



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CEDE: INSTITUTO DE GEOFÍSICA**

AGUAS SUBTERRÁNEAS

***ANÁLISIS DE UN SISTEMA DE REMEDIACIÓN
ACUÍFERA MEDIANTE BOMBEO Y TRATAMIENTO
EN BUENAVISTA, GUANAJUATO***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

LÁZARO RAYMUNDO REYES GUTIÉRREZ

DIRECTOR:

Dr. RAMIRO RODRÍGUEZ CASTILLO



CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Análisis de un sistema
de remediación acuífera
mediante Bombeo y
Tratamiento en
Buena Vista, Guanajuato

EL AGUA

El Agua, un recurso natural que debemos saber aprovechar. Nos ha tocado vivir en una parte del mundo, en la que si abrimos la llave, encontramos agua abundante y en cualquier momento del día. No tenemos sensación directa de escasez. Y eso dificulta mucho el proceso educativo, ya que nada educa tanto como la escasez.

El abuso tiene un precio. El agua es un recurso natural limitado y como tal, hay que pensar en el.

Estamos ante el valor de la eficiencia. La eficiencia como valor del agua, significa hacer más con lo mismo o hacer lo mismo con menos. Implica distinguir entre demanda y apetencia.

El valor de la eficiencia también obliga a distinguir entre uso y consumo. El consumo es lo que necesitamos, el uso es lo que podemos modificar y disminuir o aumentar. Podemos hacer una buena gestión, buscar los dobles o triples usos, el máximo ahorro en el consumo directo y limpiar la totalidad del agua que usemos.

Estamos ante el valor de la calidad del agua. Alterar la calidad del agua es un serio atentado al bienestar de las personas, contra su salud y contra su propia vida. Es también un atentado contra la dignidad de la Naturaleza y de todo lo que en ella existe, porque afecta a la supervivencia de multitud de especies que poblan la Tierra.

El agua es el *alimento* que en mayor cantidad necesitamos.

AGRADECIMIENTOS

No es sencillo reunir en unas cuantas líneas o destacar sucintamente sus aportaciones a este trabajo. Sin embargo, sean estas líneas mi intento de agradecimiento.

Ante todo, quiero agradecer a mi asesor de este trabajo, al Dr Ramiro Rodríguez Castillo por darme la oportunidad de trabajar en un proyecto de investigación que me desafió y enseñó tanto. Agradezco a los Drs. Ma. Aurora Armienta Hernández, Elizabeth T. Romero Guzmán, Joel Carrillo Rivera, Alejandro Carrillo, Oscar Escolero Fuentes y Luís Miguel Mitre por la revisión técnica crítica de este trabajo. Muchas personas contribuyeron al trabajo de campo y de laboratorio reportado aquí. Asistencia técnica y de campo fue proporcionada por el Ingeniero Francisco García y el Ing. José Luís, personal de la Empresa Química Central de México, en ocasiones bajo condiciones climáticas extremas. Sean para la Ingeniero Químico Mildred Salinas, quien dirigió los experimentos en el laboratorio sobre la interacción química en los sedimentos del acuífero somero de Buenavista, descritos en el texto. Al M. en C., Raúl García Rubio, al Dr. Otilio Acevedo Sandoval y al M. en C., Julio César Leinez, por su apoyo y consideración en el ámbito laboral. Al Dr. Richard Peralta de la Universidad de UTAH, experto en optimización y autor del modelo de simulación-optimización SOMOSLITE, por la idea, sugerencias y apoyo con su modelo de simulación-optimización mientras realice mi investigación y escribí mi tesis, del que se tomaron valiosas ideas. Al Dr. Jim Rumbaugh y Jaime Blackwell de la empresa ESI Software, por su atenta y oportuna asesoría en el manejo del paquete GWVistas y Brute Force, usados para la reevaluación del modelo de flujo y transporte y análisis del diseño del sistema de remediación. Se reconoce agradecidamente al Dr. Alfredo Ramos por sus observaciones y apoyo con algunas figuras incluidas en el trabajo. Al Dr. Luís Enrique Hernández Profesor-Investigador del CICT de la UAEH y compañero de trabajo, por su ayuda crítica en la ortografía y estructura del trabajo.

Quiero agradecer ampliamente a mi esposa Yolanda, por su amistad, paciencia y opinión sobre esta investigación.

Agradezco infinitamente a mi hija Erika por su alegría y cariño, siempre presentes en mí y por soportar las privaciones de convivir momentos que he dedicado a esta investigación. Los largos días y noches en la oficina y en casa delante de la PC, fueron como resultado mucho más soportables y productivos.

Finalmente, me gustaría agradecer a mis padres Benita y Raymundo, que me han mostrado la importancia académica y práctica de una educación.

A mis hermanos. Ángel, Alejandra, Rosario, Antonio, Joel, a mis sobrinos, cuñados y amigos.

Ellos y mi familia entera, siempre me han animado y me han apoyado a lo largo de todas mis persecuciones académicas.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	
	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Antecedentes.....	5
1.3. Revisión de estudios realizados en el área de estudio.....	9
1.4. Justificación.....	10
1.5. Hipótesis de trabajo.....	11
1.6. Objetivos de este trabajo.....	12
1.6.1. Objetivos específicos de la acción de remediación.....	13
1.7. Metodología.....	14
1.8. Organización del trabajo.....	15
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO	
	19
2.1. Localización del área de estudio	21
2.1.1. Vías de comunicación.....	22
2.1.2. Clima.....	24
2.1.3. Hidrografía.....	24
2.2. Referente geológico e hidrogeología del sitio.....	25
2.2.1. Provincias fisiográficas.....	25
2.2.2. Esquema geológico del área de estudio	26
2.2.3. Litología local del acuífero superficial.....	31
2.2.4. Zonas de recarga y descarga	33
2.2.5. Hidrogeología del área de Buenavista.....	34
2.3. Naturaleza y extensión de la pluma de Cr(VI).....	38
CAPÍTULO 3. COMPORTAMIENTO DEL CROMO EN EL AMBIENTE	
	43
3.1. Generalidades del cromo.....	43
3.1.1. Características físicas y origen del cromo	43
3.1.2. Comportamiento del cromo en el ambiente.....	46
3.1.3. Procesos de transporte	47
3.1.4. Sorción.....	51
3.1.5. Interacción contaminante-suelo.....	53
3.1.5.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de Alto Vacío (MEB-AV)	53

	Página
3.1.5.1.1	Suelo con cromo..... 54
3.1.5.1.2	Suelo lavado..... 55
3.1.5.1.3	Fracción de cromo recuperado 59
3.1.5.2.	Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X..... 61
3.1.5.2.1	Suelo con cromo 61
3.1.5.2.2	Suelo sin cromo 62
3.1.5.2.3	Fracción de cromo recuperado..... 63
3.1.5.3.	Determinación espectrofotométrica UV-VIS de Cr(VI) eluido con agua desionizada..... 63
3.1.5.4.	Determinación de cromo total por Espectrometría de Absorción Atómica..... 67
3.1.5.5.	Determinación de diagrama de distribución de especies de cromo..... 67
3.2.	Procesos que afectan la remediación por bombeo y tratamiento..... 72
3.3.	Resultados analíticos del Cr(VI) en el agua subterránea..... 75
3.4.	Análisis de tendencias hidroquímicas..... 80
3.5.	Descripción de la pluma en el agua subterránea..... 81
3.6.	Configuración existente del sistema de pozos..... 86
3.6.1.	Planta de tratamiento del agua subterránea..... 87
3.7.	Tecnologías de remediación usadas..... 89

**CAPÍTULO 4. ALGORITMOS PARA EL DISEÑO DE ESQUEMAS DE
REMEDIACIÓN Y PAQUETE COMPUTACIONAL USADO** 93

4.1.	Descripción del esquema de bombeo y tratamiento (ByT)..... 93
4.1.1.	Descripción general..... 94
4.2.	Métodos de optimización global..... 95
4.3.	Formulación del problema de optimización..... 97
4.4.	Técnicas de solución de la optimización..... 101
4.5.	Validez, ventajas y debilidades..... 110
4.6.	Factores que influyen en el costo y el funcionamiento..... 111
4.7.	Paquete computacional usado en este estudio 112

CAPÍTULO 5. MODELOS DE FLUJO Y TRANSPORTE 119

5.1.	Componentes básicas de los modelos de flujo y transporte..... 119
5.2.	Revisión del modelo conceptual del sitio 121
5.3.	Modelo de simulación de flujo..... 123
5.3.1.	Selección del código de computadora..... 123
5.3.2.	Geometría de la malla del modelo revisado..... 124
5.3.3.	Calibración del modelo..... 126
5.3.4.	Resultados del modelo..... 129
5.3.5.	Zona de captura lograda 130
5.4.	Modelo de simulación de transporte de Cr(VI)..... 131
5.5.	Los huecos de datos..... 133
5.6.	Criterios de selección del esquema de bombeo y tratamiento (ByT) 133

	Página
CAPÍTULO 6. SIMULACIÓN OPTIMIZACIÓN (S/O): SOLUCIÓN ÓPTIMA	
6.1.	Evaluación de la función objetivo..... 137
6.2.	Formulación del problema de optimización..... 138
6.3.	Descripción del sistema de remediación..... 139
6.3.1.	Criterio para el volumen del limpiado..... 140
6.4.	Optimización de la contención hidráulica usando Brute Force..... 142
6.4.1.	Contención hidráulica..... 144
6.4.2.	Remediación agresiva..... 147
6.4.3.	Remediación enfocada..... 148
6.5.	Formulación con MGO..... 150
6.5.1.	Estructuras de entrada y salida..... 153
6.5.2.	Ejecución de MGO..... 154
6.6.	Diseño del sistema de bombeo y tratamiento con la opción <i>on/off</i> de MGO..... 157
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	
7.	Resumen y discusiones..... 173
REFERENCIAS CONSULTADAS	
	Bibliografía..... 181

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO 2

Figura 2-1.	Localización geográfica del área de estudio	23
Figura 2-2.	Mapa geológico del área de Buenavista y sus alrededores (Modificada de Martínez, 1992; Ramos <i>et al.</i> , 2005)	27
Figura 2-3.	Columna litoestratigráfica del valle del río Turbio (Modificada de Martínez, 1992; Ramos <i>et al.</i> , 2005)	28
Figura 2-4.	Funcionamiento hidrodinámico del Valle del Río Turbio a través del área de estudio: a) Sección geológico-hidrogeológica suroeste-noroeste A-A' y b) sección geológico-hidrogeológica norte-sur B-B' (Modificada de Ramos <i>et al.</i> , 2005)	30
Figura 2-5.	Corte litológico y distribución de los piezómetros de observación P-I, P-II, P-III, P-V y pozo La Hulera (Modificada de Reyes, 1998)	32
Figura 2-6.	Mapa potenciométrico para: (a) 1992, (b) 1995 y (c) 2000. (Datos de QC) intervalo de contornos 2.0 m	37

CAPÍTULO 3

Figura 3-1.	Procesos de transporte de masa en un acuífero	47
Figura 3-2.	Ciclo del cromo en el ambiente (Modificada de US EPA, 2000)	49
Figura 3-3.	Imagen de las alícuotas obtenidas de cromo	53
Figura 3-4.	Micrografía obtenida por MEB-AV de suelo con cromo, observada a 100x y espectro EDS del suelo con cromo	54
Figura 3-5.	Micrografía obtenida por MEB-AV de suelo con cromo, observada a 500x y espectro EDS del suelo con cromo	55
Figura 3-6.	Micrografía MEB-AV de suelo lavado para liberar al cromo a 150 x y espectro EDS, respectivamente	56
Figura 3-7.	Micrografías MEB-AV de suelo lavado, observadas a 200x y a 2400x, así como su espectro EDS del suelo lavado	57
Figura 3-8.	Micrografía MEB-AV de suelo lavado, observada a 800 x y 1600 x y espectro EDS del suelo lavado	58
Figura 3-9.	Micrografías MEB-AV del cromo recuperado, observadas a 600 x, 1000x y 500x, y espectro EDS del cromo recuperado	59
Figura 3-10.	Difractograma de rayos-X del suelo con cromo	61
Figura 3-11.	Difractogramas de rayos-X del suelo lavado	62
Figura 3-12.	Difractograma de rayos-X de la fracción del cromo recuperado	63
Figura 3-13.	Curva estándar de Cr(VI) por espectrofotometría UV-Vis	64
Figura 3-14.	Espectros UV-Vis de las fracciones de cromo recuperado	65
Figura 3-15.	Curvas de remoción de Cr(VI) del suelo a través del tiempo	66
Figura 3-16.	Curvas de la evolución de remoción de Cr(VI) del suelo con 250 mL	66
Figura 3-17.	Curvas de remoción de Cr(VI) del suelo a través del tiempo y la variación del pH	66

	Página
Figura 3-18. Diagrama de distribución de especies para el cromo recuperado con agua desionizada del suelo obtenido del relleno industrial de Buenavista, Guanajuato	67
Figura 3-19. Interfase agua-mineral: a) hidratación del suelo, b) disociación del hidroxilo en la superficie del suelo	69
Figura 3-20. Mecanismo de sorción del cromato sobre la superficie del suelo	70
Figura 3-21. Sistema de remediación utilizando el bombeo y tratamiento, propuesto para mitigar la contaminación por cromo del sitio de Buenavista, Guanajuato	71
Figura 3-22. Concentración contra la duración del bombeo o volumen bombeado, mostrando los efectos de cola y rebote (Modificada de Keely, 1989)	72
Figura 3-23. Distribución de la pluma simulada de Cr(VI) en mg/L, para 1992 diez años de haberse propagado: (a) en planta y (b) en perfil (Tomada de Reyes, 1998)	76
Figura 3.24. Evolución histórica de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L de enero de 1992 a Noviembre de 2001 en el piezómetro P-II, los pozos La Hulera y La Cartonera (Datos de QC)	77
Figura 3-25. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L, en los piezómetros P-II, P-III, P-V, en el pozo La Hulera y en el pozo La Cartonera para el 2000 (Datos de QC)	78
Figura 3-26. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en el piezómetro P-II, pozo La Hulera y en el pozo La Cartonera en 2002. concentraciones en mg/L (Datos de QC)	79
Figura 3-27. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L, en los piezómetros P-II, P-IV, P-V, en el pozo La Hulera y en el pozo La Cartonera, para Septiembre de 2003 a Agosto de 2004 (Datos de QC)	79
Figura 3-28. Distribución de la pluma de cromo hexavalente, Cr(VI) en mg/L: a) 1992, b) 1993 y c) 1994, a 15 metros de profundidad (Datos de QC)	82
Figura 3-29. Distribución de la pluma de cromo hexavalente, Cr(VI) en mg/L: a) 2000 y b) 2001, a 15 metros de profundidad (Datos de QC)	83
Figura 3-30. Mapa de la superficie potenciométrica y concentraciones de Cr(VI) en mg/L sobrepuestas para 2002. Contornos de la carga hidráulica cada 2 m y contornos de concentración cada 5 mg/L (Datos de QC)	84
Figura 3-31. Mapa de la superficie potenciométrica para 2003. Contornos cada 0.5 m	85
Figura 3-32. Mapa de la superficie potenciométrica para 2004. Contornos cada 0.5 m	85
Figura 3-33. Distribución de los terrenos de Química Central de México (QC) (Modificada de Rodríguez, <i>et al.</i> , 1995)	88

CAPÍTULO 4

Figura 4-1.	Ejemplo de codificación de la variable de decisión en un algoritmo genético. En este caso, cuatro variables de decisión están asociadas con cada pozo candidato: la dirección del bombeo, las coordenadas x e y del pozo y el caudal de bombeo (Tomada de Ahlfeld y Mulligan, 2000)	106
--------------------	---	-----

CAPÍTULO 5

Figura 5-1.	Dominio del área modelada y campo de pozos	122
Figura 5-2.	Malla del modelo de simulación numérica de Buenavista	125
Figura 5-3.	Mapa potenciométrico en estado establecido y campo de velocidades del modelo calibrado	127
Figura 5-4.	Gráficos de las cargas hidráulicas observadas vs las calculadas	128
Figura 5-5.	Gráfico de dispersión para 100 realizaciones de la conductividad hidráulica horizontal	128
Figura 5-6.	Mapa de contornos de la carga hidráulica con los datos de la calibración, mostrando un cono de abatimiento	129
Figura 5-7.	Zona de captura lograda	130
Figura 5-8.	Distribución de la pluma de Cr(VI) revisada, capturada por el bombeo de los pozos La Hulera y La Cartonera. Contornos de concentración en mg/L, Co= 310 mg/L	131
Figura 5-9.	Migración de la pluma en estado establecido, Co= 310 mg/L	132
Figura 5-10.	Evolución de la pluma de Cr(VI), Co= 479.8 mg/L, para una simulación a 10 años	133

CAPÍTULO 6

Figura 6-1.	Distribución de los pozos usados en la optimización para la contención hidráulica de la pluma de Cr(VI)	141
Figura 6-2.	Modelo mostrando el campo de pozos usados para el diseño del sistema de bombeo y tratamiento y condición de flujo en estado establecido. Los cuadros más pequeños representan el patrón de las partículas para el trazado durante la optimización	143
Figura 6-3.	Zona de captura parcialmente lograda por el pozo La Hulera	145
Figura 6-4.	Captura total de la pluma con un solo pozo, La Hulera, a un caudal total de bombeo Q= -4,484.03 m ³ /d	145
Figura 6-5.	Captura de lograda por los pozos La Hulera y La Cartonera	146
Figura 6-6.	Captura óptima del pozo La Hulera y piezómetro P-II	147
Figura 6-7.	Esquema del sistema propuesto para la contención hidráulica agresiva de la pluma de Cr(VI), bombeando dos pozos	148
Figura 6-8.	Captura lograda por el pozo La Hulera y el piezómetro P-II	149
Figura 6-9.	Diagrama de flujo simplificado para el código MGO. (Modificada de Zheng y Wang, 2003)	151
Figura 6-10.	Procedimiento general para el resolvidor GA dentro de MGO (Modificada de Zheng y Wang, 2003)	152

	Página
Figura 6-11. Configuración del diseño de la zona de captura. Los círculos cruzados indican la posición de puntos de monitoreo para mantener una carga hidráulica por arriba de la base del acuífero	158
Figura 6-12a Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 10 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado	162
Figura 6-12b Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L	162
Figura 6-12c Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 3 años. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L	163
Figura 6-12d Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/L, valor mínimo 1 mg/L, valor máximo de 160 mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L	163
Figura 6-13a Distribución del caudal de bombeo individual para el caso con 11 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado	164
Figura 6-13b Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/L, contorno máximo 60 mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L	164
Figura 6-13c Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 3 años. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L	165
Figura 6-13d Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/l, intervalo de contorno cada 2 mg/L	165
Figura 6-14a Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 3 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado	166
Figura 6-14b Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/L, contorno máximo 60 mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L	166
Figura 6-14c Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L	167
Figura 6-15a Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 5 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado	168
Figura 6-15b Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L	168
Figura 6-15c Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/l, contorno máximo 20 mg/L,intervalo de contorno cada 2 mg/L ...	169

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Capítulo 3

Tabla 3-1.	Selección de algunas características ecológicas relevantes del cromo .	45
Tabla 3-2.	Análisis químico microelemental de 10 muestras de suelo con cromo ..	55
Tabla 3-3.	Análisis químico microelemental de 9 muestras de suelo sin cromo	56
Tabla 3-4.	Análisis químico microelemental del cromo recuperado	60
Tabla 3-5.	Promedio del % en peso del análisis químico microelemental del suelo sin cromo, suelo con cromo y cromo recuperado	60
Tabla 3-6.	Concentración de Cr(VI) de las alícuotas recuperadas	65
Tabla 3-7.	Concentración de cromo total	67

Capítulo 6

Tabla 6-1.	Contenido de los resolvedores de optimización, archivo del esquema predefinido MGO.ini	155
Tabla 6-2.	Contenido del archivo respuesta del Caso 1 para correr MGO en modo batch	156
Tabla 6-3.	Parámetros del acuífero para el problema de bombeo y tratamiento	157
Tabla 6-4.	Caudales de bombeo optimizados por la solución GA	160

Capítulo 7

Tabla 7-1.	Soluciones óptimas obtenidas para el acuífero de Buenavista	175
-------------------	---	-----

RESUMEN

La contaminación del suelo y agua subterránea por cromo es un problema significativo en el área de Buenavista, en León (Guanajuato), que debe atenderse dada la importancia que representa el acuífero somero para el suministro de agua potable a nivel local. Las aproximaciones del tratamiento convencional del agua subterránea como el bombeo y el tratamiento *ex situ* se han usado para referirse a este problema.

Se revisó más a fondo el estado del sistema real de los pozos y piezómetros en el acuífero somero de Buenavista para diseñar un esquema de bombeo y tratamiento (B&T) y seleccionar los sitios del sistema más apropiados. El sistema de bombeo y tratamiento (ByT), diseñado mediante la aproximación matemática simulación-optimización (S/O), se pretende usar como una herramienta para identificar los sitios apropiados para extraer agua subterránea contaminada, con mejor costo efectivo para la remediación. El sitio en cuestión presenta potencial de optimización para aplicar y demostrar la efectividad de las técnicas de (S/O). Al realizar la ejecución de la modelación (S/O), se proporcionará ayuda para hacer las modificaciones sugeridas del sistema de bombeo y tratamiento y se aconseja observar durante por lo menos 2 años, para apreciar los ahorros del costo real, a partir de las recomendaciones obtenidas por el proceso aplicado.

En muchos casos, los problemas de contaminación son complicados y difíciles de describir matemáticamente. Para obtener una predicción óptima, se requiere de una descripción exacta del sistema físico. Además, las soluciones analíticas no pueden usarse debido a las heterogeneidades, irregularidades e incertidumbres del sistema físico.

De acuerdo con la situación actual de la pluma de cromo (para marzo de 2001) y la revisión de los estudios realizados a la fecha en el área de Buenavista, no se ha implementado ninguna estrategia de remediación del agua subterránea todavía contaminada, a excepción de la operación de contención del pozo La Hulera y la atenuación natural, que controlan la migración de la pluma de cromo. Sin embargo, se siguen registrando niveles de Cr(VI) por arriba del estándar de agua potable, de 0.05 mg/L. A la fecha, los piezómetros P-II, P-V y los pozos La Hulera, La Cartonera y Molino, siguen detectando altas concentraciones de cromo hexavalente entre 0.05 y 40 mg/L.

El diseño del esquema de remediación por bombeo y tratamiento (ByT), con la aproximación simulación-optimización (S/O), se efectuó mediante el trazado de partículas con el código Brute Force para definir el sistema de pozos, los caudales óptimos y el tiempo de arribo de partículas a un sumidero hidráulico, así como con el código MGO, en su modalidad del algoritmo genético (AG) y una formulación con la opción del estatus *on/off*, con 10 pozos como variables de decisión a optimizar, que resultaron efectivos para definir el esquema del funcionamiento y operación de los pozos necesarios para contener y/o remediar la pluma de Cr(VI), articulada localmente con la opción de 5 pozos de extracción y el tratamiento *ex situ* de la planta de tratamiento de Química Central de México (QC).

Por consiguiente, del análisis presentado en este trabajo, es claro que los resultados de la optimización para la remediación del agua subterránea, sugiere que Química Central de México (QC) y la comunidad del área de Buenavista, pueden beneficiarse potencialmente de la optimización hidráulica y del transporte de contaminantes. Los resultados de 5 casos analizados mediante la aplicación del esquema de la S/O, sugiere que la alternativa más factible para aplicar es la obtenida en el Caso 4, mediante la operación de 5 pozos y un caudal total de bombeo de 10,326 m³/d capturando en su totalidad a la pluma y reduciendo los niveles de Cr(VI) a un valor de 1 mg/L en un periodo de un año, de acuerdo con el modelo, sin que se corra el riesgo de abatir el nivel del agua subterránea a niveles extremos.

ABSTRACT

The soil and groundwater contamination for chromium are a significant problem in the area of Buenavista, in León (Guanajuato) that should be assisted given the importance that represents the shallow aquifer for the supply of drinkable water at local level. The approaches of the conventional treatment of groundwater as the pumping and treatment *ex situ* have been used to solve this problem.

The state of the real system of the wells and piezometers in the shallow aquifer of Buenavista was more thoroughly revised to design a scheme of pumping and treatment (B&T) and to select the locations of the most appropriate system, derived in this research. The system of pumping and treatment (ByT), designed by means of the mathematical approach simulation-optimization (S/O), it is sought to use like a tool to identify the appropriate locations to extract contaminated groundwater with the best potential of obtaining an effective cost for the remediation. The site in question presents potential of optimization to apply and to demonstrate the effectiveness of the techniques S/O. The execution of the modeling (S/O) will help to provide modifications of the system of pumping and treatment. The system must be observed during at least 2 years, specially the savings of the real cost of the recommendations obtained by the applied process.

In many cases, the problems of contamination are complicated and difficult to describing mathematically. To obtain an optimal prediction, it is required an exact description of the physical system. Also, the analytic solutions cannot be used due to the heterogeneities, irregularities and uncertainties of the physical system.

In accordance with the actual situation of the chromium plume (March 2001) and the revision of the studies carried out to the date in the area of Buenavista, any strategy of remediation of the contaminated groundwater has not still been implemented, to exception of the operation of partial contention by the well La Hulera and the natural attenuation that control the migration of the chromium plume. However, there are registering levels of Cr(VI) for up of the standard of drinkable water, 0.05 mg/L. To the date, the piezometers P-II, P-V and the wells La Hulera, La Cartonera and Molino continue detecting high concentrations of hexavalent chromium between 0.05 and 40 mg/L.

The design of the remediation scheme based on pumping and treatment (B and T), with the approach simulation-optimization (S/O) was made by means of the trace of particles with the code Brute Force. It permitted to define the well system, the optimal rate and the time of arrival of particles to a hydraulic sink, as well as with the code MGO, in their modality of the genetic algorithm (AG) and a formulation with the option of the status *on/off*, with 10 wells like variables of decision. In this way the process was optimized, and was effective to define the scheme performance and operation of the necessary wells to contain and/or to remedy the plume of Cr(VI). Plume partially controlled locally with the operation of 5 pumping wells and the treatment *ex situ* of the treatment plant of Química Central de México (QC).

Consequently, after the analysis presented in this work, it is clear that the results of the optimization for the groundwater remediation, suggests that Química Central de México (QC) and the community of the area of Buenavista can be benefited potentially by the hydraulic optimization of the transport mass. The results of 5 cases analyzed by means of the application of the scheme of the S/O, suggests that the most feasible alternative to apply is the one obtained in the Case 4, by means of the operation of 5 wells and a total rate pumping of 10,326 m³/d capturing the plume and reducing the levels of Cr(VI) to a value of 1 mg/L in a period of one year, in accordance with the model, without one runs the risk of decrease the level groundwater to levels ends.

C A P Í T U L O

1. MARCO TEÓRICO
 - 1.1. INTRODUCCIÓN
 - 1.2. ANTECEDENTES
 - 1.3. REVISIÓN DE ESTUDIOS REALIZADOS EN EL ÁREA DE ESTUDIO
 - 1.4. JUSTIFICACIÓN
 - 1.5. HIPÓTESIS DE TRABAJO
 - 1.6. OBJETIVO DE ESTE TRABAJO
 - 1.6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA ACCIÓN DE REMEDIACIÓN
 - 1.7. METODOLOGÍA
 - 1.8. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Capítulo 1

1. Marco Teórico

1.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo y agua subterránea por cromo es un problema significativo en el área de Buenavista, en León (Guanajuato), que debe atenderse. Las aproximaciones del tratamiento convencional del agua subterránea como el bombeo y el tratamiento *ex situ* se han usado para referirse a este problema (Aly y Peralta, 1994; Peralta y Aly, 1994; Peralta y Aly, 1996; Zheng y Wang, 2002). La pobre actuación de los sistemas de bombeo y tratamiento a mediados de 1980, son el punto de partida para investigar los procesos que ocurren en el subsuelo y aplicar nuevas estrategias de remediación del agua subterránea más técnicas y eficaces. Para abordar al problema de contaminación por cromo del agua subterránea en el área de estudio, se ha obtenido nueva información sobre las aproximaciones del tratamiento para suelos y agua subterránea contaminados con cromo. Sin embargo, mucha de esta información o es escasa en la literatura o no se dispone directamente, haciendo difícil su acceso. Por consiguiente, el presente trabajo, reúne la información más reciente que pertenece a la contaminación del cromo, su tratamiento y control de un sitio contaminado con cromo del agua subterránea y/o suelo. Se espera que la información presentada en este trabajo habilite a los usuarios del agua subterránea, para evaluar el uso potencial de las tecnologías de tratamiento para remediar eficazmente los sitios contaminados.

El cromo es el segundo metal más común encontrado en sitios contaminados. En muchos sitios industriales y de disposición de desechos, el cromo ha ingresado al ambiente subterráneo por la infiltración del agua de lluvia y por el mal almacenamiento durante los procesos o en las prácticas inapropiadas de la disposición final. En la mayoría de las aplicaciones industriales normalmente se usa cromo en la forma de cromo hexavalente, Cr(VI), que es tóxico y muy móvil en el agua subterránea. El bombeo de agua subterránea y el tratamiento *ex situ*, se han usado para remediar diferentes tipos de plumas contaminantes. Este método de ByT, que proporciona la intercepción, la contención hidráulica de la pluma y

la extracción de masa de cromo, puede requerir su aplicación a largo plazo para alcanzar las metas de remediación del Cr(VI), pero no puede ser eficaz si aún existe la fuente contaminante de Cr(VI).

Debido a los impactos adversos que provocan los metales pesados a la salud humana y el ambiente, se requieren invertir considerables recursos económicos para restaurar los sitios contaminados con constituyentes de metales pesados y otros solutos. En el pasado, a menudo se establecían metas para la remediación sin tomar en cuenta el riesgo y las reglamentaciones para la remediación del agua subterránea a niveles de fondo o no detectados, a niveles máximos del contaminante o a algún nivel de metales totales. Dichas prácticas han establecido metas que a menudo son difíciles o imposibles de lograr y han hecho prohibitivamente costosa la restauración de un sitio, por lo que la U.S. EPA (1976, 1984a, 1989), ha establecido un nivel de 1.0 mg/L para el cromo.

Los metales se encuentran en forma natural en diversas concentraciones en rocas, suelos y agua. Sin embargo, con el advenimiento de la industrialización ha aumentado notoriamente el uso de metales pesados, ya que presentan propiedades adecuadas para diversos fines. Como consecuencia, han aumentado las concentraciones de dichos metales en el ambiente, lo cual es casi imposible de revertir por su persistencia en el mismo.

Teniendo en cuenta el uso de metales en nuestro país, en particular de cromo en el Estado de León, Guanajuato y considerando los efectos sobre el ambiente que ha provocado este elemento, el presente trabajo se centra en el estudio de la remediación del agua subterránea contaminada por cromo hexavalente, Cr(VI), en un acuífero libre en el área de Buenavista, en León Guanajuato.

Los suelos y el agua pueden contaminarse con metales por contacto directo con los residuos generados de las actividades industriales, del lixiviado de residuos, por depósito de lodos residuales, por eventos de derrames, por fugas o rompimiento de los sellos del contenedor, entre otros. Mientras que el Cr(VI) típicamente existe en formas aniónicas, el Cr(III) está presente en formas catiónicas bajo condiciones ambientales naturales. Este catión, en general no es móvil en el ambiente y tiende a permanecer relativamente cerca del punto inicial de depósito. El Cr (III) es más estable que el Cr(VI) bajo condiciones ambientales

comunes, por lo cual sería de esperarse encontrar más frecuentemente el Cr (III) en el ambiente.

El cromo, Cr, bajo la forma de Cr(III) en determinadas concentraciones, es un nutriente esencial para el ser humano porque promueve la acción de la insulina y lo utilizan los glúcidos a nivel de los tejidos. El mismo se usa a nivel industrial en las curtidurías como curtiembre de cueros, en la fabricación de ladrillos refractarios para soportar altas temperaturas, pigmentos, etc. Los compuestos de Cr(VI), que produce la industria química, se usan principalmente para el cromado, metalurgia, curtido de pieles para el calzado y peletería, cerillos, vidrios, fabricación de pigmentos, pinturas anticorrosivas, colorantes, conservadores de maderas, material fotográfico, entre otros.

Es claro que la evaluación de problemas ambientales, no es una actividad que pueda realizarse en forma aislada, sino que necesita estar inmersa dentro de una estructura interinstitucional e interdisciplinaria que considere además, los aspectos sociales y de salud que acompañan a aquellos. El cromo se ha presentado en la comunidad del área de Buenavista inicialmente como un problema de abastecimiento de agua potable a los moradores de dicha población y de otras industrias ubicadas en esa zona, cuya causa inmediata resultó en la contaminación ambiental por este metal, pero cuya causa de base la constituyen aspectos tales como el mal manejo de los residuos generados como producto final de los procesos industriales, a la inadecuada disposición de los mismos y probablemente a la falta de información. Estos aspectos han conducido a realizar investigaciones y actividades sobre el Cr(VI) en el ambiente (en el aire, suelo y agua), y es a través de estos medios contaminados que el cromo ha llegado a los sectores más vulnerables: a la población y en particular, para el caso que nos ocupa, al agua subterránea que representa una fuente importante y única para el consumo humano en el área de estudio.

1.2. ANTECEDENTES

La problemática del cromo se detectó en Buenavista en 1985, pero fue hasta 1990 en que se tomaron las medidas necesarias. En una primera etapa y desde el punto de vista ambiental y de riesgo a la salud humana, se evaluaron las posibles fuentes de contaminación (Rodríguez

et al., 1991), se estudió la geoquímica del cromo en el suelo, plantas y agua subterránea (Armienta, 1992) y se realizó la caracterización del acuífero somero (Castelán y Villegas, 1995; Reyes, 1998). En una primera instancia, se consideró que las principales fuentes emisoras eran las descargas de agua residual de las curtidurías sin ningún tratamiento previo al río León. Posteriormente se identificaron a las piroxenitas San Juan de Otates, rocas ultramáficas y las emisiones de las ladrilleras, que usaban como combustible los residuos de cromo y se identificó a la principal fuente de contaminación en la empresa Química Central de México (QC), debido al mal manejo e inapropiada disposición de los residuos de cromo. Por otro lado, otra fuente de contaminación fue el uso de los residuos industriales como rellenos de calles desniveladas y sin revestir, la realización de actividades laborales alternativas que contribuyeron a la contaminación (es decir, la quema de los residuos por las ladrilleras) y principalmente a la inadecuada disposición de los residuos de cromo en un contenedor a cielo abierto y sin revestir dentro de las instalaciones de QC (Rodríguez *et al.*, 1995; Armienta *et al.*, 1993; Robles y Armienta, 2000). De esta manera se presenta el suelo como depósito final del cromo y por ende una importante vía de exposición humana. Sin embargo, el agua subterránea también es una vía de contaminación, principalmente cuando los residuos de cromo, en forma de lixiviado percolan en el subsuelo por la infiltración del agua de lluvia hacia el acuífero subyacente.

Desde que se detectó la contaminación derivada de la fuente de cromo, en 1985, el Laboratorio de QC se encuentra abocado a la determinación, estudio y evaluación de los espacios contaminados por cromo en el área de Buenavista. Tanto los primeros muestreos como el análisis de las muestras de agua subterránea, se han realizado por personal técnico y el laboratorio de QC. Los resultados aquí presentados incluyen también análisis realizados por el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

En estos 14 años de trabajo en el tema, se ha venido modificando el enfoque del mismo, pasando de la búsqueda de la causa ambiental a partir de la afectación de las fuentes potenciales de abastecimiento de agua potable (norias, pozos municipales, industriales y privados), a la prevención y vigilancia de la salud y del ambiente por medio de estudios de evaluación de riesgo ambiental sobre la contaminación debida al Cr(VI), hasta la remediación de la contaminación en el agua subterránea, que es el enfoque de este trabajo.

Muchos países disponen de una regulación en materia ambiental, referida a los contaminantes químicos en suelo y agua. Sin embargo, cabe destacar que los niveles máximos recomendados varían de un país a otro. En el caso de México, dispone de una normativa nacional que regula la concentración de contaminantes en suelo y agua subterránea (Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996), de donde se toman como valores guías, además de los indicados por organismos internacionales (Commission of the European Communities, 1979; Environmental Protection Agency, US EPA, 1989).

