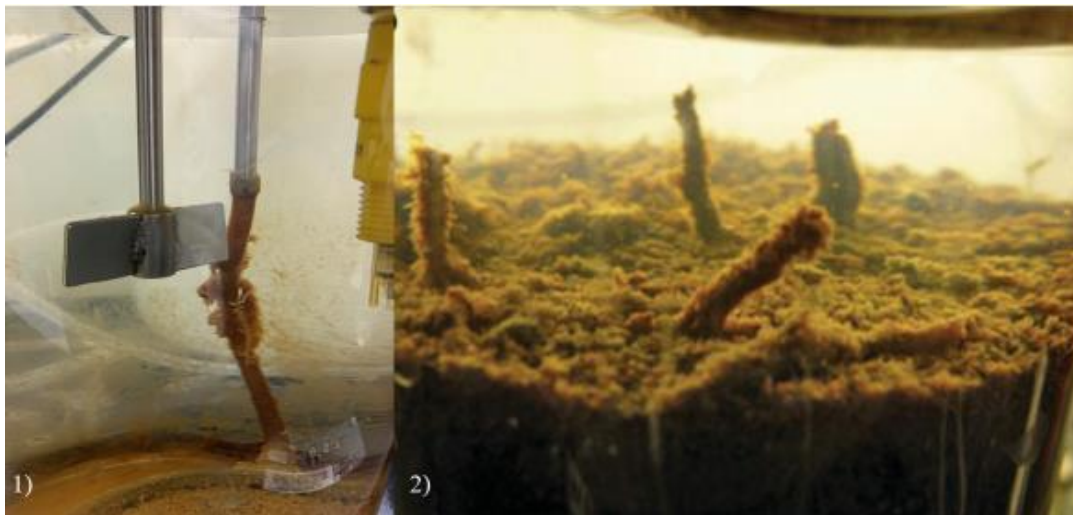


Figura 17. Formación de flóculos de hidróxido de hierro en reactores experimentales
1) Reactor HOS y 2) Fotografía de Gibbs y Hickey (2018)

En la Figura 18 se presentan los resultados de P_T antes y después de agregar 0.34 M de Fe al agua. Se observa, que se necesita una relación Fe:P de 75:1 (mol:mol) para alcanzar concentraciones de P_T de 0.04 mg/L, la cual es mayor a las relaciones reportadas en la literatura, siendo la máxima reportada por Ding *et al.* (2016) de 35:1 (mol:mol).

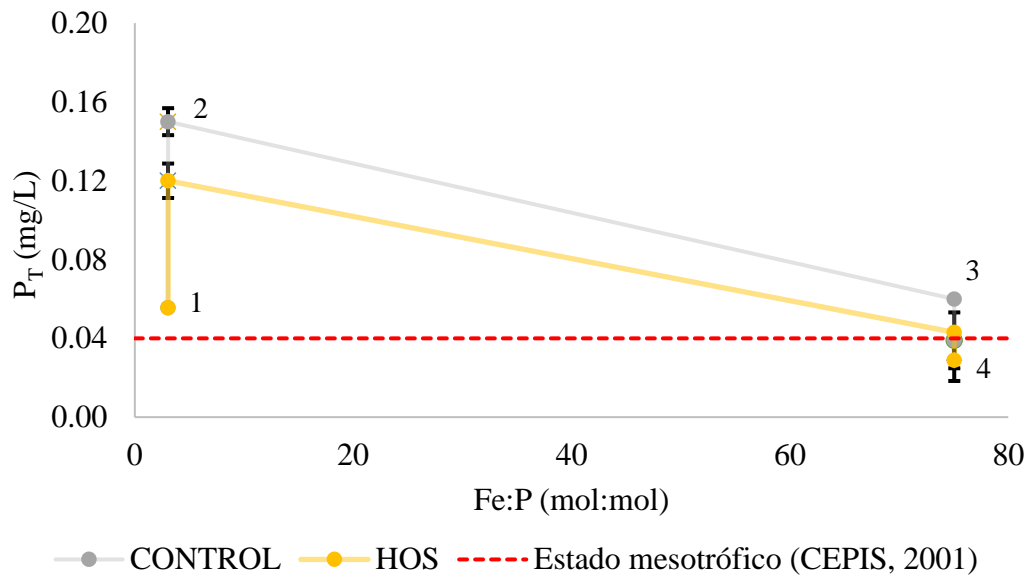


Figura 18. Fósforo en reactores experimentales en función de la relación con hierro
 Tiempo transcurrido entre:
 1 y 2: 10 d
 2 y 3: 39 d
 3 y 4: 3 d

Esta relación es corroborada mediante el análisis de datos de liberación de Fe y P publicados por Hansen y Márquez-Pacheco (2012) y Márquez-Pacheco (2015). En la Figura 19 se observan que las relaciones Fe:P varían entre 25:1 a 91:1, presentándose las mayores relaciones (>40) en el rango de Eh de 0 a 200 mV. Valores similares de Eh se presentaron en el experimento antes de la adición de FeCl₃ (parte sombreada).

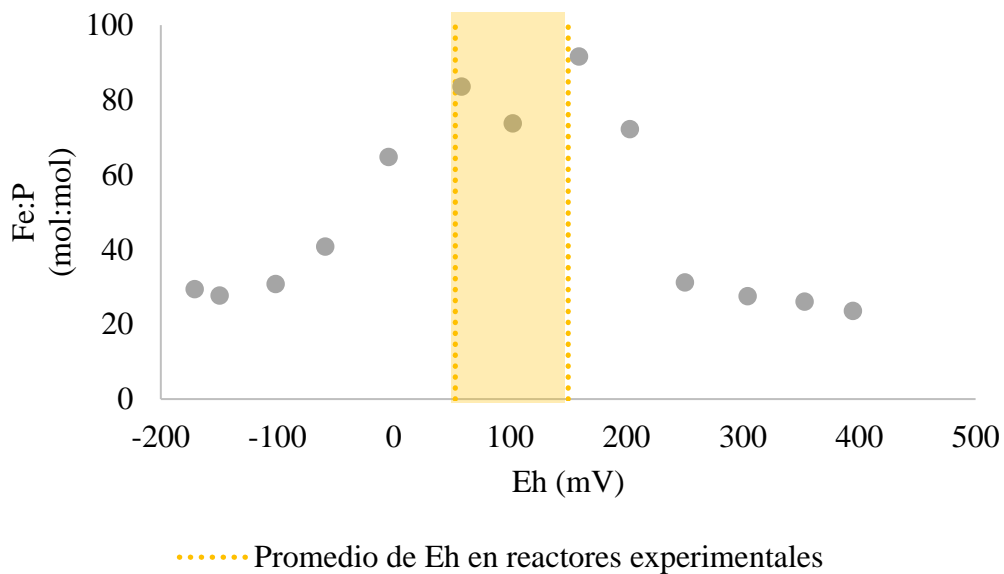
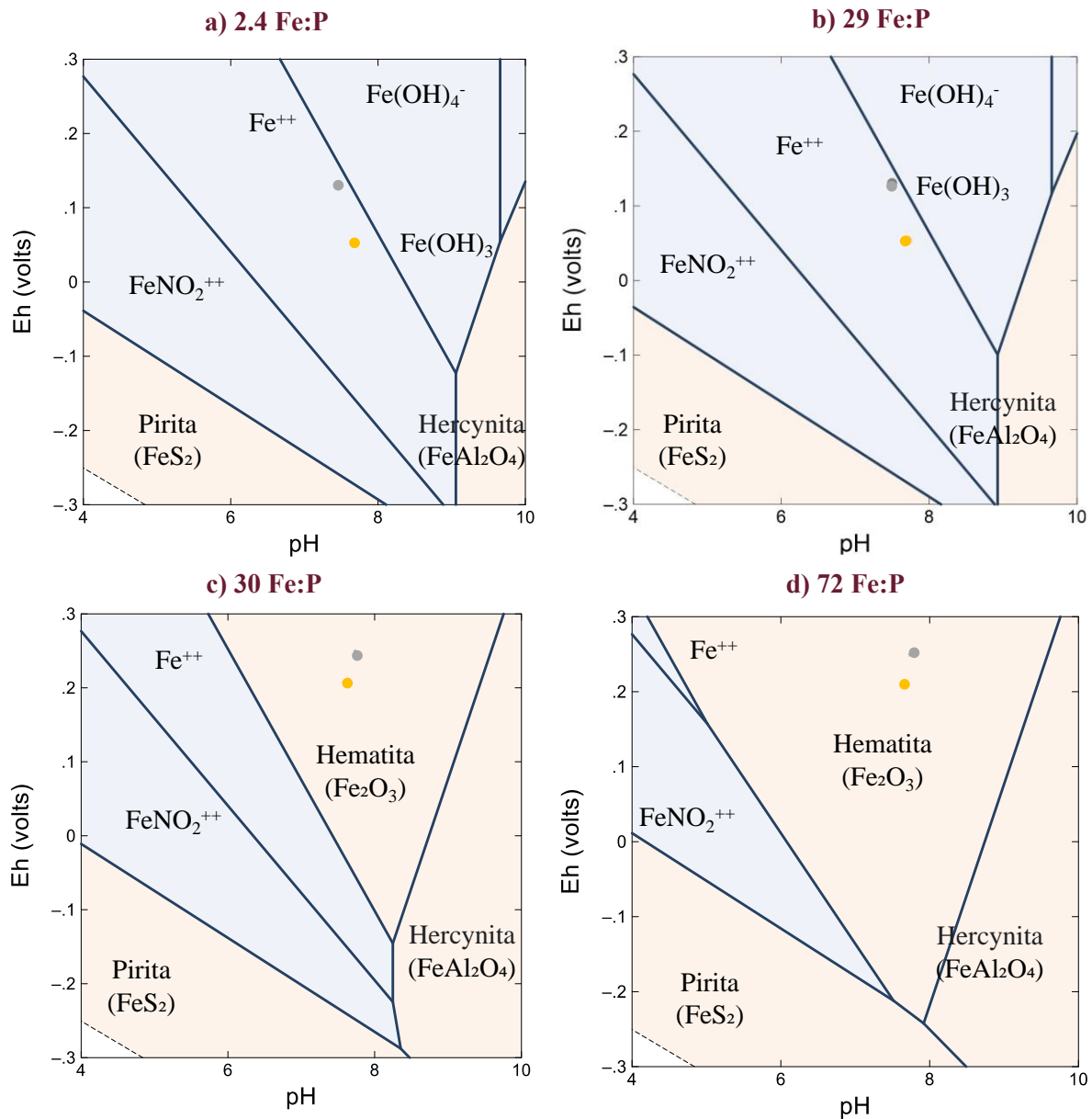


Figura 19. Relación Fe:P liberado de muestra de sedimento de la presa Valle de Bravo
 Fuente de información: Márquez-Pacheco (2015)

Sin embargo, se realizó una especiación con diferentes concentraciones de Fe, obteniendo que la formación de sustratos adsorbentes de Fe(III) como hematita (Fe_2O_3) en ambos reactores comienza en la concentración de 8.1mg/L de Fe, lo que representa una relación de 30:1 de Fe:P en los reactores experimentales (Figura 20).



Condiciones; [Fe mg/L] (a) 0.64; (b) 7.85; (c) 8.15; (d) 19.57

Figura 20. Especies predominantes de hierro para las relaciones Fe:P (mol:mol) representadas en la Tabla 18, columna 06-50 d y 50-87 d. (a) inicial, 2.4: (b) 29:1; (c) 30:1; (d) 72; ●CONTROL ●HOS

Con la finalidad de describir alguna interacción o elemento que interfiera en la formación de minerales de P ligados a Fe, se analizaron los índices de saturación para las concentraciones experimentales antes y después de la adición de FeCl_3 (Tabla 17). En esta tabla se presentan

los minerales que tuvieron diferencias entre sí. Se enlistan a continuación y en forma descendente: hematita > pirita > goetita > gibbsita > mackinawita. Después de la adición de Fe(III) únicamente se presentaron índices de saturación positivos para rodocrosita > vivianita.

Tabla 17. Índices de saturación después de la adición de FeCl₃

Mineral	Índice de Saturación	
	Antes de FeCl ₃ (93.8 ± 58.3 mV; 7.6 ± 0.2)	Después de FeCl ₃ (227.1 ± 28.2 mV; 7.6 ± 0.2)
Gibbsita (Al(OH) ₃)	2.13	2.04
Goetita (FeOOH)	8.03	10.15
Hematita (Fe ₂ O ₃)	18.04	22.29
Hidroxiapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH)	-2.27	-1.17
Jarosita-K (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	-5.31	0.7
Mackinawita (FeS)	0.06	1.07
Rodocrosita (MnCO ₃)	-0.02	0.1
Melanterita (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	-7.84	-8.01
Pirita (FeS ₂)	15.39	16.45
Siderita (FeCO ₃)	0.06	-0.62
Vivianita (Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O)	-4.4	0.22

Resulta notable que se presente un índice de saturación negativo para la hidroxiapatita, antes y después de la adición de FeCl₃, a diferencia de su predominancia en la especiación de P (Figura 20). Estos resultados sugieren que el comportamiento de los PO₄³⁻ probablemente no estén relacionados con el del Ca(II) en el reactor (Tabla 17), dado que las condiciones de pH no son alcalinas (> 8), lo que daría estabilidad a minerales como la apatita (Ca₅(PO₄)₃) (Golterman, 2001).