El establecimiento de los límites ambientales generales está de acuerdo con las concentraciones que se han verificado en varias partes del mundo y con las cuales no se han detectado efectos en la salud de la población expuesta. A diferencia de los límites ocupacionales, que han sido objeto de frecuentes estudios de diferente naturaleza y de constantes evaluaciones, los límites ambientales generales necesitan de mayores evaluaciones. Con el tiempo, estos límites podrán sufrir modificaciones importantes debido a nuevos hallazgos o cambios en las condiciones en que hoy se presenta el cromo. Los valores de los límites establecidos según antecedentes bibliográficos (Commission of the European Communities, 1979; U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1989; Lindsay, 1979; Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996), para el cromo en el ambiente general son los siguientes:

- *Aire urbano*: 50 ng/m^3
- *Agua de ríos*: $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- *Agua de océanos*: $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- *Agua potable*: 0.05 mg/L.
- *Suelo*: 125 mg/kg en promedio, aunque puede aumentar hasta 250 mg/kg (no existe un límite preciso).
- *Alimentos*: la ingesta diaria no debe exceder de 0.03-0.1 mg/día.

Todos los suelos en la naturaleza contienen niveles traza de metales. La presencia de metales en el suelo, por tanto, no es indicativa de contaminación. La concentración de metales en los suelos está relacionada principalmente a la geología del material parental del cual se han formado. Dependiendo de la geología local, la concentración de metales en un suelo puede exceder el intervalo listado arriba. Los metales asociados con la fase acuosa de

los suelos, está sujeta al movimiento con el agua de suelo y pueden transportarse a través de la zona vadosa al agua subterránea. Con respecto al agua subterránea, los límites recomendados varían de acuerdo al uso al que está destinado el agua. En general, los límites máximos son más exigentes para agua potable de uso residencial que para uso agrícola y recreativo y menos exigentes para uso industrial.

En 1991 se firmó un Convenio entre la Comisión Nacional del Agua (CNA), la Secretaría de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL), Química Central de México (QC) y el Instituto de Geofísica (IGF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El objeto de estudio correspondió a la evaluación de suelos y agua subterránea de zonas afectadas por la contaminación con cromo en el Valle del Río Turbio. De esta forma se definió la magnitud de la contaminación del agua subterránea en las zonas como Potrerito, Buenavista y La Cartonera como áreas piloto para posteriormente diseñar las medidas correspondientes, tendientes a remediar esta situación (Rodríguez *et al.*, 1991).

Una vez definidos los puntos significativos de muestreo en estas áreas piloto por parte del IGF, el Laboratorio de Química Central ha obtenido muestras quincenales y mensuales de agua en un número de pozos y ha determinado los contenidos de Cr(VI). Por otra parte, se definieron los perímetros de protección apropiados, la suspensión del bombeo de los pozos para abastecimiento de agua potable, la remoción de la fuente de Cr(VI) para evitar o minimizar la entrada de contaminante al agua subterránea, así como la instalación de una serie de seis piezómetros de 30 metros de profundidad, distribuidos con base a la dirección del flujo del agua subterránea en el área de estudio afectada por la presencia de cromo para efectuar el monitoreo continuo de la contaminación y medición de la carga hidráulica.

La instalación de los piezómetros de monitoreo se propuso durante dicho proyecto en 1991, ya que se reconoció la importancia de obtener información continua sobre lo que estaba ocurriendo en el área de la fuente contaminante, gradiente arriba y gradiente abajo de la frontera de la pluma contaminante que se había desarrollado y para prevenir su avance hacia los receptores potenciales. Detalles del diseño e instalación de los piezómetros se encuentran en Rodríguez *et al.* (1991). Dichas acciones han hecho posible determinar el estado de la pluma. Cabe destacar, que además, esta red de piezómetros es importante para monitorear en la frontera y en el interior de la pluma durante la actuación del sistema de remediación, para determinar que zonas de la pluma están siendo eficaz y efectivamente

remediadas. También, facilitará el manejo del campo de pozos de la remediación para el mejor funcionamiento. Por ejemplo, esto puede lograrse reduciendo el caudal de los pozos de extracción en las zonas relativamente limpias y aumentando el caudal de los pozos en las zonas con altas concentraciones de Cr(VI).

1.3. REVISIÓN DE ESTUDIOS REALIZADOS EN EL ÁREA DE BUENAVISTA

La disposición de residuos de cromo en los terrenos de la empresa Química Central de México (QC), en el área de Buenavista, León (Guanajuato), se inició entre 1972 y 1985 para los residuos del primer y segundo paso (ver Rodríguez *et al.*, 1991), mientras que, para los residuos de cromo se realizó entre 1985 y principios de 1993 cuando se suspendió la producción de compuestos de cromo. En 1992, el equipo del Instituto de Geofísica (IGF), reportó que el Cr(VI) se detectó en aproximadamente 10 pozos residenciales, agrícolas e industriales y en 4 de los piezómetros instalados en 1991, con concentraciones superiores al límite para agua potable (0.05 mg/L), por lo que se iniciaron trabajos de investigación en el sitio. Lo siguiente es una breve cronología de los estudios que se han realizado en el sitio:

- (1991) **Rodríguez y colaboradores.** Estudio desarrollado por el IGF solicitado por la CNA, para evaluar el grado de alteración de la calidad del agua subterránea y planificar medidas preventivas y correctivas de la contaminación.
- (1992) **Armienta.** Estudio para describir la química y toxicología del cromo y procedimientos analíticos para cromo en agua y suelos.
- (1992) **Armienta y Rodríguez.** Estudio para evaluar el impacto ambiental de la dispersión de compuestos de cromo en el área occidental-central del Valle de León.
- (1992) **Castelán y Villegas.** Estudio estratigráfico de núcleos de piezómetros para elaborar secciones litoestratigráficas del área de Buenavista, León Guanajuato.
- (1993) **Armienta y colaboradores.** Estudio para determinar los niveles de concentración del Cr(VI) y la fuente emisora de contaminación.
- (1995) **Cerón Paz.** Estudio para determinar el impacto adverso que tienen los compuestos de cromo en la vegetación local en el área de Buenavista en el Valle de León.

- (1995) **Armienta y Rodríguez.** Estudio sobre los efectos al ambiente y a la salud de la operación de una fábrica de compuestos de cromo y de las tenerías en el Valle de León.
- (1995) **Rodríguez y Armienta.** Este estudio se basó en el monitoreo vertical de agua, estratigrafía de detalle y análisis piezométrico con el uso de cromo como un trazador químico.
- (1995) **Rodríguez y Armienta.** Estudio para comprender la fenomenología que controla la migración de los compuestos de cromo en el agua subterránea y evaluar el grado de afectación ambiental.
- (1995) **Armienta y Rodríguez.** Estudio para determinar la extensión y las fuentes de contaminación del agua subterránea, así como evaluar el impacto a la salud humana y del ambiente en el área con máximas concentraciones de cromo en el Valle de León.
- (1996) **Armienta y colaboradores.** Estudio para evaluar el origen y destino del cromo en un área altamente contaminada con éste metal.
- (1998) **Reyes.** Estudio para definir los factores que controlan la dispersión de compuestos de cromo en el acuífero somero de Buenavista.
- (2000) **Armienta y colaboradores.** Estudio para evaluar los tipos de roca y los procesos geoquímicos responsables de la presencia de cromo en el agua subterránea del Valle de León, Guanajuato.
- (2001) **Armienta y colaboradores.** Estudio para determinar las concentraciones, la especiación y la movilidad del cromo en diferentes compartimentos ambientales de un área irrigada con agua residual de una tenería.

1.4. JUSTIFICACIÓN

En un proyecto anterior, realizado por el IGF-UNAM, demostraron que la remoción de la fuente de cromo era en principio la mejor alternativa de remediación potencial (Rodríguez *et al.*, 1991, 1995; Armienta *et al.*, 1996), para reducir la entrada de Cr(VI) al sistema suelo-agua subterránea, que ahorraría miles o millones de pesos en costos de la Operación y Mantenimiento (OyM) para remediar el acuífero somero de Buenavista y que la mejor alternativa de remediación sería el bombeo y tratamiento (ByT), que en el presente trabajo se aborda mediante la aplicación de la optimización hidráulica y de transporte de solutos. La

optimización hidráulica acopla técnicas de optimización sencillas (*Programación Lineal, PL, y Entero Mixto, ME*), con simulaciones de flujo del agua subterránea (pero no del transporte). Las técnicas de optimización de flujo y transporte que son el enfoque de este trabajo son potencialmente más poderosas que las técnicas de optimización hidráulica, ya que éstas incorporan rigurosamente predicciones de las concentraciones del contaminante, la masa del contaminante y/o la duración del limpiado. Sin embargo, los códigos de optimización de transporte también son más complejos y difíciles de aplicar que los códigos de optimización hidráulica.

1.5. HIPÓTESIS DE TRABAJO.

Debido a que los contaminantes metálicos por lo general no son degradables, las tecnologías de tratamiento deben considerar alguna forma de movilización o inmovilización para la remoción o contención, respectivamente. Así, la solubilidad (ver Sección 3) y la tendencia a la complejación en solución o la sorción a las superficies de los minerales o suelos, son propiedades clave a considerar cuando se evalúan las opciones de tratamiento para metales.

El diseño de un esquema de remediación para un acuífero contaminado involucra problemas ambientales, hidrológicos, técnicos y económicos. La tarea principal es localizar y caracterizar la pluma contaminante y seleccionar una tecnología de remediación eficaz y eficiente. De esta manera, la conveniencia de un método propuesto para aplicar una tecnología de remediación, depende de la ubicación y geometría de la pluma, de las características hidrogeológicas del acuífero, de las propiedades químicas del contaminante y la meta global de la remediación. Una vez elegida la tecnología, que para este caso se ha optado por el Bombeo y Tratamiento (ByT), mediante la aproximación de simulación-optimización (S/O), el esquema operacional y sus parámetros (por ejemplo, el número de pozos y su régimen de bombeo), se deben optimizar para reducir la contaminación y los costos de la remediación (Peralta y Aly, 1994, 1995, 1996; Peralta, 2001a, 2001b, 2002, 2003).

Un plan de manejo para la remediación del agua subterránea por medio de las técnicas de optimización busca remover al máximo el contaminante, mientras se minimizan los costos

capitales de Operación y Mantenimiento (OyM). Además, deben observarse las restricciones técnicas y los estándares de limpiado reglamentados (de 1.0 mg/L) para el medio considerado (en este caso el agua subterránea) en el área de estudio. El uso de la aproximación de optimización para diseñar las operaciones de remediación de plumas contaminantes disueltas en el agua subterránea, requiere capacidades predictivas de modelación en combinación con técnicas de optimización no lineal (Peralta, et al, 2003). Los parámetros operacionales pueden determinarse minimizando iterativamente una función objetivo que involucra los costos reales o hipotéticos de la remediación. El procedimiento es similar al usado para la calibración automática de un modelo del proceso contra los datos de campo (llamado “modelación inversa”), donde los parámetros hidrogeológicos se determinan minimizando las diferencias entre la respuesta observada y la calculada del sistema.

De lo anterior, se considera que la optimización de los sistemas de bombeo y tratamiento que emplean algoritmos matemáticos, contribuyen potencialmente a la reducción del costo de la operación a largo plazo y en mejorar la aplicación de estos esquemas con respecto a los objetivos de conformidad. Los algoritmos de aproximación pueden aplicarse tanto al diseño como al rediseño de los esquemas de bombeo y tratamiento que consideran cualquier tipo de contaminante en el agua subterránea, siempre que el modelo de flujo del agua subterránea represente eficazmente las fronteras históricas y actuales de captura de la pluma, así como las propiedades de flujo y transporte del acuífero y del contaminante. Para este trabajo, se considera una pluma de Cr(VI). Además, esta aproximación también puede revelar las incertidumbres o huecos de los datos asociados con el modelo de flujo del agua subterránea y de transporte de solutos existentes en el área de Buenavista, que es crítico para evaluar la efectividad del sistema de ByT, que a su vez servirá para marcar prioridades en la colección de datos adicionales.

1.6. OBJETIVO DE ESTE TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo es aplicar códigos de optimización a los modelos de flujo y transporte para diseñar un esquema de remediación mediante bombeo y tratamiento para contener y/o remediar la pluma de Cr(VI), mostrando su efectividad y beneficio del costo respecto a la aproximación tradicional de prueba y error.

Los códigos de optimización hidráulica y de transporte acoplan técnicas de optimización no lineal con simulaciones de flujo del agua subterránea y del transporte de solutos (Peralta, 2003). Un objetivo secundario es proporcionar diferentes esquemas donde la solución óptima puede efectuarse con estrategias de bombeo alternado que sean factibles y de costo efectivo para su aplicación. Desde este punto de vista, la instalación del esquema de remediación obtenido es alentadora para hacer sugerencias de la optimización resultante de esta aplicación y permitirá comparar los datos de la implementación actual con los datos de campo para aplicaciones futuras del sistema “optimizado” obtenido, sin embargo, este último punto no es un objetivo primario de este trabajo.

1.6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA ACCIÓN DE REMEDIACIÓN

Los objetivos específicos de la acción de remediación se plantean de modo que reflejan las condiciones específicas del sitio. Los objetivos específicos para el área de Buenavista se resumen de la siguiente manera:

- Diseñar un esquema de remediación por bombeo y tratamiento (ByT), mediante una técnica de simulación-optimización (S/O).
- Minimizar la contaminación del agua subterránea por ByT para cumplir con el Máximo Nivel de Contaminación (MNC) para el Cr(VI) (1.0 mg/L), de una manera rentable y oportuna;
- Minimizar la migración de la contaminación fuera de QC;
- Minimizar la migración de toda la pluma de Cr(VI).
- Obtener una y la mejor solución de simulación-optimización para el diseño de contención y/o remediación de la pluma de Cr(VI) por ByT.
- Minimizar el costo de remediación.
- Remediar las porciones de la pluma de Cr(VI) que presentan las más altas concentraciones (*hotspots*).
- Verificar el sistema óptimo resultante

Los objetivos de la acción de remediación del agua subterránea han conducido a evaluar la instalación de un esquema o sistema de remediación por Bombeo y Tratamiento (ByT) y aplicarlo al caso de estudio que se describe en la Sección 5.

Por tanto, se examina la combinación de un modelo de simulación, Ground Water Vistas (GWV) y las técnicas de optimización estándar, Algoritmo Genético (GA), para diseñar un esquema de remediación. El intento es proporcionar una prueba de principio y resolver un problema real de remediación. Por consiguiente, el estudio se enfoca en la actuación numérica de las herramientas de simulación-optimización; haciendo un esfuerzo para desarrollar escenarios complejos realistas.

1.7. METODOLOGÍA

Este trabajo de aplicación se ha dividido en tres fases:

- Fase 1: Cubrir la pre-optimización del sitio
- Fase 2: Aplicación de los códigos de optimización de transporte
- Fase 3: Verificar el sistema óptimo resultante

Para la Fase 1, se aplicó una metodología de pre-optimización al sistema de bombeo y tratamiento existente, Capítulo 5. El objetivo de la Fase 1 es proporcionar a los usuarios finales un esquema y una herramienta simple para priorizar de manera rápida y barata sobre qué sitios probablemente son benéficos para la aplicación de los códigos de optimización de transporte. La metodología de pre-optimización de protección desarrollada en la Fase 1, se usó para el sistema existente y para la planeación del sistema óptimo final. Para este proyecto, un criterio adicional para la selección del sitio incluye la existencia de un modelo de flujo y transporte (Reyes, 1998) y en buena medida para considerar llevar a cabo los cambios sugeridos por el análisis de optimización.

En la Fase 2 se aplican los códigos de optimización de transporte mediante la modelación simulación-optimización MGO acoplados con el modelo MODFLOW y MT3DMS para obtener la solución óptima del diseño del esquema de ByT y de la estrategia de manejo de la pluma de Cr(VI) y en la Fase 3 se verifica la factibilidad del esquema resultante.

1.8. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

El presente trabajo se dividió en 7 capítulos. Siguiendo esta introducción, en el Capítulo 2 se presenta la situación de la contaminación en el área de Buenavista. El Capítulo 3 es una revisión del comportamiento del cromo en el ambiente. En el Capítulo 4 se da una revisión breve de la aproximación simulación-optimización y el software de modelación usado en este trabajo. En el Capítulo 5 se describen los modelos de flujo y transporte del sitio y se preparan para abordar el problema de optimización para el sitio de Buenavista. En el Capítulo 6 se presentan las estrategias óptimas de bombeo para diferentes formulaciones. En el Capítulo 7 se resumen los cálculos importantes y experiencias aprendidas a lo largo de este trabajo. Finalmente, se da una lista de las referencias consultadas en el desarrollo del presente trabajo.

- 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO**
- 2.1. LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO**
 - 2.1.1. VÍAS DE COMUNICACIÓN**
 - 2.1.2. CLIMA**
 - 2.1.3. HIDROGRAFÍA**
- 2.2. REFERENTE GEOLOGÍCO E HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO**
 - 2.2.1. PROVINCIAS FISIAGRÁFICAS**
 - 2.2.2. ESQUEMA GEOLÓGICO DEL ÁREA DE ESTUDIO**
 - 2.2.3. LITOLÓGÍA LOCAL DEL ACUÍFERO SUPERFICIAL**
 - 2.2.4. ZONAS DE RECARGA Y DESCARGA.**
 - 2.2.5. HIDROGEOLOGÍA DEL ÁREA DE BUENAVISTA**
- 2.3. NATURALEZA Y EXTENSIÓN DE LA PLUMA DE Cr(VI)**

Capítulo 2

2. Características físicas del área de estudio

La empresa Química Central (QC), ha seguido de manera voluntaria e interesadamente la investigación y remediación del sitio contaminado con cromo, en comunicación continua con la agencia local de la Comisión Nacional del Agua (CNA), el Municipio de León Guanajuato y el Instituto de Geofísica (IGF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Cabe señalar que el IGF-UNAM ha seguido los proyectos de investigación y remediación del sitio desde 1991, de los cuales este trabajo forma parte.

La investigación sobre el problema de contaminación por Cr(VI) en el acuífero somero de Buenavista y la remediación activa en las instalaciones de QC se iniciaron en 1991 con la instalación de 6 piezómetros para el monitoreo del agua subterránea (Rodríguez *et al.*, 1991), en puntos previamente seleccionados para delinear la distribución de la pluma contaminante de Cr(VI), que se generó desde 1985 hasta 1992, obteniéndose los primeros datos de las concentraciones de cromo en el suelo y agua subterránea en los piezómetros y a diferente profundidad, así como la hidroquímica (Armienta, 1992; Armienta *et al.*, 1993) y parámetros de dispersión del Cr(VI) en el acuífero somero de Buenavista (Reyes, 1998).

De los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas por el IGF-UNAM en 1992, se tomó la decisión de remover la fuente principal de cromo por excavación y trasladarla a un sitio acondicionado adecuadamente a finales de 1993 y principios de 1994. La empresa QC suspendió las actividades del proceso de sales y licor de cromo en 1993 y dio inicio al tratamiento de los residuos de cromo hexavalente y escurrimientos de la montaña de Cr(III) que también contiene Cr(VI) en su cima y son recolectados por un dren y enviados a una planta de tratamiento de agua residual, emplazada dentro de sus instalaciones y a una distancia de aproximadamente 90 metros de donde se ubicaba la fuente de residuos de cromo, para proteger sus procesos y reducir el riesgo de que el cromo continuara infiltrándose al ambiente subterráneo.

El esquema de remediación propuesto por Rodríguez y colaboradores en 1995 y que ha seguido realizando QC desde 1994, consiste en bombear agua subterránea del pozo La Hulera hacia un tanque de almacenamiento elevado con una capacidad de 50,000 litros, se usa para consumo en sus procesos y servicios y es enviada a la planta de tratamiento y para riego de las áreas verdes. El tanque de almacenamiento cuenta con un sistema de flotador automático que impide que se consuma toda el agua y que se mantenga siempre a un nivel apropiado para satisfacer las necesidades de agua en QC.

QC continúa realizando un monitoreo mensual a través de la serie de piezómetros de la pluma contaminante de cromo, que ha migrado hacia afuera de sus instalaciones, principalmente en los piezómetros denominados P-II, P-III, P-IV y P-V, los pozos La Hulera, La Cartonera y Molino. El monitoreo histórico del agua subterránea muestra una pluma de cromo [predominantemente hexavalente, Cr(VI)], generada por la entrada de lixiviado de la fuente al régimen somero del agua subterránea antes de que la fuente se removiera, migrando tanto en profundidad como gradiente abajo aproximadamente 700 metros al oeste de las instalaciones de QC hacia el pozo La Hulera y a 1,200 metros al noroeste de QC hacia el piezómetro P-V. El análisis litológico sugiere que la migración lateral y vertical de la pluma contaminante está controlada principalmente por los factores hidrogeológicos (porosidad y conductividad hidráulica) y por el régimen de extracción de los pozos La Hulera y La Cartonera, que desvían la trayectoria de la pluma del régimen natural del flujo del agua subterránea.

Una evaluación de riesgo completada por Rodríguez *et al.* (1995), Armienta (1992), Armienta *et al.* (1993) y un modelo de flujo y transporte (Reyes, 1998), respectivamente, concluyeron que la migración de la pluma de cromo está fuertemente controlada por la litología (alta conductividad hidráulica) del sitio y que los receptores sensibles, gradiente abajo y el río Turbio, no son impactados por la pluma de Cr(VI), que emana de las instalaciones de QC debido a que, bajo el régimen hidráulico existente la pluma es contenida por el pozo La Hulera y probablemente también, por el régimen geoquímico natural, donde aproximadamente el 48% del Cr(VI) disuelto puede reducirse naturalmente a Cr(III) y que precipitará o se sorberá en el suelo, removiendo efectivamente la contaminación de cromo en solución.

En este sentido, cabe señalar que en los últimos años se han efectuado reevaluaciones del modelo gobernante y de los patrones de migración en el suelo y en el agua subterránea. A la fecha, se tiene documentada la extensión de la pluma y los factores que controlan la movilidad del Cr(VI) para tratar cualquier evento potencial futuro con el agua subterránea contaminada con Cr(VI).

El interés puesto sobre la migración potencial de la pluma en el área de Buenavista, parte de la reevaluación del modelo existente de la dispersión de cromo (Reyes, 1998). Como se ha mencionado previamente, la definición de la pluma contaminante, la determinación de las concentraciones de Cr(VI), de la porosidad, la medición de la carga hidráulica, la estimación de los coeficientes de dispersión y despersividad, del coeficiente de distribución y de la conductividad hidráulica en el sitio, son datos indispensables para proponer un esquema de remediación del acuífero somero de Buenavista, donde sea practicable, basados en el Bombeo y Tratamiento (ByT), acoplado el modelo de simulación reevaluado con un modelo de optimización, como una alternativa para la remediación.

2.1. LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza al noroeste del Valle del Río Turbio en la porción centro-occidental del Estado de Guanajuato, al suroeste de la ciudad de León, capital del mismo. La empresa Química Central de México (QC) se localiza en el km. 14 del corredor industrial León-San Francisco del Rincón, a una altura de 1,700 msnm (metros sobre el nivel del mar) en el área de Buenavista, jurisdicción de León Guanajuato y colinda con la carretera federal No. 86 y vía del Ferrocarril León-San Francisco del Rincón, con el cauce del Río Los Gómez-León-Turbio y las márgenes occidentales de la Presa San Germán.

La Figura 2-1 muestra la localización del sitio y la delimitación del área de estudio, aproximadamente 4.5 Km² y su vecindad. El área corresponde aproximadamente al paralelo 21° 02' 43" de latitud Norte y al meridiano 101° 47' 30" de longitud Oeste a partir del meridiano de Greenwich. El sitio es una instalación activa productora de sales y licor de cromo. Los compuestos de cromo se destinan al mercado local en los procesos de calzado y pinturas, al mercado nacional e internacional.

Los terrenos de QC colindan con los núcleos urbanos de Buenavista al noroeste, El Potrerito al oeste, Puerta de San Germán al sur y La Puerta del Cerro al norte. En sus inmediaciones se encuentran las instalaciones de la Tenería Wyny, la Tenería VAM, Pieles Curtidas del Centro y la Laminadora de León. Las zonas correspondientes al este, noreste y suroeste son dedicadas a la agricultura, principalmente al cultivo de sorgo y alfalfa. No existen áreas destinadas al pastoreo.

La empresa QC, ocupa un terreno de forma trapecial de 15 ha, sin incluir los terrenos de mantenimiento, aledaños a ésta. El terreno de la fabrica tiene un frente de 307.5 m y una longitud máxima de 662 m, de los cuales 800 m² corresponden al área administrativa, 8,000 a bodegas, 21,500 a procesos industriales, 1,500 a talleres, 420 a la planta de tratamiento de aguas residuales, 33,000 a terrenos de almacenamiento definitivo y temporal de residuos y 35,000 a jardines y áreas de esparcimiento. Tres de los rellenos industriales se encuentran al final del terreno, existe uno más externo a QC, en los terrenos federales del FFCC de México, aproximadamente a 1,300 m al oeste de QC.

2.1.1. VÍAS DE COMUNICACIÓN

En términos generales, el área de estudio cuenta con un buen sistema de comunicación, siendo los núcleos urbanos más importantes del área las ciudades de León y San Francisco del Rincón. Ambas con desarrollo industrial y comercial. En León se encuentra establecida más del 80% de la industria del calzado del país. Es por esta razón que la región se encuentra ampliamente comunicada con el exterior.

La principal vía de acceso al área de estudio es a través de la carretera federal No. 45 a partir de la ciudad de México D.F., que comunica a las ciudades de Querétaro, Celaya, Salamanca, Irapuato, Silao y Aguascalientes con la ciudad de León. QC se ubica en el km 14 sobre la carretera estatal No. 86 que comunica a la ciudad de León con los poblados de San Francisco del Rincón y Manuel Doblado. Una moderna autopista permite la conexión rápida con San Juan de los Lagos y la ciudad de México vía la ciudad de Querétaro. En la zona existe un aeropuerto internacional, del Bajío, que facilita la comunicación con el resto del país.

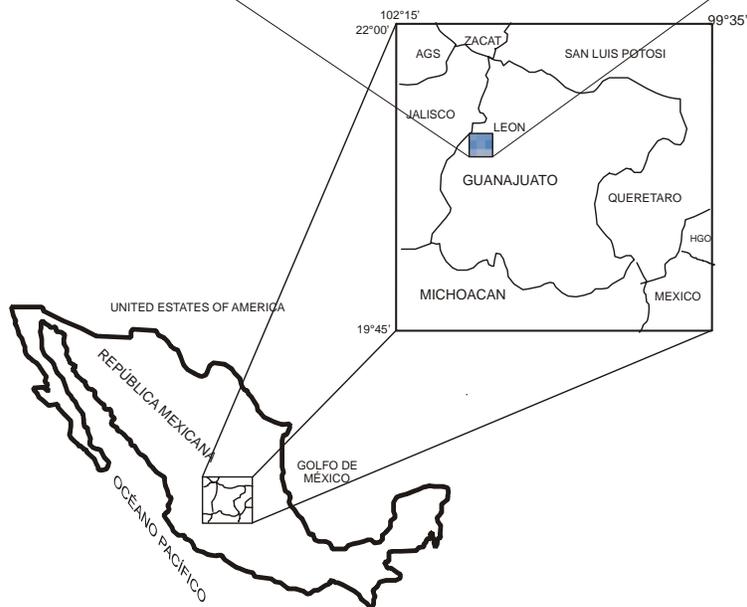
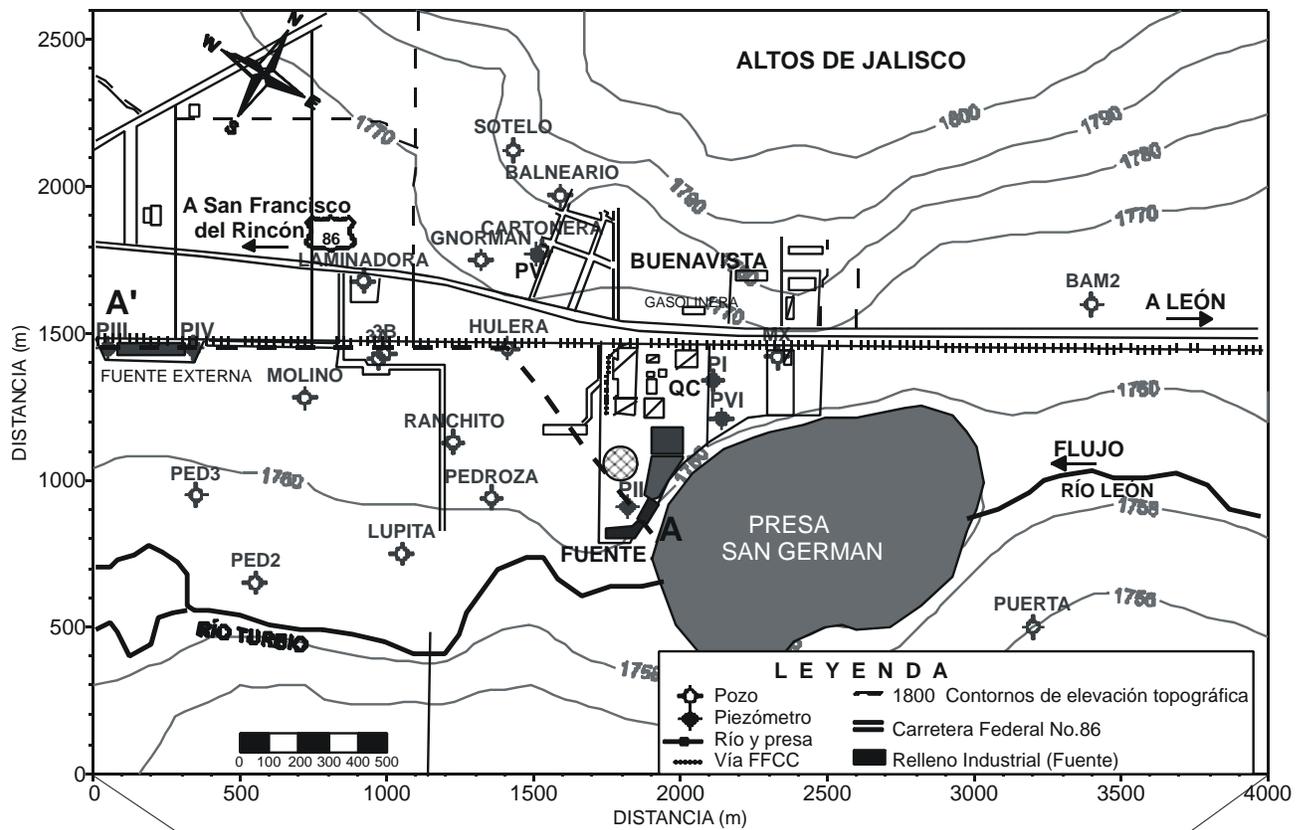


Figura 2-1. Localización geográfica del área de estudio.

2.1.2. CLIMA

En problemas de contaminación del agua subterránea, el factor clima juega un papel importante en la hidrogeología, debido a que influye en el volumen de agua susceptible a escurrir y/o infiltrarse. Con base a la Carta Estatal de Climas, editada por la SPP (1980), en la posición geográfica del área de estudio predomina un clima semiseco con lluvias en verano, caracterizándose por presentar una evaporación potencial que excede a la precipitación.

La precipitación promedio anual oscila aproximadamente entre 500 y 600 mm, siendo su máxima incidencia durante el mes de Agosto en un intervalo de 150 a 160 mm y su incidencia mínima en Mayo con un índice menor, de 10 mm. La temperatura media anual es de 19 °C con un registro máximo de 24 °C en el mes de Mayo y un mínimo de 15 °C en los meses de Enero y Febrero.

2.1.3. HIDROGRAFÍA

El agua de la escorrentía en Buenavista proviene principalmente de la lluvia directa, del sobre flujo periódico, de la Presa Trinidad y San Germán y del escurrimiento de la Sierra de Guanajuato, aunque algunas corrientes que descienden en la región de los Altos de Jalisco en las inmediaciones del área de estudio, la mayor parte de las corrientes desaparecen al llegar al piedemonte de la planicie, son los principales afluentes del Río Los Gómez, principal colector de la Subcuenca del Río Turbio-Presa Palote, que se ha convertido en un colector público de aguas residuales de la ciudad de León. Este Río, dirige su curso en sentido general NE-SW, desde el norte de la ciudad de León hasta el poblado de San Francisco del Rincón, donde se une con el Río Turbio, existiendo numerosas escorrentías que descienden de los Altos de Jalisco hasta llegar a las partes bajas del Valle, donde se integra al sistema acuífero (constituido por un acuífero somero, un acuífero intermedio y un acuífero profundo), a través del material granular o son interceptadas por el hombre para la construcción de canales de riego, alterando el escurrimiento superficial por la adición de aguas negras o por la construcción de lagunas de oxidación (El Mastranzo, San Germán, Trinidad), sobre el cauce del Río Los Gómez o Presa de Silva en el cauce del Río León-Turbio. Adicionalmente, el acuífero libre recibe descarga horizontal de agua subterránea (el acuífero libre se ilustra en la Figura 2-4).

La fuerza motriz para el flujo en Buenavista está controlada por el gradiente topográfico regional. Los cambios en la topografía fácilmente perturban el flujo en el acuífero somero. Durante condiciones húmedas, el drenaje principal del Río León-Turbio desvía el exceso de agua de las presas Trinidad y San Germán hacia el centro de la planicie. El Río León-Turbio y las presas que se encuentran en su recorrido tienen diversas funciones, incluyendo el drenaje y la recarga del acuífero para balancear la extracción en la zona. Las presas se construyeron para diversos propósitos, incluyendo el almacenamiento para su posterior distribución a los campos agrícolas de la región y para la protección de inundaciones de las partes bajas, hacia el centro de la planicie. El manejo del suelo en Buenavista tiene una variedad de usos, incluyendo agricultura, industria y desarrollo suburbano.

2.2. REFERENTE GEOLÓGICO E HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO

2.2.1. PROVINCIAS FISOGRÁFICAS

Por sus dimensiones (aproximadamente 4.5 Km²) de carácter local, el marco geológico del área de estudio se tiene que referir a un marco regional de mayores dimensiones como lo es el Valle del Río Turbio (900 Km²), que de acuerdo a la clasificación de la Carta de Regionalización del Estado de Guanajuato editada por la SSP (1980), se ubica en el límite de la Mesa del Centro (Sierra de Guanajuato) al norte y la del Eje Neovolcánico, aproximadamente desde la zona media del Estado de Guanajuato y ocupando toda la parte sur.

Topográficamente, el Estado de Guanajuato no muestra uniformidad debido a su gran diversidad de sistemas de topoformas, tales como sierras, valles, lomeríos, mesetas y llanuras formadas por rocas de origen ígneo, metamórfico y sedimentario, lo que da lugar a un paisaje accidentado, constituyendo al Estado como un complejo mosaico de climas, suelos y vegetación local.

Provincia fisiográfica Eje Neovolcánico

La provincia fisiográfica del Eje Neovolcánico, ocupa en su totalidad el Valle del Río Turbio y se caracteriza por una masa de rocas volcánicas acumuladas en continuos episodios que forman grandes sierras, coladas lávicas, conos dispersos, depósitos de arena y cenizas

dispersas en extensas llanuras que se iniciaron desde mediados del Terciario hasta el Reciente.

La porción oeste y noroeste del área de estudio está incluida en la *Subprovincia Altos de Jalisco* que presenta rasgos topográficos distintivos asociados a mesetas lávicas (tobas e ignimbritas), mesetas escalonadas y lomeríos suaves con altitudes entre 1,780 y 2,340 msnm, interrumpidas por cañones hasta de 700 m de profundidad. La planicie que domina gran parte de la zona de estudio se incluye en la *Subprovincia Fisiográfica Bajío Guanajuatense*, que forma grandes llanuras de aluviones profundos, así como lomeríos aislados y lomeríos asociados a mesetas hacia la porción sur.

La provincia fisiográfica del *Bajío Guanajuatense*, que corresponde a llanuras de aluviones profundos, lomeríos aislados, lomeríos asociados con mesetas; y los *Altos de Jalisco*, se caracterizan por sierras de cumbres escarpadas, mesetas lávicas, mesetas escalonadas y lomeríos suaves de Los Altos.

2.2.2. ESQUEMA GEOLÓGICO DEL ÁREA DE ESTUDIO

Los Altos de Jalisco y la Sierra de Guanajuato y sus alrededores constituyen un conjunto de rocas de diversa litología y edad, agrupadas en dos grupos litoestratigráficos (Inferior y Superior), bien diferenciados y separados por un intrusivo granítico del Terciario (Figura 2-2).

El grupo litoestratigráfico Inferior de edad Mesozoico (Figura 2-3), lo constituyen rocas cristalinas, volcánicas y sedimentarias marinas, con intenso proceso de deformación de carácter compresivo e incipiente metamorfismo regional. Lo constituyen las siguientes unidades: La Piroxenita San Juan de Otates (Jps) del Jurásico Superior, Complejo Volcanosedimentario Sierra Guanajuato (Kcsg) del Cretácico Superior y el Complejo Plutónico La Luz (Kcpl).