Estas mismas condiciones de pH (7.4 ± 0.6) y las de oxido-reducción (89.7 ± 36.9 mV) son propicias para la formación de minerales con capacidad de adsorción como MnOOH (manganita), Mn₃O₄ (hausmanita), o MnO₂ (pirolusita), las cuales en la hoja de salida de PhreeqC fueron negativas y en la Tabla 17 sólo se muestra la rodocrosita. La posibilidad de precipitar rodocrosita (MnCO₃) en los reactores es algo contradictorio con lo reportado con Davison (1993), debido a que la reducción de los oxihidróxidos de manganeso en condiciones

anóxicas da como resultado la formación de precipitados de Mn(II) disueltos (Van Cappellen, *et al.*, 1993). De igual forma la formación de FeS y Fe₂O₃ representa un sistema dinámico, esto validado con el índice de saturación (16.45) como la predominancia en la especiación para Fe (Tabla 17) y prevalencia de FeS.

Por otro lado, existe la posibilidad de precipitar vivianita (Fe₃(PO₄)₂:8H₂O) el cual, es un mineral estable que permite la inmovilización de P a largo plazo (Rothe *et al.*, 2015). En general, la formación de vivianita se vio favorecida en condiciones reductoras con un bajo Eh (>-100 mV) y pH ligeramente ácido a neutro (6-8). Sin embargo, la vivianita también puede formarse en condiciones oxidantes si hay suficientes concentraciones de P y Fe.

5.4. Evaluación la competencia entre sulfato y ortofosfato por los sitios de sorción en hierro(III)

En la Tabla 18 se presentan los promedios de cada parámetro medido durante todo el experimento para ambos reactores, separados con base en las adiciones (Tabla 11). Posteriormente en las Figura 21 y Figura 22 presentan los resultados de la variación promedio P_T y SO₄²⁻ para ambos reactores durante el experimento.

Tabla 18. Resultados de los parámetros analizados durante la fase experimental

Parámetro (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)	Reactor	Tiempo (d)						
		0-6	6-50	50-87	87-150	150-189	189-200	200-265
		Sacarosa	Gases (N ₂ /O ₂)	FeCl ₃	Na ₂ SO ₄	Periodo de estabilización	Sacarosa	Inóculo
Fe	Control	0.32 ± 0.02 (n=3)	0.35 ± 0.11 (n=6)	0.14 ± 0.02 (n=5)	0.82 ± 0.55 (n=13)	1.38 ± 0.8 (n=3)	1.62 ± 0.29 (n=4)	2.35 ± 0.25 (n=4)
	HOS	0.48 ± 0.17 (n=3)	0.60 ± 0.25 (n=6)	0.25 ± 0.12 (n=5)	1.12 ± 0.66 (n=13)	1.16 ± 0.12 (n=3)	1.37 ± 0.37 (n=4)	1.76 ± 0.50 (n=4)
Mn	Control	0.23 ± 0.02 (n=3)	0.30 ± 0.06 (n=6)	0.25 ± 0.04 (n=5)	0.37 ± 0.10 (n=13)	0.54 ± 0.12 (n=3)	0.52 ± 0.19 (n=4)	1.30 ± 0.39 (n=4)
	HOS	0.27 ± 0.02 (n=3)	0.38 ± 0.10 (n=6)	0.24 ± 0.04 (n=5)	0.36 ± 0.08 (n=13)	0.41 ± 0.11 (n=3)	0.54 ± 0.17 (n=4)	0.87 ± 0.23 (n=4)
P _T	Control	0.11 ± 0.05 (n=3)	0.15 ± 0.01 (n=6)	0.06 ± 0.06 (n=5)	0.07 ± 0.04 (n=13)	0.05 ± 0.01 (n=3)	0.08 ± 0.02 (n=4)	0.12 ± 0.01 (n=4)
	HOS	0.10 ± 0.04 (n=3)	0.09 ± 0.01 (n=6)	0.04 ± 0.03 (n=5)	0.06 ± 0.04 (n=13)	0.06 ± 0.02 (n=3)	0.09 ± 0.01 (n=4)	0.10 ± 0.01 (n=4)
S ²⁻	Control	0.07 ± 0.05 (n=3)	0.03 ± 0.03 (n=6)	0.02 ± 0.01 (n=5)	0.03 ± 0.05 (n=13)	0.04 ± 0.01 (n=3)	0.17 ± 0.12 (n=4)	0.39 ± 0.21 (n=4)

Parámetro (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)	Reactor	Tiempo (d)						
		0-6	6-50	50-87	87-150	150-189	189-200	200-265
		Sacarosa	Gases (N ₂ /O ₂)	FeCl ₃	Na ₂ SO ₄	Periodo de estabilización	Sacarosa	Inóculo
	HOS	0.06 ± 0.04 (n=3)	0.09 ± 0.02 (n=6)	0.07 ± 0.07 (n=5)	0.04 ± 0.05 (n=13)	0.03 ± 0.01 (n=3)	0.21 ± 0.15 (n=4)	0.24 ± 0.09 (n=4)
SO ₄ ²⁻	Control	4.00 ± 0.01 (n=3)	4.17 ± 0.75 (n=6)	5.60 ± 3.65 (n=5)	18.46 ± 7.31 (n=13)	23.67 ± 0.58 (n=3)	30.25 ± 2.99 (n=4)	40.00 ± 4.32 (n=4)
	HOS	14 ± 2.65 (n=3)	11.50 ± 4.76 (n=6)	6.60 ± 3.65 (n=5)	20.77 ± 8.78 (n=13)	27.67 ± 0.58 (n=3)	29.38 ± 4.03 (n=4)	43.25 ± 5.50 (n=4)
pH	Control	7.3 ± 0.5 (n = 297)	7.5 ± 0.2 (n = 2 054)	7.8 ± 0.2 (n = 1 700)	8.3 ± 0.2 (n = 2 694)	8.3 ± 0.1 (n = 4 496)	6.7 ± 0.7 (n = 529)	7.1 ± 1.8 (n = 2 893)
	HOS	7.2 ± 0.1 (n = 297)	7.7 ± 0.3 (n = 2 054)	7.7 ± 0.1 (n = 1 700)	7.9 ± 0.1 (n = 2 694)	8.0 ± 0.2 (n = 4 496)	7.4 ± 0.3 (n = 529)	7.0 ± 0.7 (n = 2 893)
Eh (mV)	Control	91.1 ± 6.0 (n =297)	129.9 ± 50.0 (n = 2 054)	245.2 ± 26.1 (n = 1 700)	186.0 ± 38.5 (n = 2 694)	90.9 ± 40.7 (n = 4 496)	-34.6 ± 263.5 (n = 529)	-138.5 ± 123.4 (n = 2 893)
	HOS	75.5 ± 13.3 (n = 297)	53.6 ± 37.3 (n = 2 054)	208.5 ± 23.1 (n = 1 700)	125.6 ± 18.6 (n = 2 694)	77.3 ± 110.8 (n = 4 496)	13.4 ± 48.3 (n = 529)	-58.0 ± 130.3 (n = 2 893)

Parámetro (mg/L excepto cuando se indica otra unidad)	Reactor	Tiempo (d)						
		0-6	6-50	50-87	87-150	150-189	189-200	200-265
		Sacarosa	Gases (N ₂ /O ₂)	FeCl ₃	Na ₂ SO ₄	Periodo de estabilización	Sacarosa	Inóculo
T (°C)	Control	25.5 ± 2.5 (n = 297)	24.6 ± 2.2 (n = 2 054)	24.0 ± 2.0 (n = 1 700)	22.5 ± 2.2 (n = 2 694)	21.1 ± 0.9 (n = 4 496)	22.2 ± 1.0 (n = 529)	24.5 ± 2.2 (n = 2 893)
	HOS	26.2 ± 2.7 (n = 297)	24.9 ± 2.4 (n = 2 054)	24.4 ± 2.1 (n = 1 700)	21.9 ± 2.3 (n = 2 694)	21.3 ± 1.0 (n = 4 496)	22.5 ± 1.1 (n = 529)	24.9 ± 2.4 (n = 2 893)

En la Tabla 18 se observan las concentraciones de SO_4^{2-} en los reactores Control y HOS durante diferentes intervalos de tiempo. En el primer intervalo "Sacarosa (0-6 días)", el reactor Control mostró una concentración de SO_4^{2-} de 4.00 ± 0.01 mg/L, mientras que el reactor HOS presentó una concentración mayor de SO_4^{2-} de 14.00 ± 2.65 mg/L. Es importante mencionar que, durante este lapso de tiempo, también se introdujeron gases (N_2/O_2) en los reactores. Sin embargo, la adición de gases ocurrió después de 72 horas (3 días) de haber iniciado el experimento, por lo que no se consideró dentro del mismo intervalo de tiempo "Gases (N_2/O_2) (6-50 días)", donde en este periodo se mostró que el reactor Control tiene un mínimo aumento en la concentración de SO_4^{2-} a 4.17 ± 0.75 mg/L, mientras que el reactor HOS muestra una disminución en la concentración de SO_4^{2-} a 11.50 ± 4.76 mg/L. Los cambios en la concentración de SO_4^{2-} en el reactor HOS se puede explicar a través de los siguientes puntos:

1. Oxidación del S(-II): La presencia de O_2 en el reactor HOS puede favorecer la oxidación del S(-II) presente en el sistema. Esta oxidación del S(-II) puede conducir a la formación de SO_4^{2-} como producto final. Por lo tanto, en consecuencia, resulta en un aumento en la concentración de SO_4^{2-} en comparación con el reactor Control, que está expuesto a nitrógeno gas (N_2).
2. Actividad microbiana: La disponibilidad de O_2 en el reactor HOS puede promover una mayor actividad microbiana aerobia en comparación con el reactor Control. Los microorganismos aerobios pueden utilizar el O_2 para llevar a cabo reacciones de oxidación y descomposición de la materia orgánica, lo que podría contribuir a la producción de SO_4^{2-} como producto metabólico, además que las condiciones de Eh (75.5 ± 13.3 mV) de HOS son menores respecto a las del reactor Control (129.9 ± 50.0 mV) teniendo relación con procesos de degradación.

Posteriormente, en el periodo de 50-87 días tras la adición de FeCl_3 hubo un aumento en la concentración en el reactor Control 5.60 ± 3.65 a diferencia del reactor HOS donde disminuyó 6.60 ± 3.65 mg/L, estos resultados pueden estar relacionados con varios factores.

1. Reacciones redox: FeCl_3 es un agente oxidante fuerte. En presencia de O_2 , puede facilitar la oxidación de iones de S(-II) a iones de SO_4^{2-} . Esta reacción aumenta la concentración de SO_4^{2-} en el reactor HOS donde está presente el O_2 .
2. Efectos del pH: El FeCl_3 también puede afectar el pH de la solución. Si la adición de El FeCl_3 en el reactor HOS provoca una disminución del pH, puede provocar la precipitación de sulfuro de hierro (FeS), lo que reduce los iones de S(-II) disponibles. Como resultado, se oxida menos S(VI)/(II), lo que lleva a una disminución en la concentración de SO_4^{2-} . Ese mismo proceso puede ocurrir a la inversa en el reactor Control donde condiciones ácidas favorecen la liberación de iones sulfato de las fases sólidas o materia orgánica presente en el sistema. La disolución de minerales o compuestos orgánicos que contienen SO_4^{2-} , junto con la ausencia de bacterias

reductoras de SO_4^{2-} (que suelen ser más activas en condiciones anaeróbicas), contribuye a la acumulación de SO_4^{2-} en la solución.

En el reactor de control, el aumento en la concentración de SO_4^{2-} puede ser resultado de procesos de descomposición de la sacarosa y actividad microbiana, lo que libera SO_4^{2-} como producto de la descomposición orgánica. En el caso del reactor HOS, la disminución en la concentración de SO_4^{2-} puede ser atribuida a la descomposición de la sacarosa, la actividad microbiana aerobia, la cual consume SO_4^{2-} a medida que se oxida a S(-II), además de la adición de FeCl_3 es un factor importante a considerar, puede influir en la precipitación o adsorción de SO_4^{2-} , lo cual puede llevar a una disminución en la concentración de SO_4^{2-} y P_T .

Después de la adición de Na_2SO_4 (150-189 días), aumentó la concentración de SO_4^{2-} , alcanzando valores de 43.25 ± 5.50 mg/L para el reactor Control y de 20.77 ± 8.78 para el reactor HOS. Estos cambios están relacionados con la adición de 0.1 M SO_4 y su interacción con el O_2 presente en el reactor HOS. Este mismo aumento se vio reflejado en el periodo de estabilización (150-189 días) donde el reactor Control alcanzó concentraciones de 23.67 ± 0.58 y el reactor HOS 27.67 ± 0.58 mg/L. La concentración de SO_4^{2-} aumentó posterior a la adición de sacarosa y también posterior a la adición del inóculo de microorganismos. Esto se puede explicar debido a los cambios de Eh, los cuales presentaron una reducción de 90.9 ± 40.7 a -138.5 ± 123.4 mV para el reactor Control y de 77.3 ± 110.8 a -58.0 ± 130.3 mV para HOS. Estos valores de Eh se encuentran en la reducción de Fe(III) lo que libera la concentración de los compuestos que se encontraban adsorbidos en los sustratos adsorbentes de Fe en condiciones óxicas para ambos reactores.