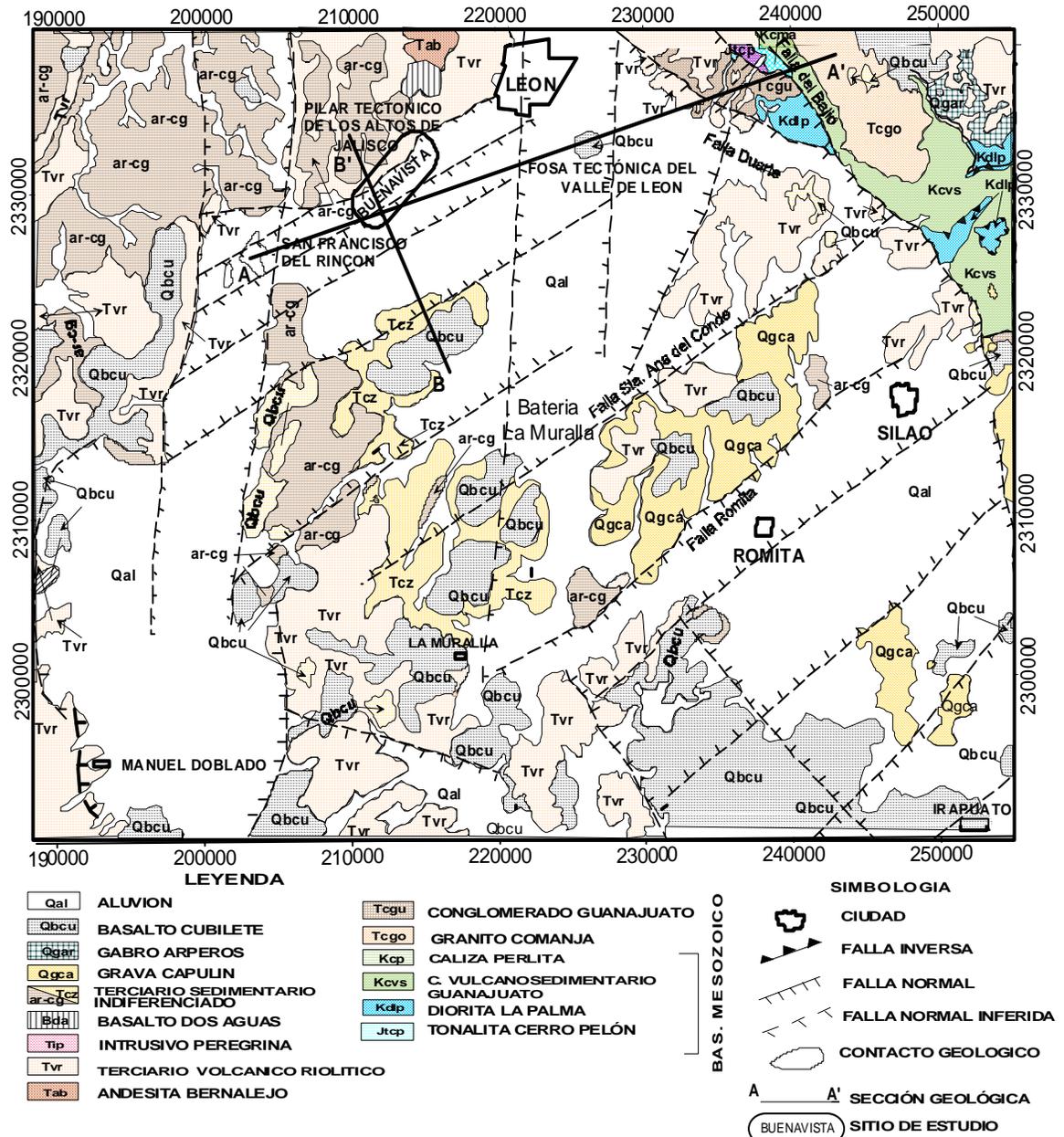


Figura 2-2. Mapa geológico del área de Buenavista y sus alrededores (Modificada de Martínez, 1992; Ramos et al., 2005).

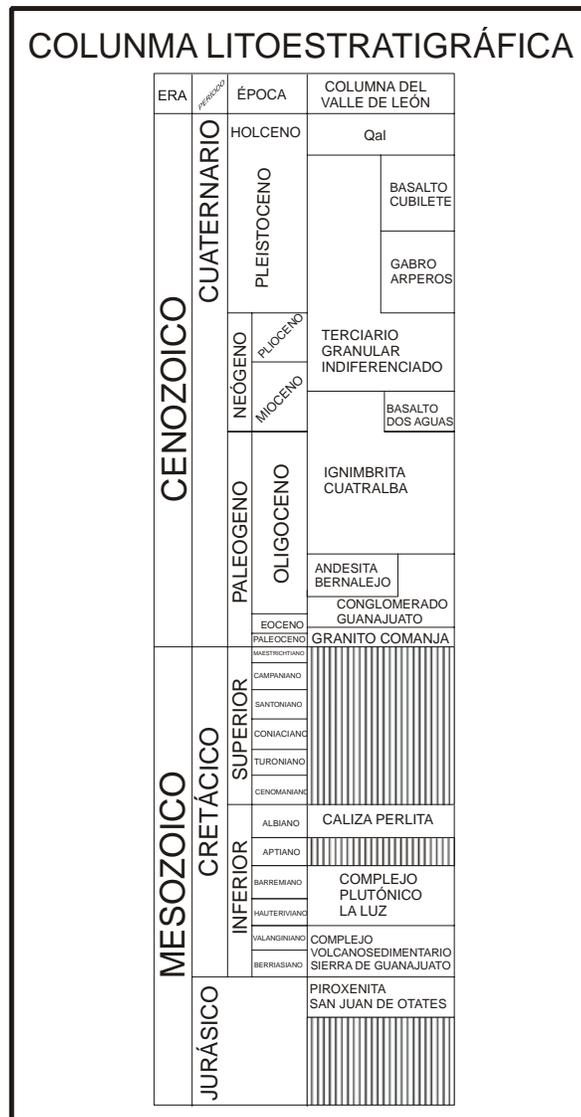


Figura 2-3. Columna litoestratigráfica del Valle del Río Turbio (Modificada de Martínez, 1992; Ramos *et al.*, 2005).

El conjunto litoestratigráfico Superior de edad Cenozoico, consiste de una secuencia sedimentaria clástica continental, una unidad volcanoclástica de composición félsica e intermedia, un conjunto de material sedimentario de origen lacustre, un evento de basaltos pliocuaternarios y depósitos de aluvión. Este conjunto litoestratigráfico está integrado por las siguientes unidades: Conglomerado Guanajuato (Tcg) del Terciario Inferior, Andesita Bernalejo (Tab), Ignimbrita Cuatralba, Basalto Dos Aguas (Tbda), Terciario Sedimentario Diferenciado, Gabro Arperos (Qga) del Cuaternario, basalto el Cubilete (Qbcu) del Cuaternario y el Aluvión (Qal).

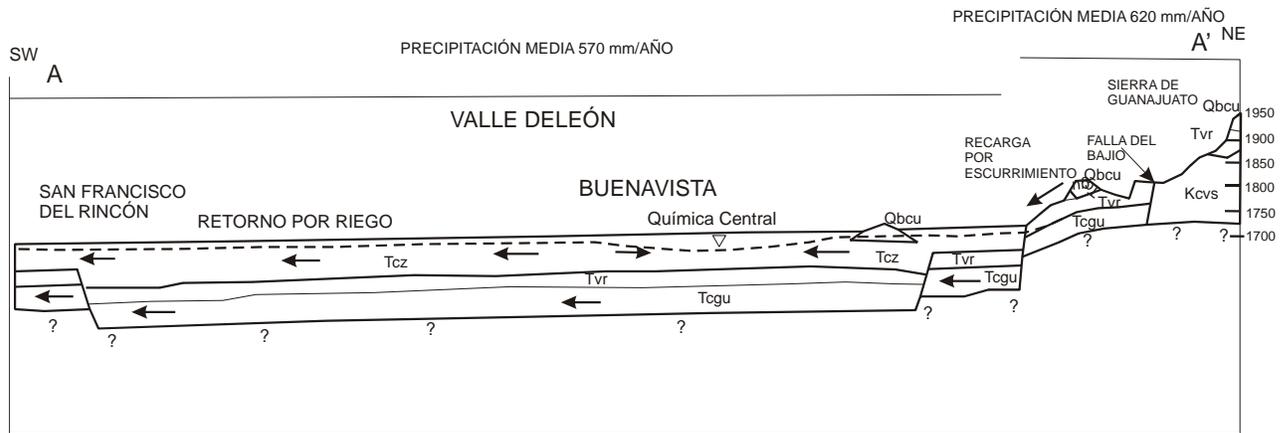
Cabe señalar que el Valle de León corresponde a una fosa tectónica, que se formó durante el descenso relativo de varios bloques a lo largo de fallas normales, con los mayores descensos relativos al sur de la Presa San Germán.

La Figura 2-4 muestra los perfiles longitudinal y transversal (ver localización en la Figura 2-2) del modelo hidrogeológico a través del área de estudio y en general, la dinámica del agua subterránea se presenta en un acuífero libre heterogéneo de continuidad hidráulica regional. Geométricamente, el sistema de agua subterránea discurre en una estructura tectónica integrada por una fosa asimétrica rodeada de pilares tectónicos, compuestas ambas partes por dos paquetes superpuestos de material piroclástico sobre un basamento de rocas molásicas (Conglomerado Guanajuato, Tcg), es decir, tobas semicompactas como material granular que subyace a ignimbritas fracturadas (Ignimbrita Cuatralba, Ticu), en un sistema de escalonamiento producido por fallamiento normal, que también afecta al basamento hidrogeológico.

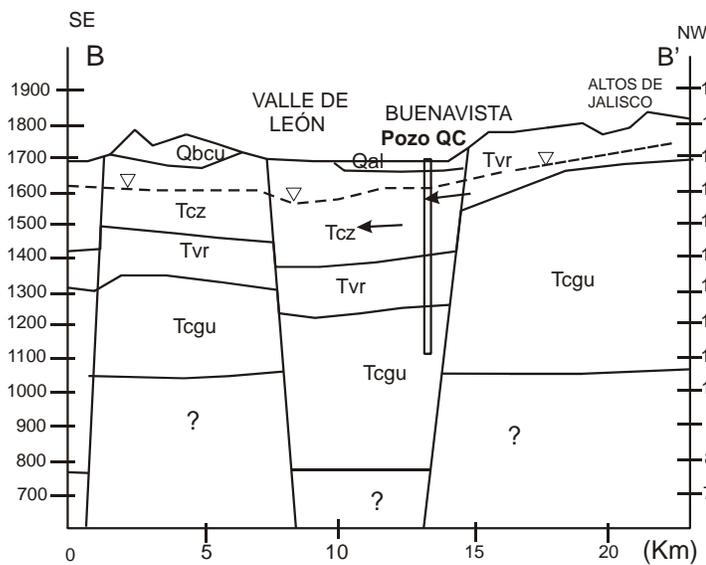
En el material clástico es donde se emplazan la mayoría de pozos de uso agrícola, mismos que han propiciado abatimientos importantes en los niveles del agua, sobretodo en aquellas zonas de baja conductividad hidráulica, consecuencia de su propia naturaleza geológica. Respecto a las zonas de Los Altos de Jalisco y Sierra de Guanajuato, se puede indicar que son de gran relevancia, debido a que están profundamente relacionadas con los procesos de recarga de agua de lluvia, al incorporar volúmenes importantes de agua subterránea de manera lateral hacia el subsuelo del Valle de León.

Otra zona de flujo lateral subterráneo importante, es la que se genera al Norte de la Presa El Palote, donde se ensamblan las subprovincias Sierra de Guanajuato y Altos de Jalisco, que igualmente corresponde a la parte donde convergen los escurrimientos superficiales provenientes de estas dos subprovincias fisiográficas (Eje Neovolcánico y Altos de Jalisco).

Las rocas que conforman a los pilares y fosa tectónica del área, agrupan alternadamente y en superposición a los medios fracturados (conglomerados, andesitas e ignimbritas) y granular (tobas y material sedimentario diferenciado). Estos medios presentan diferencias en su conductividad hidráulica (**K**). En la Figura 2-4 se muestran las secciones geológico-hidrogeológicas **A-A'** y **B-B'**, localizadas en la Figura 2-2, donde se indica esquemáticamente lo señalado.



(a)



(b)

Figura 2-4. Funcionamiento hidrodinámico del Valle del Río Turbio a través del área de estudio: a) Sección geológico-hidrogeológica suroeste-noreste **A-A'** y b) Sección geológico-hidrogeológica norte-sur **B-B'** (Modificada de Ramos et al., 2005).

La litología del área de estudio y sus alrededores esta constituida principalmente por depósitos aluviales cuaternarios, desprendidos de los Altos de Jalisco y de la Sierra Guanajuato, localizadas al norte y noreste del área de Buenavista, que en esta zona está definida por un derrame de riolitas, Riolita La Virgen, descansando sobre la Ignimbrita Cuatralba, una roca piroclástica de composición félsica. Las riolitas se presentan en forma de derrames de lava superficial porosa, esferulitas fluidales, lajeados casi horizontales y con fracturamiento superficial por intemperismo. Una descripción detallada de la geología se encuentra en el estudio realizado por el IGF (Rodríguez *et al.*, 1991).

Cabe mencionar que en este estudio no se tomo en cuenta el efecto de las fallas. Sin embargo, aunque no siempre tienen una marcada expresión en superficie, debido a su escaso desplazamiento y a que están cubiertas por rocas y depósitos recientes, estas fallas constituyen zonas favorables para la transmisión de importantes volúmenes de agua hacia el centro del valle.

2.2.3. LITOLOGÍA LOCAL DEL ACUÍFERO LIBRE

La litología del sitio corresponde a sedimentos del Cuaternario, específicamente a depósitos Aluviales Recientes (Qal) y se ha caracterizado en investigaciones previas a una profundidad de 30 metros (Castelán y Villegas, 1992) como productos de la desintegración, por diversos fenómenos erosivos de las rocas preexistentes que han sido acarreados hacia las partes bajas de la planicie. Estos depósitos pueden clasificarse como aluviales y fluviales. Los primeros abarcan la mayor parte del Valle del Río Turbio y el piedemonte de las sierras; es material producto del intemperismo de las sierras, constituidos por fragmentos sin consolidar de granulometría variada como arcilla, limos, arenas, gravas, boleos y cantos rodados. Los segundos ocupan franjas muy localizadas a lo largo de los cauces de los avenamientos superficiales.

La información de la litología obtenida de los núcleos de suelo recuperados en los piezómetros instalados en el área de estudio (Rodríguez *et al.*, 1991), indican variaciones estratigráficas de carácter local. Los patrones de depositación regional y local presentan variaciones en la dirección vertical y horizontal.

La Figura 2-5 muestra la sección hidrogeológica local **A-A'**, indicada en la Figura 2-1, donde se definen tres unidades hidroestratigráficas que incluyen a los diferentes elementos litológicos reconocidos desde la superficie del terreno hasta una profundidad de 30 metros.

Una lente de arcilla de baja conductividad hidráulica con un espesor variable de 0.0 m en el centro del área de estudio a 6.0 m debajo del relleno industrial, lo conforman suelos desde la superficie del terreno hasta una profundidad de 0.6 metros aproximadamente, compuestos por material carbonatado. Subyaciendo a los materiales de relleno se presenta material fluvial y aluvial no consolidado, arcilla de color naranja claro a castaño y arcilla limosa de color café claro de grano fino y carácter impermeable, discontinuos lateralmente.

El acuífero libre está constituido por sedimentos de granulometría variable de arena arcillosa de color café claro a gris claro, arena limosa de color café claro a gris oscuro con granos finos, limo de tonalidades grises, arena fina de color gris claro a café oscuro y arena gruesa con grava de grano fino de color gris claro, con conductividad hidráulica de media a alta ($K_x = 45.72$ a 120.2 m/d), dependiendo del predominio del material de grano medio a grueso. Su espesor es de aproximadamente de 30 m debajo del relleno a 24 m en el piezómetro III (P-III). No se conoce con precisión su distribución espacial en el resto de la zona. La recarga neta estimada para el área de estudio es de 600 mm/año (46 a 74 mm/año en un período de 9 meses de estiaje).

Una lente discontinua de arcilla ($n=0.21$, $K_x = 0.26$ m/d)

Un acuífero libre ($n=0.30$, $K_x = 45$ a 120 m/d)

Una capa arcillosa semiconfinante, acuitardo ($n=0.21$, $K_x = 0.26$ m/d)

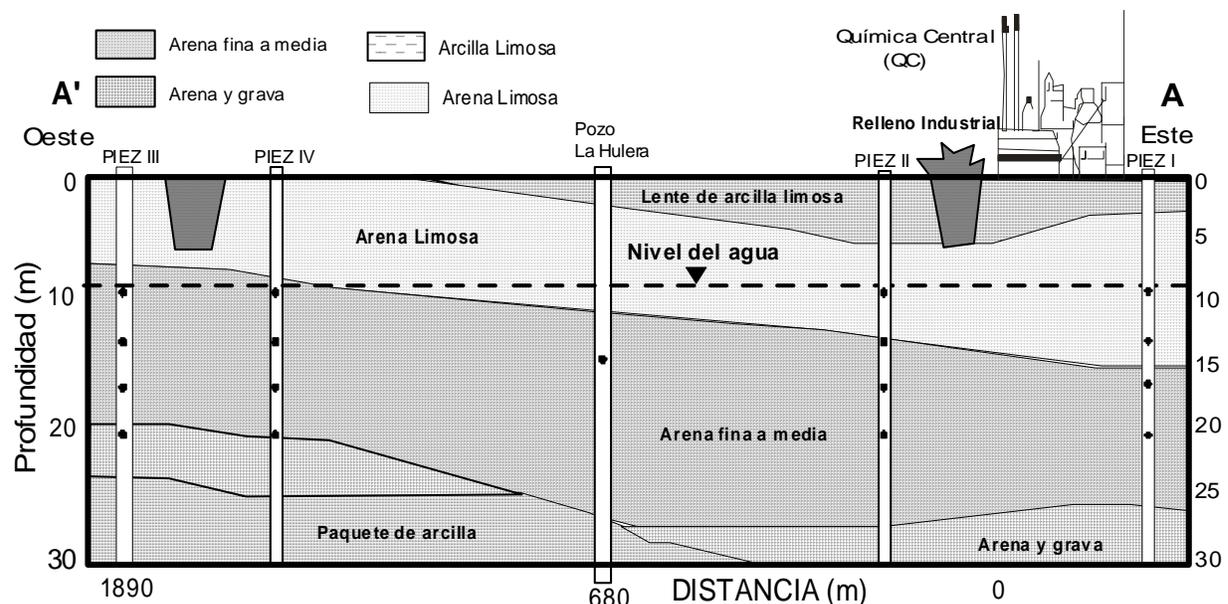


Figura 2-5. Corte litológico y distribución de los piezómetros de observación PI, PII, PIII, PIV y pozo La Hulera (Modificada de Reyes, 1998).

La capa arcillosa, acuitardo, de color café claro, se encuentra a una profundidad de 24 m en el P-III y buza hacia el P-II donde se desconoce su ubicación. Sobre esta unidad se encuentran ubicados los piezómetros de observación y presenta baja conductividad hidráulica, por lo que se considera como la base hidrogeológica del acuífero libre.

En general, la disposición espacial de las unidades litológicas que integran el acuífero, que controlan la presencia del flujo del agua subterránea y sus propiedades que lo caracterizan, se puede afirmar que en el área de estudio se desarrolla un acuífero bajo condiciones libres, heterogéneo y anisotrópico, con un marcado contraste de la conductividad hidráulica entre las unidades hidroestratigráficas adyacentes, donde el agua subterránea fluye dentro de estos depósitos arenosos a una profundidad de aproximadamente 10 m.

2.2.4. ZONAS DE RECARGA Y DESCARGA

En el Valle de León, la Sierra de Guanajuato y la Mesa de Los Altos de Jalisco se consideran como áreas de descarga a nivel somero y como áreas de recarga a nivel profundo con un rumbo noroeste-suroeste, donde se generan los diferentes sistemas de flujo (local, intermedio y regional). Asimismo, existen pequeñas áreas aisladas de descarga de aguas subterráneas (manantiales), principalmente en el flanco sur de los Altos de Jalisco, al norte del área de estudio, que pertenecen a sistemas estrictamente de flujo local. La recarga natural se presenta principalmente como: 1) flujo lateral proveniente de la Sierra de Guanajuato y Los Altos de Jalisco, 2) infiltración del agua meteórica hasta alcanzar la zona saturada, con tiempos de tránsito totalmente variables, según la profundidad del nivel freático y 3) volúmenes de agua que aportan los arroyos en época de lluvias, además de la infiltración en vasos de almacenamiento natural y artificial. También existe recarga por retorno, a partir del riego con agua residual al oriente del área de estudio y por los aportes que ceden las lagunas de oxidación y que son las causantes de cierto grado de contaminación del agua subterránea.

La única evidencia actual de descarga dentro del Valle de León es la que corresponde estrictamente a la extracción artificial (aproximadamente de 5,000 m³/s) a través del gran número de aprovechamientos, que han generado un gran cono de abatimiento en la parte central del valle. Esta descarga es un volumen importante que sale del sistema, la restante es la que transita naturalmente hacia la zona sur del área de estudio. Para la zona de Buenavista, también los volúmenes más importantes de descarga son los que ocurren a través de los aprovechamientos que existen.

Lo que se refiere a los **sistemas de flujo**, los de **tipo local** están localizados principalmente en el flanco de los Altos de Jalisco y las mejores evidencias son algunos manantiales de

agua fría que descargan al pie de la Sierra. Existen otros manantiales que descargan en la parte media del flanco de la Sierra de Guanajuato, debido al cambio de litología y conductividad hidráulica. Los de **flujo intermedio** son los que transitan de las zonas de la Sierra de Guanajuato y Altos de Jalisco hasta descargar en zonas dístales. Algunos de estos sistemas son interceptados por el cono de abatimiento regional del Valle de León. Otros más alcanzan mayores dimensiones y descargan en los Valles de Romita y Río Turbio. El **sistema de flujo regional**, es aquel en que la recarga ocurre en las zonas topográficas más altas de la Sierra de Guanajuato y Los Altos de Jalisco y sin perder conexión hidráulica subterránea alcanza el Valle de León para transitar lateralmente hasta descargar en la porción más austral del Río Turbio y probablemente, en el Valle de Irapuato.

2.2.5. HIDROGEOLOGÍA DEL ÁREA DE BUENAVISTA

El acuífero libre de Buenavista, se consideraba como la fuente principal de agua potable para el suministro a los pobladores de la zona, para uso industrial y para uso agrícola. Los sedimentos dentro del acuífero superficial se depositaron en la época del Pleistoceno Medio y rango de edad entre 2 y 9 millones de años antes del presente. Estos sedimentos del acuífero superficial se componen principalmente de depósitos aluviales y fluviales.

Los datos de la elevación del agua subterránea colectados durante este estudio son típicos del sitio y son consistentes con datos previos, con la excepción de la dirección del flujo del agua subterránea que oscila hacia el sureste cerca de las instalaciones de QC. En todos los casos, el agua subterránea se encontró en el sitio y en los pozos vecinos dentro de los depósitos de arena que subyacen las arcillas superficiales a profundidades en el intervalo de 8 a 12 metros, aunque es probable que estos niveles del agua subterránea estén reflejando alguna presión semiconfinante, debida a la presencia de la lente de arcilla en el techo del acuífero (Figura 2-5).

En los casos donde la zona de las arcillas superficiales se extiende hasta los 6 metros, el agua subterránea se eleva a aproximadamente 10 metros en el piezómetro P-II. Estos datos indican que la capa de arcilla está actuando como una unidad semiconfinante, competente cuando su profundidad se extiende cerca del nivel estático del agua. Así, las condiciones del agua subterránea son variables a través del área de estudio, de semiconfinantes a libres dependiendo del espesor y presencia de la capa superficial de arcilla. Sin embargo, para

propósitos prácticos, el sistema se considera de tipo libre en toda la extensión del área de estudio dadas las condiciones que prevalecen.

Los resultados de pruebas de permeabilidad indican que la conductividad hidráulica del material de relleno varía de 0.18 a 45.72 metros por día (m/d), con un valor medio geométrico de 4.1 m/d. La conductividad hidráulica de los sedimentos, basada en los datos de pruebas de bombeo, varía de 9.14×10^{-3} a 91.58 m/d, con un valor medio geométrico de 21 m/d. Los resultados de una prueba de bombeo realizada en el piezómetro P-II a 30 metros de profundidad y a 30 metros de la fuente de residuos de cromo, dentro de QC, indicaron una conductividad hidráulica promedio de 91.58 m/d (Rodríguez, 1991). Las conductividades hidráulicas derivadas de la calibración de un modelo de flujo realizada por Reyes (1998), en el área de estudio fueron de 25 m/d y 100 m/d para el acuífero somero. La reducida gama de valores de la conductividad hidráulica medida en el sitio, indica un grado variable de heterogeneidad en el subsuelo.

Un mapa de la superficie potenciométrica basado en los datos proporcionados por QC de Febrero de 1992, 1995 y 2000 se presenta en la Figura 2-6. Como se muestra en ésta figura, la dirección del flujo del agua subterránea en el acuífero somero generalmente es hacia el suroeste, pero algunas variaciones en el gradiente –una componente aparente hacia el sur de la dirección del flujo- hacia el este, están influenciadas por los resultados de las mediciones del nivel del agua en los piezómetros P-I, P-II y P-VI y la presa San Germán, y posiblemente reflejan actividades de riego y/o el esfuerzo hidráulico hacia el sureste, asociado con el Río Turbio. La piezometría también indica que el área de estudio es una zona de descarga. El gradiente hidráulico es en promedio de 0.007 a través del campo de pozos (entre los piezómetros P-I a P-IV y del P-V al P-IV).

El nivel del agua medido en el sitio durante el monitoreo mensual del agua subterránea en invierno (Febrero) efectuado entre 1992 y 1995, muestra un promedio de las elevaciones del nivel del agua comparadas con los datos de principios de 2000, probablemente reflejando las primeras lluvias intensas en verano de 1999 seguidas por lluvias menores que el promedio en Febrero de 2000. El monitoreo de Febrero de 2000 ilustra una dirección del flujo con componentes al sur, pero más hacia el suroeste.

concentraciones de cloruros detectados en el pozo La Hulera (Rodríguez *et al.*, 1991; Armienta, 1992).

Otra posible causa del aislamiento hidráulico entre el relleno y el Río Turbio es que la presa San Germán, en el Río León-Turbio, se encuentra totalmente azolvada y ha dado lugar que se eleve el agua superficial en el río corriente arriba de la presa, resultando en un alisamiento del gradiente hidráulico entre el área del relleno de disposición de residuos y la presa San Germán. Es probable que el aplanamiento del gradiente hidráulico ha limitado la descarga de cromo disuelto al Río Turbio en este área y la recarga del acuífero superficial al río puede ocurrir durante los periodos de mayor flujo de agua superficial.

La velocidad de flujo del agua subterránea se estimó en 0.7 m/d en base a mapas potenciométricos y de una prueba de bombeo de corta duración que se efectuó en el piezómetro P-II. La evaluación de la hidrología del área basada en la revisión de datos de los sitios cercanos, sugiere que la velocidad del agua subterránea en el área puede variar de 0.017 m/d en las capas ricas en limos y arcilla y a razones hasta de 0.34 a 0.7 m/d en materiales arenosos o ambientes de canal. Es importante hacer notar, que los depósitos de arena proporcionan trayectorias preferenciales para la contaminación en el subsuelo en la fase disuelta. La contaminación disuelta que migra en el material arenoso se mueve además en un tiempo relativamente corto, tanto en el sentido vertical como horizontal y se amplía hacia el noroeste por el efecto del bombeo del pozo La Hulera y La Cartonera. Cabe mencionar, que el pozo La Hulera ha estado en funcionamiento continuo por periodos de 9 horas al día, creando un cono de abatimiento y actúa como una barrera hidráulica de contención, impidiendo que la pluma de Cr(VI) migre gradiente abajo y hacia el Río Turbio.

2.3. NATURALEZA Y EXTENSIÓN DE LA PLUMA DE Cr(VI)

La definición de la extensión horizontal y vertical de una pluma contaminante es un problema complejo. Además de muestrear el agua subterránea en los pozos de monitoreo, se emplearon técnicas de campo como análisis de suelo, medición de la conductividad hidráulica saturada de campo y la delineación de la distribución de la pluma de cromo actual a partir de los datos hidrogeológicos y de concentraciones de Cr(VI) existentes. El muestreo del agua subterránea, la medición de la carga hidráulica y la determinación de las

propiedades hidrodinámicas y de transporte para definir la geometría de la pluma ha sido posible gracias a la instalación de los piezómetros de monitoreo (ver Rodríguez et al., 1991).

Una descripción de la naturaleza y magnitud de la contaminación presente en el área de Buenavista se encuentra en diferentes trabajos realizados previamente. Como se ha mencionado, la información de la distribución de cromo en suelos es proporcionada por Armienta (1992), Armienta y Rodríguez (1995), la información de la concentración de Cr(VI) en el agua subterránea se deriva de los eventos de muestreo quincenal efectuados por QC de 1992 a 1993 y mensualmente de 1994 a 2002 (Rodríguez, 1992, 1995) y del trabajo de tesis realizado por Reyes (1988). Los resultados de Armienta (1992) indican que la contaminación orgánica e inorgánica en el suelo y agua subterránea en el Valle del Río Turbio parece estar asociado principalmente con tres rasgos: 1) el intemperismo de las piroxenitas (una roca ultramáfica con alto contenido de cromo total) al noreste del valle, 2) a las aguas de retorno del riego al oriente del valle y 3) el inadecuado manejo de los productos de cromato en su transporte fuera de la fábrica a un contenedor externo y en ocasiones usados como relleno de baches en calles de la zona (Rodríguez, 1995).

La contaminación por cromo del agua subterránea, como se ha mencionado, se debió principalmente a una fuente de residuos de cromo que se derivaron de la operación de la empresa Química Central (QC), productora de sales y licor de cromo asentada en el área de Buenavista. Las operaciones de producción de sales y licor de cromo iniciaron en 1980 con la obtención de residuos de cromo hexavalente, Cr(VI), que se depositaron en el interior de las instalaciones de QC, en un contenedor excavado y sin revestir, cuyas dimensiones eran de 175 m de largo, 30 m de ancho y 6 m de profundidad. Las operaciones se suspendieron en 1992. Química Central removió aproximadamente 17,000 toneladas de residuos de Cr(VI) y los depositaron en un contenedor sobre el terreno, previamente diseñado, a finales de 1993 y principios de 1994. Por tanto, el contaminante de interés en el agua subterránea es el Cr(VI).

Aunque la información sobre la distribución vertical de Cr(VI) en el acuífero libre está limitada en las porciones superior y media del acuífero, los análisis del agua subterránea de los piezómetros y los resultados de la modelación, han demostrado que la contaminación se hunde principalmente en la zona de la fuente hacia la porción más baja del acuífero libre (ver Figura 3-23). Los últimos análisis de las concentraciones de Cr(VI) y del nivel del agua

subterránea con que se cuenta (2004), sugieren que la pluma de Cr(VI) sigue abarcando aproximadamente 2.5 Km² de amplitud a partir de la fuente emisora ubicada en el interior de las instalaciones de QC.

Los resultados del modelo base (Reyes, 1998) y de los muestreos anuales del agua subterránea prueban que definitivamente la pluma de Cr(VI) proviene de la fuente que se había emplazado en QC (Rodríguez *et al.*, 1991, Armienta 1992). Sin embargo, aunque la remediación del área fuente por excavación se ha llevado a cabo, es probable que la remediación sólo se haya completado parcialmente y que sigue entrando un flujo de cromo ó debido a que el Cr(VI) adsorbido a la fase sólida se esté liberando de la capa superior de material fino, así lo demuestra la continua presencia de concentraciones de Cr(VI) medidas en los piezómetros por arriba de la norma de 0.05 mg/L. De aquí que, ha sido necesario implementar la alternativa de remediación como el bombeo y tratamiento (ByT), empleando una aproximación de simulación-optimización (S/O) para contener y/o remediar la pluma de Cr(VI) en forma más eficaz y eficiente, que se considera la alternativa más viable para este sitio, en cuanto a las condiciones de la porción del acuífero afectado.

- 3. COMPORTAMIENTO DEL CROMO EN EL AMBIENTE**
 - 3.1. GENERALIDADES DEL CROMO**
 - 3.1.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ORIGEN DEL CROMO**
 - 3.1.2. REVISIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CROMO**
 - 3.1.3. PROCESOS DE TRANSPORTE**
 - 3.1.4. SORCIÓN**
 - 3.1.5. INTERACCIÓN CONTAMINANTE-SUELO**
 - 3.2. PROCESOS QUE AFECTAN LA REMEDIACIÓN POR BOMBEO Y TRATAMIENTO**
 - 3.3. RESULTADOS ANALÍTICOS DEL Cr(VI) EN EL AGUA SUBTERRÁNEA**
 - 3.4. ANÁLISIS DE TENDENCIAS HIDROQUÍMICAS**
 - 3.5. DESCRIPCIÓN DE LA PLUMA EN EL AGUA SUBTERRÁNEA**
 - 3.6. CONFIGURACIÓN EXISTENTE DEL SISTEMA DE POZOS**
 - 3.6.1. PLANTA DE TRATAMIENTO DEL AGUA SUBTERRÁNEA**
 - 3.7. TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN USADAS**

Capítulo 3

3. Comportamiento del cromo en el ambiente

3.1. GENERALIDADES DEL CROMO

En esta sección se da una breve revisión cualitativa de las características físicas y el origen mineral del cromo, así como de los factores que afectan su movilidad en el suelo y agua subterránea. Información más detallada puede encontrarse en las referencias citadas.

Debido a las pobres prácticas de manejo de los residuos generados en industrias que utilizan cromo, ha ocurrido su descarga al ambiente. Suelo y agua contaminada con cromo se han reportado en diversos estudios. Grandes plumas en agua subterránea contaminada con iones metálicos tóxicos, como el cromo, existen en diversas instalaciones del mundo, incluyendo el caso particular de esta investigación. La presencia del cromo en el agua subterránea representa una amenaza seria para la salud y el ambiente, debido a su toxicidad (Ajmal *et al*, 1984).

3.1.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ORIGEN DEL CROMO

El cromo es un metal lustroso, semigris, duro y quebradizo. El cromo es un elemento que se encuentra naturalmente en animales, plantas, rocas, suelo, en ceniza y gases volcánicos. Es uno de los elementos menos comunes en la corteza terrestre y se presenta sólo en forma de compuesto. Como otros metales, el cromo se encuentra en diversos tipos de roca en pequeña cantidad. El nivel del cromo en los suelos varía ampliamente y depende de la composición de la roca parental de la cual provienen, así, los suelos de basalto y serpentina pueden contener cromo hasta de unos miles de mg/Kg (Merian, 1984), mientras que los suelos derivados del granito y arenisca tienen bajas concentraciones de cromo (Swaine y Mitchell 1960).

El cromo es un elemento metálico con estado de oxidación que varía de cromo(II) a cromo(VI). Los estados de valencia importantes del cromo son II, III, y VI. El cromo elemental, cromo (0), no se encuentra en forma natural. El estado divalente (II o cromoso) es relativamente inestable y se oxida rápidamente al estado trivalente (III o crómico).

Los compuestos del cromo son estables en el estado trivalente (III) y ocurren en la naturaleza en este estado en menas de cromita o ferrocromita (FeCr_2O_4), un óxido mineral constituido por aluminio, cromo, hierro, magnesio y en cantidades menores de manganeso, níquel, titanio, vanadio y cinc y es el único mineral de cromo de importancia comercial. El cromo se explota como un producto primario y no se recupera como producto parcial de otra operación minera. El segundo estado más estable es el hexavalente (VI o cromato). Sin embargo, el cromo hexavalente raramente se encuentra en forma natural, pero se produce de fuentes antropogénicas (U.S. EPA, 1984a). El cromo en el estado hexavalente se encuentra naturalmente en la crocoita, mineral raro (PbCrO_4) (Hurlburt, 1971). En México existen reservas minerales de cromita, grado metalúrgico, en la región de El Tigre, en Baja California Sur (nota personal proporcionada por el Dr. Enrique Ortiz del CICT-UAEH). En la zona de estudio se ha encontrado cromita en San Juan de Otates (Armienta *et al*, 1993; Robles y Armienta, 2000).