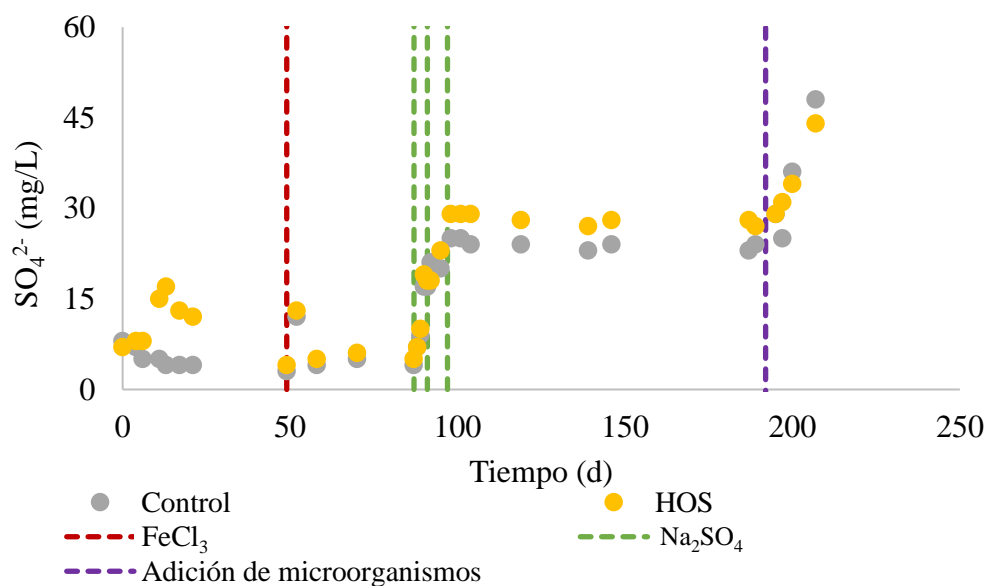


Figura 21. Variación de sulfato durante la evaluación experimental

En la Figura 22 se presenta la dinámica de las concentraciones de P_T . Los primeros 50 días y del día 50 al 87 fueron descritos previamente en las Figura 13 y Figura 15, respectivamente. En el periodo de " Na_2SO_4 (87-150 días)", se observa un aumento en las concentraciones de

sacarosa en ambos reactores. El reactor Control muestra una concentración ligeramente mayor (0.07 ± 0.04 mg/L) en comparación con el reactor HOS (0.06 ± 0.04 mg/L). Las concentraciones de P_T se correlacionaron positivamente con SO_4^{2-} después de la adición de Na_2SO_4 , y a medida que se aumentaba la concentración de SO_4^{2-} , mayores eran las concentraciones de P_T . Después del día 100, la concentración de P_T se mantuvo estable y el valor más alto medido fue de 0.16 mg/L para ambos reactores. Estos valores fueron mayores que las concentraciones más altas antes de la adición de Na_2SO_4 , siendo de 0.15 mg/L para el reactor Control y 0.13 mg/L para HOS. Lo cual significa que existía una cantidad de P adsorbido antes de la adición de $FeCl_3$. Por otro lado, cuando se adicionaron los microorganismos, se incrementó la concentración de P_T en ambos reactores, debido a la actividad microbiana y a las condiciones reducidas (-170.3 ± 110.5 mV) de Eh durante ese periodo.

Durante el "Periodo de estabilización (150-189 días)", se observa que las concentraciones de P_T se mantienen relativamente constantes en ambos reactores, con valores alrededor de 0.05-0.06 mg/L. Esto indica que los sistemas alcanzaron un estado de equilibrio o estabilidad durante este periodo. En el intervalo de "Sacarosa (189-200 días)", se observa un aumento en las concentraciones de P_T en ambos reactores, pero nuevamente la diferencia entre los dos no es significativa. Ambos reactores presentan concentraciones de P_T alrededor de 0.08-0.09 mg/L. En el último periodo, "Inóculo (200-265 días)", se observa que las concentraciones de P_T aumentan, con valores alrededor de 0.10-0.12 mg/L. Esto indica que la presencia del inóculo tuvo un impacto en la concentración de P_T en este periodo debido a la actividad microbiana y a las condiciones reducidas de Eh.

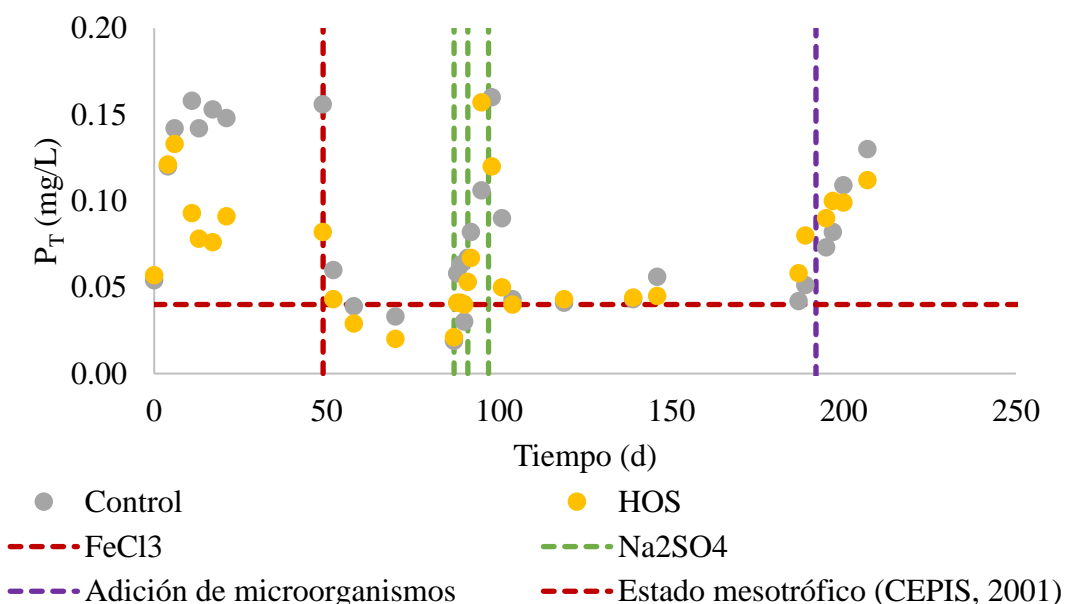


Figura 22. Variación de ortofosfato durante la evaluación experimental

Los resultados de la variación promedio para ambos reactores de P_T y SO_4^{2-} se muestran en la Figura 23. En donde se observó un aumento en la concentración de P_T después de cada adición de SO_4^{2-} a la cual posteriormente se estabilizan hasta que se presentaron condiciones reducidas de Eh (Tabla 18 columna 87-150 d) para ambos reactores, considerando como

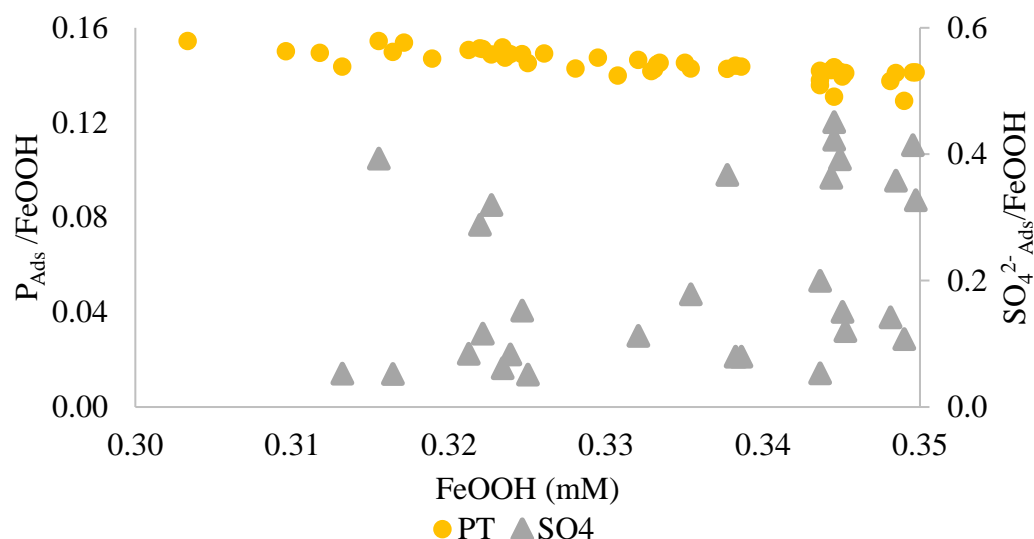


Figura 24. Competencia entre sulfato y ortofosfato por los sitios de sorción en hierro(III)

Los resultados de este análisis muestran que la fracción de P adsorbida tanto en el grupo de control como en el grupo HOS no presenta cambios en relación a la concentración de FeOOH. Asimismo, no se observa una tendencia clara en la adsorción de SO_4^{2-} , lo que dificulta describir una correlación entre la adsorción de P_T o la cantidad de FeOOH. Con base a esto, se puede concluir que no existe competencia por los sitios de sorción, aun cuando observando la Figura 23, se ve un incremento en relacionado entre sí.

Esto permite concluir que no existe competencia por los sitios de sorción (Figura 24). Además, se realizaron análisis separados para cada adición (Tabla 11) utilizando regresiones lineales múltiples. Sin embargo, ninguno de los eventos mostró una R^2 significativa (> 0.6).

Al no encontrar una correlación que permitiera explicar el aumento o reducción de la concentración de P_T y SO_4^{2-} se prosiguió a analizar respecto a los parámetros Eh, pH y la relación Fe:P.

El comportamiento de Eh a lo largo del experimento ocurrió en dos fases: anóxica y óxica. La fase óxica (85.5 ± 129.8 mV) fue del día 0 al 189 para ambos reactores. Posterior a la adición de nutrientes e inóculo de microorganismos ($d=189-235$) se obtuvieron Eh reducidos tanto para el reactor Control (-233.0 ± 109.3 mV) como para HOS (-107.7 ± 111.63 mV). En la Figura 25 se muestra la variación de P_T y de SO_4^{2-} respecto al Eh, donde ambos presentaron las concentraciones menores en $\text{Eh} > 200$ mV, mientras que las concentraciones máximas medidas se encontraron en Eh de 128 mV para P_T y -99 mV para SO_4^{2-} . Estas fluctuaciones fueron las esperadas con base en las reacciones oxido-reducción (Tabla 1), donde la reducción de Fe(III)/(II) ocurrió en Eh de -100 a 200 mV liberando el P_T adsorbido, mientras que el aumento de SO_4^{2-} contrario a lo esperado proveniente de la reducción de S(VI)/(-II) en Eh de -150 a 0 mV, estas condiciones fueron propicias para la formación de FeS_2 , inhibiendo la capacidad de adsorción. Esto se puede explicar por los siguientes procesos; (1) cuando las condiciones redox sean anoxias es posible que la reducción microbiana esté utilizando otros

aceptores de electrones, como el Fe(III), que está en mayor proporción que el manganeso (Mn(IV) y el mismo SO_4^{2-} ; (2) liberación de SO_4^{2-} previamente adsorbido o retenido en fases sólidas o materia orgánica (no cuantificada). Esto puede resultar en un aumento en la concentración de SO_4^{2-} en el agua.

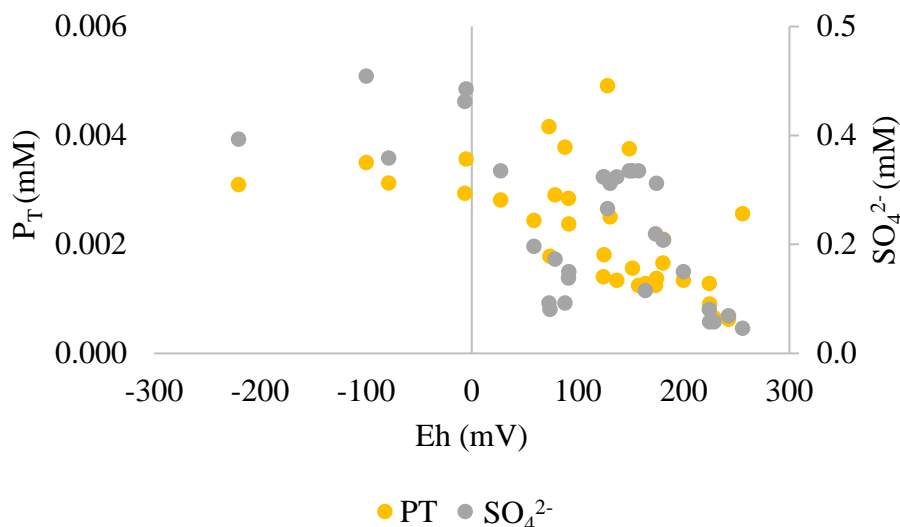


Figura 25. Variación fósforo y sulfato respecto al Eh

El pH presentó un intervalo de 4.7 a 10.9, con un promedio de 7.7 ± 0.5 durante todo el experimento, siendo valores máximos los que se presentaron de 10.9 para el reactor Control y de 8.7 para HOS. Mientras que los valores mínimos observados fueron de 4.7 y 5.7, respectivamente (Tabla 18), los cuales presentaron una acidificación después de la adición de microorganismos (189 d). Los resultados del análisis de PT y SO_4^{2-} respecto al pH no mostraron una tendencia que permitiera explicar la liberación o adsorción, considerando la especiación de Fe (Figura 4) o P (Figura 1), debido a que el pH no presentó cambios tras las adiciones (Tabla 11) durante el experimento, contrario a lo reportado por Curtis (1989) quién tras adicionar Na_2SO_4 aumentó la alcalinidad del sistema. Por otro lado, la adición de microorganismos (Tabla 18 columna 189-200 d) propició una reducción en el Eh, condiciones que favorecieron una liberación de H^+ , disminuyendo el pH también en ambos reactores debido posiblemente a:

1. Metabolización de nutrientes por parte de los organismos generando compuestos orgánicos o ácidos que pueden disociarse en solución y liberar H^+ , lo que disminuye el pH del medio.
2. En presencia de microorganismos, algunos grupos de bacterias pueden utilizar el Fe como aceptor de electrones en procesos de reducción, lo que genera compuestos ferrosos (Fe(II) y libera H^+ en el proceso,
3. En respuesta a la limitación de P, algunos microorganismos pueden producir ácidos orgánicos, como los ácidos fosfóricos (H_3PO_4), para liberar P de los compuestos

fosfatos presentes en el medio. Estos ácidos fosfóricos también contribuyen a la disminución del pH.