Este elemento se ha usado desde principios de la Era Industrial. El cromo tiene aplicaciones en la investigación nuclear, hornos industriales de alta temperatura y metalurgia y como un material ligando o de chapado para la resistencia a la corrosión (por ejemplo, para la producción de acero inoxidable). El Cr(VI) y Cr(0) generalmente se obtienen por procesos industriales. Ningún sabor conocido u olor se asocia con los compuestos de cromo. El cromo metálico que es la forma Cr(0), es un sólido acero-gris con un punto de fusión alto. Se usa principalmente para hacer acero y otras aleaciones (mezclas de metales). El mineral cromita ocurre naturalmente en la forma de Cr(III), se usa como ladrillo para los hornos industriales de alta temperatura, para hacer metales y aleaciones y compuestos químicos. Los compuestos de cromo, principalmente en las formas de Cr(III) o Cr(VI), producidos por la industria química se usan para la fabricación de tintes y pigmentos, curtido de cuero y conservadores de madera. Se usan cantidades más pequeñas para lodos de perforación, óxidos e inhibidores de la corrosión, textiles y toner para máquinas fotocopadoras. El cromo forma muchos complejos; el término “cromo” se refiere a muchos colores de sus diversos compuestos.

El cromo total es un elemento traza esencial que tiene un papel importante en la glucosa y el metabolismo de las grasas. La deficiencia de cromo provoca daños a la tolerancia de la glucosa y es un nutriente esencial requerido por el cuerpo humano para promover la acción de la insulina en los tejidos del cuerpo para que el azúcar, proteínas y grasas puedan ser usados por el cuerpo. Sin embargo, se sabe que demasiado cromo puede causar irritación de la piel, o daños a los pulmones y riñones, indicando toxicidad a través de las tres rutas toxicológicas

(inhalación, ingestión y el contacto de la piel) y también puede causar cáncer. El cromo puede ser de riesgo en la forma de Cr(III) si se inhala. Sin embargo, todas las formas del Cr(VI), tanto los compuestos solubles como los insolubles en agua y por consiguiente más biodisponible, es tóxico, carcinogénico y mutagénico para los organismos y es muy soluble sobre un amplio intervalo de pH en aguas naturales (Nieboer y Shaw, 1988; Yassi y Nieboer, 1988).

En resumen, el cromo es un elemento tóxico que entra al ambiente principalmente debido a actividades antropogénicas. En la Tabla 3-1 se resumen algunas características del cromo. Debido a los riesgos invocados por el cromato –un oxianión potencialmente cancerígeno- son deseables los procesos que remueven esta especie de la fase acuosa y que limitan su biodisponibilidad.

Tabla 3-1. Selección de algunas características ecológicas relevantes del cromo.

	Cr	Referencia
Contenido medio en la corteza terrestre	100 (ppm)	US EPA (1989)
Presencia en minerales	cromita (FeCr_2O_4), frecuentemente el Cr^{3+} al que sustituye el Fe^{3+} en minerales del hierro	Matthes (1996)
Valor de fondo para los suelos	100 (ppm)	US EPA (1989)
Límite en agua	0.05 (ppm)	NOM-1996
Daño para los humanos	cancerígeno para la piel, pulmón, hígado	Fendorf <i>et al.</i> , (1997)
Entrada al ambiente	industrias de pinturas, electroplateado, químicos y textil, drenado ácido minero	Trink W (1990)
Oxianiones tóxicos	CrO_4^{2-} (cromato), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato)	
Radio iónico	CrO_4^{2-} : 0.24 nm	Wilkinson (1987)
Movilidad del oxianión en suelos	muy móvil: baja retención en suelos, escasamente biológico. Degradable	Fendorf <i>et al.</i> , (1997)
misceláneos	fuerte oxidante, corrosivo,	WHO (2000)

Los suelos pueden contaminarse con metales por el contacto directo con las descargas de agua residual, de los residuos de plantas industriales; emisiones fugitivas; o lixiviados de desechos

de baterías, basureros o depósitos de lodos residuales. El tipo de operación que puede estar directamente asociado con el cromo puede ser: el plateado de metales, fabricación de textiles, curtido de pieles, fabricación de pigmentos, conservadores de alimentos y depósito de residuos de cromo.

3.1.2. COMPORTAMIENTO DEL CROMO EN EL AMBIENTE

Como los metales no pueden destruirse, la remediación de los suelos o agua subterránea contaminados con metales, consiste principalmente en manipular (es decir, explotando, aumentando, disminuyendo o manteniendo) la movilidad del metal para producir un suelo/agua tratados que tendrán un contenido de metal por debajo de la norma. La movilidad de los metales depende de diversos factores.

La movilidad de los metales en los sistemas residuos-suelo-agua, está determinada por el tipo y cantidad de superficies de suelo presente, la concentración del metal de interés, la concentración y tipo de iones competidores y ligandos complejantes, tanto orgánicos como inorgánicos, el pH, estado redox y Eh. La generalización sólo puede servir como una guía burda del comportamiento esperado de los metales en dichos sistemas. El uso de datos de literatura y de laboratorio que no simulan el sistema residuos-suelo-agua específicos del sitio de interés, no son apropiados para describir o predecir el comportamiento del metal. Los datos deben ser específicos del sitio. Los efectos de largo término también deben considerarse. Conforme se degradan los constituyentes orgánicos de la matriz de los residuos, o conforme cambian las condiciones de pH, Eh, o ambos, mediante los procesos de intemperismo o manipulación humana, el potencial de la movilidad del metal cambiará a medida que cambien las condiciones del suelo.

Como se ha mencionado anteriormente, el cromo existe principalmente en dos estados de oxidación en las aguas naturales y suelos: el cromo trivalente [+3 o Cr(III)] conocido como *condición reducida* y el cromo hexavalente [+6 o Cr(VI)] conocido como *condición oxidante*, siendo el hexavalente el más tóxico. De manera notable, su diferente comportamiento químico, su biodisponibilidad y toxicidad caracterizan estas especies. El Cr(VI) es muy soluble y puede moverse a través del ambiente subterráneo. La especiación y distribución del cromo en sistemas acuosos dependen fuertemente del pE y pH (Calder, 1988; Bartlett y James, 1979). En el agua subterránea somera, donde predominan condiciones oxidantes (pE alto), se encuentra

típicamente como el anión cromato (CrO_4^{-2}) a $\text{pH} > 6.5$ y bajo condiciones ácidas, el Cr(VI) ocurre como bicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) o como monoácido (HCrO_4^-) a $\text{pH} < 6.5$.

3.1.3. PROCESOS DE TRANSPORTE

El transporte de masa es el proceso responsable del movimiento de solutos y material particulado suspendido en el acuífero. Consiste de dos procesos principales: la advección y la dispersión. El proceso advectivo es una función de la velocidad promedio lineal (o velocidad del agua de poro). El transporte dispersivo es un proceso de mezcla que es una función de los gradientes de concentración espacial que dependen de la difusión molecular y de la mezcla debida a las variaciones de la velocidad del agua de poro. La Figura 3-1 ilustra los posibles procesos que se presentan en el material acuífero.

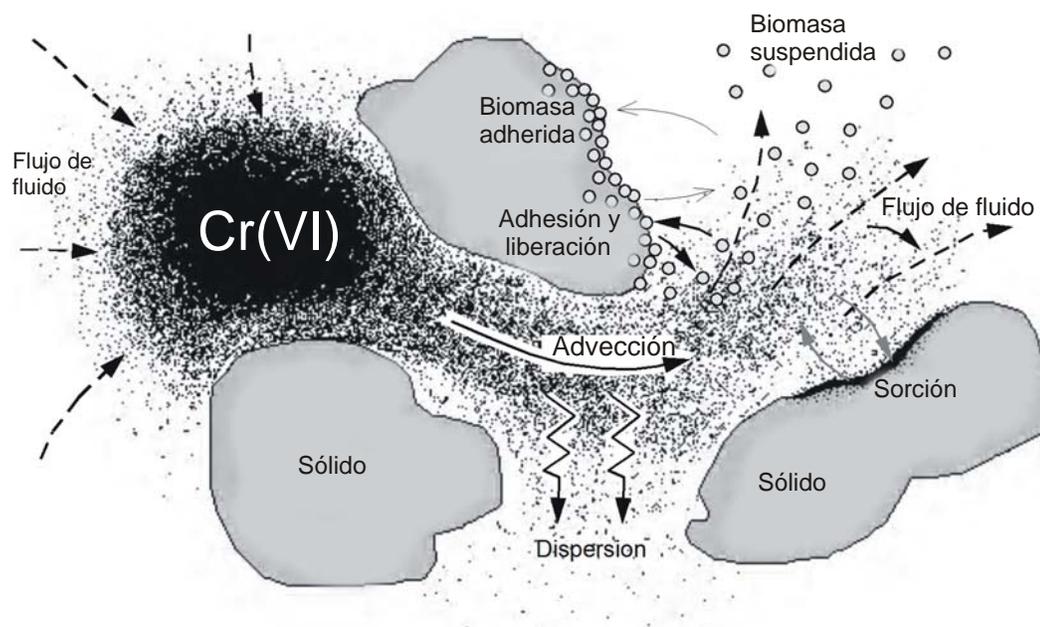


Figura 3-1. Procesos de transporte de masa en el material acuífero.

La zona saturada consiste de un medio poroso y fluido saturante, de químicos acuosos sorbidos y de microbios. Los gradientes de presión (medidos como gradientes de la carga hidráulica) dentro del acuífero son la causa de que los solutos fluyan a través del medio poroso. Esto da como resultado el transporte advectivo de las especies acuosas. Los procesos de la mezcla dispersiva y los coeficientes de dispersividad, que son el resultado de la heterogeneidad en el campo de flujo, dan lugar a que el perfil del soluto se “propague” conforme se mueve a través del dominio del acuífero.

Diversos procesos en el subsuelo actúan como fuentes y sumideros para las especies acuosas. Estos procesos se dividen en dos grupos principales: los procesos de transferencia de masa conservativos y los no conservativos. Los procesos conservativos transfieren masa de una fase a otra, conservando la masa total. Un ejemplo es la disolución de cromo en la fase acuosa y la sorción del cromo soluble al medio poroso inmóvil, fase sólida. Los procesos no conservativos transfieren masa de una forma a otra. Un ejemplo es la suma de la sorción, desorción, proceso redox, intercambio iónico y metabolismo por bacterias. También puede ser una función de múltiples solutos.

En el agua subterránea, el movimiento del Cr(VI) se ha encontrado que no es retardado por la adsorción al material acuífero. La adsorción del Cr(VI) se presenta a un pH bajo (Calder, 1988; Kent et al., 1994, 1995). El Cr(VI) también se sorbe hacia los óxidos de Mn y de Fe. La reducción de Cr(VI) a Cr(III) en los sedimentos y el agua subterránea reduce la solubilidad del cromo. La reducción de Cr(VI) puede darse por la reacción con compuestos orgánicos (incluyendo la presencia de materia orgánica natural), por la presencia de compuestos inorgánicos (hierro ferroso [Fe(II)], y sulfuros), o a través de la biotransformación por microorganismos. Por consiguiente, la presencia de cromo hexavalente en el ambiente, sobre todo en el agua subterránea, representa una amenaza seria para la salud de los humanos.

La química del cromo acuoso en un acuífero es complicada, interactúa entre el suelo y el agua y es cíclico en las reacciones que ocurren cuando se asocia a las fases sólida y disuelta y a los diversos estados de oxidación presentes. El "Ciclo del Cromo" se presenta en Figura 3-2. Entender este proceso químico es importante en el proceso de toma de decisiones para determinar qué tecnología de tratamiento usar, sola o en combinación (US EPA, 2000).

Por otro lado, el Cr(III), al igual que otros metales como el Cd y Pb, por lo general, no es móvil en el ambiente y tiende a mantenerse relativamente cerca del punto de deposición inicial, predomina bajo condiciones más reductoras (pE bajo), es menos soluble y precipita como óxidos e hidróxidos a valores de pH >5. El Cr(III) también es menos tóxico que el Cr(VI). Las especies predominantes de Cr(III) en el intervalo de pH de 6.5 - 10.5 son Cr(OH)₃ (Rai *et al.*, 1987). El Cr(III) tiene una fuerte tendencia a adsorberse a las superficies minerales (Sass y Rai, 1987). El límite actual para el Cr total disuelto en agua potable es de 0.05 mg/L, requiriendo el tratamiento de algunas soluciones de los residuos industriales antes de que sean descargadas al ambiente (US EPA, 1976).

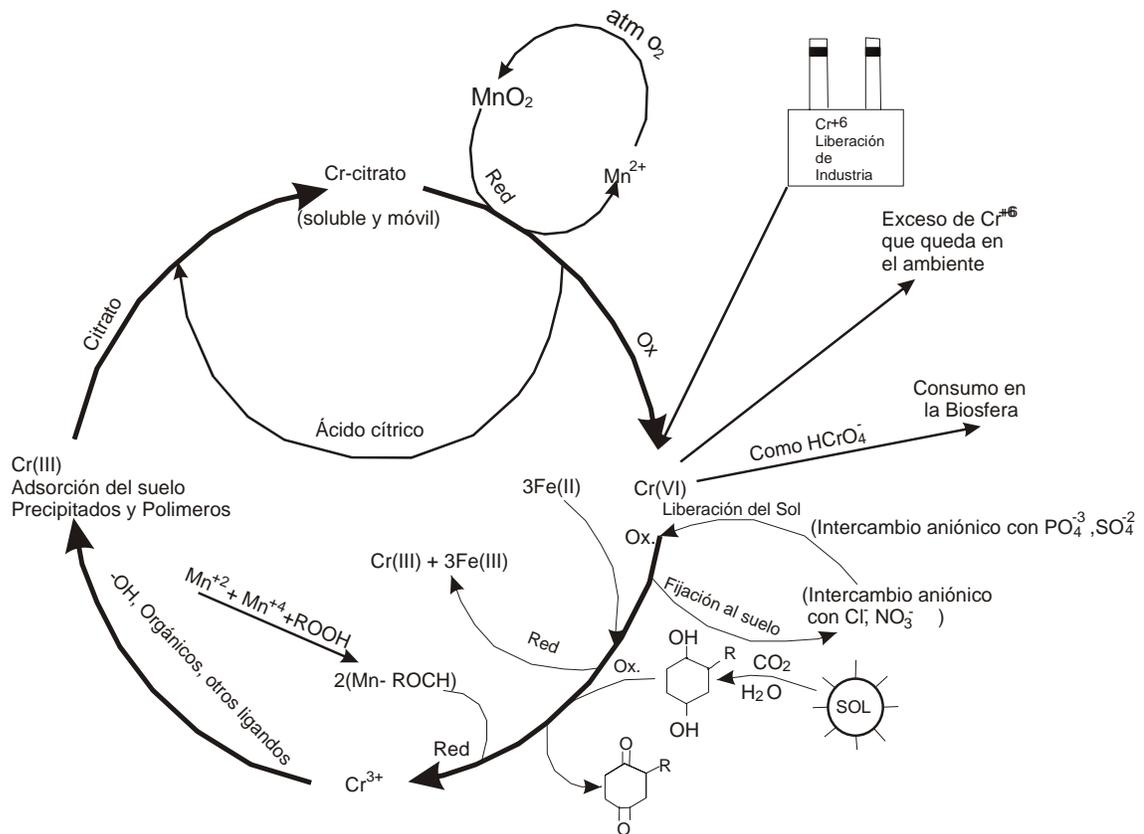


Figura 3-2. Ciclo del cromo en el ambiente (Modificada de US EPA, 2000).

Los precipitados de cromo se presentan principalmente como compuestos de Cr(III). El Cr(III) se sorbe fuertemente hacia los óxidos de Fe y Mn, arcillas y otras superficies minerales. El Cr(III) puede reoxidarse a Cr(VI) a través de las reacciones redox con MnO_2 . La biotransformación del Cr(VI) al menos tóxico y menos móvil Cr(III), presenta una oportunidad para la bioremediación de cromo. Sin embargo, la cinética de la reacción reductora debe ser más rápida que la reacción de reoxidación.

El cromo total en el suelo existe como Cr(VI) soluble y como Cr(III) sólido, que son móviles en la superficie del terreno por el transporte del agua superficial hacia cuerpos de agua superficial. En el área de estudio la migración vertical de cromo a través de la zona no saturada indica que después de un periodo inicial de movilidad, una fracción es retenida en el suelo, principalmente en los materiales finos, hasta alcanzar el nivel del agua subterránea, donde la concentración disminuye por dilución con la profundidad. Bajo estas condiciones, la movilidad del cromo soluble en el suelo depende de las características de sorción del suelo. La retención relativa de los metales por el suelo está en el orden del plomo > antimonio > cobre > cromo > cinc > níquel > cobalto > cadmio (King, 1988). La sorción del cromo en el suelo depende principalmente del

contenido de arcilla en el suelo y, en menor grado, de Fe_2O_3 y el contenido orgánico del suelo (Stackhouse y Benson, 1989). Es posible que si el suelo contiene materia orgánica convierta al cromato soluble, Cr(VI), en el óxido insoluble Cr(III), Cr_2O_3 (Calder, 1988; Joan y Bert, 1992).

El escurrimiento superficial en el suelo puede transportar ambas formas del cromo, el soluble y el precipitado, hacia los cuerpos y corrientes de agua superficial. Tanto el Cr(VI) soluble y no adsorbido, como los complejos de Cr(III) en el suelo pueden lixiviar hacia el agua subterránea por el efecto de la infiltración del agua de lluvia. La lixiviabilidad del Cr(VI) en los suelos aumenta como el pH de los suelos aumenta. Por otro lado, a pH más bajos de 6.5 presente en lluvias ácidas, puede facilitar la lixiviación de Cr(III) ácido-soluble y de los compuestos del Cr(VI) en el suelo (Karickhoff, 1984; Puls et al., 1991).

Las propiedades del cromo y que son significativas para este estudio son las siguientes:

- En condiciones ambientales en el área de estudio, el cromo se encuentra en el agua subterránea y suelo como Cr(VI) y como Cr(III).
- Las condiciones oxidantes generalmente prevalecen en ausencia de materia orgánica biodegradable y en ambientes cercanos a la superficie del terreno, es decir en ambientes aeróbicos. Las condiciones reductoras generalmente prevalecen cuando está presente un exceso de materia orgánica biodegradable y el suministro de oxígeno es limitado, es decir en condiciones anaeróbicas.
- Bajo condiciones oxidantes las especies del Cr(VI) son: CrO_4^{2-} ; HCrO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dependiendo de la concentración total y del valor del pH; presentan alta solubilidad y débil adsorción. Mientras que en condiciones reductoras se presenta como Cr(III): $\text{Cr}(\text{OH})_3$, baja solubilidad y fuerte adsorción hacia la fase sólida.

La concentración del Cr(VI) en el agua subterránea está determinada por la cantidad, concentración y naturaleza del Cr(VI) presente en la fuente, el flujo de liberación de la fuente y los diversos procesos geoquímicos incluyendo los procesos hidroquímicos, de sorción y difusión.

Para predecir el transporte del Cr(VI) en el acuífero somero de Buenavista, es importante identificar los principales procesos geoquímicos que afectan el transporte del contaminante. Las reacciones de *oxidación/reducción*, *disolución/precipitación* entre el suelo y el agua subterránea,

y las reacciones de *adsorción/desorción* en los suelos, se consideran los mecanismos geoquímicos más importantes que afectan la interacción del contaminante en el subsuelo y/o que pueden promover la reducción de Cr(VI). La *disolución/precipitación*, probablemente es el proceso más importante donde existe desequilibrio químico, por ejemplo, en el piezómetro P-V, en el pozo La Hulera, pero principalmente en el sitio de disposición de los residuos (en la fuente), en el área donde existen altas concentraciones del Cr(VI), o donde existen gradientes abruptos del pH o de oxidación-reducción (redox). La *adsorción/desorción*, probablemente es el proceso dominante que controla la migración del Cr(VI) en áreas donde existe el equilibrio químico, como en las áreas alejadas de los sitios de disposición de los residuos o de lixiviación, es decir, en la frontera de la pluma.

3.1.4. SORCIÓN

Los estudios de sorción comúnmente se realizan para evaluar el grado de retención de un metal por un suelo o constituyente del suelo. Los estudios de sorción se usan en un intento para obtener el coeficiente de distribución (K_d) en equilibrio, el cociente del metal sorbido al metal en solución al equilibrio, que puede usarse en los modelos de transporte. El fenómeno de sorción incluye la adsorción, la desorción, la absorción y el intercambio iónico. La adsorción indica que los solutos se adhieren a las superficies de los sólidos; la desorción es el proceso inverso de la adsorción, es decir, los solutos se liberan de las superficies de los sólidos; la absorción sugiere que los solutos se introducen dentro de las superficies de los sólidos y; el intercambio iónico consiste en la sustitución de un soluto por otro en los sitios cargados de la superficie del sólido mediante fuerzas electrostáticas y a menudo se le llama adsorción de intercambio.

La adsorción se considera el proceso químico más importante que afecta el movimiento de los contaminantes en las aguas subterráneas. La adsorción es un fenómeno de superficie que se define como el aumento de la concentración de un componente particular, en este caso el cromo, en la superficie o interfase entre dos fases. El proceso puede presentarse en la interfase entre dos fases cualesquiera, tales como, interfase líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido (Drever, 1997). Mediante este proceso, los cromatos pueden liberarse de la fase líquida y ser adheridos a la superficie sólida de los minerales, cargada positivamente, por enlaces químicos que dan lugar a la formación de nuevos compuestos llamados complejos de superficie.

El método más simple y común para estimar la retardación del contaminante (es decir, el inverso de la razón del transporte relativo de un contaminante comparado al del agua subterránea, $R = v_{Cr}/v_a$), se basa en los valores del coeficiente de distribución, K_d . A su vez, el valor de K_d es una medida directa de la distribución de un contaminante entre las fases sólida y acuosa. Es una medida empírica que intenta considerar los diversos mecanismos químicos y físicos de retardación, por lo que están influenciados por diversas variables. La naturaleza empírica del coeficiente de distribución, K_d , se refiere a que el uso de un solo coeficiente de adsorción lineal, reversible, constante no explica todos los procesos que controlan la migración del contaminante, particularmente en la vecindad de la fuente contaminante, más bien, explica la interacción entre el contaminante disuelto en la solución y la fase sólida y considera que pueden ocurrir cambios significativos del soluto en la zona saturada o no saturada haciendo explícito el análisis geoquímico en la evaluación de su destino y transporte. Idealmente, los valores de K_d específicos de un sitio deberían estar disponibles para el intervalo de condiciones acuosas y geológicas en el sistema que se quiere modelar. Sin embargo, para propósitos prácticos de modelación y debido a la complejidad de incorporar este parámetro, se asigna un valor constante para cada tipo de material acuífero.

Los valores de K_d no sólo varían ampliamente entre los diversos contaminantes, sino también varían como una función de la química de la fase sólida y acuosa (Delegard y Barney, 1983; Kaplan y Serne, 1995; Kaplan et al., 1994c). Para este caso, el Cr(VI) migra aproximadamente a la misma velocidad del agua debido a las reacciones geoquímicas entre la solución y los minerales sólidos del material acuífero. Este fue un criterio usado en el análisis de sensibilidad para definir la distribución de la pluma de Cr(VI) en el área de Buenavista Guanajuato (Reyes, 1998). La complejidad agregada para resolver la ecuación de transporte con el modelo de adsorción de K_d y su naturaleza empírica puede ser el por qué esta técnica se ha usado en la práctica para modelar la retardación de un soluto.

En general, el coeficiente de distribución, K_d , se ha usado para indicar la tendencia del contaminante a adsorberse al suelo del agua subterránea y desorberse del suelo al agua subterránea. El K_d (mL/g), se define como la relación de la concentración del contaminante en el suelo, S (g/g), a la concentración del contaminante en el agua subterránea, C (g/mL). Se obtienen valores más exactos para K_d de las medidas directas con estudios de sorción a escala de laboratorio como lo efectuó Armienta (1992) y que son los valores correspondientes al

material acuífero somero de Buenavista y los usados en el modelo de transporte de este estudio.

3.1.5. INTERACCIÓN CONTAMINANTE-SUELO

Se efectuaron una serie de pruebas de lixiviación en laboratorio para determinar el grado de liberación, o movilidad, del cromo de los suelos de la fuente. Las muestras de suelo con cromo y sin cromo, colectadas en el relleno de residuos de cromo a tres profundidades diferentes fueron analizadas. Las partículas del suelo son de un tamaño heterogéneo no distinguiéndose su color por el alto contenido de cromo en su composición química. El cromo en el suelo fue separado con agua desionizada a través de pruebas de columna, obteniéndose dos fracciones principales: 1) suelo sin cromo y 2) fracciones acuosas que posteriormente fueron analizadas. Además de estas dos fracciones, se analizó el suelo con cromo. Como se observa en la Figura 3-3, las alícuotas de 10 mL de las fracciones acuosas obtenidas, presentan diferentes intensidades de color amarillo; el color disminuye conforme se lixivía el cromo, debido a que el agua va removiendo al cromo. El suelo, “ya limpio”, sin cromo presenta una consistencia muy fina de tamaño homogéneo y de color café claro.

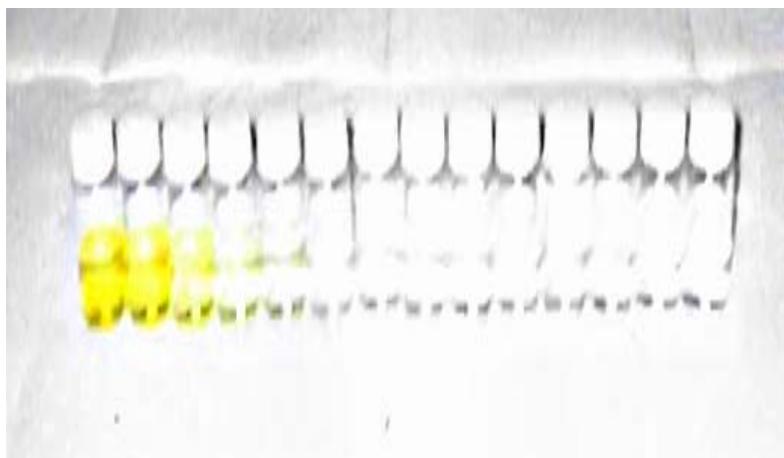


Figura 3-3. Imagen de las alícuotas de 10 mL obtenidas con cromo.

3.1.5.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTO VACÍO (MEB-AV)

El análisis MEB-AV se efectuó para determinar la morfología y composición química elemental del suelo con cromo, del suelo sin cromo y del cromo recuperado, tomando en consideración las

características físicas de las partículas, de las fracciones obtenidas y el análisis químico elemental con una precisión del orden de 0.01%.

3.1.5.1.1. SUELO CON CROMO

La Figura 3-4 muestra las características morfológicas y composición elemental de las partículas de suelo con cromo, el cual es un suelo heterogéneo, se observan pequeños grumos adheridos a las partículas de mayor tamaño, lo que indica que el material es un polvo fino amorfo. El tamaño de las partículas de suelo es variable y oscila alrededor de 200 a 1 μm . Los análisis químicos elementales puntuales del material analizado, mostraron una composición de O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr y Fe.

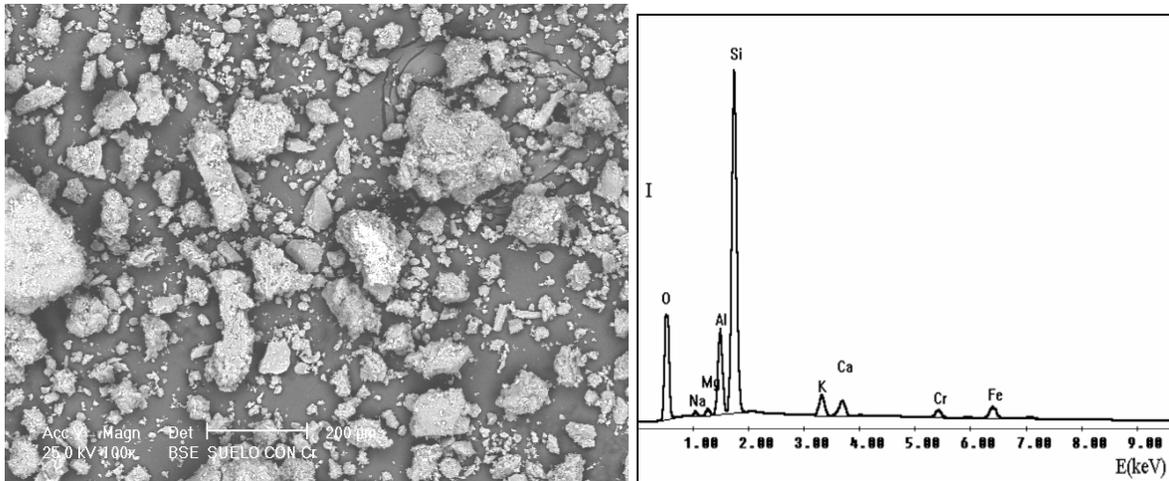


Figura 3-4. Micrografía obtenida por MEB-AV de suelo con cromo, observada a 100X y espectro EDS del suelo con cromo.

La Figura 3-5 muestra la imagen MEB de partículas compuestas por los elementos de Ca-Cr formadas por la reacción de CaO y cromatos presentes en la muestra de suelo con cromo, que probablemente ocurren como una fase adsorbida. Asimismo, se aprecia que las partículas están formadas por agregados de partículas pequeñas, el tamaño de los agregados varía entre 130 y 178 μm . Asimismo, el espectro EDS revela la presencia de bajas concentraciones de Na, Mg, K, Fe y Ti; también muestra picos muy intensos de oxígeno y silicio. En ésta muestra se presenta un alto contenido de Ca-Cr como fase mineralógica presente en el suelo (Bajda, 2005).

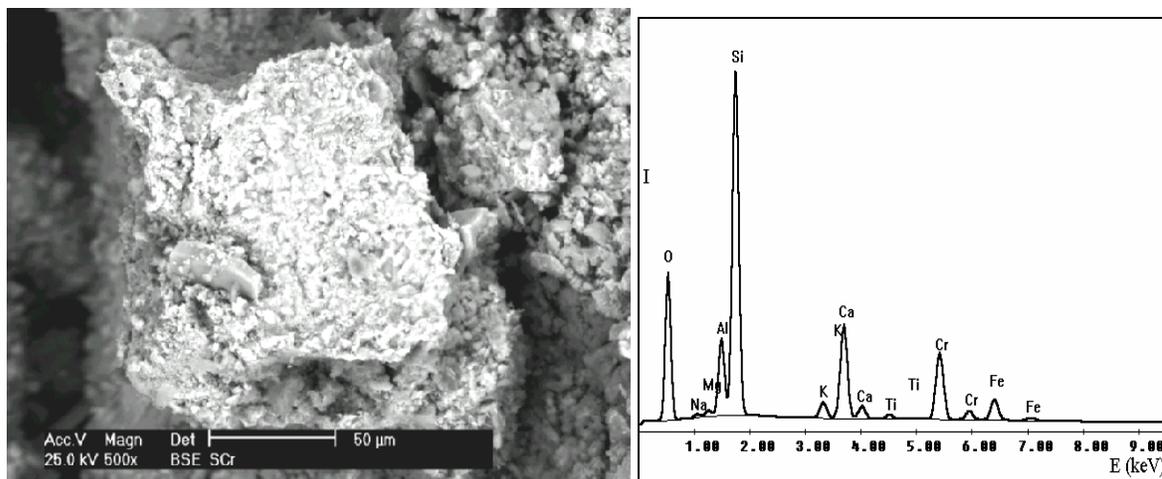


Figura 3-5. Micrografía obtenida por MEB-AV de suelo con cromo, observada a 500X y espectro EDS del suelo con cromo.

El suelo contiene como elementos mayoritarios al O, Al, Si, los cuales son los componentes principales de los aluminosilicatos, (House y Croft, 2001), así como la presencia en menor porcentaje (%) de elementos como Na, Mg, K, Ca, Cr y Fe. El promedio en peso de los elementos del suelo con cromo se presentan en la Tabla 3-2. Cabe señalar que son análisis puntuales en la muestra, es decir, al análisis de un agregado o partícula individual.

Tabla 3-2. Análisis químico microelemental de 10 muestras de suelo con cromo.

ELEMENTO	% EN PESO										PROMEDIO
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀	
O	43.80	42.10	41.6	40.5	45.70	44.30	45.40	42.50	35.20	45.90	42.68 ± 3.22
Na	0.89	0.48									0.69 ± 0.29
Mg	0.73	0.64	1.14		1.11	0.65	1.18	1.04	0.51	0.95	0.88 ± 0.25
Al	8.59	6.67	9.61	10.50	10.50	9.89	9.49	10.90	9.71	10.50	9.63 ± 1.23
Si	36.70	27.50	31.90	35.80	33.60	34.20	37.80	32.60	28.80	29.10	32.80 ± 3.49
K	2.46	1.29	2.00	2.97	1.85	2.73	1.49	2.06	1.67	1.57	2.01 ± 0.55
Ca	1.97	7.86	4.62	2.82	2.44	2.28	1.12	2.80	3.25	4.65	3.38 ± 1.92
Ti		0.48			0.37	0.44					0.43 ± 0.06
Cr	1.55	9.08	4.76	2.40	0.67	1.37	0.52	2.39	4.09	3.70	3.05 ± 2.56
Fe	3.33	3.85	4.32	5.06	3.85	4.25	2.95	5.74	16.80	3.72	5.38 ± 4.08

3.1.5.1.2. SUELO LAVADO

Para confirmar la remoción del cromo en el suelo, se analizó la muestra de suelo lavado sin cromo por la técnica MEB-AV. La Figura 3-6 presenta una imagen del suelo sin cromo, donde se observan las partículas componentes del suelo de un tamaño variable.

Cabe señalar, que el proceso utilizado para desorber al cromo del suelo mostró ser efectivo, demostrándose esto con el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS), el cual indica que ya no hay presencia de cromo en el suelo, como puede observarse en los espectros obtenidos por EDS.

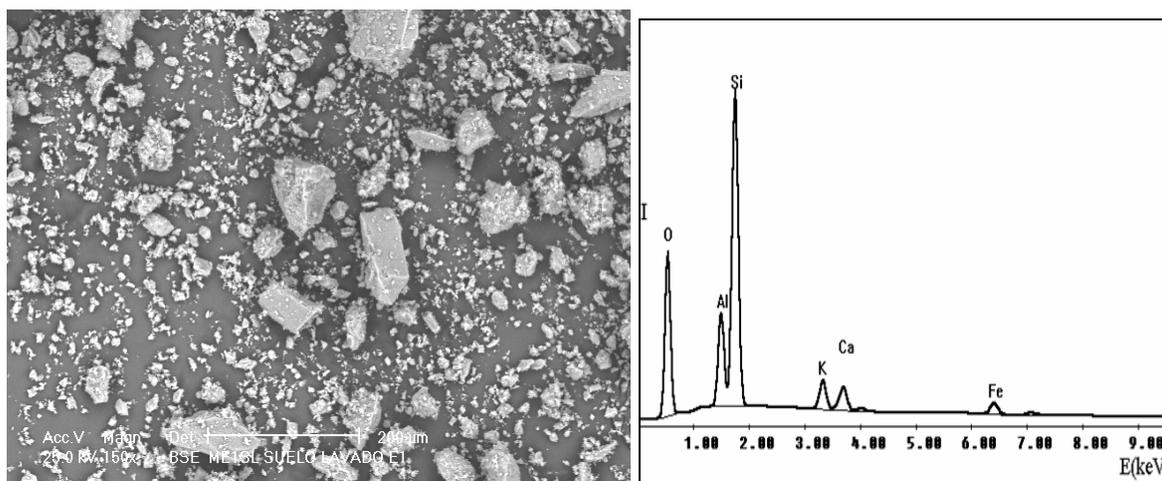


Figura 3-6. Micrografía MEB-AV de suelo lavado para liberar al cromo a 150 X y espectro EDS, respectivamente.

El suelo contiene como elementos mayoritarios al Si, Al y O, elementos de los componentes principales de los aluminosilicatos que forman el suelo. Asimismo, el K, Ca, Fe, Na, y Mg se presentaron en menor porcentaje. El promedio en peso de los elementos antes mencionados se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Análisis químico microelemental de 9 muestras de suelo sin cromo.

ELEMENTO	% EN PESO									PROMEDIO
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	
O	51.88	52.62	53.88	54.11	53.15	47.19	48.51	49.82	47.60	50.97 ± 0.91
Al	9.14	8.66	7.90	8.38	9.16	9.96	10.07	9.37	10.41	9.20 ± 0.53
Si	30.68	31.41	32.21	29.30	28.56	33.43	32.94	33.25	32.71	31.61 ± 1.50
K	3.13	2.10	1.40	1.96	1.86	2.15	2.07	1.79	1.97	2.05 ± 0.64
Ca	2.42	2.35	2.03	2.29	2.56	1.49	1.53	1.33	2.05	2.01 ± 0.20
Fe	2.75	2.87	2.57	2.88	2.89	3.59	4.01	3.31	4.14	3.20 ± 0.14
Na					0.69	0.93				0.81 ± 0.17
Mg				1.09		1.25	0.87	1.13	1.12	1.11 ± 0.02

La Figura 3-7a muestra una partícula lisa uniforme que varía en tamaño de 50 a 490 μm. También se observan partículas de menor tamaño adheridas en la superficie de las de mayor

tamaño. El análisis por EDS indicó que los componentes del suelo consisten en Si, Al, O, K, Ca y Fe. La Figura 3-7b muestra un acercamiento de las partículas del suelo sin cromo, indicando que hay pequeñas partículas adheridas en la superficie de las partículas de mayor tamaño, además se aprecia que la partícula está formada por capas estratificadas de material. El tamaño de las partículas es variable entre 30 x 22 μm . El análisis por EDS, indicó que los componentes del suelo consisten en Si, Al, O, K, Ca y Fe.

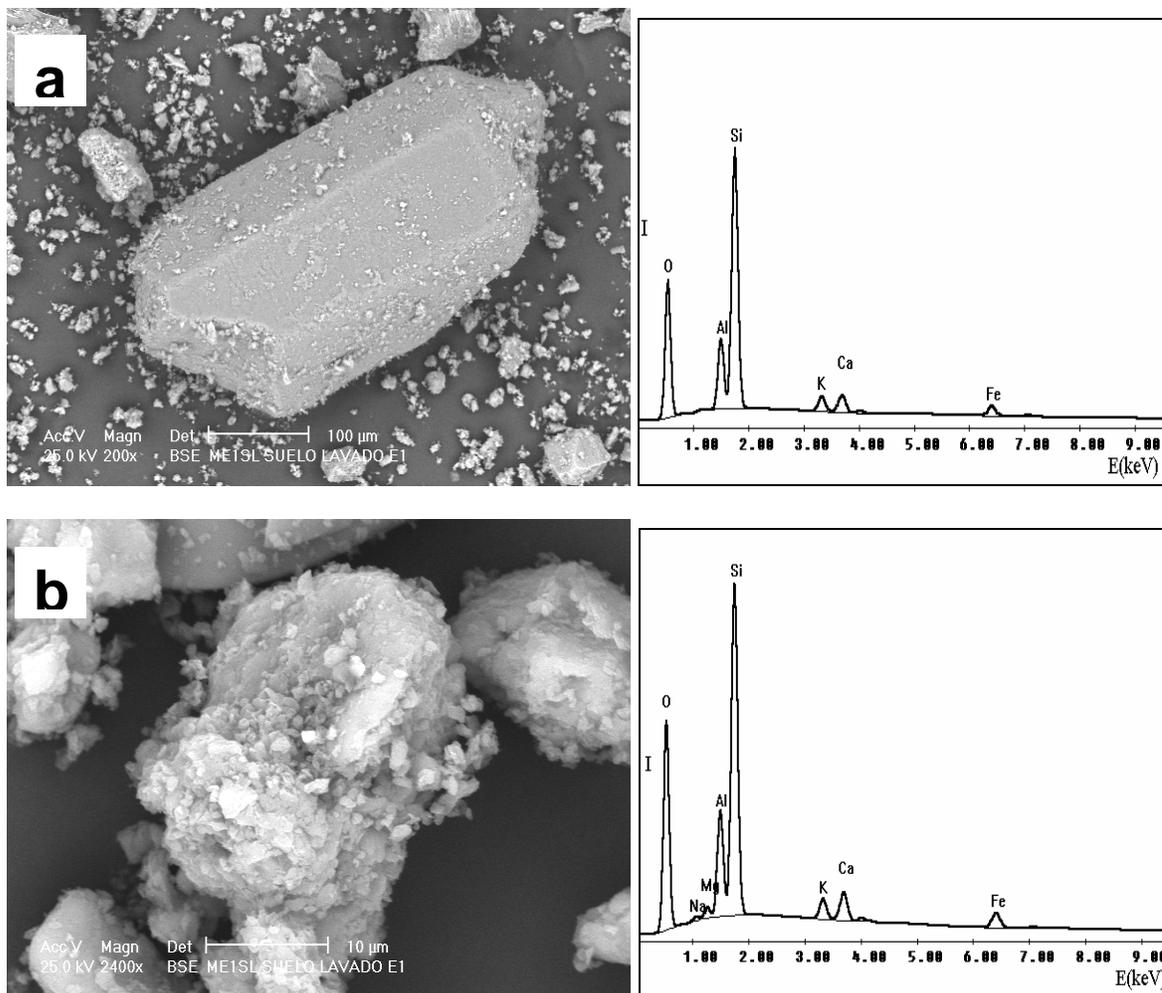


Figura 3-7. Micrográficas MEB-AV de suelo lavado, observadas a 200X y a 2400X, así como su espectro EDS del suelo lavado.

La Figura 3-8a muestra partículas del suelo con diferentes morfologías. Las partículas están formadas por capas sobrepuestas características de los silicatos, por su estructura, los minerales arcillosos se consideran filosilicatos por la disposición laminar o en hojas de los cationes y aniones que los componen. El tamaño de las partículas es variable entre 30 a 5 μm . El análisis por EDS indica que los componentes del suelo consisten en Si, Al, O, Na, Mg, K, Ca

y Fe. La Figura 3-8b muestra la amplificación (1600X) de un agregado de partículas depositadas sobre partículas de mayor tamaño. Se puede observar que el agregado está formado por láminas superpuestas compuestas de Si, Al, O y en una menor proporción K, Mg, Ca y Fe, minerales primarios y secundarios de los suelos. Cabe mencionar que, a pesar de que es un análisis puntual, a este aumento, podría identificarse al Cr si existiera en la muestra, sin embargo no está presente, lo que indica que fue separado completamente del suelo. El espectro EDS muestra que no existe ningún pico por la presencia de cromo en la muestra.

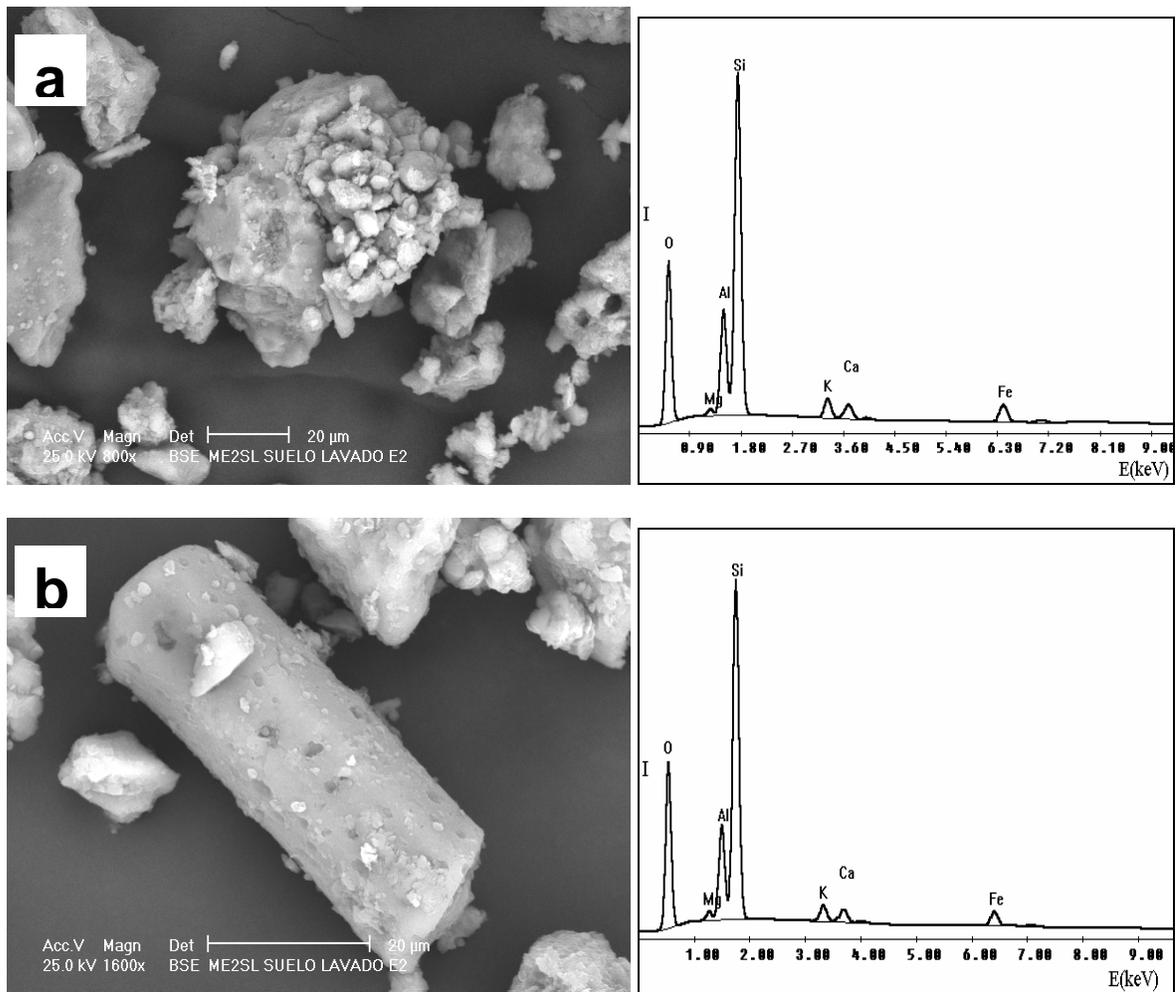


Figura 3-8. Micrografía MEB-AV de suelo lavado, observada a 800 X y 1600 X y espectro EDS del suelo lavado.

3.1.5.1.3. FRACCIÓN DE CROMO RECUPERADO

El cromo obtenido físicamente es un material amarillo formado por películas delgadas de material. El cromo desorbido del suelo con agua desionizada, se analizó mediante la técnica de MEB-AV. En las Figuras 3-9 se pueden apreciar cristales formados por prismas hexagonales con un tamaño variable. También se observan prismas sobrepuestos en forma desordenada, que al ir creciendo en tamaño, llega a un punto en el que el bloque se deforma. La composición química elemental de la muestra del cromo desorbido consiste en Ca y Cr como componentes principales, así como la presencia de O, Si, S, K y Na.

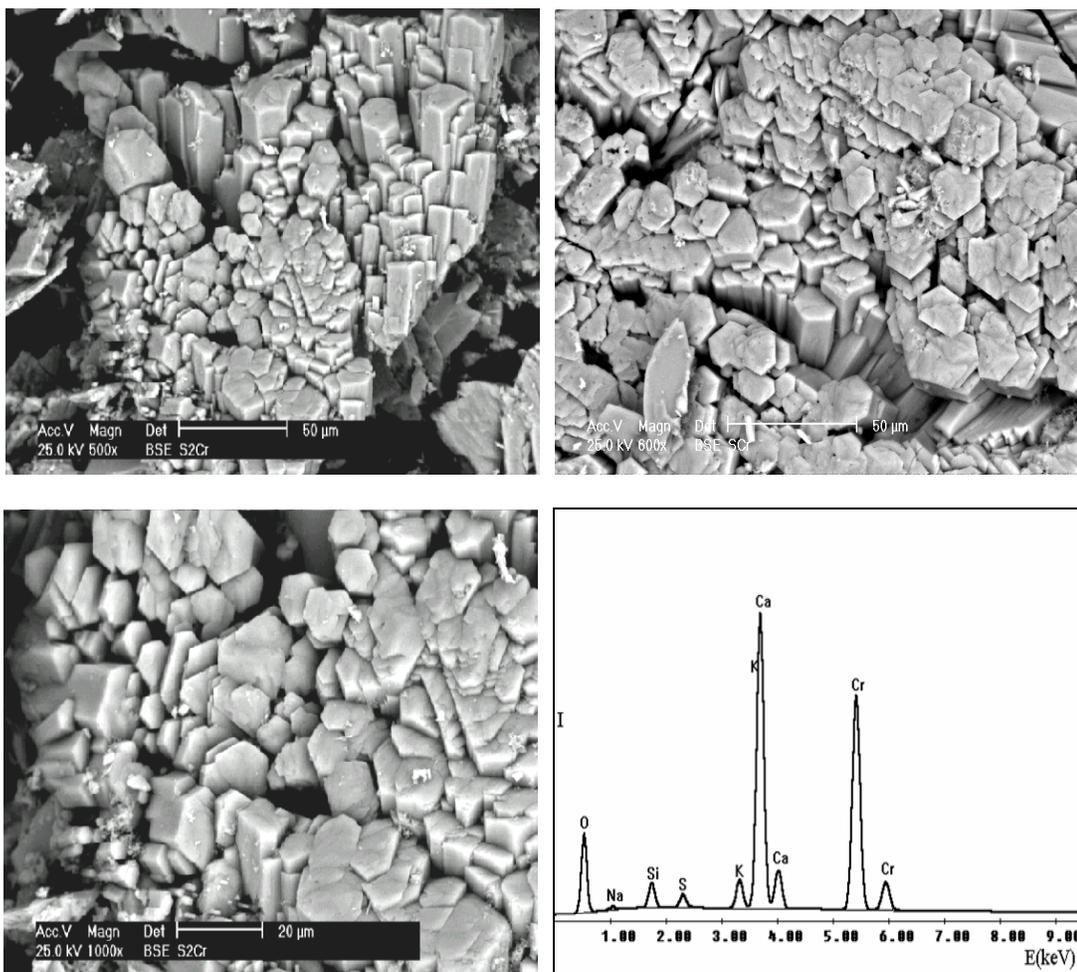


Figura 3-9. Micrografías MEB-AV del cromo recuperado, observadas a 600 X, 1000X y 500 X y espectro EDS del cromo recuperado.

En la Tabla 3-4, se muestra el análisis químico microelemental de la muestra de cromo recuperado analizada por MEB-AV.

Tabla 3-4. Análisis químico microelemental del cromo recuperado.

ELEMENTO	% EN PESO										PROMEDIO
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀	
O	34.05	34.05	32.87	32.29	34.59	31.13	33.3	36.18	33.36	33.16	33.50 ± 1.36
Na	1.14	1.14	0.41								0.90 ± 0.42
Si	2.35	2.35	4.24	0.68	1.39	0.46	1.55	3.63	1.59	2.17	2.04 ± 1.19
K	2.2	2.2	2.6	1.53	2.35	1.87	3.02	2.41	2.37	2.55	2.31 ± 0.41
Ca	25.41	25.41	25.95	28.2	26.04	28.24	26.58	25.23	26.61	26.42	26.41 ± 1.07
S	1.03	1.03	1.84	1.16	1.1	0.89	1.56	1.62	1.17	1.25	1.27 ± 0.31
Cr	33.82	33.82	32.1	36.14	34.53	37.41	33.99	30.93	34.89	34.46	34.21 ± 1.83

En la Tabla 3-5, se muestra el promedio de las concentraciones en % en peso obtenidas en el *suelo con cromo*, *suelo sin cromo* y *cromo recuperado*. De acuerdo a los resultados, el suelo se puede describir por diferentes entidades: agregados, láminas y partículas inorgánicas distribuidas en el material. Los componentes del suelo se basan en O, Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Ca, Cr y Fe. Las partículas de cromo son en general materiales con morfología heterogénea. Se aprecia que el % en peso del O, Na y Mg se incrementó, no así para el Al, Ca y Fe cuyo % en peso disminuyó. El porcentaje de Si y K en promedio permaneció constante, debido a que el Si no es soluble en agua, no se lixivia y el K es considerado como un elemento trazador del comportamiento del agua en el suelo. Finalmente, se observa que en el cromo recuperado se elevan los porcentajes de Cr y Ca, lo cual indica, como se corroboró por los espectrogramas EDS, que existe un compuesto químico formado por ambos elementos.

Tabla 3-5. Promedio del % en peso del análisis químico microelemental del suelo sin cromo, suelo con cromo y cromo recuperado.

ELEMENTO	PROMEDIO DEL % EN PESO		
	SUELO CON CROMO	SUELO SIN CROMO	CROMO RECUPERADO
O	42.68 ± 3.22	50.97 ± 0.91	33.50 ± 1.36
Na	0.69 ± 0.29	0.81 ± 0.17	0.90 ± 0.42
Mg	0.88 ± 0.25	1.11 ± 0.02	-
Al	9.63 ± 1.23	9.20 ± 0.53	-
Si	32.80 ± 3.49	31.61 ± 1.50	2.04 ± 1.19
K	2.01 ± 0.55	2.05 ± 0.64	2.31 ± 0.41
Ca	3.38 ± 1.92	2.01 ± 0.20	26.41 ± 1.07
Ti	0.43 ± 0.06	-	-
Cr	3.05 ± 2.56	-	34.21 ± 1.83
Fe	5.38 ± 4.08	3.20 ± 0.14	-
S	-	-	1.27 ± 0.31

3.1.5.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En esta sección se describe la identificación de los componentes mineralógicos del suelo con cromo, suelo sin cromo y cromo recuperado por medio del análisis de difracción de rayos-X.

3.1.5.2.1. SUELO CON CROMO

Dentro de los principales minerales encontrados en la fracción de suelo con cromo se tiene al cuarzo, SiO_2 (tarjeta JCPDS 33-1161), montmorillonita (tarjeta JCPDS 29-1499), cromatita, CaCrO_4 (tarjeta JCPDS 8-0458) y anortoclasa (tarjeta JCPDS 10-0361) confrontándose esto con las tarjetas reportadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La albita y anortita son plagioclasas que forman una serie isomorfa que varía del feldespato sódico puro en un extremo, al feldespato cálcico puro en el otro. Se puede apreciar en el difractograma del suelo con cromo que el material presenta en mayor intensidad materiales cristalinos (Figura 3-10).

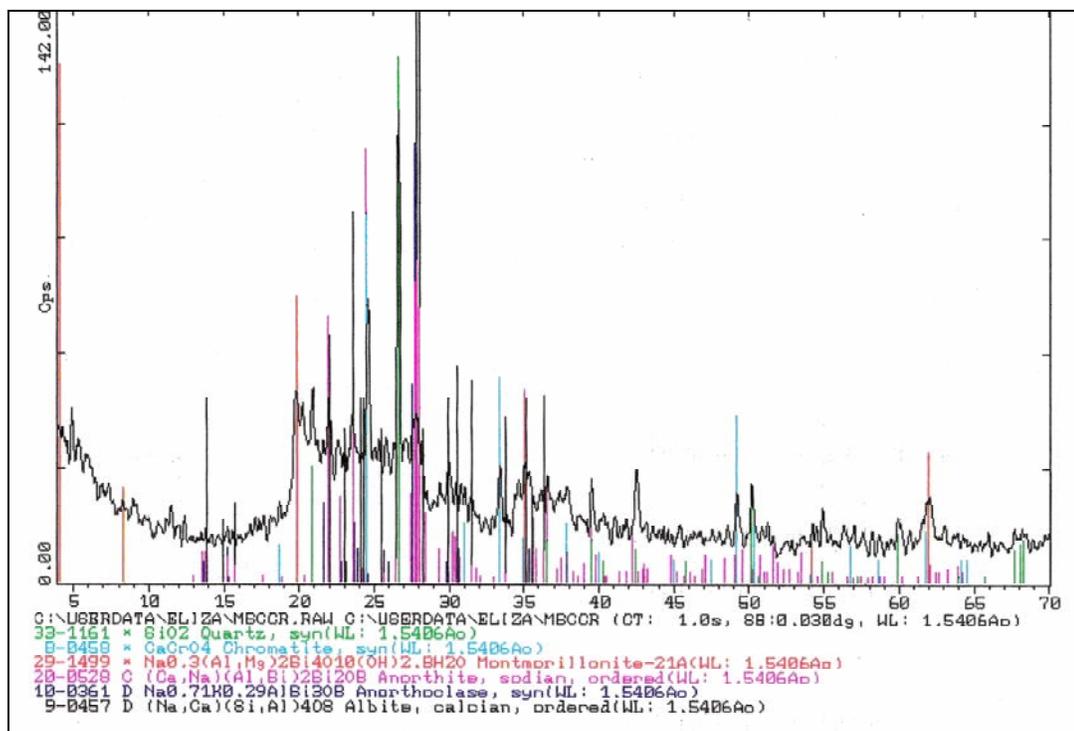


Figura 3-10. Difractograma de rayos-X del suelo con cromo.

3.1.5.2.2. SUELO SIN CROMO

Las Figuras 3-11a y b muestran la composición mineralógica del suelo sin cromo presentando albita (tarjeta JCPDS 20-0554), anortita (tarjeta JCPDS 18-1202), cuarzo, SiO₂ (tarjeta JCPDS 33-1161), montmorillonita (tarjeta JCPDS 29-1498) y anortoclasa (tarjeta JCPDS 9-0478), confrontándose esto con las tarjetas reportadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

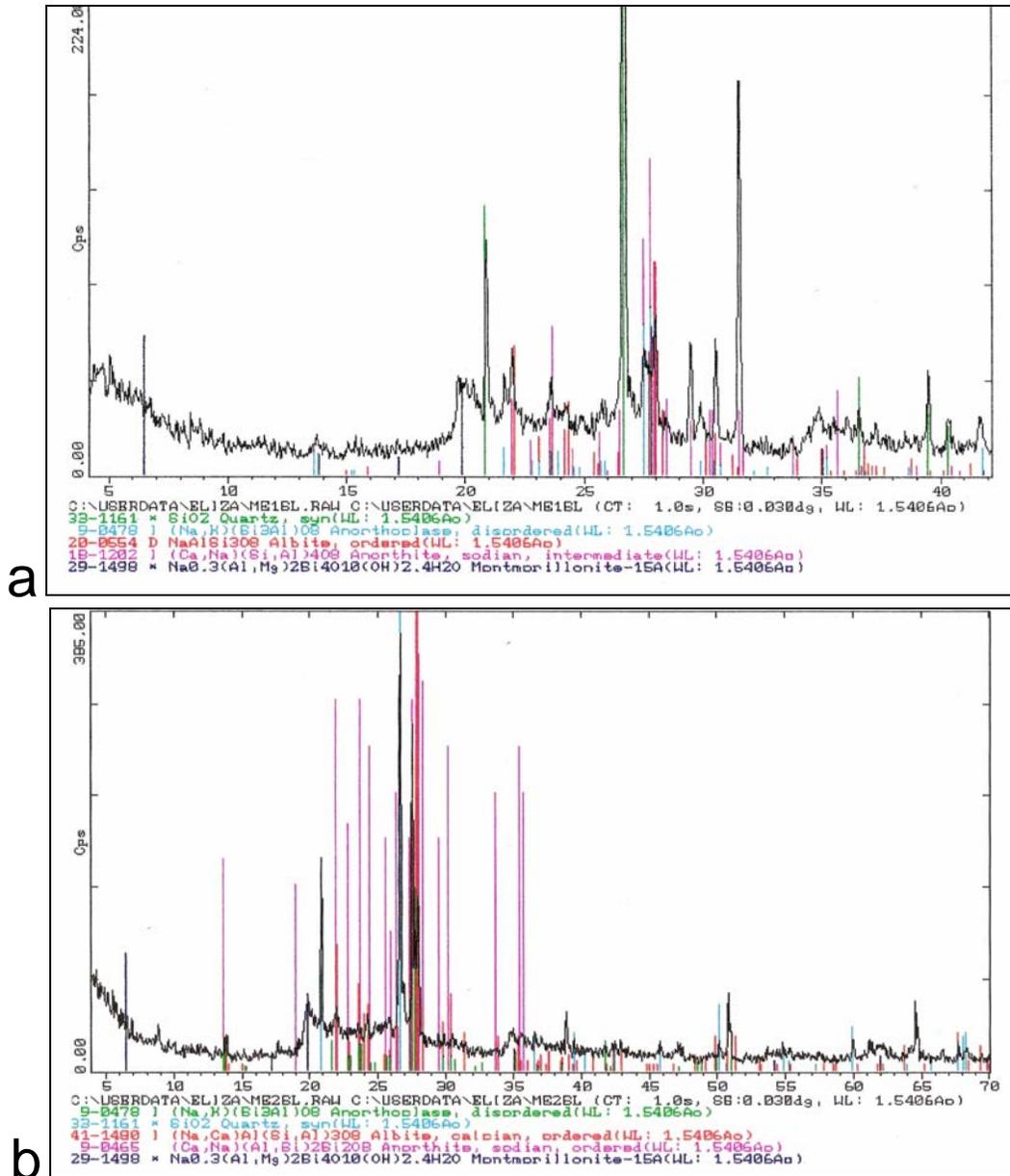


Figura 3-11. Difractogramas de rayos-X del suelo lavado.

3.1.5.2.3. FRACCIÓN DE CROMO RECUPERADO

La Figura 3-12 muestra el difractograma de rayos-X del cromo recuperado, identificando que la fase mineralógica es la cromatita, CaCrO_4 , tarjeta JCPDS 8-0458. Corroborándose la presencia de la cromatita en el porcentaje en peso de Ca, Cr y O obtenidos por EDS en la misma muestra. La forma del difractograma indica que el material también presenta formas cristalinas, por los picos con intensidades bien definidas y poco material amorfo por lo ancho de algunas bandas del difractograma. Este material también lo ha reportado Bajda (2005).

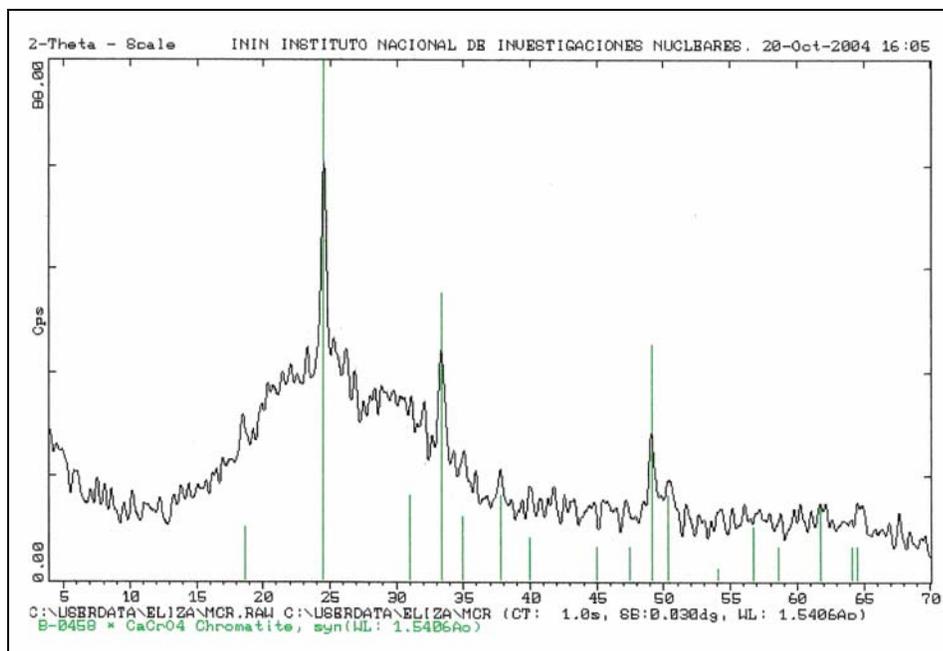


Figura 3-12. Difractograma de rayos-X de la fracción del cromo recuperado.

3.1.5.3. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA UV-VIS DE Cr(VI) ELUIDO CON AGUA DESIONIZADA

El Cr(VI) disuelto en agua fue analizado por la técnica UV-VIS. El análisis cuantitativo se realizó utilizando la curva de calibración obtenida por la formación del complejo Cr–difenilcarbocida. En la Tabla 3-6, se presentan los datos de absorbancia obtenidos de la lectura de los estándares de cromo en solución acuosa. Se observa en la Figura 3-13 que la curva es lineal con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.996$.

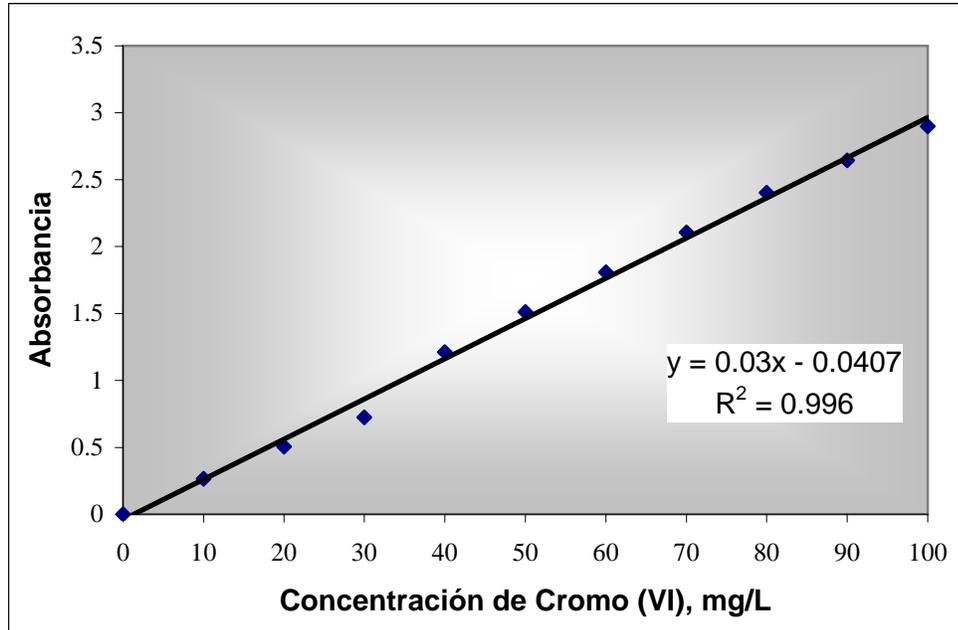


Figura 3-13. Curva estándar de cromo (VI) por espectrofotometría UV/Vis.

Las soluciones de Cr(VI) obtenidas fueron sometidas a un barrido de 200 a 600 nm. El espectro UV/Vis de las 3 primeras fracciones indica una saturación de Cr(VI) en las muestras, observándose esto por la saturación de las bandas de absorción (Figura 3-14a). Las alícuotas de las muestras restantes presentaron un espectro con mejor resolución, Figura 3-14b. De acuerdo a los resultados se observó que existen 3 bandas de absorción, la principal a una longitud de onda de 372 nm, otras con menor intensidad a 272 nm y 201 nm.

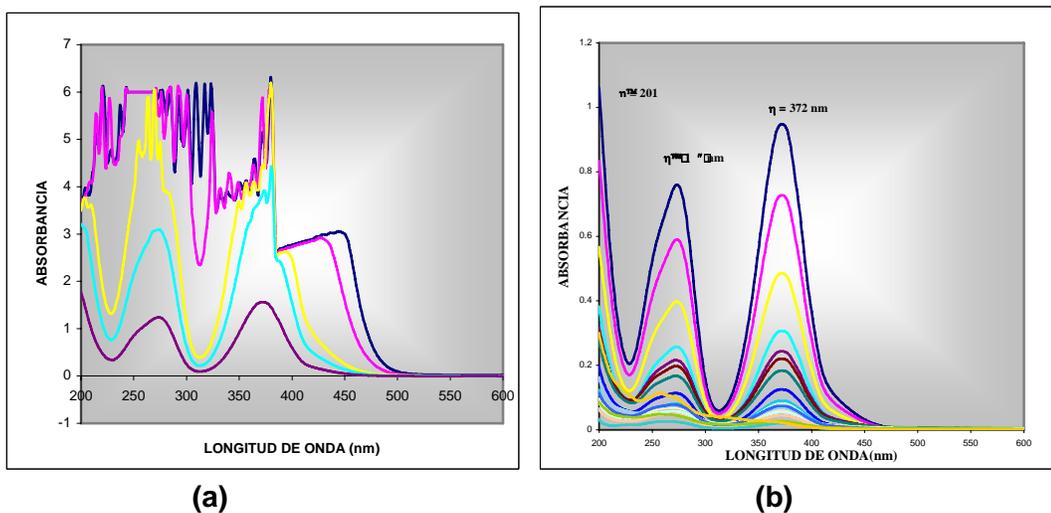


Figura 3-14. Espectros UV-Vis de las fracciones de cromo recuperado.

La concentración de Cr(VI) en la solución es de 2777.591 mg/L, valor promedio de varias determinaciones como se indica en la Tabla 3-6. La remoción del Cr(VI) del suelo fue monitoreada espectrofotométricamente, tanto cualitativa como cuantitativamente.

Tabla 3-6. Concentración de Cr (VI) de las alícuotas recuperadas.

Experimento	Concentración (mg/L)	Número de alícuotas de 10 mL
1	2512.309	25
2	2752.264	25
3	3474.109	25
4	2371.684	25
PROMEDIO	2777.591	mg/L
DESV ESTÁNDAR	490.208	

Cuando el suelo con Cr(VI) fue saturado con agua desionizada, las primeras fracciones recuperadas presentaron alta concentración de Cr(VI) y ésta fue disminuyendo con el tiempo como se aprecia en la Figura 3-15.

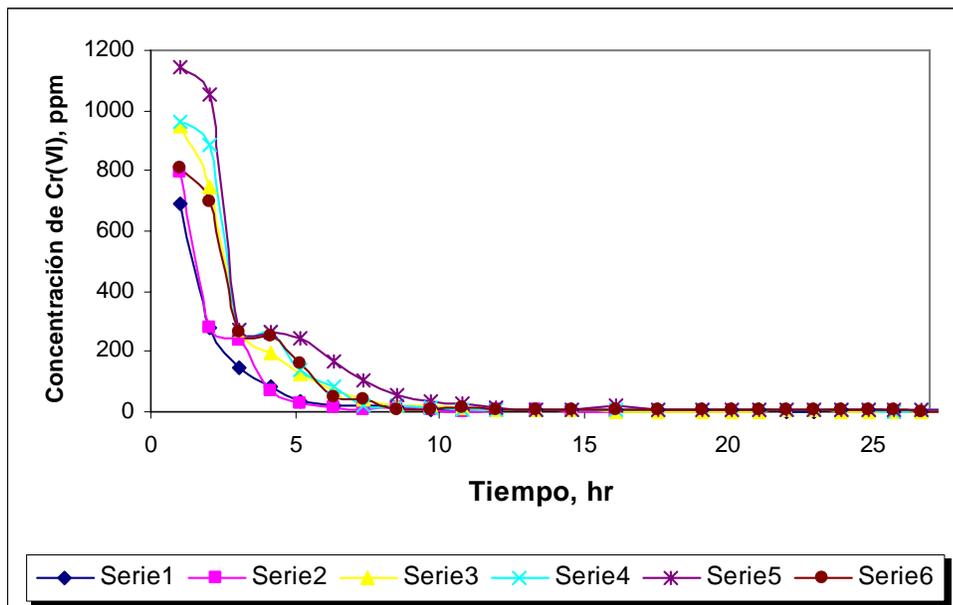


Figura 3-15 Curvas de remoción de Cr (VI) del suelo a través del tiempo.

La concentración de Cr (VI) promedio, 2777.591 mg/L, fueron recuperados en 250 mL de agua desionizada en un tiempo de 27 horas (Figura 3-16).

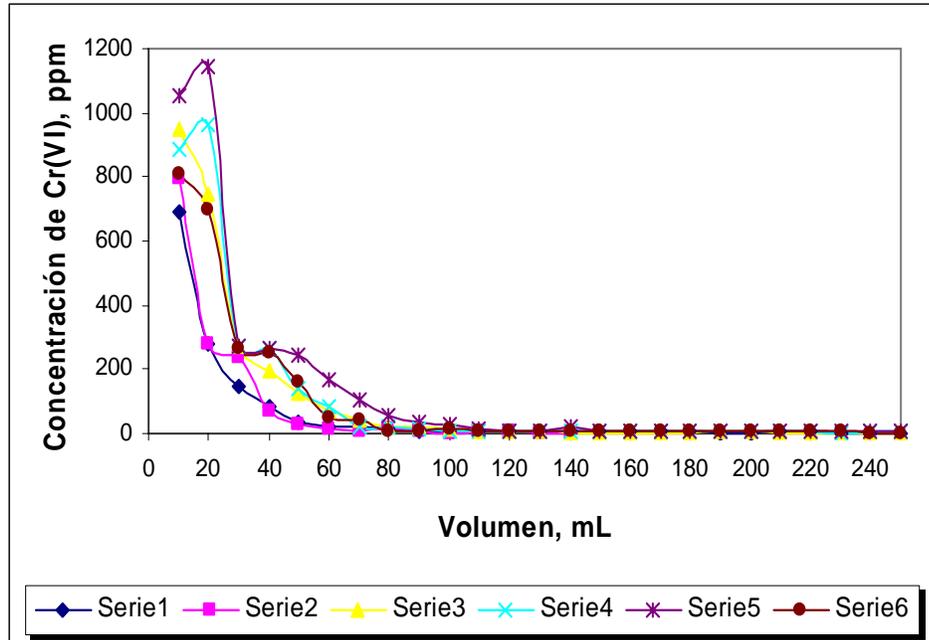


Figura 3-16. Curvas de la evolución de remoción de Cr (VI) del suelo con 250 mL.