4. El SO_4^{2-} pueden tener un impacto en el pH debido a procesos de reducción microbiana. Algunas bacterias tienen la capacidad de utilizar el SO_4^{2-} como aceptor de electrones en procesos de respiración anaerobia. Durante la reducción del sulfato, se generan compuestos sulfurados SO_4^{2-} y H^+ . La producción de protones en esta reacción conduce a una disminución del pH.

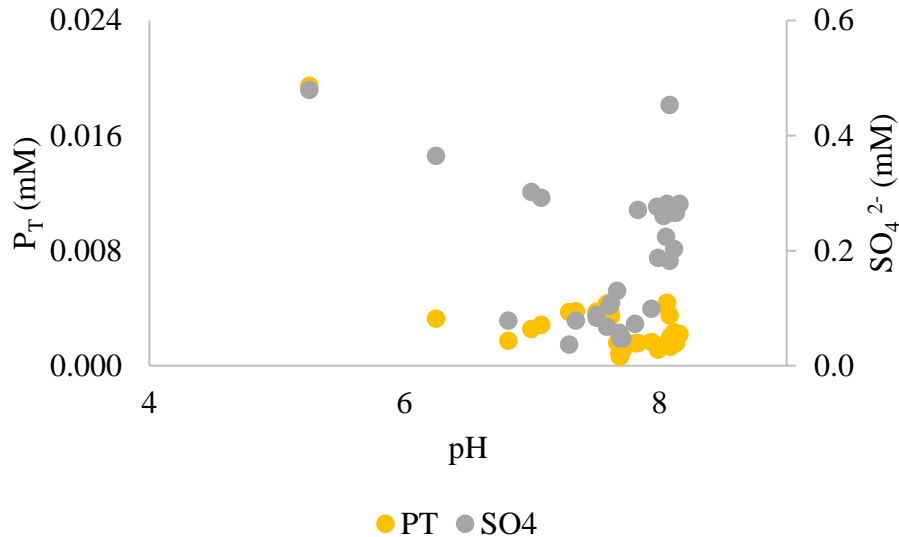


Figura 26. Comportamiento de sulfato y ortofosfato respecto al pH

5.5. Aplicación al cuerpo de agua

Los resultados de la modelación hidrogeoquímica aplicando condiciones naturales de la presa se presentan en la Figura 27 y Figura 28. La modelación aplicada al cuerpo de agua mostró una adsorción del 56% de P_T , la cual disminuye al aumentar la concentración de P debido a que la concentración de Fe (0.28 mg/L) limita la adsorción de P (Figura 27).

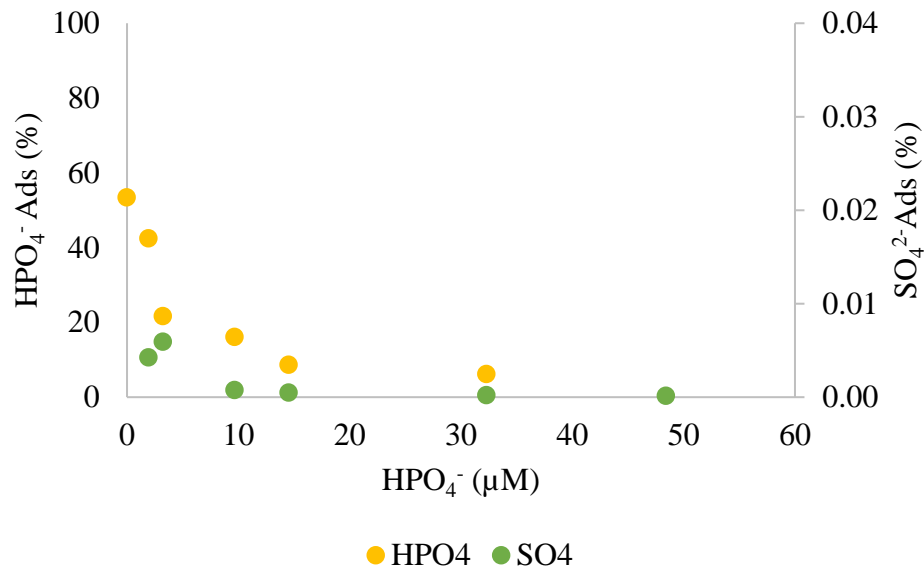


Figura 27. Competencia de adsorción entre fósforo y sulfato bajo diferentes concentraciones de ortofosfato

Por otro lado, se observó que la adsorción de SO_4^{2-} fue menor en comparación con la de P y, se aumentaron las concentraciones de SO_4^{2-} , la adsorción no mostró diferencias en términos de porcentaje y concentración (Figura 28), sólo al excluir el P de la modelación, se observó un aumento en la adsorción de SO_4^{2-} , pero este sin ser diferente. De la misma forma, se observó una tendencia de disminución en la adsorción de P a medida que se aumentó la concentración de SO_4^{2-} . Esto sugiere que la presencia de HPO_4^{2-} reduce la capacidad de SO_4^{2-} de sorción en Fe(III), pero no de manera importante.

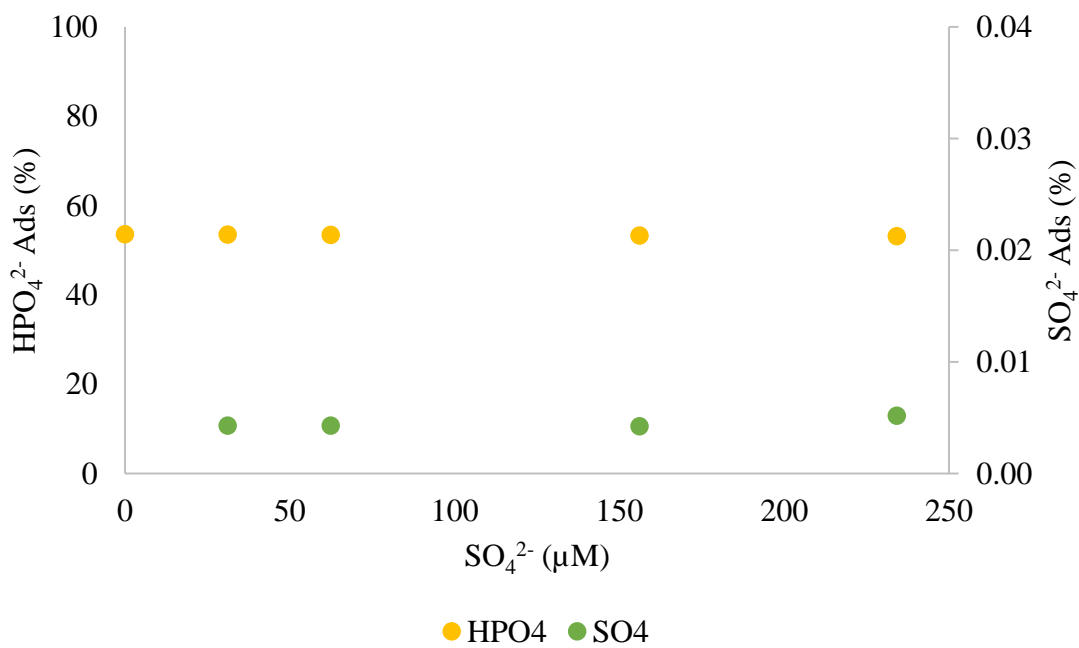


Figura 28. Competencia de adsorción entre fósforo y sulfato bajo diferentes concentraciones de sulfato

Estos resultados fueron comparados con la adsorción determinada mediante modelación hidrogeológica utilizando la información de los reactores experimentales. Los resultados de la adsorción de HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} considerando la cantidad de FeCl_3 adicionada se muestran en las Figura 29 y Figura 30. Se adsorbe el $95\% \pm 0.3$ de HPO_4^{2-} cuando se encuentra una relación 75:1 de Fe:P (Figura 29), mientras que la adsorción de SO_4^{2-} muestra una reducción en el porcentaje de adsorción del $0.31\% \pm 0.07$. Sin embargo, la adsorción de SO_4^{2-} es mínima en comparación con la de HPO_4^{2-} , principalmente debido a que la constante de adsorción ($\log K$) de las reacciones de HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} de nueve ordenes de magnitud distintas entre sí (Tabla 9) Por lo tanto, no se observaron cambios en la adsorción de SO_4^{2-} al aumentarse la concentración de HPO_4^{2-} hasta diez veces más.

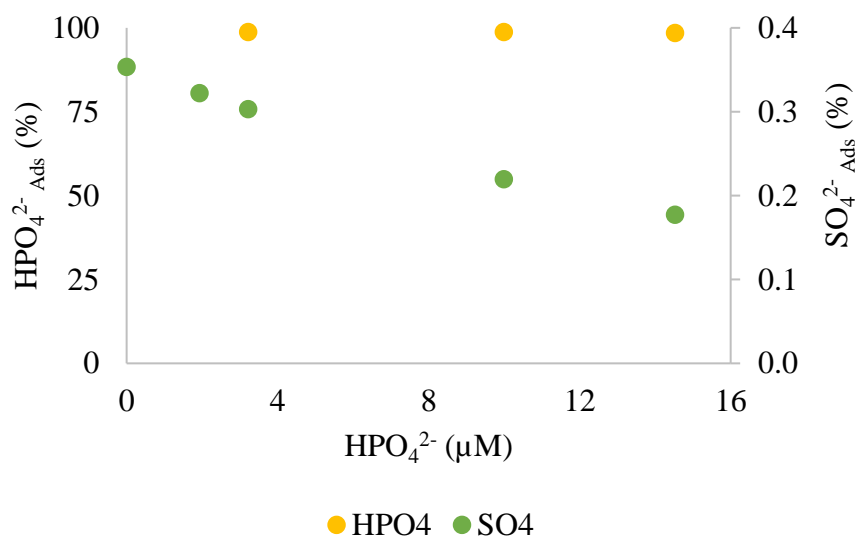


Figura 29. Adsorción entre fósforo y sulfato con hierro adicionado bajo diferentes concentraciones de ortofosfato

Por otro lado, los porcentajes de adsorción de HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} bajo diferentes concentraciones de SO_4^{2-} mostraron resultados similares. El porcentaje de adsorción de HPO_4^{2-} fue de $95.6\% \pm 0.03$ lo cual representa una reducción mínima según se muestra en la Figura 30, con un valor de 0.03% . En cuanto a la adsorción de SO_4^{2-} , se obtuvo un promedio de adsorción de 0.32 ± 0.005 . Este valor fue disminuyendo a medida que la relación Fe:S también se reducía, partiendo de un valor inicial de 9.1 y llegando a una relación final de 1.2 mol:mol. Esto significa que, incluso al aumentar las concentraciones de SO_4^{2-} . La adsorción en comparación con la de HPO_4^{2-} sigue siendo baja.

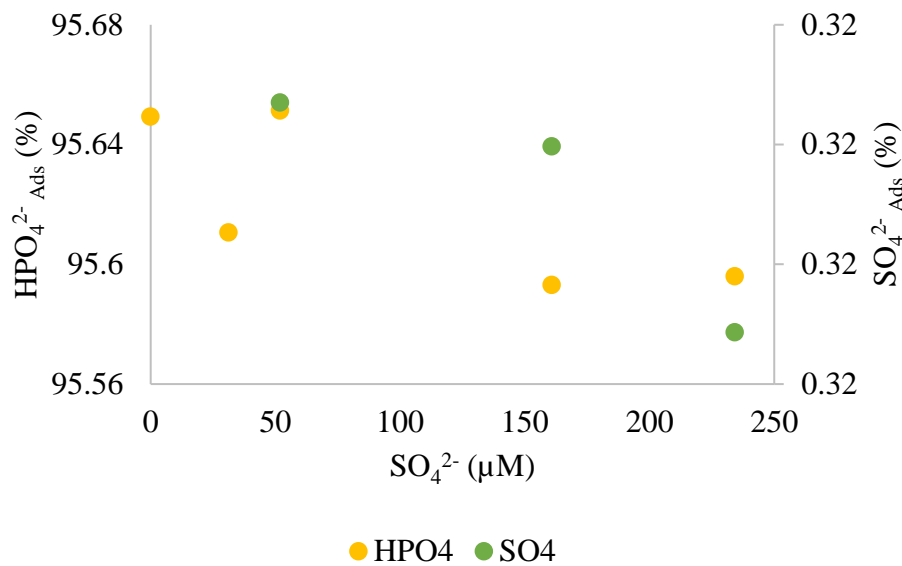


Figura 30. Adsorción entre fósforo y sulfato con hierro adicionado bajo diferentes concentraciones de sulfato

Los resultados de la modelación se aplicaron al cuerpo de agua. Una vez que se conoció la relación Fe:P (Tabla 16), la cual resultó ser menor (1.8) que la relación mínima reportada en la literatura por Gächter y Müller (2003), se evaluó la eficiencia de la oxigenación a través de la modelación hidrogeoquímica para diferentes concentraciones de OD, las cuales variaron entre 0 y 8 mg/L.

por CONAGUA (2015) quienes mencionan este suministro de O_2 mediante la implementación de dos oxigenadores. Por otro lado, se estimó la cantidad de O_2 suficiente para que este mineral fuese predominante en la presa y permita adsorber P en el agua, siendo de 8 mg/L.