En la Figura 3-17 se observa que en un tiempo de 8 hasta 27 horas, la remoción de Cr (VI) es menor a 5 mg/L. El intervalo de pH determinado fue de 7.1 a 8.7. Asimismo, aunque se observa una variación del pH, no se presenta un cambio notable en la concentración recuperada de Cr(VI). La variación del pH puede deberse a la disolución de especies carbonatadas del suelo.

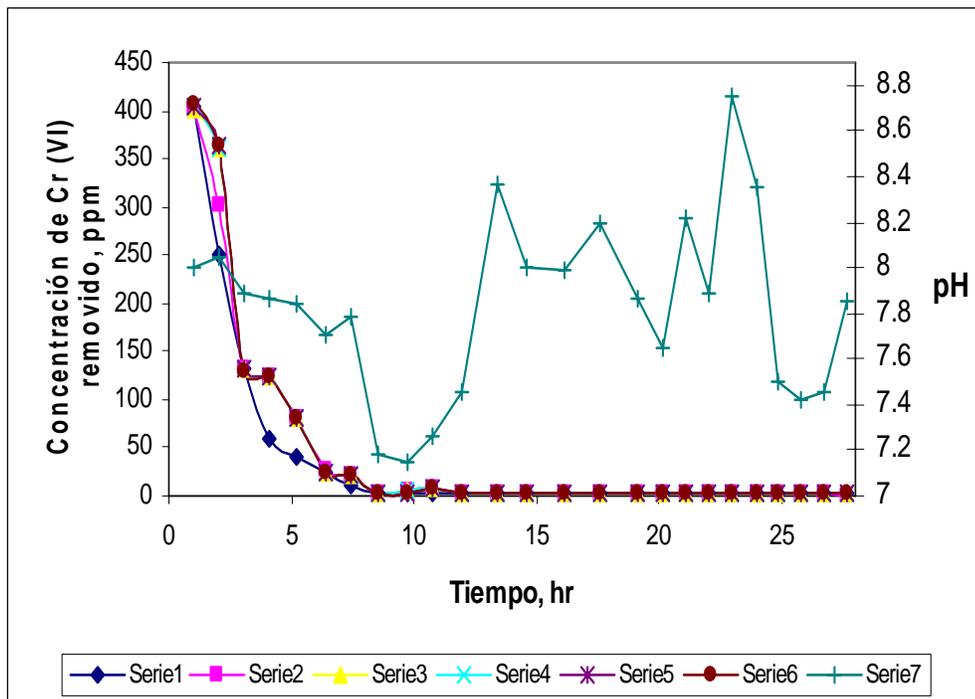


Figura 3-17. Curvas de remoción de Cr (VI) del suelo a través del tiempo y la variación del pH.

3.1.5.4. DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La concentración de cromo total en las muestras de suelo, en promedio fue de 3,476.76 mg/kg (Tabla 3-7).

Tabla 3-7. Concentración de Cromo Total.

CONCENTRACIÓN	mg/kg
0.259	3411.17
0.261	3437.51
0.265	3490.19
0.280	2727.85
0.400	3896.93
0.400	3896.93
PROMEDIO	3476.76
DESV. EST.	428.9454

Por consiguiente, el porcentaje de remoción del Cr(VI) es del 79.89%. El 20.11% restante correspondería al Cr(III), el cual es un elemento insoluble en agua, sin embargo con, MEB y DRX, no fue detectado. Debido a que un alto porcentaje (80%) de Cr(VI) fue desorbido con agua desionizada, puede establecerse que para el cromo hexavalente, las fuerzas de Van der Waals juegan el papel principal en la reacción de la sorción.

3.1.5.5. DETERMINACIÓN DE DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DE CROMO

Una representación gráfica común para los sistemas que se encuentran en solución acuosa es la representación de las fracciones molares de las especies que contienen a M (metal) con respecto a L (ligando), a este diagrama se le llama *Diagrama de distribución de especies* y se representa como en la Figura 3-18.

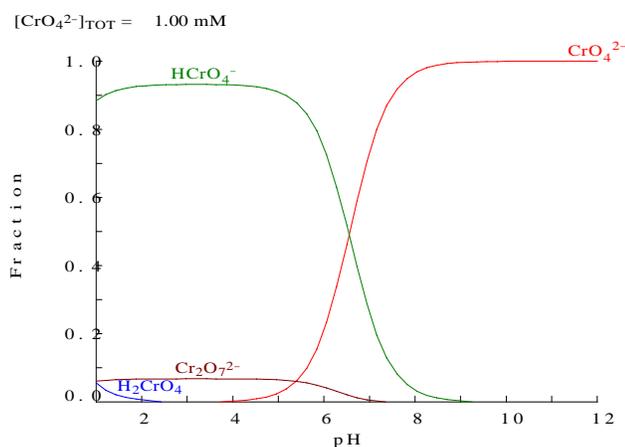


Figura 3-18. Diagrama de distribución de especies para el cromo recuperado con agua desionizada del suelo obtenido del relleno industrial de Buenavista, Guanajuato.

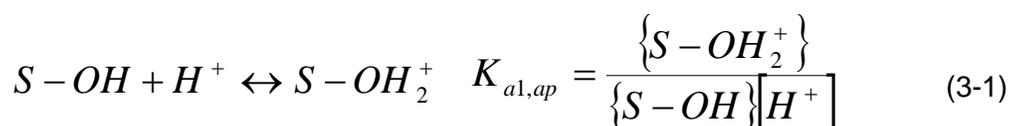
Con base en todo lo anterior se puede mencionar que todas las especies solubles fueron lixiviadas del suelo. El estado de oxidación del cromo es VI. Es importante resaltar que el Ca^{+2} y el CrO_4^{2-} , son componentes solubles. Para analizar el compuesto removido, se evaporó el agua produciendo un precipitado, identificado por DRX como la cromatita, CaCrO_4 , que se produce mediante la siguiente reacción (Puigdomenech, 2004):

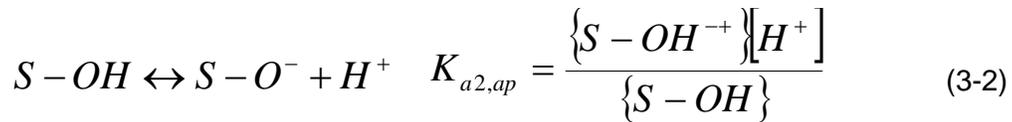


La superficie de un sólido inmerso en solución acuosa desarrolla una carga eléctrica, cuyo origen es atribuido a la disociación anfotérica de los grupos SOH de la superficie, creados por la hidratación de la superficie del sólido después de la inmersión. Este mecanismo generalmente explica la dependencia de pH de la carga de la superficie y la existencia del pH resultante en carga cero. El conocimiento de estos parámetros es de gran interés debido a la naturaleza y a la cantidad de las especies sorbidas.

Los óxidos metálicos pueden presentar dos tipos de carga, una carga permanente o constante, y/o bien una carga variable en función del pH. La primera proviene de los defectos o de las sustituciones isomórficas en la red cristalina del material, mientras que la segunda se debe a la ionización de grupos funcionales que contenga o que estén adsorbidos en su superficie y es la de interés en este análisis, debida a la ionización de los grupos hidroxilos presentes en la superficie.

Concretamente, al entrar en contacto con una solución acuosa, la superficie de un óxido metálico se comporta como un ácido de Lewis, ya que el número de coordinación del metal en la superficie del sólido es menor que la del metal en la matriz del mismo. Esto facilita la adsorción de moléculas de agua, que posteriormente se disociarán creando una superficie hidroxilada a través de la formación de un enlace químico entre los grupos hidroxilo y el catión del óxido. Para la mayoría de los óxidos, esta quimisorción disociativa parece ser el proceso energéticamente favorecido. Esta superficie hidroxilada presentará un comportamiento ácido-base de acuerdo a las siguientes ecuaciones:





Donde [] y { } hacen referencia a la concentración de especies en la fase acuosa en molL⁻¹ y a la concentración de especies en la superficie del sólido en mol Kg⁻¹, respectivamente.

En la definición de la constante se ha utilizado la concentración del protón, en lugar de la actividad, porque está justificando considerar al coeficiente de actividad como 1 al trabajar a una fuerza iónica constante y cuando las concentraciones de los solutos sean menor que las del electrolito.

Estas constantes son aparentes porque incluyen los efectos de carga superficial y por ello dependen del grado de ionización superficial. Dicho de otro modo, la superficie se comporta como un poliacido y en consecuencia estas constantes se ven afectadas por la pérdida o ganancia de un protón de los grupos hidroxilos vecinos.

La creación de una interfase entre el mineral y la fase líquida crea una asimetría en el entorno molecular de esa región. Aunque la carga en la totalidad de esta interfase es neutra, existe una distribución de cargas que normalmente se describe según la teoría de la doble capa (Figura 3-19).

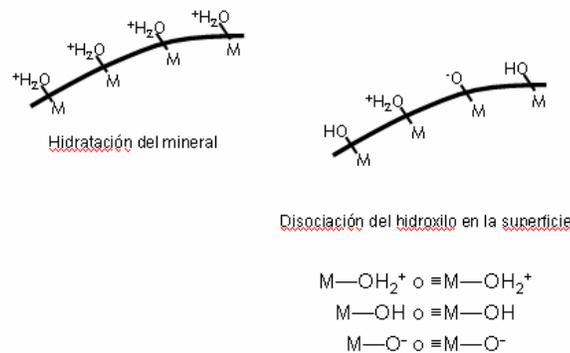


Figura 3-19. Interfase agua-mineral: a) Hidratación del suelo, b) Disociación del hidroxilo en la superficie del suelo.

Los modelos de complejación superficial, son modelos químicos que se basan en descripciones moleculares de la interfase sólido-líquido, utilizando valores derivados del equilibrio de

experimentos de adsorción (Figura 3-20). Los distintos modelos difieren en cómo se separa la contribución del término químico del electrostático, pero tienen en común las siguientes consideraciones:

1. La superficie del sólido está formada por grupos funcionales específicos que reaccionan con solutos disueltos para formar complejos superficiales.
2. El equilibrio de las reacciones de complejación y de ionización puede describirse por ecuaciones de balance de masa, con correcciones debidas al término electrostático.
3. La carga superficial y el potencial eléctrico son tratados como consecuencias necesarias de las reacciones químicas de los grupos funcionales superficiales.

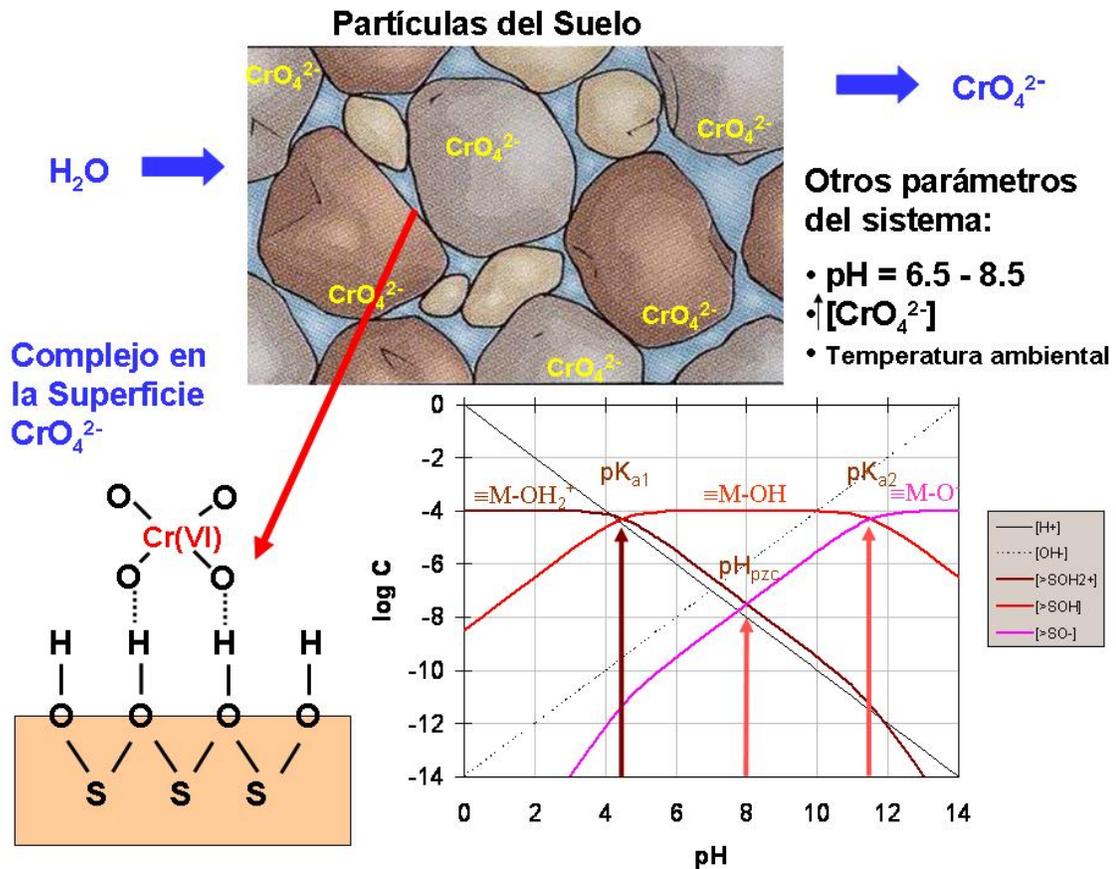


Figura 3-20. Mecanismo de sorción del cromato sobre la superficie del suelo.

En resumen, el análisis de la movilidad del cromo es relevante porque tiene un papel importante en la contaminación del agua subterránea; por esta razón fue necesario identificar su estado de oxidación, ya que de éste depende su migración hacia los mantos acuíferos. Con el objeto de

aplicar un sistema de remediación al sitio de Buenavista, en León (Guanajuato), mediante la técnica de bombeo y tratamiento (Figura 3-21), que puede lograrse aplicando un lavado del suelo contaminado con cromo bajo condiciones de flujo uniforme y/o bombear el agua subterránea para su tratamiento en superficie, es decir, para separar y/o reducir a la cromatita previamente identificada por precipitación.

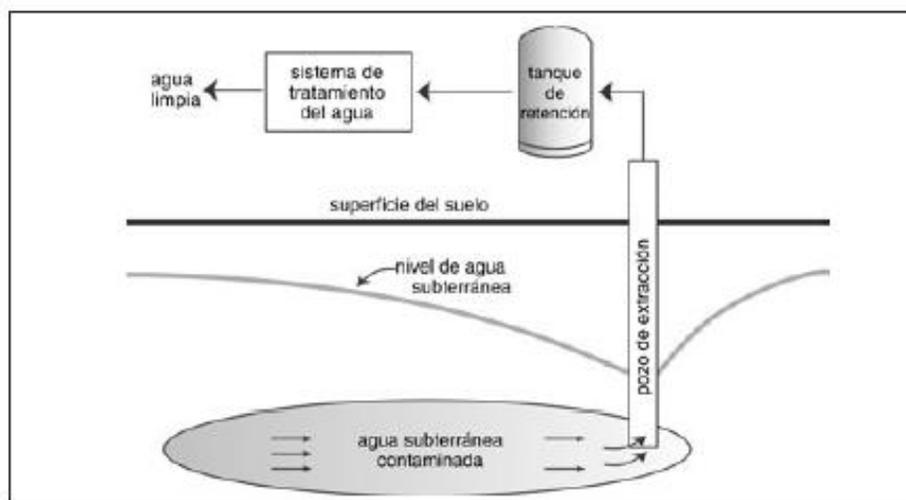


Figura 3-21. Sistema de remediación utilizando el bombeo y tratamiento, propuesto para mitigar la contaminación por cromo del sitio de Buenavista, Guanajuato.

Ya que la extracción del agua subterránea frecuentemente es una componente de la remediación del agua subterránea (Cohen, 1997), fue importante durante la caracterización del sitio coleccionar los datos hidrodinámicos y de transporte para estimar la efectividad del bombeo para remover el Cr(VI) a los niveles de limpiado establecidos. Las características de sorción del sedimento particular y el Cr(VI) presente en el sitio, parecen no afectar significativamente la extracción y pueden mantener sustancialmente el tiempo de la restauración para la remediación, que depende de la extracción del agua subterránea. El muestreo de suelos y el análisis resultante de la zona saturada en el área de la fuente han proporcionado datos importantes de la sorción.

3.2. PROCESOS QUE AFECTAN LA REMEDIACIÓN POR BOMBEO Y TRATAMIENTO

La tecnología convencional de remediación por bombeo y tratamiento, ByT, involucra operaciones continuas de un campo de pozos de extracción-inyección. En estas acciones de remediación, el nivel de contaminación medido en los pozos puede reducirse drásticamente en un periodo moderado de tiempo, pero pueden persistir bajos niveles de contaminación (Palmer y Fish, 1992). Es decir, al monitorear las concentraciones del contaminante en el agua subterránea con el tiempo, con frecuencia aparecen los fenómenos llamados “colas” y “rebotes” (Figura 3-22).

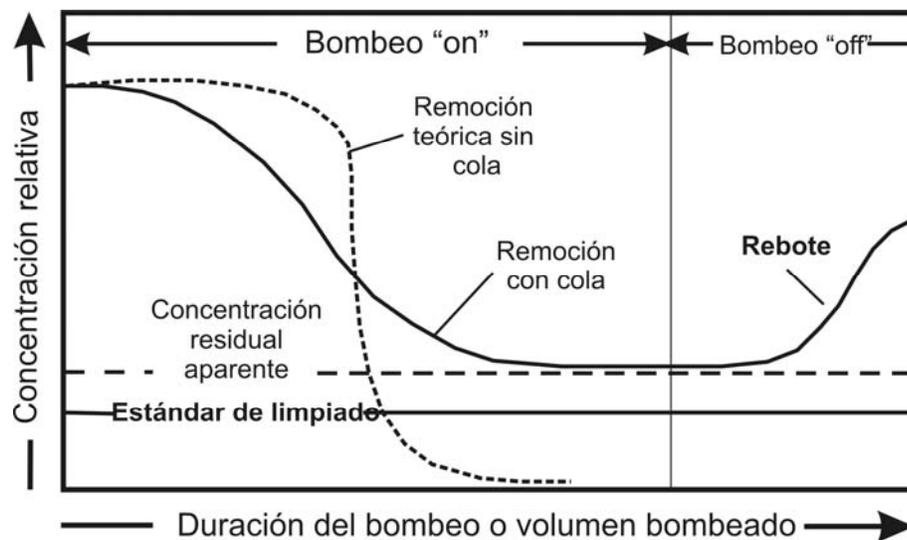


Figura 3-22. Concentración contra la duración del bombeo o volumen bombeado, mostrando los efectos de cola y rebote (Modificada de Keely, 1989).

Las “colas” (condición asintótica), se refieren al cambio progresivamente más lento de disminución de la concentración del contaminante disuelto y se aproxima gradualmente a un nivel residual en las últimas etapas. La cola de la concentración del contaminante puede exceder las normas de limpieza. Dependiendo de la reserva del contaminante dentro del acuífero, puede ser que la remediación se continúe indefinidamente, o puede llevar al cese prematuro de la remediación. Lo último es particularmente molesto, debido a que las concentraciones del contaminante disuelto pueden “rebotar” si el bombeo se interrumpe después de alcanzar temporalmente una norma de limpieza. A ese punto, se tratan grandes volúmenes de agua, para remover cantidades pequeñas de contaminante.

Existen diversos procesos de transporte de contaminantes que son potencialmente responsables de la persistencia de la contaminación residual y del tipo de efecto post operacional. La causa de dichos efectos, es la liberación lenta de los residuales respecto al movimiento del agua inducida por el bombeo a través del acuífero.

En muchos sitios, la mayoría de la masa contaminante no esta disuelta en el agua subterránea, sino que está presente como especies adsorbidas y como sólidos y por lo regular, se presentarán procesos múltiples (es decir, la disolución, difusión y desorción). La lenta transferencia de masa del contaminante de estas fases al agua subterránea durante la operación del bombeo y tratamiento (ByT), dará lugar a las colas y probablemente prolongará el esfuerzo de limpiado. Desde el punto de vista hidrogeológico, las causas físicas de la cola incluyen las variaciones de la velocidad del agua subterránea y de las trayectorias de flujo, así como la lenta difusión del contaminante de las zonas de baja conductividad durante la operación del ByT y la resorción del contaminante en la superficie de los sedimentos. Los patrones de las colas y el rebote, asociados con diferentes procesos físicos y químicos se manifiestan en forma similar a la forma de la curva mostrada en la Figura 3-22 (Keely, 1989).

El agua subterránea que entra a un pozo de extracción es una mezcla de aguas que han viajado a lo largo de múltiples trayectorias en el subsuelo, entre la frontera de la pluma contaminante y el pozo. El tiempo necesario para que el agua subterránea contaminada viaje a lo largo de estas diferentes trayectorias de flujo está controlado por: 1) la ubicación de los pozos de extracción respecto a las fronteras del contaminante, 2) el caudal de extracción, 3) la porosidad y conductividad hidráulica del acuífero, 4) la magnitud y dirección del gradiente hidráulico natural, y 5) la ubicación y tipos de fronteras hidráulicas (Palmer y Fish, 1992).

En medios porosos heterogéneos, el agua subterránea en las capas de conductividad hidráulica más alta tiene velocidades mayores que el agua dentro de las zonas de conductividad hidráulica más baja. Las trayectorias de mayor conductividad hidráulica, no necesariamente son arena o grava, ni son las zonas de conductividad hidráulica más baja necesariamente los limos o arcillas; es suficiente si una región posee mayor conductividad hidráulica respecto a los materiales adyacentes. Cuando el contraste en la conductividad hidráulica entre estas zonas es alto, la componente advectiva del transporte a través de las lentes de conductividad hidráulica más baja se hace pequeña. Como los contaminantes se transportan a través del acuífero heterogéneo, actúa la advección a lo largo de las capas de alta conductividad hidráulica y se

difunden en las capas de conductividad hidráulica más baja. Dicho proceso de advección-difusión, puede afectar la concentración del contaminante dentro de las capas de conductividad hidráulica más alta (Gillham *et al.*, 1984; Sudicky *et al.*, 1985).

Si los contaminantes acuosos han estado presentes durante muchos años, su concentración en las capas de conductividad hidráulica más baja puede igualar las concentraciones en las zonas de conductividad hidráulica más alta. Durante la remediación por bombeo y tratamiento, los contaminantes en las capas de conductividad hidráulica alta son removidos más rápidamente que de las capas de conductividad hidráulica más baja. Estos cambios variables de transporte advectivo, crean gradientes de la concentración entre las zonas de conductividad hidráulica contrastante y da lugar a una difusión lenta del contaminante de las zonas de baja conductividad hidráulica a las zonas de alta conductividad hidráulica, de donde pueden bombearse a la superficie con más facilidad. Así, las concentraciones del contaminante en el agua extraída de las capas más permeables inicialmente son altas. En tiempos posteriores, la concentración en el agua extraída está limitada por el ritmo de difusión del contaminante en las zonas de alta conductividad hidráulica. Si se interrumpe el bombeo, las velocidades dentro de las capas de alta conductividad hidráulica disminuyen y la concentración del contaminante dentro de estas zonas aumenta, debido a que se eleva el nivel del agua poniéndose en contacto con las zonas contaminadas de baja conductividad hidráulica en el acuífero, promoviendo la desorción del contaminante al agua subterránea (Palmer y Fish, 1992).

El principal punto es que, en la mayoría de los casos, la aparición de largas colas de las concentraciones del contaminante en los pozos de extracción, por lo menos en parte, se debe a los atributos físicos del sistema que no pueden mejorarse por la inyección de agentes químicos. Así, no puede esperarse que la adición de agentes químicos elimine todos los retrasos inesperados en la remoción del contaminante por bombeo y tratamiento. Sin embargo, cuando los cambios de transferencia de masa química de las reservas de contaminante en un acuífero es la principal limitación en la remoción, entonces el uso de agentes reactivos podría reforzar sustancialmente la remediación (Palmer y Fish, 1992).

3.3. RESULTADOS ANALÍTICOS DEL Cr(VI) EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

En esta sección se presentan los resultados del evento de muestreo del agua subterránea de 1992 a 2004, previamente colectados por personal técnico de Química Central, QC, en los piezómetros de monitoreo del sitio. También se discuten los resultados hidroquímicos, las tendencias hidroquímicas, las condiciones hidrogeológicas y un resumen de algunas tecnologías alternativas para la remediación de acuíferos contaminados con Cr(VI). El cromo hexavalente es el principal contaminante de preocupación, debido a su frecuencia de ocurrencia en el área de Buenavista.

El monitoreo y análisis para Cr(VI) en la fase disuelta del agua subterránea, se ha llevado a cabo por personal técnico de QC en una base mensual desde Marzo de 1994 a la fecha, reduciendo la frecuencia de muestreo que se llevó a cabo de 1991 a 1993 en una base quincenal, antes de que se removiera la fuente de cromo. Como parte de este programa mensual de monitoreo, se han monitoreado cuatro piezómetros (P-II, P-III, P-IV y P-V) y tres pozos de extracción de agua subterránea (La Hulera, La Cartonera y Molino), que se han usado como puntos de control.

Los datos analíticos químicos usados en la evaluación del programa de monitoreo para la Acción de Remediación (AR), se compilaron usando los resultados del monitoreo del agua subterránea para los casi 7 años de los eventos mensuales de muestreo realizados desde febrero de 1994 hasta diciembre del 2001.

Desde que se iniciaron las investigaciones para definir la contaminación por Cr(VI) del agua subterránea en el área de Buenavista, se ha detectado el Cr(VI) en las muestras de agua a concentraciones que exceden el Nivel Máximo de Contaminación (NMC) para el cromo, de 0.05 mg/L, en los piezómetros de monitoreo y en los pozos vecinos indicados. La concentración del flujo de Cr(VI) al agua subterránea de la fuente para 1992 se estimó, del análisis de sensibilidad mediante simulación numérica, de 160 mg/L (Reyes, 1998). La máxima concentración medida en el piezómetro P-II fue de 90 mg/L, uno de los tres piezómetros instalados dentro de las instalaciones de QC y a 30 metros de distancia de donde se encontraba la fuente activa. La siguiente concentración máxima de Cr(VI) se midió en el pozo La Hulera, con 35 mg/L. El piezómetro P-V presentó una concentración de 10 mg/L, en el pozo Molino fue de 10 mg/L y de 0.02mg/L o menores en los piezómetros P-III y P-IV, como se muestra en el mapa de la pluma

de Cr(VI) en la Figura 3-23. Cabe señalar, que el código con que se efectuaron las simulaciones reconoce el origen de coordenadas en la parte inferior izquierda, en planta y en perfil.

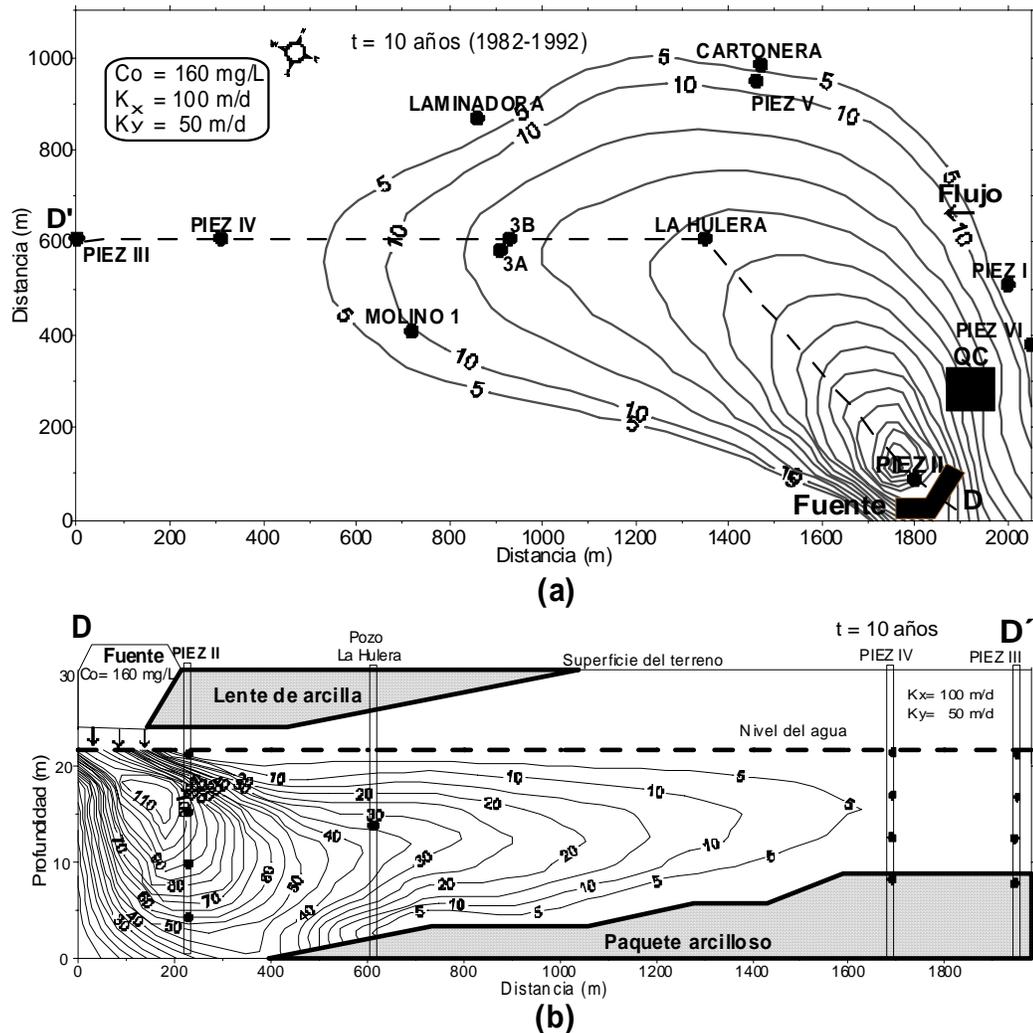


Figura 3-23. Distribución de la pluma simulada de Cr(VI) en mg/L, para 1992 diez años de haberse propagado: (a) en planta y (b) en perfil (Tomada de Reyes, 1998).

Otras contribuciones de cromo al agua subterránea en el área inmediata de los piezómetros de monitoreo P-III y P-IV puede deberse a que en ese sitio existe un relleno de residuos de Cr(VI), derivados y dispuestos en este sitio por QC de los productos de inicio de la producción de compuestos de cromo. Sin embargo, las concentraciones están por debajo del NMC de cromo. Dicha fuente no se incluye en el análisis de este trabajo, ya que se considera que se encuentra completamente aislada y sin contribución de Cr(VI) al sistema de flujo, dado que dicho vertedero cumple con criterios de construcción apropiados para el almacenamiento de residuos sólidos. Dada la persistencia de la pluma de cromo, se ha puesto interés en la frontera de ésta y sobre un área, en la zona del pozo La Hulera, con altas concentraciones dentro de la misma.

La migración, estabilización y atenuación de la pluma es evidente en algunos de los datos, tomados a una profundidad de 15 metros como se observa en la Figura 3-24. La evidencia de la migración y atenuación de la pluma es proporcionada por la disminución histórica en las concentraciones de Cr(VI) en todos los piezómetros de monitoreo, especialmente en los piezómetros P-II y el pozo La Cartonera a 20 metros del piezómetro P-V y el pozo La Hulera, inmediatamente gradiente abajo del área fuente. En el piezómetro P-II ubicado a un lado de la fuente, las concentraciones de Cr(VI) disminuyeron significativamente de aproximadamente 90 mg/L en Octubre de 1992 a 10 mg/L en Octubre de 2000. El pozo La Cartonera presenta variaciones de la concentración que puede explicarse en términos del régimen de extracción que éste presenta, además de que el agua de este pozo se utiliza para riego, que actúa como recarga y mecanismo de lavado de cromo de los materiales superficiales hacia el acuífero subyacente en esa zona.

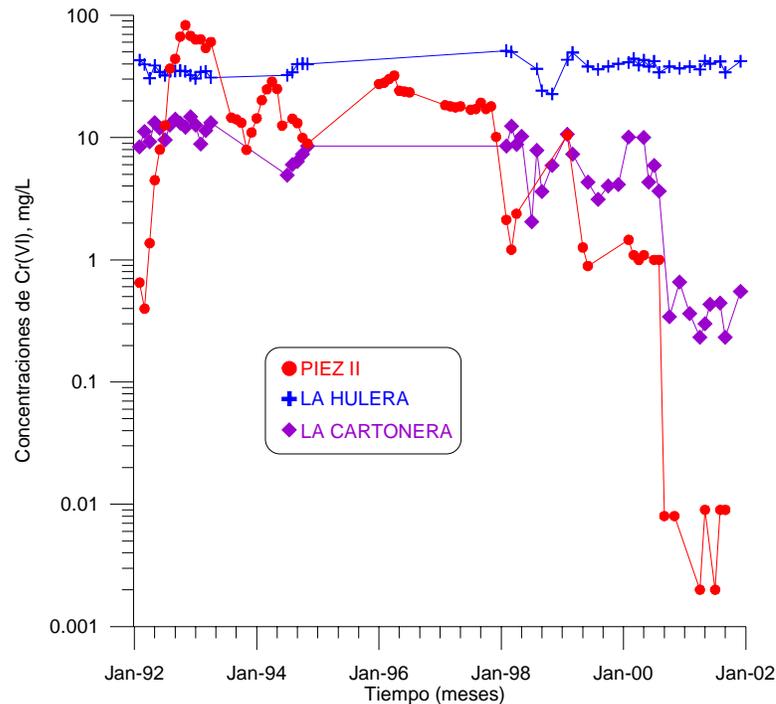


Figura 3-24. Evolución histórica de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L de Enero de 1992 a Noviembre de 2001 en el piezómetro P-II, los pozos La Hulera y La Cartonera, a 15 m de profundidad (Datos de QC).

La máxima concentración histórica de Cr(VI) de 90 mg/L está asociado con el piezómetro P-II en octubre de 1992; este piezómetro ha mostrado una tendencia decreciente significativa, con una concentración variable de aproximadamente 10 mg/L hasta 0.01 mg/L, reportada por el evento de muestreo a partir de Octubre de 1994 a Abril del 2000, respectivamente. La disminución en la concentración de Cr(VI) en el piezómetro P-II, es más rápida que la predicha

por el modelo, de 20 mg/L, pero este pozo probablemente se ha visto influenciado por la remoción de la fuente en 1994, en esa zona y por alguna influencia hidrogeológica de la pluma, es decir, que se esta movilizando en una capa de alta velocidad y por la infiltración de agua de lluvia en el hoyo a cielo abierto que quedo de lo que fuera la fuente.

En la Figura 3-25 se resume el evento de muestreo para el 2000 a una profundidad de 15 metros, se observa un comportamiento establecido del pozo La Hulera con un valor de 40 mg/L, en el piezómetro P-II y el pozo La Cartonera muestran una tendencia decreciente, mientras que los otros puntos de control presentan variaciones.

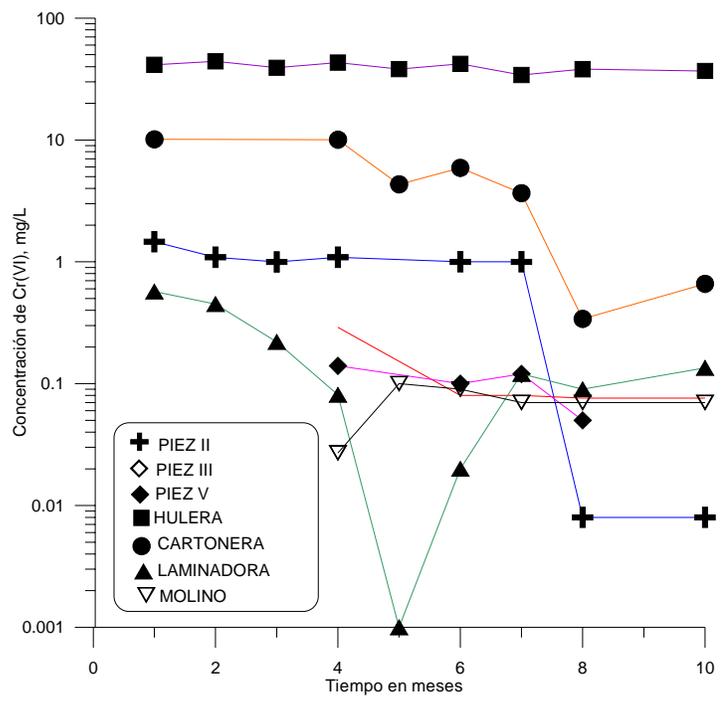


Figura 3-25. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L: a) en los piezómetros P-II, P-III, P-V, en el pozo La Hulera y en el pozo la Cartonera para el 2000 (Datos de QC).