5. Conclusiones

Con base en el objetivo principal de esta investigación, el cual fue el de evaluar la remoción de HPO_4^{2-} mediante aplicación de O_2 como método para control de la eutroficación en agua de la presa Valle de Bravo, se pueden sugerir las siguientes conclusiones:

- La modelación hidrogeoquímica sugiere que, tanto en periodo de estratificación como de mezcla se forma sustrato adsorbente de Fe(III) como hemetita (Fe_2O_3) en agua de fondo en la presa Valle de Bravo, aunque este sustrato no es la especie predominante de Fe, sino Fe(II) disuelto.
- La remoción de HPO_4^{2-} mediante oxigenación aumenta con una mayor disponibilidad de hierro y de oxígeno.
- Se encontró que la relación actual de Fe:P en el agua de la presa Valle de Bravo, es de 1.9:1 (mol:mol), la cual es insuficiente para remover HPO_4^{2-} ; ya que se requeriría de una relación de 75:1 para alcanzar las concentraciones de P para el estado mesotrófico (P_T de 0.04 mg/L). Sin embargo, no es recomendable agregar Fe al cuerpo de agua por ser sensible a los cambios redox.
- No existe competencia entre SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} por los sitios de sorción del sustrato de Fe(III) en la presa Valle de Bravo.
- Aun cuando se aumentaron las concentraciones de SO_4^{2-} , no hubo competencia con la adsorción de HPO_4^{2-} en el sustrato de Fe(III), rechazando la hipótesis de esta investigación.
- Que no exista competencia se explica de la siguiente manera: 1) La constante de adsorción de SO_4^{2-} en sustrato de Fe(III) es nueve órdenes de magnitud inferior a la de HPO_4^{2-} , y 2) Las concentraciones de SO_4^{2-} reportadas para la presa Valle de Bravo son inferiores a las reportadas para los cuerpos de agua dulce, donde se ha encontrado competencia con HPO_4^{2-} en la adsorción en sustrato de Fe(III).

6. Recomendaciones

Con base en resultados experimentales y de modelación hidrogeoquímica, se demuestra que en el agua de la presa Valle de Bravo no contiene suficiente Fe para remover P del agua mediante oxigenación hipolimnética. Para futuros trabajos se recomienda:

1. Determinar los objetivos de remoción de P en cargas externa e interna de fósforo.
2. Estudiar la remoción de P en condiciones óxicas y dimensionar el mejoramiento de calidad del agua en la presa Valle de Bravo mediante la aplicación combinada de oxígeno, adsorbente selectivo de P y control de carga externa de nutrientes.
3. Evaluar el intercambio entre agua y sedimento de sustancias involucradas en el saneamiento de la presa Valle de Bravo.

7. Referencias

- Abell, J. M., Özkundakci, D., Hamilton, D. P., & Jones, J. R. (2012). Latitudinal variation in nutrient stoichiometry and chlorophyll-nutrient relationships in lakes: A global study. *Fundamental and Applied Limnology*, 181(1), 1–14. <https://doi.org/10.1127/1863-9135/2012/0272>
- Aguirre-Díaz, G. J., Del Carmen Jaimes-Viera, M., & Nieto-Obregón, J. (2006). The Valle de Bravo Volcanic Field: Geology and geomorphometric parameters of a Quaternary monogenetic field at the front of the Mexican Volcanic Belt. *Special Paper of the Geological Society of America*, 402, 139–154. [https://doi.org/10.1130/2006.2402\(06\)](https://doi.org/10.1130/2006.2402(06))
- Alloway, B. . (2012). *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed., Vol. 22). Springer Science & Business Media. <http://www.springer.com/series/5929>
- Alonso-Peinado, H. F. (2016). *Dinámica de la estratificación térmica en el embalse de la Presa Valle de Bravo, medición y simulación numérica*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California .
- Anderson, M. G. (2005). *Encyclopedia of Hydrological Sciences*. John Wiley & Sons Ltd.
- Ansari, A. A., & Gill, S. S. (2014). Eutrophication: Causes, consequences and control: Volume 2. In *Eutrophication: Causes, Consequences and Control: Volume 2*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7814-6>
- APHA, A. P. H. A. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice (eds.); 23rd edition., Vol. 23). American Public Health Association. . <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Arias-Rodriguez, L. F., Duan, Z., Sepúlveda, R., Martínez-Martínez, S. I., & Disse, M. (2020). Monitoring water quality of Valle de Bravo reservoir, Mexico, using entire lifespan of meris data and machine learning approaches. *Remote Sensing*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/rs12101586>
- Arzate-Cárdenas, M. A., Olvera-Ramírez, R., & Martínez-Jerónimo, F. (2010). Microcystis toxigenic strains in urban lakes: A case of study in Mexico City. *Ecotoxicology*, 19(6), 1157–1165. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0499-7>
- Azam, H. M., Alam, S. T., Hasan, M., Yameogo, D. D. S., Kannan, A. D., Rahman, A., & Kwon, M. J. (2019). Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 26, Issue 20, pp. 20183–20207). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y>
- Baldwin, D. S., & Mitchell, A. (2012). Impact of sulfate pollution on anaerobic biogeochemical cycles in a wetland sediment. *Water Research*, 46(4), 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.065>
- Banderas, A. G., & González-Villela, R. (2019). Evaluation of the sustainability of the Valle de Bravo reservoir, Mexico, as a water-supply source. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 239, 79–93. <https://doi.org/10.2495/WS190081>
- Beaulieu, J. J., DelSontro, T., & Downing, J. A. (2019). Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09100-5>
- Berry, J. P., Lee, E., Walton, K., Wilson, A. E., & Bernal-Brooks, F. (2011). Bioaccumulation of microcystins by fish associated with a persistent cyanobacterial bloom in Lago de Patzcuaro (Michoacan, Mexico). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7),

- 1621–1628. <https://doi.org/10.1002/etc.548>
- Beutel, M., Dent, S., Reed, B., Marshall, P., Gebremariam, S., Moore, B., Cross, B., Gantzer, P., & Shallenberger, E. (2015). Effects of hypolimnetic oxygen addition on mercury bioaccumulation in Twin Lakes, Washington, USA. *Science of the Total Environment*, 496, 688–700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.117>
- Beutel, M. W., & Horne, A. J. (1999). A review of the effects of hypolimnetic oxygenation on lake and reservoir water quality. *Lake and Reservoir Management*, 15(4), 285–297. <https://doi.org/10.1080/07438149909354124>
- Bishop, W. M., McNabb, T., Cormican, I., Willis, B. E., & Hyde, S. (2014). Operational evaluation of Phoslock phosphorus locking technology in Laguna Niguel Lake, California. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2018-6>
- Bloesch, J. (1995). Mechanisms, Measurement and Importance of Sediment Resuspension in Lakes. In *Mar. Freshwater Res* (Vol. 46).
- Blomqvist, S., Gunnars, A., & Elmgren, R. (2004). Why the limiting nutrient differs between temperate coastal seas and freshwater lakes: A matter of salt. *Limnol. Oceanogr*, 49(6), 2236–2241.
- Bojorge-García, M., Carmona, J., Beltrán, Y., & Cartajena, M. (2010). Temporal and spatial distribution of macroalgal communities of mountain streams in Valle de Bravo Basin, central Mexico. *Hydrobiologia*, 641(1), 159–169. <https://doi.org/10.1007/s10750-009-0074-5>
- Bormans, M., Maršálek, B., & Jančula, D. (2016). Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review. *Aquatic Ecology*, 50(3), 407–422. <https://doi.org/10.1007/s10452-015-9564-x>
- Bryant, L. D., Hsu-Kim, H., Gantzer, P. A., & Little, J. C. (2011). Solving the problem at the source: Controlling Mn release at the sediment-water interface via hypolimnetic oxygenation. *Water Research*, 45(19), 6381–6392. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.030>
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 6, Issue FEB). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>
- Camden-Smith, B., Johnson, R. H., Camden-Smith, P., & Tutu, H. (2015). Geochemical Modelling of Water Quality and Solutes Transport from Mining Environments. In *Research and Practices in Water Quality*. InTech. <https://doi.org/10.5772/59234>
- Caraco, N. F., Cole, J. J., & Likens, G. E. (1989). Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature*, 341((6240)), 316–318.
- Caraco, N. F., Cole, J. J., & Likens, G. E. (1993). Sulfate control of phosphorus availability in lakes A test and re-evaluation of Hasler and Einsele's Model. In *Hydrobiologia* (Vol. 253). Kluwer Academic Publishers.
- Carlson, R. E. (1977). A trophic state index for lakes1. *Limnology and Oceanography*, 22, 361–369.
- Carnero-Bravo, V., Merino-Ibarra, M., Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J. A., & Ghaleb, B. (2015). Sedimentary record of water column trophic conditions and sediment carbon fluxes in a tropical water reservoir (Valle de Bravo, Mexico). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4680–4694. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3703-0>
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambientales). (2001).

Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales.

- Chen, J., Zhang, H., Liu, L., Zhang, J., Cooper, M., Mortimer, R. J. G., & Pan, G. (2021). Effects of elevated sulfate in eutrophic waters on the internal phosphate release under oxic conditions across the sediment-water interface. *Science of the Total Environment*, 790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148010>
- Chrispim, M. C., Scholz, M., & Nolasco, M. A. (2019). Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 248). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>
- Christophoridis, C., & Fytianos, K. (2006). Conditions Affecting the Release of Phosphorus from Surface Lake Sediments. *Journal of Environmental Quality*, 35(4), 1181–1192. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0213>
- Cloern, J. E., Schraga, T. S., Nejad, E., & Martin, C. (2020). Nutrient Status of San Francisco Bay and Its Management Implications. *Estuaries and Coasts*, 43(6), 1299–1317. <https://doi.org/10.1007/s12237-020-00737-w>
- Coelho, J. P., Flindt, M. R., Jensen, H. S., Lillebø, A. I., & Pardal, M. A. (2004). Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: Relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61(4), 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.07.001>
- CONAGUA-BM. (2015). *Diagnóstico para el manejo integral de las subcuencas Tuxpan, El Bosque, Ixtapan del oro, Valle de Bravo, Colorines-Chilesdo y Villa Victoria pertenecientes al sistema Cutzamala*. www.bancomundial.org.mx
- CONAGUA-IMTA. (2005). “PLAN PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DEL AGUA Y RECURSOS ASOCIADOS DE LA CUENCA DE VALLE DE BRAVO, ESTADO DE MÉXICO” GAVMSC-GOA-MEX-05-404-RF-CC.
- Conagua-IMTA (Comisión Nacional del Agua- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2010). *Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo. Estado de México y evaluación de diferentes técnicas d control de nutrientes. Segunda etapa. Informe Final*.
- CONAGUA. (2015). *Estudio de Ingeniería Básica para determinar el método óptimo de oxigenación del agua en la presa Valle de Bravo, Estado de México*.
- CONAGUA (Comision Nacional Del Agua). (2021). *Almacenamiento en presas del sistema Cutzamala [en línea]*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/680898/Noviembre_2021.pdf
- CONAGUA (Comision Nacional Del Agua). (2023, May 6). *Almacenamiento en presas del sistema Cutzamala 2023*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/816081/Abril_2023.pdf
- CONAGUA, (Comisión nacional del agua). (2018). *Estadísticas del agua en México*. www.gob.mx/conagua
- Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Lancelot, C., & Likens, G. E. (2009). Ecology - Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. In *Science* (Vol. 323, Issue 5917, pp. 1014–1015). <https://doi.org/10.1126/science.1167755>
- Cooke, G. D., E. B. Welch, S. A. Peterson, & S. A. Nichols. (2005). *Restoration and management of lakes and reservoirs* (3D ed.). Taylor and Francis Group.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>