En la Figura 3-26 se presenta la variación de las concentraciones de Cr(VI) para el evento de muestreo de 2002. Se observa una tendencia relativamente establecida en el pozo La Hulera, La Cartonera presenta variaciones temporales, probablemente debidas a las variaciones de extracción, el piezómetro P-V presenta una tendencia creciente debida al retorno por riego del agua extraída por el pozo La Cartonera que se ubica aproximadamente a 20 metros de éste, mientras que el piezómetro P-II muestra variaciones, probablemente debidas a la infiltración (lavado) del agua de lluvia en la zona de la fuente.

En la Figura 3-27 se resumen los resultados analíticos de la variación de las concentraciones de Cr(VI) en el agua subterránea, correspondientes al evento de muestreo de Septiembre de 2003 a Agosto de 2004 en los piezómetros de monitoreo a 15 metros de profundidad.

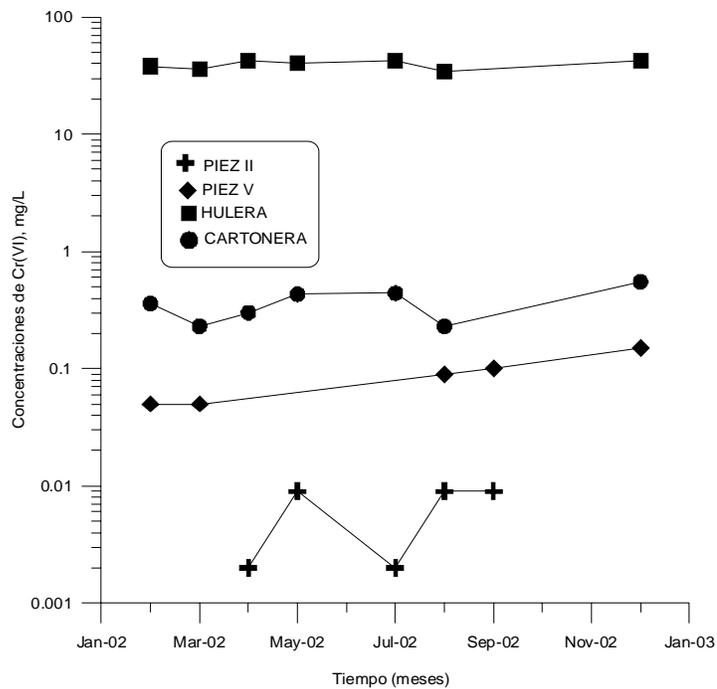


Figura 3-26. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L en los piezómetros P-II y P-V, en los pozos La Hulera y La Cartonera en 2002 (Datos de QC).

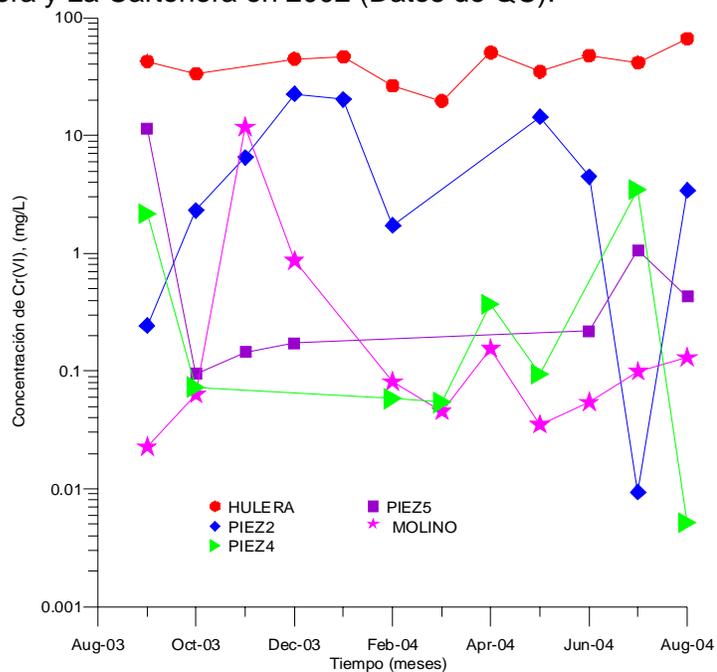


Figura 3-27. Variación de las concentraciones de Cr(VI) en mg/L, en los piezómetros P-II, P-IV, P-V, en el pozo La Hulera y en el pozo La Cartonera, para Septiembre de 2003 a Agosto de 2004 (Datos de QC).

3.4. ANÁLISIS DE TENDENCIAS HIDROQUÍMICAS

El análisis de tendencias hidroquímicas se resumen en los gráficos seleccionados de los datos históricos de cromo hexavalente presentados en las Figuras 3-24 a 3-27, respectivamente. El análisis de tendencias indica:

- Una tendencia continuada de disminución en las concentraciones de Cr(VI) en los piezómetros, cuando se comparan con los resultados de muestreo del mismo tiempo para años posteriores, por ejemplo el piezómetro P-II y el pozo La Cartonera (Figura 3-24 y 3-25).
- Las concentraciones en las Figuras 3-24, 3-25 y 3-26, muestran una tendencia aparentemente establecida con el tiempo en el pozo La Hulera.
- La disminución continuada en las concentraciones de cromo en el piezómetro P-II, ilustra probablemente el efecto de la atenuación natural o adsorción/desorción en el área de la fuente.
- Los datos colectados en la red de piezómetros muestra la porción de máxima concentración (*hotspot*) de la migración de la pluma hacia el oeste-noroeste de la fuente, donde se localiza el pozo La Hulera, con concentraciones de aproximadamente 40 mg/L.
- La pluma general muestra el frente contaminado de agua subterránea migrando de las instalaciones de QC. Sin embargo, gradiente abajo de las instalaciones, el máximo localizado en la pluma está contenido por el pozo La Hulera, que impide la migración del frente de contaminación gradiente abajo y tiende a reducir la concentración por dilución por efecto del bombeo de este pozo, mientras que en otras zonas, la disminución se debe probablemente a la difusión a que ha estado sujeto el cromo de los materiales finos a los gruesos.
- El análisis de las tendencias hidroquímicas sugiere que las variaciones de las concentraciones se deben al efecto del bombeo de los pozos La Hulera y La Cartonera, a la adsorción del contaminante en la superficie de los materiales finos probablemente con alguna reducción de Cr(VI), aunque algunos de los piezómetros muestran aumento en épocas de lluvias reflejando la desorción de Cr(VI) de los materiales finos y el movimiento del máximo dentro de la pluma. Los valores de la velocidad de infiltración, medidos con permeámetro Guelph, se encuentran en el intervalo de 0.0025 m/d para la arcilla, 0.013 a 0.061 m/d para arena limosa y de 0.19 a 1.13 m/d para la arena limpia (Reyes, 1998).

3. 5. DESCRIPCIÓN DE LA PLUMA EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

La pluma de cromo disuelto en el agua subterránea fluye de este-oeste a través de las instalaciones de QC. La pluma se extiende aproximadamente 1,200 m del sitio en una banda de aproximadamente 500 metros de ancho. La pluma se hunde hacia abajo en el acuífero en el área de la fuente y migra hacia el noroeste donde es captada por el bombeo del pozo La Hulera y La Cartonera, desviándola de la trayectoria principal del flujo del agua subterránea a partir del origen de contaminación.

De acuerdo con los eventos de muestreo, la contaminación generalmente se encuentra moviéndose en la parte media del acuífero aluvial fuera de las instalaciones de QC. La contaminación de cromo parece estar confinada al acuífero aluvial, incluyendo la capa de arcilla limosa en la parte superior y en la parte superior del acuitardo subyacente en el área de la fuente.

La magnitud estimada de la pluma de cromo en octubre de 1992 a octubre de 1994 en el acuífero aluvial se presenta en la Figura 3-28. El equipo del IGF en el sitio (Rodríguez *et al.*, 1991), informó que al momento de remover la fuente en 1994, la masa de cromo presente en el área fuente era de aproximadamente 20,000 Kg de cromo. La concentración máxima en el piezómetro P-II cercano a la fuente, ha disminuido significativamente en magnitud de 90 mg/L en 1992 a 33 mg/L en 1994, probablemente como resultado de la atenuación natural y al bombeo del pozo La Hulera, así como a las operaciones de tratamiento realizadas por QC, pero el contorno o magnitud de la pluma se ha mantenido relativamente constante.

La Figura 3-29 muestra la distribución de cromo hexavalente en el acuífero somero en Enero de 2000 y 2001. Las concentraciones de cromo hexavalente fueron de menos de 10 mg/L en el piezómetro P-V a un máximo de 38 mg/L en el pozo La Hulera. Desde finales de 1994, la pluma de cromo ha presentado fluctuaciones de la concentración, particularmente en los piezómetros P-II, P-V y en el pozo La Hulera. Sin embargo, se ha observado que las concentraciones han disminuido generalmente en los bordes de la pluma, principalmente en el borde norte y en el área fuente. El aumento más pronunciado se ha observado siempre en el piezómetro P-II, piezómetro P-V y en el pozo La Hulera, localizados a 30 m de la fuente, a 1600 metros al noroeste de la fuente y en el centro de la pluma a 680 metros de la fuente, respectivamente.

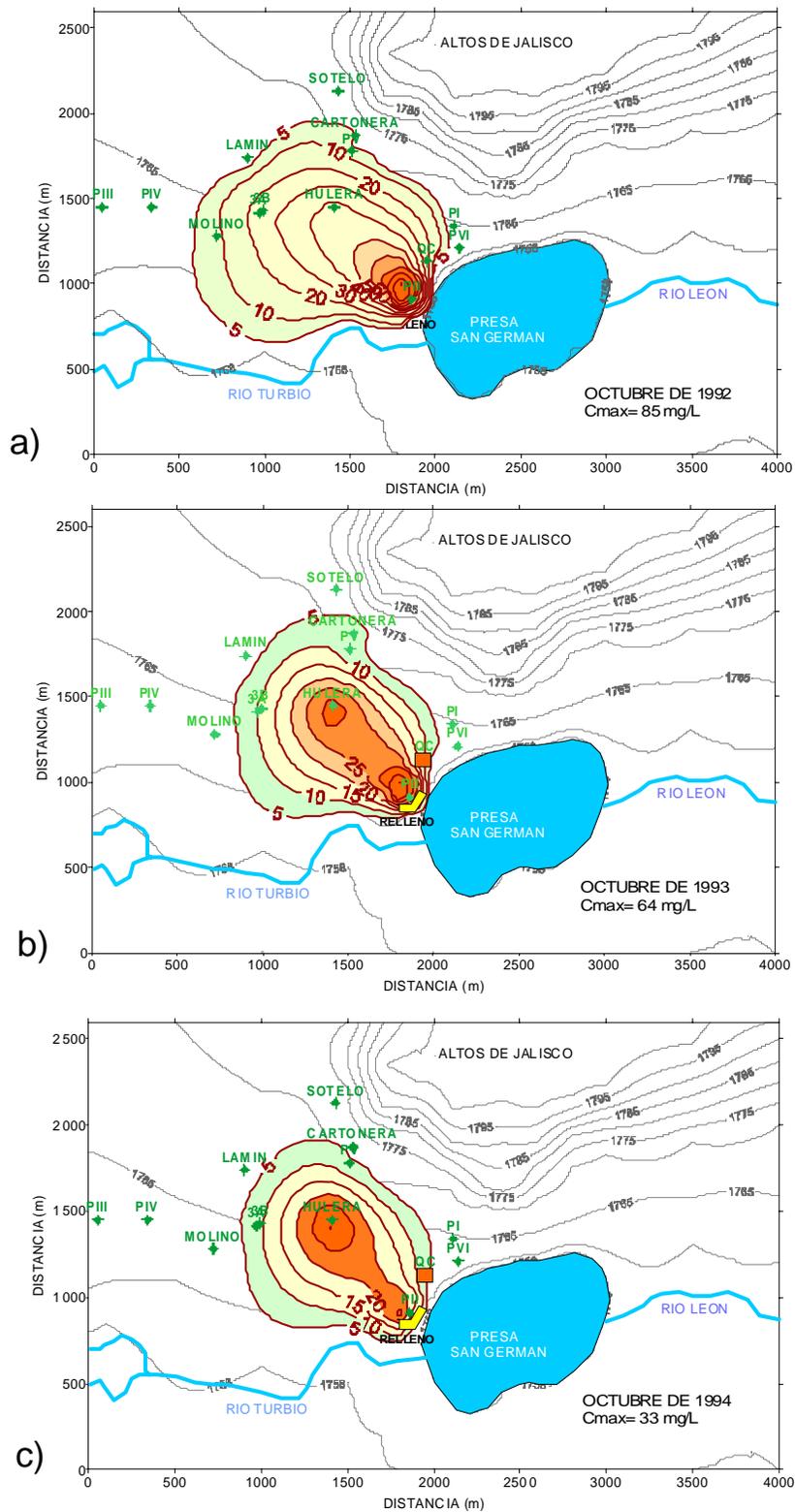


Figura 3-28. Distribución de la pluma de cromo hexavalente, Cr(VI) en mg/L: a) 1992, b) 1993 y c) 1994, a 15 metros de profundidad (Datos de QC).

Con base a la distancia entre estos pozos y la fuente, así como la distribución histórica de cromo, se cree que el cromo detectado, después de la remoción de la fuente original, su presencia en estos pozos no se relaciona con la fuente, sino probablemente a la desorción de Cr(VI) adsorbido en los materiales finos más superficiales del acuífero, promovida por las fluctuaciones del nivel del agua, debidas tanto al bombeo a que esta sujeto el acuífero como a la infiltración del agua de lluvia. Se comprobó en el laboratorio por Reyes y Romero (2004) que el aumento en la concentración es el resultado de la desorción del Cr(VI) de los materiales acuíferos, ya que presenta un alto grado de movilidad y solubilidad.

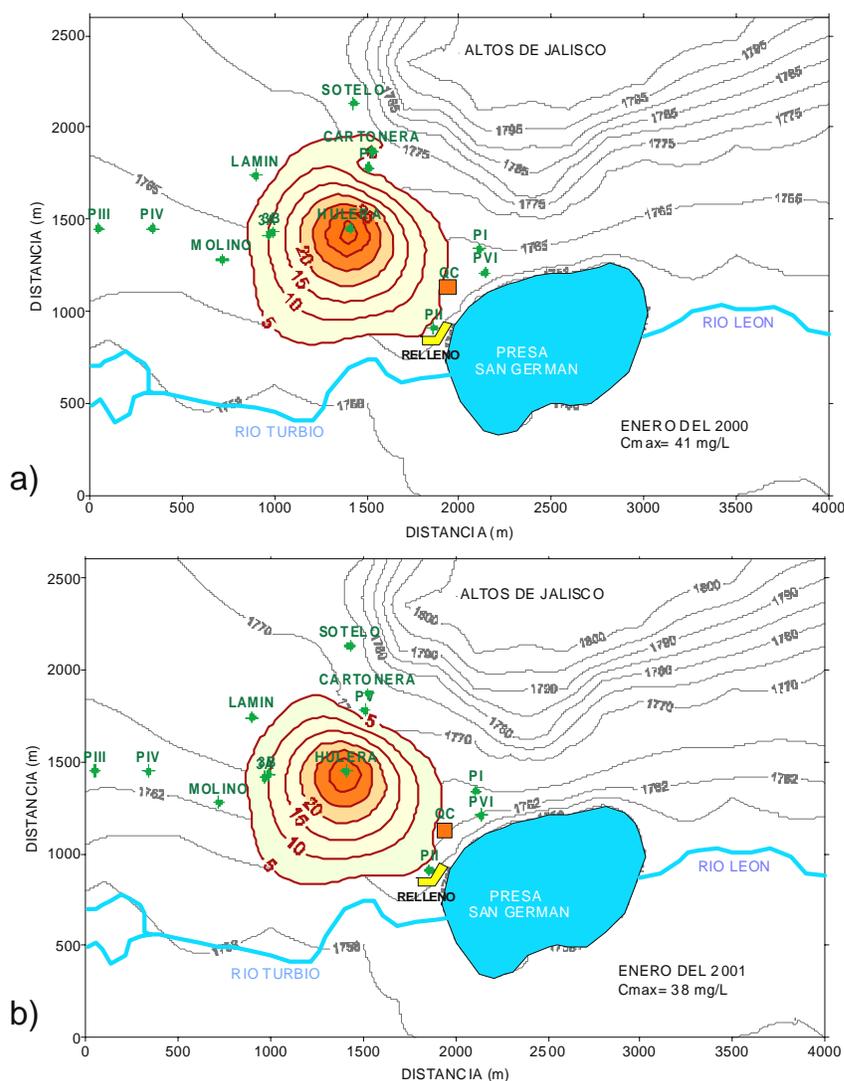


Figura 3-29. Distribución de la pluma de cromo hexavalente, Cr(VI) en mg/L: a) 2000 y b) 2001, a 15 metros de profundidad (Datos de QC).

El mapa de elevación del nivel del agua y la distribución de la pluma para el acuífero somero generados del evento de muestreo medidos en Septiembre de 2002 se muestran en la Figura 3-30. La superficie potenciométrica muestra una depresión del nivel del agua en el pozo de extracción La Hulera, inmediatamente al oeste de la fuente. Se observa que el radio de influencia del pozo de bombeo La Hulera disminuye el nivel del agua en los piezómetros P-II y P-V.

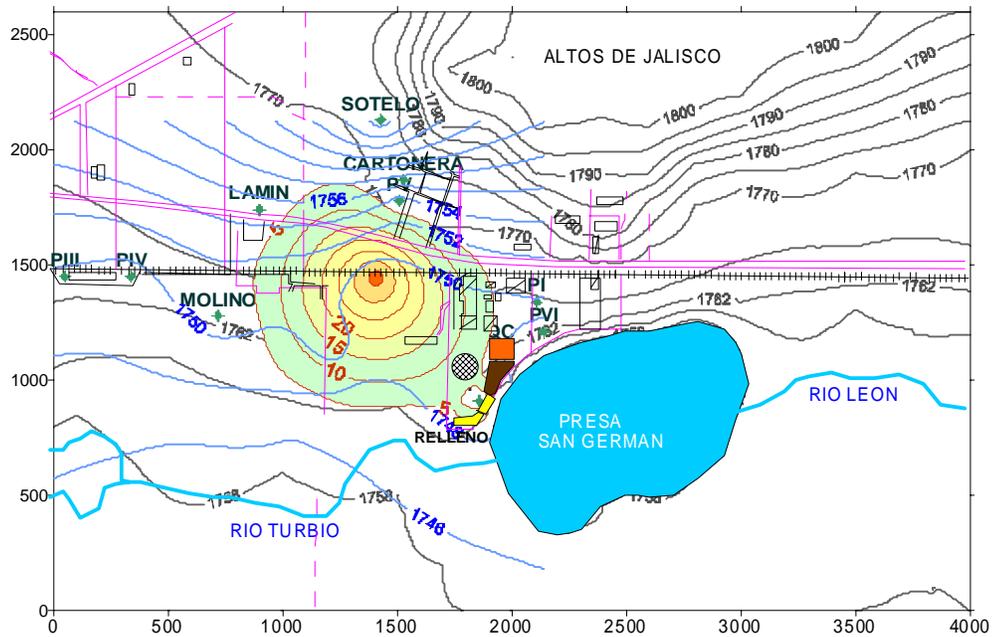


Figura 3-30. Mapa de la superficie potenciométrica y concentraciones de Cr(VI) en mg/L sobrepuestas para 2002. Contornos de la carga hidráulica cada 2 m y contornos de concentración cada 5 mg/L (Datos de QC).

La Figura 3-31 y 3-32 muestra la superficie potenciométrica del nivel del agua para 2003 y 2004 mostrando que las direcciones del flujo del agua subterránea están dirigidas hacia los pozos de extracción La Hulera, La Cartonera y El Molino. Puede verse que el pozo El Molino ha estado en funcionamiento, disminuyendo la carga hidráulica en el piezómetro P-IV. Es evidente que la extracción en el área afectada por la contaminación de Cr(VI), no está controlada, lo que provoca que la pluma presente variaciones en su propagación.

El gradiente hidráulico cerca de la presa San Germán corriente arriba del Río Turbio es relativamente suave debido al nivel del agua elevado en la presa. La elevación de la superficie de agua en la presa y el piezómetro P-II es de 1752.5 metros sobre el nivel medio del mar. Esta elevación, sólo fue 0.06 m menor que la elevación del agua subterránea medida en el

Cabe mencionar, que los valores de la conductividad hidráulica del aluvión son potencialmente altos (hasta de 180 m/d en algunos sitios). Por consiguiente, la velocidad del agua subterránea en el área de la fuente contaminante puede ser significativa a pesar de la presencia de un gradiente hidráulica bajo. Tomando una conductividad hidráulica de 100 m/d, un gradiente hidráulico de 0.0025, y una porosidad efectiva de 0.35, la velocidad advectiva del agua subterránea es aproximadamente de 0.7 m/d. Durante los periodos relativamente húmedos cuando el caudal de flujo en la presa (y la superficie del nivel del agua) es alta, es probable que la presa recargue al acuífero aluvial adyacente, y el agua subterránea adyacente al Río León fluya hacia afuera del cauce, gradiente arriba de la Presa San Germán.

3.6. CONFIGURACIÓN EXISTENTE DEL SISTEMA DE POZOS

La red de pozos de extracción consiste de 14 pozos, dos de ellos secos, los pozos 3A y 3B, con un pozo de extracción instalado en el centro de la zona afectada por la contaminación, el pozo La Hulera. Aunque no se tiene información del diseño de los pozos se sabe, por información de QC, que el pozo La Hulera está completado principalmente en la porción superior del acuífero intermedio a 50 m de profundidad, mientras el pozo La Cartonera (36 m de profundidad) y los piezómetros penetran la porción más baja del acuífero libre a 30 m de profundidad (ver Rodríguez *et al.*, 1991).

El pozo La Hulera tiene una bomba con capacidad de bombeo de 45 L/s y se ha observado que tiene la capacidad de contener la pluma de cromo con una carga hidráulica de 13 metros debajo de la superficie del terreno. El agua subterránea es conducida por una tubería de dicho pozo a un tanque elevado ubicado en el edificio de las oficinas de QC, pero que se propone enviar el agua subterránea directamente a la planta de tratamiento. Una bomba en cada pozo propuesto bombeará con suficiente carga para conducir el agua extraída al tanque influente de QC o directamente a la planta de tratamiento.

3.6.1. PLANTA DE TRATAMIENTO DEL AGUA SUBTERRÁNEA

La planta de tratamiento consiste en una fosa de sedimentación, dos tanques de concreto con capacidad de 50,000 y 25,000 litros para el almacenamiento de agua, una estructura metálica prediseñada que también contiene tanques de almacenamiento de productos químicos, una área de mantenimiento, un cuarto de máquinas y un área de cuatro estanques para la descarga de lodos y del agua tratada. La planta de tratamiento se localiza dentro de los terrenos de QC y a unos 250 metros donde se encontraba la fuente de residuos (Figura 3-33).

La planta de tratamiento consiste en los siguientes componentes:

- Un tanque de carga influente, con una capacidad de 50,000 litros, donde se almacena el agua para los servicios de QC;
- Una cisterna de sedimentación que almacena el agua de escurriendo de la montaña de Cr(III) y es captada por un dren colector que rodea la montaña;
- Sistema de adición o mezcla química de tres tanques con capacidad de 6,000 litros, de 2,700 litros y el otro de 1,300 litros, para la reducción del cromo hexavalente soluble a cromo trivalente insoluble;
- Un sistema de floculación química para la precipitación y remoción de cromo trivalente. Este sistema consiste de un tanque con capacidad de 1,000 litros para la adición de sosa cáustica, realizar la floculación y sedimentación en un clarificador;
- Así, para remover el cromo hexavalente se recurre a una primera etapa de reducción, seguida de una segunda etapa de formación del hidróxido de Cr(III) y, finalmente, una sedimentación y filtración para la remoción de sólidos suspendidos;
- Sistema de manejo de lodos. El lodo seco se dispone en un contenedor previamente acondicionado para recibir los residuos; y
- Un sistema de estanques donde el agua tratada se bombea para reúso industrial, uso en servicios, riego de áreas verdes y el sobrante, aproximadamente 2 L/s se descarga al Río Turbio, libre de cromo.

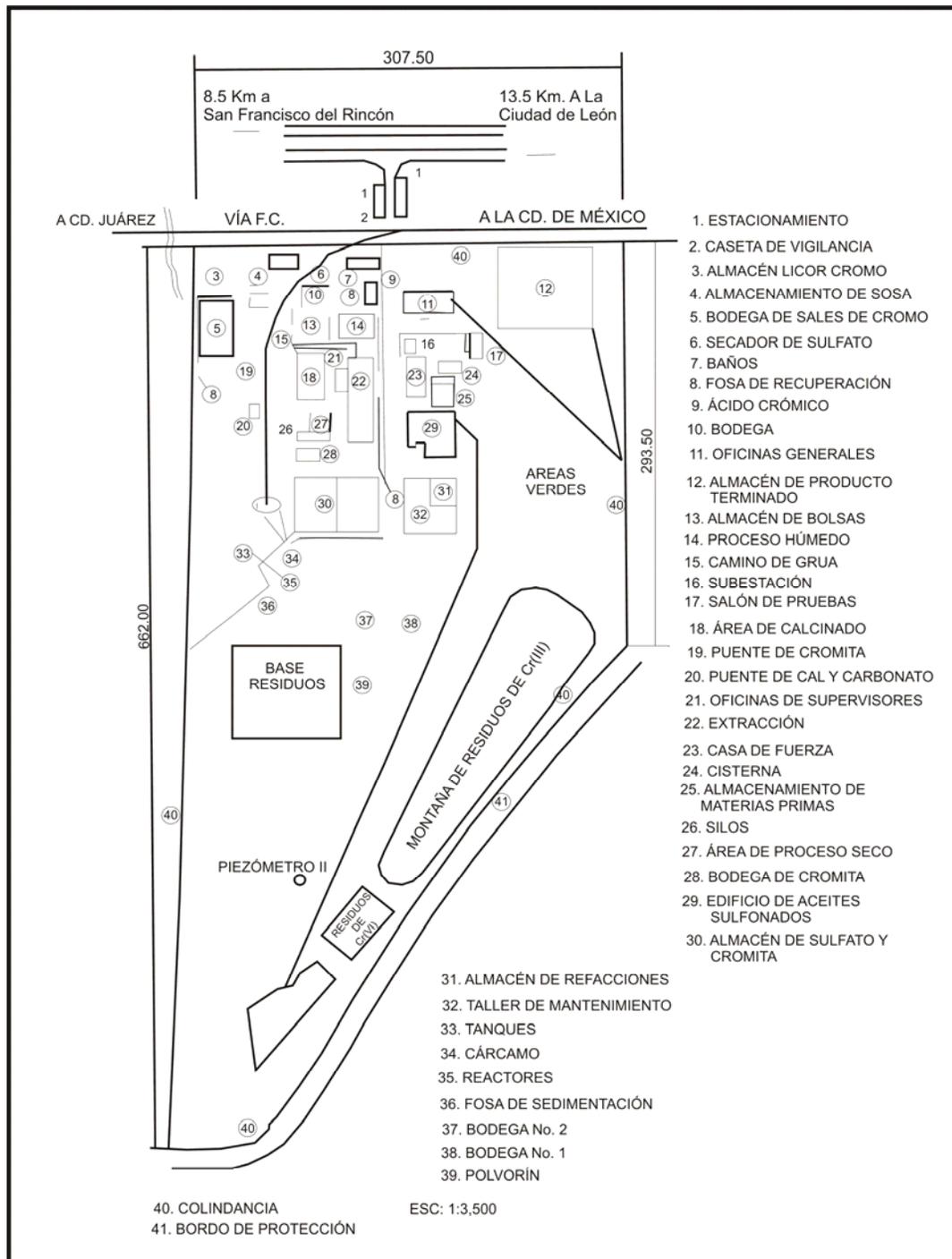


Figura 3-33. Distribución de los terrenos de Química Central de México (QC) (modificada de Rodríguez, *et al*, 1995).

3.7. TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN USADAS

A la fecha, se ha desarrollado información que pertenece al campo de la contaminación por metales y se han aplicado nuevas aproximaciones de tratamiento para la remediación de suelo contaminado con cromo y para el tratamiento del agua subterránea. Diversas tecnologías disponibles o aproximaciones de tratamiento *in situ* usan la reducción y fijación química para la remediación del cromo. Éstas incluyen: el aislamiento, inmovilización, reducción de la toxicidad, extracción, fijación geoquímica, las barreras reactivas permeables (PRBs) y las zonas reactivas.

Otros tipos de tratamiento *in situ* que están bajo desarrollo incluyen la extracción reforzada, electrocinética, procesos biológicos que pueden usarse dentro de las PRBs y en las zonas reactivas, atenuación natural, lavado del suelo, enjuague del suelo/extracción de cromo y fitoremediación, término aplicado a los procesos biológicos, químicos y físicos influenciados por las raíces de las plantas que promueven la remoción de contaminantes inorgánicos. Para adquirir los nutrientes inorgánicos de los suelos, las raíces de las plantas combinan tres mecanismos generales para su captación: flujo de masa en solución, difusión, e interceptación de la raíz con la fase sólida (Barber, 1995; Marschner, 1995; Evanko y Dzombak, 1997; Havlin *et al.*, 1999). Con frecuencia se usan combinaciones de una o más de estas aproximaciones para lograr que el tratamiento de un sitio contaminado sea más eficaz y rentable.

Los métodos de tratamiento *in situ* para suelos y agua subterránea contaminados con metales y que se están probando, seguramente se aplicarán con más frecuencia. Aunque se ha logrado avance en este campo, diversas necesidades y problemas siguen pendientes antes de que se consideren eficaces las tecnologías de remediación *in situ* para suelo y agua subterránea. Para esas tecnologías que han mostrado éxito en las demostraciones a escala piloto en campo, el siguiente paso importante es aplicar la tecnología a una escala de demostración más grande y usarla para una remediación en problemas reales. Una parte importante de esta transición es la adquisición de datos sobre los costos reales y el desarrollo y evaluación de modelos del costo que puedan usarse para el diseño del sistema (Schmelling, 1999).

La transformación de cromo en aguas subterráneas depende del estado redox y del pH del agua. Se ha encontrado que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) seguida por la precipitación del Cr(III), puede proporcionar un medio eficaz para la remediación de aguas y suelos contaminados con Cr(VI) (Kent *et al.*, 1994; Davis y Olsen, 1995; James, 1996; Palmer y Puis,

1994). Recientes estudios han mostrado que el Cr(VI) puede reducirse a Cr(III) por reductantes como el hierro valencia cero, Fe(0) (Blowes *et al.*, 1997; Cantrell *et al.*, 1995; Powell, *et al.*, 1995; Gould, 1982); el Fe(II) (Pettine *et al.*, 1998; Buerge y Hug, 1997; Eary y Rai, 1988; 1989); hierro que contiene minerales como magnetita (Fe₂O₄), pirita (FeS₂) (Palmer y Puis, 1994; Blowes *et al.*, 1997) y hematita (Fe₂O₃) (Eary y Rai, 1989), sulfuro de hidrógeno (Pettine *et al.*, 1994); reductantes orgánicos como los ácidos hidroxil carboxílicos (Deng y Stone, 1996); materia orgánica (Jardine *et al.*, 1999); los ácidos húmicos y fúlvicos (Wittbrodt y Palmer, 1995, 1996), o por microorganismos (Fude *et al.*, 1994; Sulzbacher *et al.*, 1997; Wang y Shen, 1997; Wang y Shen, 1995; Lovley, 1993). La bioremediación puede transformar algunos residuos industriales a estados benignos y pueden inmovilizar otros. Las opciones van del más pasivo (atenuación natural), a los agresivos (uso de acelerantes u organismos no nativos), a los más agresivos (microbios diseñados genéticamente). La reducción de Cr(VI) a Cr(III) por bacterias que reducen sulfato (SRB) se realiza de dos maneras: la reducción microbiana indirecta, estimulando las SRB para producir sulfuro de hidrógeno que posteriormente servirá como el reductante (Smihie *et al.*, 1981; Saleh *et al.*, 1989); y la reducción microbiana directa, la reducción mediada por enzimas (Lovley y Phillips, 1994).

En el caso del presente trabajo, la tecnología que se considera, basándose en el soporte científico analizado, consiste en un sistema de remediación por bombeo y tratamiento diseñado mediante la aproximación simulación-optimización, y que involucra operaciones continuas de un campo de pozos de extracción/inyección. En estas acciones de remediación, el nivel de contaminación medido en los pozos puede reducirse drásticamente en un periodo moderado de tiempo, pero debe atenderse de que no persistan bajos niveles de contaminación. La optimización es una responsabilidad continuada de las partes involucradas que operan, mantienen y monitorean los sistemas de remediación. El manejo de la remediación del agua subterránea por medio de las técnicas de optimización busca remover al máximo el contaminante mientras se minimizan los costos capitales, de operación y mantenimiento. Además, deben observarse las restricciones técnicas y los estándares de limpieza reglamentados.

- 4. ALGORITMOS PARA EL DISEÑO DE ESQUEMAS DE REMEDIACIÓN Y PAQUETE COMPUTACIONAL USADO
 - 4.1. DESCRIPCIÓN DEL ESQUEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO (ByT)
 - 4.1.1. *DESCRIPCIÓN GENERAL*
 - 4.2. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL
 - 4.3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN
 - 4.4. TÉCNICAS DE SOLUCIÓN DE LA OPTIMIZACIÓN
 - 4.5. VALIDEZ, VENTAJAS Y DEBILIDADES
 - 4.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL COSTO Y EL FUNCIONAMIENTO
 - 4.7. PAQUETE COMPUTACIONAL USADO EN ESTE ESTUDIO

Capítulo 4

4. Algoritmos para el diseño de esquemas de remediación y paquete computacional usado

4.1. DESCRIPCIÓN DEL ESQUEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO (ByT)

La optimización es un proceso para maximizar la efectividad de una remediación a un costo efectivo. La optimización es una responsabilidad continuada de las partes involucradas que operan, mantienen, y monitorean los sistemas de remediación. La meta de la optimización es por tanto, alcanzar una respuesta completa y finalmente el cierre del sitio en el tiempo más corto y con el mínimo gasto posible.

El diseño de un sistema de remediación para un acuífero contaminado involucra problemas ambientales, hidrológicos, técnicos y económicos. La tarea principal es localizar y caracterizar la pluma contaminante y, seleccionar una tecnología de remediación eficaz y eficiente. La conveniencia de un método propuesto depende de la ubicación y geometría de la pluma, las características hidrogeológicas del acuífero, las propiedades químicas del contaminante y la meta general de la remediación. Una vez que se ha elegido una tecnología, el esquema operacional y sus parámetros (por ejemplo, el número de pozos y su esquema de bombeo), pueden optimizarse para reducir los costos de remediación

El manejo de la remediación del agua subterránea por medio de las técnicas de optimización busca remover al máximo el contaminante mientras se minimizan los costos capitales, de operación y mantenimiento. Además, deben observarse las restricciones técnicas y los estándares de limpieza reglamentados. Usando esta aproximación para diseñar las operaciones de limpieza para la remediación de plumas contaminantes disueltas o de fase libre en el subsuelo, requiere capacidades de modelación predictivas en combinación con técnicas de optimización no lineal. Los parámetros operacionales pueden determinarse minimizando iterativamente una función objetivo que involucra costos reales o hipotéticos de

remediación. El procedimiento es similar al usado para la calibración automática de un modelo del proceso contra los datos de campo (llamado “modelación inversa”), donde los parámetros hidrogeológicos se determinan minimizando las diferencias entre la respuesta observada y la calculada del sistema.