- Cordell, Dana, & White, S. (2013). Sustainable phosphorus measures: Strategies and technologies for achieving phosphorus security. *Agronomy*, 3(1), 86–116. <https://doi.org/10.3390/agronomy3010086>
- Correll, D. L. (1998). *Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review, The*.
- Correll, D. L. (1999). *Phosphorus: A Rate Limiting Nutrient in Surface Waters*. <http://ps.oxfordjournals.org/>
- Curtis, P. J. (1989). Effects of hydrogen ion and sulphate on the phosphorus cycle of a Precambrian Shield lake. *Nature*, 337(6203), 156–158.
- Davis, J. . (1975). Minimal Dissolved Oxygen Requirements of Aquatic Life with Emphasis on Canadian Species: a Review. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 32, 2295–2232. <https://doi.org/10.1139/f75-268>
- Davison. (1993). Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews*, 34, 119–163.
- De Groot, C.-J. (1991). The influence of FeS on the inorganic phosphate system in sediments. *SIL Proceedings, 1922-2010*, 24(5), 3029–3035. <https://doi.org/10.1080/03680770.1989.11899224>
- De Jongel, V. N., Elliott, M., & Orive, E. (2002). Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. In *Hydrobiologia* (Vol. 475).
- Del Carmen Memije Neri, P., Merino, M., & Macek, M. (2003). *Phosphorus accumulation in the sediment of a tropical reservoir*. <https://www.researchgate.net/publication/274718648>
- Díaz-Valencia, S. E. (2020). *Modelación de las cargas de carbono en la cuenca hidrológica de la presa Valle de Bravo*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ding, S., Sun, Q., Xu, D., Jia, F., He, X., & Zhang, C. (2012). High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: The first observation of their simultaneous release in sediments. *Environmental Science and Technology*, 46(15), 8297–8304. <https://doi.org/10.1021/es301134h>
- Ding, S., Wang, Y., Wang, D., Li, Y. Y., Gong, M., & Zhang, C. (2016). In situ, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediments. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep24341>
- Dithmer, L., Nielsen, U. G., Lüring, M., Spears, B. M., Yasseri, S., Lundberg, D., Moore, A., Jensen, N. D., & Reitzel, K. (2016). Responses in sediment phosphorus and lanthanum concentrations and composition across 10 lakes following applications of lanthanum modified bentonite. *Water Research*, 97, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.011>
- Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Schloesser, J. T., & Thornbrugh, D. J. (2009). Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. *Environmental Science and Technology*, 43(1), 12–19. <https://doi.org/10.1021/es801217q>
- Dos, M., Afonso, S., & Stumm, W. (1992). Reductive Dissolution of Iron(III) (Hydr)oxides by Hydrogen Sulfide. In *Langmuir* (Vol. 8).
- Drizo, A. (2020). Phosphorus Removal Methods and Technologies. In A. Drizo (Ed.), *Phosphorus Pollution Control - Policies and Strategies* (First Edition, pp. 32–92). John Wiley & Sons Ltd.
- Dzombak, D. A., & Morel, F. (1990). *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide*. Wiley.
- Elser, J. J. (2012). Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? In *Current Opinion in*

- Biotechnology* (Vol. 23, Issue 6, pp. 833–838).
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>
- Enriqueta, G. (2004). *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen* (Quinta, Vol. 5). Universidad Nacional Autónoma de México.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1971). *Methods 375.4: Methods and guidance for analysis of water: sulfate (Turbidimetric)*.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1978). *Methods 376.2: Methods and guidance for analysis of water: sulfide (Colorimetric, Methylene Blue)*.
https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5318/
- Epe, T. S., Finsterle, K., & Yasseri, S. (2017). Nine years of phosphorus management with lanthanum modified bentonite (Phoslock) in a eutrophic, shallow swimming lake in Germany. *Lake and Reservoir Management*, 33(2), 119–129.
<https://doi.org/10.1080/10402381.2016.1263693>
- Escolero, O., Kralisch, S., Martínez, S. E., & Perevochtchikova, M. (2016). Diagnóstico y análisis de los factores que influyen en la vulnerabilidad de las fuentes de abastecimiento de agua potable a la Ciudad de México, México. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 68.No.3, 409–427.
- Falcón, L. I., Escobar-Briones, E., & Romero, D. (2002). Nitrogen fixation patterns displayed by cyanobacterial consortia in Alchichica crater-lake, Mexico. In *Hydrobiologia* (Vol. 467).
- FAO. (2022). *World fertilizer trends and outlook to 2022*.
<https://www.fao.org/3/ca6746en/CA6746EN.pdf>
- Flores-Alsina, X., Solon, K., Kazadi Mbamba, C., Tait, S., Gernaey, K. V., Jeppsson, U., & Batstone, D. J. (2016). Modelling phosphorus (P), sulfur (S) and iron (Fe) interactions for dynamic simulations of anaerobic digestion processes. *Water Research*, 95, 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.012>
- Forsberg, C. (1989). Importance of sediments in understanding nutrient cyclings in lakes. In *Hydrobiologia* (Vol. 176).
- Friese, A., Bauer, K., Glombitza, C., Ordoñez, L., Ariztegui, D., Heuer, V. B., Vuillemin, A., Henny, C., Nomosatryo, S., Simister, R., Wagner, D., Bijaksana, S., Vogel, H., Melles, M., Russell, J. M., Crowe, S. A., & Kallmeyer, J. (2021). Organic matter mineralization in modern and ancient ferruginous sediments. *Nature Communications*, 12(1).
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22453-0>
- Funes, A., de Vicente, J., Cruz-Pizarro, L., Álvarez-Manzaneda, I., & de Vicente, I. (2016). Magnetic microparticles as a new tool for lake restoration: A microcosm experiment for evaluating the impact on phosphorus fluxes and sedimentary phosphorus pools. *Water Research*, 89, 366–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.067>
- Gächter, R., & Müller, B. (2003). Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnology and Oceanography*, 48(2), 929–933. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.2.0929>
- Galvez-Cloutier, R., & Sanchez, M. (2007). *Trophic Status Evaluation for 154 Lakes in Quebec, Canada: Monitoring and Recommendations*.
<https://iwaponline.com/wqrj/article-pdf/42/4/252/230513/wqrjc0420252.pdf>
- Gao, Y., & Mucci, A. (2003). Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chemical Geology*, 199(1–2), 91–109.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00119-0)
- García-Gallardo, M. T. (2018). *Evaluación experimental de dos métodos para control de la eutrofización en un cuerpo de agua*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- García-Gallardo, M. T., Hansen, A., Falcón-Rojas, A., & Beutel, M. (2018). EVALUATION OF TWO METHODS FOR THE CONTROL OF PHOSPHORUS IN WATER-SEDIMENT SYSTEMS. *6th International Symposium on Sediment Management*, 21–26.
- Gibbs, M. M., & Hickey, C. W. (2018). Flocculants and Sediment Capping for Phosphorus Management. In *Lake Restoration Handbook* (pp. 207–265). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93043-5_7
- Gibson, G., Simpson, J., & Heiskary, S. (2000). *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs, First Edition*. www.epa.gov
- Glombitza, C., Stockhecke, M., Schubert, C. J., Vetter, A., & Kallmeyer, J. (2013). Sulfate reduction controlled by organic matter availability in deep sediment cores from the saline, alkaline lake van (Eastern Anatolia, Turkey). *Frontiers in Microbiology*, 4(JUL). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00209>
- Golterman, H. L. (1995). The role of the ironhydroxide-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. In *Hydrobiologia* (Vol. 297).
- Golterman, H. L. (2001). Phosphate release from anoxic sediments or “What did Mortimer really write?” In *Hydrobiologia* (Vol. 450).
- Gomez, E., Durillon, C., Rofes, G., & Picot, B. (1996). *PHOSPHATE ADSORPTION AND RELEASE FROM SEDIMENTS OF BRACKISH LAGOONS: PH, O₂ AND LOADING INFLUENCE*.
- Göncü, S. (2021). A hypolimnetic aeration system to meet the hypolimnetic oxygen demand by increasing the natural assimilation capacity of a reservoir. *Water and Environment Journal*, 35(3), 913–923. <https://doi.org/10.1111/wej.12680>
- Haghseresht, F., Wang, S., & Do, D. D. (2009). A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, 46(4), 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.009>
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A. R., & Lakzian, A. (2013). Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80–81, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.002>
- Hall, K. C., Baldwin, D. S., Rees, G. N., & Richardson, A. J. (2006). Distribution of inland wetlands with sulfidic sediments in the Murray-Darling Basin, Australia. *Science of the Total Environment*, 370(1), 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.019>
- Hansel, C. M., Lentini, C. J., Tang, Y., Johnston, D. T., Wankel, S. D., & Jardine, P. M. (2015). Dominance of sulfur-fueled iron oxide reduction in low-sulfate freshwater sediments. *ISME Journal*, 9(11), 2400–2412. <https://doi.org/10.1038/ismej.2015.50>
- Hansen, A. M., Hernández-Martínez, C., & Falcón-Rojas, A. (2017). Evaluation of Eutrophication Control Through Hypolimnetic Oxygenation. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 598–601. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.159>
- Hansen, A. M., & Márquez-Pacheco, H. (2012). Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29, 265–275.
- Hansen, A. M., & Márquez-Pacheco, H. (2015). Internal phosphorus load in a Mexican reservoir: Forecast and validation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(11), 2583–2589. <https://doi.org/10.1002/etc.3102>
- Hansen, A. M., Ruiz-Castro, A. A., Díaz-Valencia, S., Moreno-Ayala, V., Díaz-Aldama, E., Sandoval, D. A., & Santana-Vega, Z. (2020). Dimensionamiento hidrogeoquímico para

- la rehabilitación de cuerpos de agua. *Revista Actas INAGEQ*, 26(2020), 14–34.
- Heinrich, L., Dietel, J., & Hupfer, M. (2022). Sulphate reduction determines the long-term effect of iron amendments on phosphorus retention in lake sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 22(1), 316–333. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03099-3>
- Hernández-Morales, R., Rojo-Soto, G. J., Aguilera Ríos, M. S., Ortega-Murillo, M. del R., & Gómez-Tagle Chávez Alberto. (2016). Incidencia de cuadros patológicos asociados al género *Microcystis* en el lago de Zirahuén. *Biológicas*, 18(2), 40–50.
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., & Heise, S. (2016). Aquatic ecotoxicity of lanthanum - A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 124, pp. 213–238). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>
- Hickey, C. W., & Gibbs, M. M. (2009). Lake sediment phosphorus release management- Decision support and risk assessment framework. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 43(3), 819–856. <https://doi.org/10.1080/00288330909510043>
- Holmer, M., & Storkholm, P. (2001). Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: A review. In *Freshwater Biology* (Vol. 46, Issue 4, pp. 431–451). <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x>
- Horne, A. J., & Beutel, M. (2019). Hypolimnetic oxygenation 3: an engineered switch from eutrophic to a meso-/oligotrophic state in a California reservoir. *Lake and Reservoir Management*, 35(3), 338–353. <https://doi.org/10.1080/10402381.2019.1648613>
- Huang, J., Jones, A., Waite, T. D., Chen, Y., Huang, X., Rosso, K. M., Kappler, A., Mansor, M., Tratnyek, P. G., & Zhang, H. (2021). Fe(II) Redox Chemistry in the Environment. In *Chemical Reviews* (Vol. 121, Issue 13, pp. 8161–8233). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01286>
- Hupfer, M., & Lewandowski, J. (2008). Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments - A long-lasting paradigm in limnology. In *International Review of Hydrobiology* (Vol. 93, Issues 4–5, pp. 415–432). <https://doi.org/10.1002/iroh.200711054>
- INEGI, (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (2010). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Valle de Bravo, México*. <http://mapserver.inegi.org.mx/mgn2k/>;
- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), & Fundación Gonzalo Río Arronte. (2012). *Plan estratégico para la recuperación ambiental de la Cuenca Amanalco-Valle de Bravo: Actualización*.
- Islas-López, J. E., Álvarez-Salinas, E., & Sánchez- Gónzales, A. (2011). *Inventario físico de los recursos minerales de la carta Valle de Bravo E14-A46*.
- Israde-Alcántara, I., Chacón , T, A., Segura, V., Rendón-López, M. ., & Rosas-Monge, C. (2010). Invertebrados bentónicos como bioindicadores de la calidad del agua en el Lago de Zirahuén, Michoacán, México. In *El espejo de los dioses (115- 143): estudios sobre ambiente y desarrollo en la cuenca del lago de Zirahuén* (pp. 115–142). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo e Instituto de Investigaciones Económicas y Empresariales.
- Jensen, H. S., Kristensen, P., Jeppesen, E., & Skytthe, & A. (1992). *Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes*.
- Johnston, S. G., Burton, E. D., Aaso, T., & Tuckerman, G. (2014). Sulfur, iron and carbon cycling following hydrological restoration of acidic freshwater wetlands. *Chemical Geology*, 371, 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.001>

- Jørgensen, B. B., Findlay, A. J., & Pellerin, A. (2019). The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10(APR). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Kehew, A. E. (2000). Applied chemical hydrogeology. Prentice Hall.
- Khan, F. A., & Ansari, A. A. (2005). Eutrophication: An Ecological Vision. *The Botanical Review*, 71(4), 449–482.
- King, D. W., & Farlow, R. (2000). Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe II by H₂O₂. In *Marine Chemistry* (Vol. 70). www.elsevier.nl/locate/marchem
- Klippel, G., Macêdo, R. L., & Branco, C. W. C. (2020). Comparison of different trophic state indices applied to tropical reservoirs. *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, 25(2), 214–229. <https://doi.org/10.1111/lre.12320>
- Koski-Vähä, J., Hartikainen, H., Tallberg, P., & Si, H. (2001). *Phosphorus Mobilization from Various Sediment Pools in Response to Increased pH and Silicate Concentration: The contribution of different inorganic P pools in the.*
- Kraal, P., Burton, E. D., Rose, A. L., Kocar, B. D., Lockhart, R. S., Grice, K., Bush, R. T., Tan, E., & Webb, S. M. (2015). Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. *Chemical Geology*, 392, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.006>
- Kronvang, B., Faganeli, J., & Ogrinc, N. (2006). *The interactions between sediments and water* (Vol. 6). Springer .
- Larsen, S. J., Kilminster, K. L., Mantovanelli, A., Goss, Z. J., Evans, G. C., Bryant, L. D., & McGinnis, D. F. (2019). Artificially oxygenating the Swan River estuary increases dissolved oxygen concentrations in the water and at the sediment interface. *Ecological Engineering*, 128, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.032>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 39, Issue 6, pp. 433–477). <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- LGEEPA. (1987). *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente*.
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorus recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. In *Science of the Total Environment* (Vol. 648, pp. 1244–1256). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>
- Li, J., Sellner, K., Place, A., Cornwell, J., & Gao, Y. (2021). Mitigation of cyanohabs using phoslock® to reduce water column phosphorus and nutrient release from sediment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(24). <https://doi.org/10.3390/ijerph182413360>
- Li, X., Liu, Y., Liu, F., Liu, A., & Feng, Q. (2017). Comparison of ferric chloride and aluminum sulfate on phosphorus removal and membrane fouling in MBR treating BAF effluent of municipal wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 442–448. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.151>
- Li, Y., Shang, J., Zhang, C., Zhang, W., Niu, L., Wang, L., & Zhang, H. (2021). The role of freshwater eutrophication in greenhouse gas emissions: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 768). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144582>
- Liang, Z., Soranno, P. A., & Wagner, T. (2020). The role of phosphorus and nitrogen on chlorophyll a: Evidence from hundreds of lakes. *Water Research*, 185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116236>
- Liboriussen, L., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Thorsgaard, I., Grünfeld, S., Jakobsen, T. S.,

- & Hansen, K. (2009). Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality: Results from five Danish lakes. *Hydrobiologia*, 625(1), 157–172. <https://doi.org/10.1007/s10750-009-9705-0>
- Luiz, A., Furtado, S., & Casper, P. (2000). Different methods for extracting bacteria from freshwater sediment and a simple method to measure bacterial production in sediment samples. In *Journal of Methods Microbiological Journal of Microbiological Methods* (Vol. 41). www.elsevier.com/locate/jmicmeth
- Lürling, M., Mackay, E., Reitzel, K., & Spears, B. M. (2016). Editorial – A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. In *Water Research* (Vol. 97, pp. 1–10). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.035>
- Lürling, M., & Mucci, M. (2020). Mitigating eutrophication nuisance: in-lake measures are becoming inevitable in eutrophic waters in the Netherlands. *Hydrobiologia*, 847(21), 4447–4467. <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04297-9>
- Lürling, M., & Tolman, Y. (2010). Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna*. *Water Research*, 44(1), 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.034>
- Lürling, M., Waajen, G., & Van Oosterhout, F. (2014). Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. *Water Research*, 54, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.059>
- Márquez-Pacheco, H., Hansen, A. M., & Falcón-Rojas, A. (2013). Phosphorous control in a eutrophied reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8446–8456. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1701-2>
- Márquez-Pacheco, H., Hansen, A. M., & Falcón-Rojas, A. (2013). Phosphorous control in a eutrophied reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8446–8456. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1701-2>
- Márquez-Pacheco, Henri. (2015). *Evaluación de la carga interna de fósforo en un cuerpo de agua y propuesta de su regulación mediante inmovilización en sedimento*. Universidad Nacional Autónoma de México .
- Márquez-Pacheco, Henri, & Hansen, A. M. (2017). Internal phosphorus load in a Mexican reservoir through sediment speciation analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(32), 24947–24952. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0148-2>
- Martínez-Jerónimo, F., Antuna-González, P. del C., Hernández-Zamora, M., Martínez-Jerónimo, L., Muñoz, G., Simon, D. F., & Sauvé, S. (2022). Year-long monitoring of phytoplankton community, toxigenic cyanobacteria, and total microcystins in a eutrophic tropical dam supplying the Mexico megacity. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.984365>
- März, C., Riedinger, N., Sena, C., & Kasten, S. (2018). Phosphorus dynamics around the sulphate-methane transition in continental margin sediments: Authigenic apatite and Fe(II) phosphates. *Marine Geology*, 404, 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2018.07.010>
- Mejia, J., Roden, E. E., & Ginder-Vogel, M. (2016). Influence of Oxygen and Nitrate on Fe (Hydr)oxide Mineral Transformation and Soil Microbial Communities during Redox Cycling. *Environmental Science and Technology*, 50(7), 3580–3588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05519>
- Mendoza-Ramírez, M. (1998). *Balance de fósforo en el lago de Chapala*. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.
- Merck. (2018). *Test Manganese 114770*. e:

- https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Manganese-Test,MDA_CHEM-114770
- Merck. (2020a). *Calcium Test 14815*. https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/SQ-Calcium-Test,MDA_CHEM-114815
- Merck. (2020b). *Magnesium Cell Test 100815*. https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Magnesium-Cell-Test,MDA_CHEM-100815
- Merck. (2021). *Potassium Cell Test 114562*. https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Potassium-Cell-Test,MDA_CHEM-114562
- Merino-Ibarra, M., Monroy-Ríos, E., Vilaclara, G., Castillo, F. S., Gallegos, M. E., & Ramírez-Zierold, J. (2008). Physical and chemical limnology of a wind-swept tropical highland reservoir. *Aquatic Ecology*, 42(3), 335–345. <https://doi.org/10.1007/s10452-007-9111-5>
- Miao, S., DeLaune, R. D., & Jugsujinda, A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment*, 371(1–3), 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.027>
- Michaud, A. B., Laufer, K., Findlay, A., Pellerin, A., Antler, G., Turchyn, A. V., Røy, H., Wehrmann, L. M., & Jørgensen, B. B. (2020). Glacial influence on the iron and sulfur cycles in Arctic fjord sediments (Svalbard). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 423–440. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.12.033>
- Millero, F. (2001). Speciation of metals in natural waters. *Geochemical Transactions*, 2, 56–64. <https://doi.org/10.1039/b104809k>
- Millero, F. J., Yao, W., & Aicher, J. (1995). The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. In *Marine Chemistry* (Vol. 50).
- Monroy-Ríos, E. (2004). *HIDROLOGÍA DEL EMBALSE DE VALLE DE BRAVO, MÉXICO* [Universidad Nacional Autónoma de México]. <https://www.researchgate.net/publication/320892497>
- Moore, P. A., & Reddy, K. R. (1994). Role of Eh and pH on Phosphorus Geochemistry in Sediments of Lake Okeechobee, Florida. *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.*, 23, 955–964.
- Morales-Novelo, J. A., & Rodríguez-Tapia, L. (2020). Water footprint sustainability at valley of Mexico's basin. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 11(4), 58–100. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2020-04-03>
- Mortimer, C. H. (1941). The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. In *Source: Journal of Ecology* (Vol. 29, Issue 2).
- Munger, Z. W., Carey, C. C., Gerling, A. B., Hamre, K. D., Doubek, J. P., Klepatzki, S. D., McClure, R. P., & Schreiber, M. E. (2016). Effectiveness of hypolimnetic oxygenation for preventing accumulation of Fe and Mn in a drinking water reservoir. *Water Research*, 106, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.038>
- Nandini, S., Sánchez-Zamora, C., & Sarma, S. S. S. (2019). Toxicity of cyanobacterial blooms from the reservoir Valle de Bravo (Mexico): A case study on the rotifer *Brachionus calyciflorus*. *Science of the Total Environment*, 688, 1348–1358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.297>
- Neupane, G., Donahoe, R. J., & Arai, Y. (2014). Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite-water interface. *Chemical Geology*, 368, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.020>

- Nürnberg, G. K. (2004). Quantified hypoxia and anoxia in lakes and reservoirs. In *TheScientificWorldJournal* (Vol. 4, pp. 42–54). <https://doi.org/10.1100/tsw.2004.5>
- O'Boyle, S., McDermott, G., Noklegaard, T., & Wilkes, R. (2013). A Simple Index of Trophic Status in Estuaries and Coastal Bays Based on Measurements of pH and Dissolved Oxygen. *Estuaries and Coasts*, 36(1), 158–173. <https://doi.org/10.1007/s12237-012-9553-4>
- Olvera-Viascán, V., Bravo-Inclán, L., & Sánchez-Chávez, J. (1998). Aquatic ecology and management assessment in valle de bravo reservoir and its watershed. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1(3–4), 277–290. <https://doi.org/10.1080/14634989808656924>
- Olvera-Viascán, Víctor. (1992). Estudio de eutrofización de la presa Valle de Bravo, México. *Ingeniería Hidráulica En México*.
- Orucoglu, E., Grangeon, S., Gloter, A., Robinet, J.-C., Madé, B., & Tournassat, C. (2022). Competitive Adsorption Processes at Clay Mineral Surfaces: A Coupled Experimental and Mod-eling Approach. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022(1), 144–159. <https://doi.org/10.1021/ac>
- Pakhomova, S. V., Hall, P. O. J., Kononets, M. Y., Rozanov, A. G., Tengberg, A., & Vershinin, A. V. (2007). Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions. *Marine Chemistry*, 107(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.001>
- Parfirx, R. L., St, R. C., & Smart, S. (1978). The Mechanism of Sulfate Adsorption on Iron Oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 42(1), 48-50.
- Penn, M. R., Auer, M. T., Doerr, S. M., Driscoll, C. T., Brooks, C. M., & Effler, S. W. (2000). *Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions*.
- Pericherla, S., Karnena, M. K., & Vara, S. (2020). A Review on Impacts of Agricultural Runoff on Freshwater Resources. *International Journal on Emerging Technologies*, 11(2), 829–833. <https://www.researchgate.net/publication/341151832>
- Petersen, R. J., Liang, Z., Prinds, C., Jéglot, A., Thamdrup, B., Kjaergaard, C., & Elsgaard, L. (2020). Nitrate reduction pathways and interactions with iron in the drainage water infiltration zone of a riparian wetland soil. *Biogeochemistry*, 150(2), 235–255. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00695-2>
- Phoslock Environmental Technology. (2023). *Phoslock Application Methods*. <https://www.petwatersolutions.com>
- PMDU. (2016). *Plan de Desarrollo Municipal de Valle de Bravo 2016 - 2018*.
- Preece, E. P., Moore, B. C., Skinner, M. M., Child, A., & Dent, S. (2019). A review of the biological and chemical effects of hypolimnetic oxygenation. *Lake and Reservoir Management*, 35(3), 229–246. <https://doi.org/10.1080/10402381.2019.1580325>
- Quiroz Castelán, M., Zúñiga, M., Miriam, L., Astudillo, M., & Rodríguez, G. (2004). Variación de los Organismos Fitoplanctónicos y la Calidad del Agua en el Lago de Chapala, Jalisco, México. *Acta Universitaria*, 14, 47–58. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41614105>
- Ramírez-Zierold, J. A., Merino-Ibarra, M., Monroy-Ríos, E., Olson, M., Castillo, F. S., Gallegos, M. E., & Vilaclara, G. (2010). Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area. *Lake and Reservoir Management*, 26(1), 23–34. <https://doi.org/10.1080/07438140903539790>
- Ramos Moreno, A. (2018). Evaluación del riesgo de eutrofización del embalse El Quimbo,

- Huila (Colombia). *Revista Logos, Ciencia & Tecnología*, 10(1).
<https://doi.org/10.22335/rict.v10i2.461>
- Reitzel, K., Andersen, F. T., Egemose, S., & Jensen, H. S. (2013). Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*, 47(8), 2787–2796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.051>
- Revollo-Fernández, D. A., Rodríguez-Tapia, L., & Morales-Novelo, J. A. (2020). Economic value of water in the manufacturing industry located in the Valley of Mexico Basin, Mexico. *Water Resources and Economics*, 30. <https://doi.org/10.1016/j.wre.2019.01.004>
- Reynolds, C. S., & Davies, P. S. (2001). Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 76(1), 27–64. <https://doi.org/10.1017/s1464793100005625>
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (1999). *Sulfate Adsorption on Goethite*. <http://www.idealibrary.com>
- Robb, M., Greenop, B., Goss, Z., Douglas, G., & Adeney, J. (2003). Application of Phoslock™, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. In *Hydrobiologia* (Vol. 494).
- Roden, E. E., & Edmonds, J. W. (1997). Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Archiv Fur Hydrobiologie*, 139(3), 347–378. <https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/139/1997/347>
- Ross, G., Haghseresht, F., & Cloete, T. E. (2008). The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock®, a phosphorus binding clay. *Harmful Algae*, 7(4), 545–550. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2007.12.007>
- Rothe, M., Kleeberg, A., Grüneberg, B., Friese, K., Pérez-Mayo, M., & Hupfer, M. (2015). Sedimentary sulphur:iron ratio indicates vivianite occurrence: A study from two contrasting freshwater systems. *PLoS ONE*, 10(11). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0143737>
- Rozan, T. F., Taillefert, M., Trouwborst, R. E., Glazer, B. T., Ma, S., Herszage, J., Valdes, L. M., Price, K. S., & Iii, G. W. L. (2002). Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. In *Limnol. Oceanogr* (Vol. 47, Issue 5).
- Ruttenberg, K. C., & Sulak, D. J. (2011). Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr)oxides in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15), 4095–4112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.033>
- Sandoval-Chacón, D. A., & Hansen, A. M. (2022). *Effect of Eutrophication Control Methods on the Generation of Greenhouse Carbon Gases in Sediment*. <https://doi.org/10.3390/w14111705>
- Santana-Zarza, D. M., Barraza-Domínguez, J. E., & Castillo-Jiménez, I. (2020). distribución potencial del género dendroctonus (coleoptera: curculionidae) en el municipio de amanalco, estado de méxico. *Entomología Mexican*, 7(2448-475X), 348–354.
- Scheinost, A. C., & Schwertmann, U. (1999). Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: use and limitations. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5), 1463–1471.
- Schwertmann, U. (1993). Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In *Soil color*. Soil Science Society of America .
- Secretarías de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (1994). *NORMA Oficial Mexicana NOM-092-SSA1-1994, Bienes y servicios. Método para la cuenta de bacterias aerobias*

en placa.

- Seelos, M. ., Beutel, M. ., Austin, C. M. ., Wilkinson, E. ., & Leal, C. (2021). Effects of hypolimnetic oxygenation on fish tissue mercury in reservoirs near the new Almaden Mining District, California, USA. *Environmental Pollution*, 268, 115759.
- Sierra López, N., Zizumbo-Villarreal, L., Romero-Contreras, T., & Monterroso-Salvatierra, N. (2011). Ordenamiento territorial, turismo y ambiente en Valle de Bravo, México. *Cuadernos Geográficos*, 48, 233–250.
- Singleton, V. L., & Little, J. C. (2006). Designing hypolimnetic aeration and oxygenation systems - A review. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 40, Issue 24, pp. 7512–7520). <https://doi.org/10.1021/es060069s>
- Smith, V. H., & Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? In *Trends in Ecology and Evolution* (Vol. 24, Issue 4, pp. 201–207). <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- Smolders, A. J. P., Lamers, L. P. M., Moonen, M., Zwaga, K., & Roelofs, J. G. M. (2001). Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry*, 54(2), 219–228. <https://doi.org/10.1023/A:1010660401527>
- Smolders, Lamers, Lucassen, E. C. H. E. T., Van Der Velde, G., & Roelofs, J. G. M. (2006). Internal eutrophication: How it works and what to do about it - A review. In *Chemistry and Ecology* (Vol. 22, Issue 2, pp. 93–111). <https://doi.org/10.1080/02757540600579730>
- Søndergaard, M., Jensen, J. P., & Jeppesen, E. (2003). Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. In *Hydrobiologia* (Vol. 506).
- Song, Y. ., & Müller, G. (1999). *Sediment-water interactions in anoxic freshwater sediments. Mobility of heavy metals and nutrients*. Springer Berlin Heidelberg.
- Spears, B. M., Lüring, M., Yasseri, S., Castro-Castellon, A. T., Gibbs, M., Meis, S., McDonald, C., McIntosh, J., Sleep, D., & Van Oosterhout, F. (2013). Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) application: An analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Research*, 47(15), 5930–5942. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.016>
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J. P., & Von Brömssen, M. (2004). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19(2), 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.005>
- STANDARD, B., & ISO, B. (2006). *Water quality-Sampling for microbiological analysis*.
- Thamdrup, B., Fossing, H., & Barker Jorgensen, B. (1994). Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. In *Pergamon Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 58, Issue 23).
- Toffolon, M. ., Ragazzi, M. ., Righetti, M. ., Teodoru, C. R. ., Tubino, M. ., Defrancesco, C. ., & Pozzi, S. (2013). Effects of artificial hypolimnetic oxygenation in a shallow lake. Part 1: Phenomenological description and management. *Journal of environmental management*. *Journal of Environmental Management*, 114, 520–529.
- Torri, S. I., Corréa, R. S., & Renella, G. (2017). Biosolid Application to Agricultural Land— a Contribution to Global Phosphorus Recycle: A Review. *Pedosphere*, 27(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60106-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60106-0)
- Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., & Wersin, P. (1993). A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. In *Feochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 57).

- van Oosterhout, F., & Lüring, M. (2013). The effect of phosphorus binding clay (Phoslock®) in mitigating cyanobacterial nuisance: A laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. *Hydrobiologia*, 710(1), 265–277. <https://doi.org/10.1007/s10750-012-1206-x>
- Villanueva-Beltrán, J. T. (2011). *Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa valle debravo y propuesta de solución*. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Vindedahl, A. M., Strehlau, J. H., Arnold, W. A., & Penn, R. L. (2016). Organic matter and iron oxide nanoparticles: Aggregation, interactions, and reactivity. In *Environmental Science: Nano* (Vol. 3, Issue 3, pp. 494–505). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5en00215j>
- Vymazal, J. (2002). The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience. *Ecological Engineering*, 18, 633–646. www.elsevier.com/locate/ecoleng
- Walker, W. W. (1979). *Use of Hypolimnetic Oxygen Depletion Rate as a Trophic State Index for Lakes*. 15(6).
- Wang, J., Chen, J., Guo, J., Sun, Q., & Yang, H. (2018). Combined Fe/P and Fe/S ratios as a practicable index for estimating the release potential of internal-P in freshwater sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 10740–10751. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1373-z>
- Wang, S., Jin, X., Bu, Q., Jiao, L., & Wu, F. (2008). Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316(1–3), 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.007>
- Wang, Y., Feng, M., Wang, J., Chen, X., Chen, X., Du, X., Xun, F., & Ngwenya, B. T. (2021). Algal blooms modulate organic matter remineralization in freshwater sediments: A new insight on priming effect. *Science of the Total Environment*, 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147087>
- Watts, C. J. (2000). The effect of organic matter on sedimentary phosphorus release in an Australian reservoir. In *Hydrobiologia* (Vol. 431).
- Weng, L., Van Riemsdijk, W. H., & Hiemstra, T. (2012). Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides. *Journal of Environmental Quality*, 41(3), 628–635. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0250>
- Wetzel, R. G. (2004). *Limnology: lake and river ecosystems*. Limnology.
- Winton, R. S., Calamita, E., & Wehrli, B. (2019). Reviews and syntheses: Dams, water quality and tropical reservoir stratification. *Biogeosciences*, 16(8), 1657–1671. <https://doi.org/10.5194/bg-2018-510>
- Wu, S., Zhao, Y., Chen, Y., Dong, X., Wang, M., & Wang, G. (2019). Sulfur cycling in freshwater sediments: A cryptic driving force of iron deposition and phosphorus mobilization. *Science of the Total Environment*, 657, 1294–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.161>
- Xie, F., Dai, Z., Zhu, Y., Li, G., Li, H., He, Z., Geng, S., & Wu, F. (2019). Adsorption of phosphate by sediments in a eutrophic lake: Isotherms, kinetics, thermodynamics and the influence of dissolved organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.009>
- Zak, D., Hupfer, M., Cabezas, A., Jurasinski, G., Audet, J., Kleeberg, A., McInnes, R., Kristiansen, S. M., Petersen, R. J., Liu, H., & Goldhammer, T. (2021). Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological

- effects and bioremediation. In *Earth-Science Reviews* (Vol. 212). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103446>
- Zak, D., Kleeberg, A., & Hupfer, M. (2006). Sulphate-mediated phosphorus mobilization in riverine sediments at increasing sulphate concentration, River Spree, NE Germany. *Biogeochemistry*, *80*(2), 109–119. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-0003-x>
- Zamparas, M., Gavriil, G., Coutelieris, F. A., & Zacharias, I. (2015). A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock™. *Applied Surface Science*, *335*, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.042>
- Zeller, M. A., & Alperin, M. J. (2021). The efficacy of Phoslock® in reducing internal phosphate loading varies with bottom water oxygenation. *Water Research X*, *11*, 95. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.10>
- Zhang, Y., Luo, P., Zhao, S., Kang, S., Wang, P., Zhou, M., & Lyu, J. (2020). Control and remediation methods for eutrophic lakes in the past 30 years. *Water Science and Technology*, *81*(6), 1099–1113. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.218>
- Zhao, Y., Zhang, Z., Wang, G., Li, X., Ma, J., Chen, S., Deng, H., & Annalisa, O. H. (2019). High sulfide production induced by algae decomposition and its potential stimulation to phosphorus mobility in sediment. *Science of the Total Environment*, *650*, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.010>
- Zhou, C., Peng, Y., Chen, L., Yu, M., Zhou, M., Xu, R., Zhang, L., Zhang, S., Xu, X., Zhang, L., & Wang, G. (2022). Rapidly increasing sulfate concentration: a hidden promoter of eutrophication in shallow lakes. *Biogeosciences*, *19*(17), 4351–4360. <https://doi.org/10.5194/bg-19-4351-2022>

8. Anexos

8.1. Análisis de duplicados

Para conocer la incertidumbre de los resultados experimentales, se realizaron muestras por duplicado de 10% de la población total de las muestras analizadas en la fase experimental de esta tesis. En la Figura 32 se observan los valores más bajos graficados contra los más altos, encontrando una línea de tendencia de $y = 0.7227x + 0.024$ y $R^2 = 0.7337$

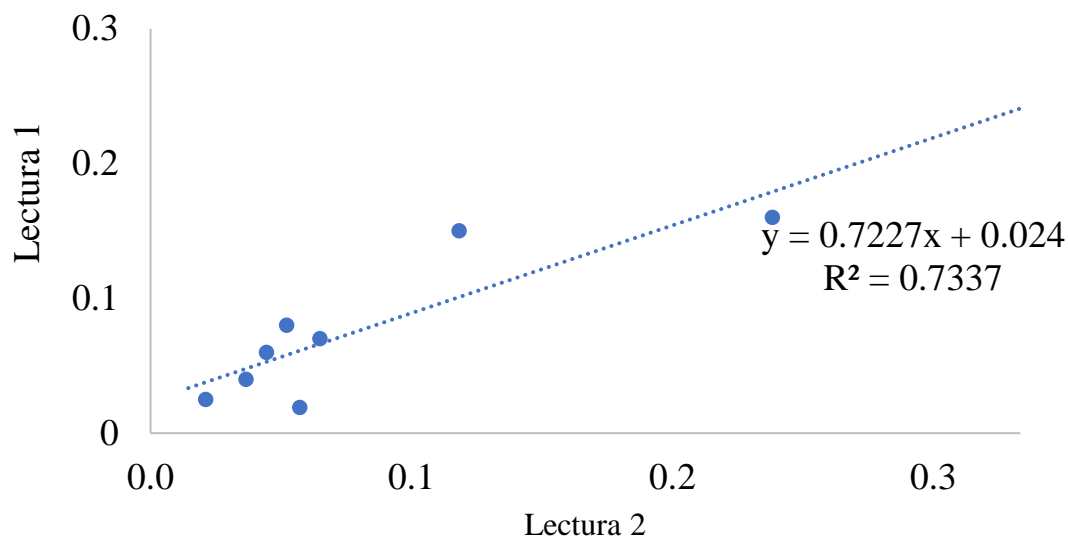


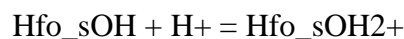
Figura 32. Análisis de correlación de muestras duplicadas

8.2. Programación para la modelación hidrogeoquímica

DATABASE C:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.7.3-15968\database\phreeqc.dat

TITLE Example 8.--Sorption of PO4 on hydrous iron oxides.

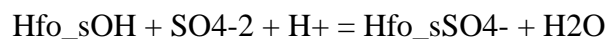
SURFACE_SPECIES



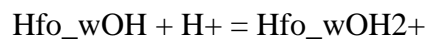
log_k 7.18



log_k -8.82



log_k 7.78



log_k 7.18

```

Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+
log_k -8.82
Hfo_wOH + SO4-2 + H+ = Hfo_wSO4- + H2O
log_k 7.78
SURFACE 1
Hfo_sOH 5e-6 600. 0.09
Hfo_wOH 2e-4
END
SOLUTION 1 #Speciate an analysis, calculate saturation indices
pH 8.1      # (
temp 18.6   # (modelación con 18.6 y 25) #temperature in degrees Celcius,
default = 25 C
pe 4.0      # (modelación con los pe calculados para cada esecnario) #= -
log(electron activity), default = 4.
units mmol/kgw
N(5) 0.0467 # nitrogen in the form of nitrate, N(5)
N(-3) 0.0426
P 0.00042
Cl 0.1602
S(6) 0.246 # total sulfur, mainly sulfate, S(6), at pe = 4
Ca 0.3493
Mg 0.4114
Na 0.6524
K 0.1023
Fe 0.0031
SELECTED_OUTPUT
file S1e_7
reset false
USER_PUNCH
10 FOR i = 5.0 to 8 STEP 0.25
20 a$ = EOL$ + "USE solution 1" + CHR$(59) + " USE surface 1" + EOL$

```

```
30 a$ = a$ + "EQUILIBRIUM_PHASES 1" + EOL$
40 a$ = a$ + " Fix_H+ " + STR$(-i) + " NaOH 10.0" + EOL$
50 a$ = a$ + "END" + EOL$
60 PUNCH a$
70 NEXT i
END
```