4.1.1. DESCRIPCIÓN GENERAL

Para lograr la restauración ambiental de un sitio contaminado se requiere una gran cantidad de dinero y esfuerzo. En los últimos años se han logrado avances en la calidad del aire, de depósitos de residuos peligrosos, de basureros y sobre la calidad del agua superficial, aunque todavía existen retos en estas áreas. Entre los problemas ambientales más difíciles y costosos, a menudo los principales factores que limitan la clausura o cierre de los sitios contaminados, seguida de la restauración en la superficie (*ex situ*), se encuentra el del agua subterránea contaminada. La tecnología más ampliamente usada para remediar el agua subterránea ha sido el bombeo y tratamiento en la superficie (ByT).

Los sistemas de bombeo y tratamiento se han intentado para capturar y contener y en algunos casos, remediar plumas contaminantes presentes en el agua subterránea. Sin embargo, la historia ha mostrado que los sistemas de ByT son extremadamente ineficientes para remediar el agua subterránea a condiciones aceptables. Es común ver que las predicciones en el tiempo y del costo para alcanzar concentraciones blanco del agua subterránea, se encuentran en el rango de hasta 30 años y decenas de millones de dólares, respectivamente. Por esta razón, ha habido interés e investigación significativa en el desarrollo de nuevos métodos para mejorar la ejecución de los sistemas de ByT.

Actualmente la investigación se ha enfocado a la aplicación de Técnicas de Investigación de Operaciones para el diseño de sistemas de remediación. La ventaja principal de este procedimiento de optimización, matemáticamente formalizado con respecto a la aproximación convencional por prueba y error, para el diseño de sistemas de ByT, es que los objetivos de manejo y otras partes incluidas (por ejemplo, contención de la pluma a un bajo costo; maximización de la remoción de masa contaminante), se incorporan directamente en el proceso de diseño. Más aún, la optimización proporcionará un diseño de ByT que mejor alcance estos objetivos establecidos. Así, el impacto de cambiar los objetivos de manejo en el diseño del sistema puede examinarse explícitamente.

Los métodos convencionales de bombeo y tratamiento consisten en bombear agua subterránea a la superficie para tratarla. Sin embargo, en este trabajo se usa el término “Bombeo y Tratamiento (ByT)” en un amplio sentido para incluir cualquier sistema donde la extracción o la inyección del agua subterránea es parte de una estrategia de remediación. Aunque la efectividad de los sistemas de bombeo y tratamiento se puso en duda, después de más de dos décadas de uso, esta aproximación conserva una componente necesaria de algunos esfuerzos para la remediación del agua subterránea y es apropiada, tanto para la restauración como para la contención de una pluma contaminante.

De estudios recientes completados por el departamento de la Defensa de los Estados Unidos de Norteamérica, la Agencia de Protección del Ambiente (EPA), indican que la mayoría de los sistemas de bombeo y tratamiento no están operando como se diseñaron, tienen metas inalcanzables o indefinidas y no se han mejorado desde su instalación. No obstante, para cumplir con las regulaciones existentes, numerosos sistemas de bombeo y tratamiento continuarán operando durante años.

4.2. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

En las últimas décadas, se han introducido en la literatura diversos modelos numéricos que acoplan los modelos del flujo del agua subterránea y del transporte de solutos con las técnicas de optimización matemática que abordan importantes problemas de manejo de la calidad del agua subterránea. Ejemplos incluyen aquellos por Gorelick *et al.* (1983), Wagner y Gorelick (1987), Ahlfeld (1986, 1998), Andriecevic y Kitanidis (1990), Dougherty y Marryott (1991), Lee y Kitanidis (1991), Culver y Shoemaker (1992), Marryott *et al.* (1993), Karatzas y Pinder (1993), Tiedeman y Gorelick (1993), McKinney y Lin (1994), Rogers y Dowla (1994); Minsker y Shoemaker (1998), Zheng y Wang (1999b), Peralta (2001a, 2001b, 2002), Peralta *et al.* (2003). La aproximación de la simulación-optimización (S/O), es atractiva debido a que puede tomar en cuenta el comportamiento complejo de un sistema de flujo del agua subterránea e identificar la mejor estrategia de manejo para alcanzar un grupo dado de restricciones prescritas (Wagner, 1995). Amplias revisiones de la aproximación S/O pueden encontrarse en Gorelick (1983, 1990), Willis y Yeh (1987), Yeh *et al.* (2003), Gorelick *et al.* (1984, 1993), Ahlfeld y Heidari (1994); Ahlfeld y Mulligan (2000) y Ahlfeld y Sprong (1998).

Wagner (1995) presenta una revisión actual de la modelación S/O para el manejo del agua subterránea.

Algunos de los trabajos citados anteriormente combinan un método de optimización no lineal con un modelo de simulación de flujo y transporte. Al acoplar dichos modelos de simulación con las técnicas de optimización, pueden surgir dificultades asociadas con (1) los recursos computacionales necesarios para acomodar un gran número de variables de decisión y (2) con la formulación de ciertos objetivos y restricciones físicas y operacionales dentro de las funciones “continuas y diferenciables”. Las complejidades reales en la toma de decisiones y los costos fijos o enteros asociados y el comportamiento no convexo de procesos físicos complejos, tales como flujos multifásicos multicomponentes, pueden conducir a estas dificultades. Para aminorar dichos problemas, algunos investigadores han concebido el problema de remediación completo en términos de variables de decisión discretas (Hegazy, y Peralta, 1997; Peralta, 2001a); esta aproximación es la que se usa en este trabajo.

La principal motivación para el desarrollo de la aproximación S/O para el manejo de la calidad del agua subterránea es el elevado costo asociado con la remediación del agua subterránea. Debido a que la aproximación S/O ha mostrado ser capaz de reducir sustancialmente los costos de la remediación en diversas aplicaciones reales (por ejemplo, Greenwald, 1989; Sacks *et al.*, 1994; Rizzo y Dougherty, 1996; Wang y Zheng, 1997; Aly y Peralta, 1994; GeoTrans Inc., 2001; Zheng y Wang, 2002), es probable que en el futuro se use más ampliamente la aproximación S/O en el diseño de sistemas de remediación del agua subterránea y en otros problemas de manejo de la calidad del agua subterránea.

Actualmente ha surgido una nueva clase de métodos de optimización llamados “métodos heurísticos de optimización global”. Estos métodos incluyen el Recocido Simulado (Simulated Annealing, SA), Red Neuronal Artificial (Artificial Neural Network, ANN), Algoritmos Genéticos (Genetic Algorithms, GA), Aproximación Externa (Outer Approximation, OA) y Búsqueda del Tabú (Tabu Search, TS). Estos métodos globales están diseñados para investigar el espacio de la solución potencial para el pico más alto o para el valle más bajo. Los métodos globales a menudo requieren de un esfuerzo computacional intensivo, pero han sido más prácticos para su aplicación en computadoras personales a medida que ha aumentado la velocidad de las computadoras. Estos métodos también pueden manejar cualquier forma de la función objetivo y de las restricciones, así como cualquier tipo de

modelo de simulación, junto con la vinculación relativamente directa de los modelos de simulación con el algoritmo de optimización. Los códigos de optimización de transporte empleados en este trabajo usan una variedad de métodos de optimización globales para la búsqueda de la solución óptima.

En esta investigación, se considera el problema de periodo de manejo múltiple, es decir, se usa una aproximación de periodo de manejo múltiple que considera la realización de una secuencia de K decisiones. Un periodo de manejo consiste del intervalo de tiempo de la simulación en el que la variable de diseño elegida (es decir, la localización de los pozos de bombeo) y la intensidad correspondiente de su aplicación (por ejemplo, el régimen de bombeo) se mantienen fijas. La longitud de los periodos de manejo y la duración de los pasos de tiempo dentro de cualquier proceso del simulador (por ejemplo, un código de flujo y transporte), está relacionada sólo por los tiempos finales significativos de los periodos de manejo (Culver y Shoemaker, 1992). Esto permite, en principio, que los métodos de simulación numérica avanzada, tales como los esquemas adaptivos de paso de tiempo se incorporen fácilmente dentro del procedimiento de optimización. Más aún, se permiten las metas y prioridades de manejo de tiempo variable. Por ejemplo, la meta global es minimizar los costos acumulados sobre el tiempo de vida del proyecto mientras que al mismo tiempo se satisfacen los requerimientos de limpieza. Un requerimiento adicional que se incorpora en este trabajo, es el limpieza de la pluma fuera del sitio a la máxima concentración permitida (0.05 mg/L), en un tiempo más corto que la contaminación presente dentro del sitio con mayores concentraciones.

4.3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

Existen dos grupos de variables asociadas con un problema de manejo del agua subterránea: las *variables de decisión* y las *variables de estado*. Las variables que pueden usarse para definir y diferenciar las decisiones alternativas se conocen como *variables de decisión* (Gorelick *et al.*, 1993). Una *variable de decisión* primaria es el régimen de *bombeo o de inyección de los pozos*. Otras posibles variables de decisión incluyen las posiciones de los pozos y el estado “*on/off*” de un pozo (Zheng y Wang, 2001). Éstas variables de decisión pueden especificarse o manejarse en el proceso de cálculo para identificar su mejor combinación, también llamada como la política o estrategia de manejo óptima. Las variables

que describen las condiciones del flujo y transporte de un acuífero se conocen como *variables de estado*. Las *variables de estado* más comunes son la carga hidráulica, que es la variable dependiente en la ecuación de flujo del agua subterránea; y la concentración, que es la variable dependiente en la ecuación de transporte. En un modelo acoplado de simulación-optimización, la componente de la simulación actualiza las variables de estado y la componente de optimización determina los valores óptimos de todas las variables de decisión.

Un problema de optimización se define en términos de *una función objetivo y un grupo de restricciones*. La función objetivo puede formularse, por ejemplo, como el valor neto presente de los costos de manejo, tomado sobre un horizonte de planeación ingenieril. Los costos pueden incluir los costos capitales asociados con la perforación e instalación de un pozo y los costos operacionales asociados con el bombeo y/o tratamiento sobre la duración del proyecto. También son posibles otras formas de la función objetivo. Por ejemplo, para un sistema de contención de la contaminación a largo plazo, la función objetivo podría definirse simplemente en términos del régimen total de bombeo, si los costos de la perforación e instalación por una sola vez son despreciables comparados con los costos acumulados del bombeo y tratamiento (Wang y Zheng, 1997). Para un problema de diseño de remediación, las funciones objetivo alternativas incluyen la *maximización* de remoción de la masa contaminante por un sistema de remediación o la *minimización* de la masa contaminante que permanece en el acuífero (Aly y Peralta, 1999). Algunos problemas para el diseño de una red de monitoreo o de remediación, podrían formularse como problemas múltiojetivo (Karatzas y Pinder 1996; Cieniawski *et al.*, 1995; Reed *et al.*, 2001). La forma exacta de la función objetivo está determinada por la naturaleza del problema individual.

En todos los casos, los objetivos de manejo deben lograrse dentro de un grupo de *restricciones* que pueden derivarse de las condiciones técnicas, económicas, legales o políticas asociadas con el proyecto. Estas restricciones pueden aplicarse tanto a las variables de decisión como a las variables de estado. Estas pueden tomar la forma de *igualdades* o *desigualdades*. Las restricciones en las variables de decisión pueden incluir el número y posiciones de los pozos candidato y los límites superior e inferior de los caudales de bombeo/inyección en cada pozo candidato. Las restricciones en las variables de estado, podrían incluir el requisito de que las cargas hidráulicas se mantengan por arriba o debajo de un cierto nivel, o que las concentraciones del contaminante no exceden las normas

reguladoras en los puntos conforme a las especificadas.

En términos generales, una función objetivo y grupo de restricciones típicas, encontrado en problemas de manejo del agua subterránea puede expresarse formalmente como sigue (Ahlfeld, 1990):

$$\text{Minimice (o maximice) } J = a_1 \sum_{i=1}^N y_i + a_2 \sum_{i=1}^N y_i d_i + a_3 \sum_{i=1}^N y_i |Q_i| \Delta t_i + a_4 \sum_{i=1}^N M_i \quad (4-1)$$

sujeta a las siguientes restricciones

$$\sum_{i=1}^N y_i \leq NW \quad (4-2)$$

$$Q_i^{\min} \leq Q_i \leq Q_i^{\max} \quad (4-3)$$

$$h_m^{\min} \leq h_m \leq h_m^{\max} \quad (4-4)$$

$$h_m^{\text{out}} - h_m^{\text{in}} \geq \Delta h_m^{\min} \quad (4-5)$$

$$C_m^{\min} \leq C_m \leq C_m^{\max} \quad (4-6)$$

$$Q_m = A \sum_{i=1}^{I2} Q_i + B \quad (4-7)$$

donde, en la función objetivo,

J = objetivo de manejo en términos de los costos totales o volumen total de agua extraída o masa de soluto removido.

N = número total de variables de decisión a optimizar,

y_i = variable binaria indicando si el pozo i está activo ($y_i=1$) o no ($y_i=0$),

d_i = profundidad de la perforación asociada con el pozo i ,

Q_i = caudal de bombeo/inyección del pozo i ,

Δt_i = duración del bombeo o inyección asociados con el pozo i ,

M_i = cantidad de masa del soluto removida por el pozo i ,

a_1 = costo capital fijo por pozo en términos de dólares u otras unidades actuales,

a_2 = costo de instalación/perforación por unidad de profundidad de perforación,

a_3 = costo de bombeo/tratamiento por unidad de volumen de agua,

a_4 = factor del costo por unidad de peso de la masa del soluto,

Entre las ecuaciones de las restricciones, la ecuación (4-2) establece que el número total de pozos activos no debe exceder un número predeterminado, NW , fuera de los N pozos candidato. La ecuación (4-3) restringe el caudal de cualquier pozo de manejo entre los valores mínimo y máximo especificados (Q_i^{\min} y Q_i^{\max}). La ecuación (4-4) es una restricción sobre la carga hidráulica y cualquier posición de monitoreo, h_m , pidiendo que se mantenga dentro de los límites inferior y superior especificados (h_m^{\min} y h_m^{\max}). La ecuación (4-5) es

esencialmente una restricción del gradiente hidráulico, pidiendo que la diferencia de carga entre cualquier par de pozos de monitoreo “externos” o “internos”, sea mayor que un valor mínimo, Δh_m^{\min} . La ecuación (4-6) restringe la concentración en cualquier posición de monitoreo, C_m , para el intervalo entre los límites inferior y superior especificados (C_m^{\min} y C_m^{\max}). Por último, la ecuación (4-7) es una restricción de balance pidiendo que el caudal de bombeo/inyección de un pozo en una posición arbitraria, Q_m , sea proporcional a la suma de los caudales para las variables de decisión, I_1 a I_2 , donde A y B son constantes. Por ejemplo, si el bombeo total de cinco pozos de manejo será reinyectado al acuífero a través de una zanja de infiltración que consiste de 10 celdas del modelo, los coeficientes A y B pueden agruparse a 0.1 y 0, respectivamente, para reinyectar el agua extraída por igual entre las 10 celdas.

En la discusión anterior, se supone que la posición y el caudal de cualquier pozo, no varía con el tiempo durante toda la duración del periodo de planeación. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, puede ser ventajoso variar las posiciones y los caudales de los pozos con el tiempo en respuesta a los cambios de las condiciones de flujo y transporte. Para un problema de optimización dependiente del tiempo, la longitud total del periodo de planeación se divide en un número de periodos de tiempo más cortos, llamados “*periodos de manejo*”, cada uno de los cuales está asociado con un grupo de variables de decisión. La función objetivo, como se expresa en la ecuación (4-1), puede expandirse para integrar sobre todos los periodos de manejo. En resumen, los costos sobre periodos de manejo futuros, puede ajustarse para una tasa de descuento dada. Como lo demostró Culver y Shoemaker (1992), el uso de periodos de manejo múltiples, generalmente conduce a menores costos totales o caudales totales de bombeo/inyección. Sin embargo, no siempre será práctico usar un número muy grande de periodos de manejo para una aplicación en campo. Por ejemplo, aumentando el número de periodos de manejo, viene acompañado por el aumento en el número de variables de decisión, requiriendo sustancialmente mayor esfuerzo computacional; también, el ajuste frecuente de los caudales y/o posiciones de los pozos puede ser difícil en campo.

Un prerrequisito para aplicar la aproximación de S/O es la disponibilidad de un modelo de simulación calibrado de flujo como MODFLOW y/o de transporte MT3D. Las incertidumbres incluidas en los modelos de simulación, obviamente afectarán la identificación de las

soluciones óptimas. Para considerar tales incertidumbres y los riesgos asociados, se han desarrollado diversas aproximaciones estocásticas (por ejemplo, Wagner y Gorelick, 1987, 1989; Tiedeman y Gorelick, 1993; Minsker y Shoemaker, 1998; Freeze y Gorelick, 1999; Russell y Rabideau, 2000). Una aproximación consiste en traducir las incertidumbres en restricciones probabilísticas. Por ejemplo, se puede especificar que las restricciones se satisfacen con una confiabilidad específica, digamos del 95%. Otra aproximación es expresar un parámetro incierto del acuífero, como la conductividad hidráulica, en términos de múltiples realizaciones. Entonces, se pueden especificar restricciones que satisfagan todas las realizaciones, en lugar de considerar una sola realización en la aproximación determinística.

4.4. TÉCNICAS DE SOLUCIÓN DE LA OPTIMIZACIÓN

El problema de optimización como se definió anteriormente puede resolverse a través del ajuste manual por *prueba y error* o mediante una técnica de *optimización formal*. Mientras que el método de prueba y error es simple y por ello se ha usado ampliamente, probando y verificando cientos a miles de soluciones de prueba, es tedioso y no puede garantizar que la solución óptima se ha identificado. Por otro lado, una técnica de optimización puede usarse para identificar la solución óptima, e igualmente importante, para demostrar si un escenario de manejo particular o alternativa de remediación es factible, en términos de cumplir con el objetivo de manejo y satisfacer todas las restricciones.

Normalmente se han usado técnicas de programación matemática para la optimización de problemas de manejo del agua subterránea, incluyendo, 1) la programación lineal (LP) (ejemplo, Lefkoff y Gorelick, 1987); 2) programación no lineal (NLP) (ejemplo, Ahlfeld *et al.*, 1988); 3) la programación lineal de entero mixto (MILP) (ejemplo, Willis, 1976 y 1979); 4) programación no lineal de entero mixto (MINLP) (ejemplo, McKinney y Lin, 1994, 1995); y 5) la programación dinámica diferencial (DDP) (por ejemplo, Culver y Shoemaker, 1992; Sun y Zheng, 1999). La LP sólo es aplicable cuando el modelo de simulación del acuífero y la función objetivo, son lineales. Cuando ninguno de ellos puede tratarse como lineal, debe aplicarse NLP. En problemas de optimización donde se incluyen las variables de decisión discretas, como la posición de los pozos y los costos capitales fijos, se usan MILP o MINLP. La DDP es particularmente eficiente para los problemas de optimización con un número grande de periodos de manejo.

La programación lineal es computacionalmente eficiente y se ha implementado en diversos códigos prácticos de simulación-optimización como AQMAN (Lefkoff y Gorelick, 1987; Gorelick *et al.*, 1993), MODMAN (Greenwald, 1994 y 1999), y MODOFC (Ahlfeld y Riefler, 1999), que sólo incluyen restricciones relacionadas con el flujo. La principal limitación de la programación lineal es que el método está restringido a los acuíferos confinados y por lo general, no puede tratar eficazmente con problemas del transporte de solutos. La programación no lineal y la programación dinámica tienen una aplicación mucho más amplia. Sin embargo, en estos métodos es necesario evaluar las derivadas (o gradientes) de la función objetivo con respecto a las variables de decisión (y también las variables de estado para DDP); ésta es la razón por la que estos métodos a menudo son llamados como métodos del “*gradiente*”. Mientras que los métodos del gradiente pueden ser ventajosos en términos de la eficiencia computacional, también tienen algunas limitaciones significativas. **Primero**, si la función objetivo es muy compleja y no lineal, pueden existir múltiples puntos óptimos locales en el espacio de solución. Como resultado, un método del gradiente puede entramparse en un óptimo local, fallando así para identificar la solución óptima global. **Segundo**, el cálculo del gradiente es una fuente principal de dificultad numérica, que puede conducir a la inestabilidad y a problemas de convergencia.

Más recientemente, una clase de métodos de optimización basada en técnicas de investigación heurística se ha aplicado a los problemas de manejo del agua subterránea, incluyendo simulated annealing (SA), los algoritmos genéticos (GA), la búsqueda del tabú (TS), las redes neuronales artificiales (ANR), y la aproximación externa (EA). Éstas técnicas de optimización se han llamado colectivamente como los *métodos de optimización global*, debido a su habilidad para identificar el óptimo global o cuasi-global. También, se han llamado como métodos del “gradiente libre”, debido al hecho de que imitan ciertos sistemas naturales, tales como la evolución biológica en el caso de los algoritmos genéticos, para identificar la solución óptima, en lugar de estar guiados por los gradientes de la función objetivo. Aun así, algunos elementos de búsqueda basados en el gradiente pueden incorporarse dentro de una estructura de optimización global (Goldberg, 1989; Sen y Stoffa, 1995; Glover y Laguna, 1997).

Los métodos de optimización global por lo general requieren intensos esfuerzos computacionales. A pesar de esto, sin embargo, se están usando cada vez más para resolver problemas de manejo del agua subterránea aprovechando su habilidad para

identificar el óptimo global, su eficiencia para manejar variables de decisión discretas como posiciones de los pozos y la facilidad y generalidad con las que pueden ligarse con cualquier modelo de simulación de flujo y transporte. Ejemplos de la aplicación del simulated annealing (SA) a problemas de optimización de diseños de remediación pueden citarse a Dougherty y Marryott (1991), Rizzo y Dougherty (1996), y Wang y Zheng (1998). Ejemplos de la aplicación de algoritmos genéticos incluyen McKinney y Lin (1994), Wang y Zheng (1997), y Reed *et al.* (2000). Ejemplos de la aplicación de redes neuronales artificiales incluyen Ranjithan *et al.* (1993), Rogers y Dowla (1994), Aly y Peralta (1999), SSOL (2001). Las primeras aplicaciones de aproximación externa y búsqueda del tabú a los problemas de remediación de agua subterránea son presentadas por Karatzas y Pinder (1993, 1996) y Zheng y Wang (1999b), respectivamente.

Los intensos requisitos computacionales de los métodos de optimización global pueden mitigarse de diferentes maneras. Por ejemplo, Zheng y Wang (1999b) presentan una aproximación integrada en la que un algoritmo de optimización global -la búsqueda del tabú- se usa para encontrar las posiciones óptimas de pozos, mientras la programación lineal se usa para encontrar los caudales óptimos de bombeo. En esencia, el extenso problema de entero mixto se descompone en subproblemas más pequeños, cada uno de los cuales tiene un número mucho más pequeño de variables de decisión para que la solución óptima pueda alcanzarse mucho más rápido. Aly y Peralta (1999) combinan las redes neuronales artificiales con un algoritmo genético para reducir el número necesario de simulaciones hacia adelante. La idea es usar redes neuronales artificiales para construir una función respuesta después de que se ha realizado un cierto número de simulaciones hacia adelante y entonces se usa la función respuesta hacia adelante en lugar del modelo de simulación. Zheng y Wang (2002) demuestran la aplicación de un GA acoplado y una aproximación de la función respuesta para la optimización de un sistema de bombeo y tratamiento en la Reservación Militar de Massachusetts.

Estas aproximaciones de optimización se resumen brevemente abajo, junto con las referencias para información adicional.

Algoritmos de Optimización Global (GO)

La optimización global (GO) está encaminada a encontrar la mejor solución de problemas de optimización restringidos que tiene varios óptimos locales (Gill, et al., 1981; Pinter, 1996). La

aproximación GO tiene ventaja particular por problemas en los que otras técnicas de optimización tienen dificultades, debido a la existencia de extremos múltiples y/o dificultades para definir funciones analíticamente. Un problema GO con restricciones cerradas puede considerarse como (Solomatine, 1998) la búsqueda de un optimizador x^* tal que:

$$f^* = f(x^*) = \min_{x \in X} f(x) \quad (4-8)$$

donde la función objetivo $f(x)$ se define en el intervalo finito de la región cerrada del espacio Euclidiano n-dimensional como:

$$X = [x \in \mathfrak{R}^N : a \leq x \leq b \text{ (para cada dimensión)}] \quad (4-9)$$

Este problema de optimización restringido puede transformarse a un problema de optimización no restringido, introduciendo una función penalizada con un valor alto fuera de las restricciones especificadas. En casos reales, cuando el valor exacto de un optimizador es difícil de encontrar, se habla sobre su estimación y, correspondientemente, sobre la estimación mínima.

Hay varios algoritmos posibles para investigar los mínimos globales en problemas GO. Las bases de estos algoritmos se encuentran en Pinter (1996), Törn y Zilinskas (1989), y Törn y Viitanen (1994). Probablemente el algoritmo GO más popular es el algoritmo genético, GA.

Programación lineal (LP)

Cuando el acuífero es confinado y la función objetivo es una función lineal de los caudales de bombeo, LP es una técnica de solución de optimización altamente eficiente. LP se ha aplicado ampliamente en problemas de manejo de los recursos del agua. También se aplica a problemas de contención hidráulica y en el diseño de zonas de captura.

La técnica más comúnmente usada para resolver problemas LP es el método simplex (por ejemplo, Press *et al.*, 1990). Para la solución óptima, investiga a lo largo de los vértices del polígono que representan las restricciones. En cada iteración, se mueve al vértice adyacente que da mayor perfeccionamiento en la función objetivo. El procedimiento de búsqueda se detiene cuando el perfeccionamiento ya no es posible. En general, la solución final puede ser

una de tres casos: (1) la solución es única (la solución óptima está en un vértice); (2) existen infinitamente muchas soluciones (la línea de la función objetivo coincide con una de las líneas de restricción); y (3) no existe solución (no hay región posible). Para problemas de maximización, puede haber situaciones donde la solución es ilimitada.

Algoritmos genéticos (GA)

Los algoritmos genéticos (GAs) son técnicas de investigación desarrolladas por Holland (1975) y pertenecen a una clase más amplia de algoritmos evolutivos (EA) que se basan en la idea de modelar un proceso de búsqueda de evolución natural, investigando a través del espacio de decisión para las soluciones óptimas (Goldberg, 1989; Ritzel y Ranjithan, 1994; Solomatine, 1998). Los algoritmos genéticos simples consisten de tres operaciones básicas: (1) la selección, (2) la intersección (unión), y (3) la mutación (Goldberg, 1989). Usando los algoritmos genéticos, se forma una población de soluciones candidato, o “condiciones”, que típicamente es una representación binaria de diferentes decisiones. Para este trabajo, cada condición (llamado un cromosoma) será una representación binaria de un grupo de caudales de bombeo y posiciones de los pozos. Entonces, estas condiciones se evalúan en su funcionamiento (aptitud) con respecto a la función objetivo y sus restricciones que en este trabajo requieren que se ejecuten los modelos de simulación de flujo y de transporte para los caudales de bombeo y posiciones de los pozos candidato. Usando este valor de aptitud, se seleccionan las condiciones para incorporar la población de la unión usando una de varias aproximaciones de la selección que favorecen la condición con la aptitud más alta, “la supervivencia del más apto”. La operación de intersección o unión involucra asignar al azar un compañero de la unión desde dentro de la población de la unión a cada condición. La aptitud entre las dos condiciones tiene lugar con una probabilidad especificada. Si la aptitud no ocurre, las condiciones del padre sobreviven en la próxima generación. Cuando la aptitud ocurre, se seleccionan una o más situaciones de intersección al *azar* de las condiciones y se intercambia información genética entre los dos cordones del padre en la posición(es) de la *intersección* para formar dos hijos. Entonces los padres se reemplazan en la población por los hijos para mantener un tamaño estable de la población. Finalmente, la *mutación* ocurre cuando se cambian los trozos de un cordón, llamados genes, se cambian al azar con una probabilidad especificada. Repitiendo estas tres operaciones básicas para varias generaciones (requiriendo muchas iteraciones del modelo de simulación), el funcionamiento de la población continúa mejorándose.

Para problemas de agua subterránea, los GAs son muy flexibles para acomodar la representación explícita del problema de la localización del esfuerzo. Un ejemplo de una solución codificada se muestra en la Figura 4-1. Aquí, la dirección del esfuerzo (inyección o extracción), está controlada por el primer bit, la ubicación de la coordenada x de los pozos es el segundo gen, la coordenada y es codificada en el tercer gen y el último gen contiene el régimen del esfuerzo. Los límites, mínimo y máximo, para todas las variables de decisión se usan para mapear el código binario para los números reales. Algunas formulaciones requieren un grupo de posiciones candidato cuyas localizaciones son fijadas. Sin embargo, la estructura de la variable de decisión mostrada en la Figura 4-1, permite que el número de esfuerzos candidato sea reducido acomodando su ubicación explícitamente como variables de decisión (Ahlfeld y Mulligan, 2000).

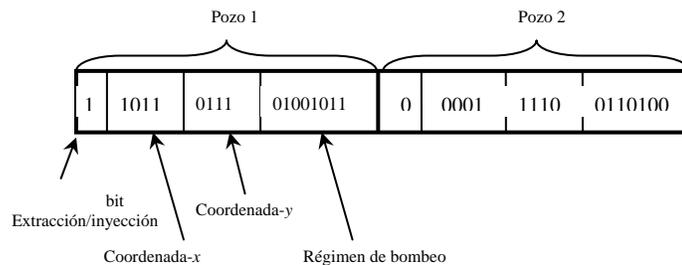


Figura 4-1. Ejemplo de codificación de la variable de decisión en un algoritmo genético. En este caso, cuatro variables de decisión están asociadas con cada pozo candidato: la dirección del bombeo, las coordenadas x e y del pozo y el caudal de bombeo (Tomada de Ahlfeld y Mulligan, 2000).

Códigos generales basados en GA. El código MGO (Modular Groundwater Optimizer) (Zheng y Wang, 2000) usado en este trabajo, es un modelo general de simulación-optimización para el manejo de la calidad del agua subterránea. MGO acopla los simuladores de flujo y transporte (MODFLOW y MT3DMS) con tres métodos de optimización global, incluyendo los algoritmos genéticos. MGO puede acomodar funciones altamente no lineales y objetivos complejos y maneja varios tipos de restricciones encontradas comúnmente en campo tales como cargas hidráulicas, gradientes hidráulicos, flujos y concentraciones. El código SOMOSLITE (Peralta y SSOL, 2001), se implementa con varios algoritmos de optimización, incluyendo algoritmos genéticos y redes neuronales artificiales. SOMOS puede usarse para abordar un amplio rango de problemas volumétricos, económicos o ambientales, incluyendo el manejo del agua subterránea. El código SOMOS también soporta MODFLOW y MT3DMS como sus componentes de la simulación.

Simulated Annealing (SA)

El Recocido Simulado (Simulated Annealing, SA), es una técnica que imita el proceso termodinámico de enfriamiento de sólidos, en el que un sólido en un baño de calor, inicialmente se calienta un material hasta obtener un líquido, aumentando la temperatura tal que todas las partículas se encuentran distribuidas al azar en la fase líquida. Esto se sigue por el enfriamiento lento, tal que todas las partículas alcanzan el estado de energía mínima donde ocurre la cristalización. El Recocido Simulado usa esta analogía para la búsqueda de las configuraciones de “mínima energía” de las variables de decisión, donde la energía está representada por el valor de la función objetivo para una solución dada. Las reglas de transición de un estado, o configuración, al siguiente se aplican estocasticamente, de modo que una solución inferior será elegida antes que una mejor configuración. La probabilidad de que esto ocurra es mayor en las primeras etapas del proceso annealing (recocido) que en las últimas etapas, cuando la temperatura del sistema fue enfriada. La naturaleza estocástica del proceso de búsqueda asegura que el algoritmo tiene un medio de evadir el óptimo global. Metropolis *et al.* (1953), introdujo un algoritmo simple para incorporar estas ideas en la optimización. La temperatura se mantiene fija para un cierto número de cambios de la configuración y entonces se disminuye. Al principio, un valor más alto de la temperatura permite al algoritmo saltar fuera del mínimo local y sigue buscando una mejor configuración. Después, una temperatura más baja tiende a confinar la búsqueda a un área local y permite que el algoritmo converja.

El Recocido Simulado, es una manera conveniente de encontrar un extremo global de una función que tiene muchos extremos locales y no puede suavizarse. La función objetivo a minimizar representa la energía en los procesos termodinámicos, mientras la solución óptima corresponde a la configuración del cristal. El concepto básico del Recocido Simulado radica en permitir al procedimiento moverse de vez en cuando en forma “ascendente” (es decir, una solución que no conduce a una mejor función objetivo), aumentando la probabilidad de que se encuentre un mínimo global.

Tabu Search (TS)

La Búsqueda del Tabú (Tabu Search, TS), es otro método heurístico de optimización global que se basa en una analogía a la memoria humana. La forma real de búsqueda del *tabú* se basa en el trabajo de *Glover* (1986 y 1989) e involucra la búsqueda secuencial con una memoria a corto plazo (llamada la lista del tabú), de soluciones que se consideraron

recientemente. Iniciando con una solución factible, un grupo de soluciones cercanas (en términos de posiciones de los pozos y caudales de bombeo similares) se verifica primero con la lista del tabú y se rechaza si se ha considerado recientemente. Las nuevas soluciones se evalúan entonces con respecto a la función objetivo y a las restricciones. La mejor solución se inserta entonces a la lista del tabú y será la solución actual. Este proceso continúa hasta que todas las soluciones cercanas se etiquetan como *tabú*, en cuyo punto el algoritmo inicia en un nuevo punto de búsqueda. Una memoria del tabú a largo plazo se usa para seleccionar nuevos puntos en una manera que se alienta a la exploración de nuevas regiones de la solución. La memoria del tabú a largo plazo registra la frecuencia con que el valor de cada variable de la solución (por ejemplo, cada posición de los pozos) se ha usado en la búsqueda. En la generación de nuevas soluciones, los valores que se han usado menos frecuentemente tienen la probabilidad más alta de ser seleccionados. Este proceso asegura que esas nuevas regiones de la solución son exploradas y crean las capacidades de la búsqueda global del algoritmo.

Redes Neuronales Artificiales (Artificial Neural Network, ANN)

Otra aproximación es la de redes neuronales artificiales, que no se usan como un algoritmo de optimización, sino como un sustituto de los modelos de simulación, computacionalmente intensivos durante el proceso de optimización. Existen muchos tipos diferentes de redes neuronales artificiales, pero los más comúnmente usados se llaman redes neuronales multicapa de alimentación hacia adelante (Rumelhart, 1987; Rogers y Dowla, 1994). Estos tipos de redes neuronales esencialmente crean modelos de regresión no lineal favorablemente generalizados, en los que un grupo de pesos se ajustan (“preparación”) a un grupo de datos de entrada y salida (“entrenamiento”). Las entradas podrían ser los caudales de bombeo y las salidas los niveles del contaminante en los puntos de conformidad, con los datos de entrenamiento que provienen de las corridas de los modelos de simulación del flujo y transporte. Se han mostrado que las redes neuronales artificiales son aproximadores de la función universal, si se usa la estructura apropiada. Las redes neuronales multicapa consisten de una capa de entrada, una capa de salida y una o más capas ocultas. La capa de entrada es la primera capa, que recibe los datos de entrada y los escala para asegurar que los valores permanezcan dentro de un intervalo razonable (a menudo entre 0 y 1). La capa de salida es la última capa, que produce las predicciones de salida. Las capas ocultas contienen nodos (neuronas) que transforman los datos usando varias funciones matemáticas predefinidas, tales como una función Gaussiana o una función Sigmoidal. Las neuronas se

unen en una red, con cada conexión en la red que tiene un peso entre 0 y 1. Los pesos se ajustan durante el entrenamiento, pero la estructura de la red neuronal (el número de capas, el número de nodos en cada capa, las conexiones entre las capas y las funciones empleadas en cada neurona), debe determinarse a priori usando la experiencia y alguna experimentación (Principe *et al.*, 1999).

La red neuronal artificial se usa como una función respuesta para reemplazar el modelo de simulación dentro de los algoritmos de optimización. Usando la red neuronal artificial permite más soluciones potenciales para que sean consideradas por el algoritmo de optimización, debido a que estima los resultados de la simulación más rápido que toda la simulación numérica pueda realizar. Sin embargo, los resultados estimados de la red neuronal artificial no pueden imitar al modelo de simulación completamente, tal que las soluciones que parecen factibles realmente no pueden serlo. De aquí que, siempre deben probarse las soluciones generadas usando una red neuronal artificial con el modelo completo de transporte después de la optimización.

En general, la remediación de un acuífero contaminado es un problema complejo y costoso. Normalmente el método de bombeo y tratamiento se usa para este propósito, instalando y operando un grupo de pozos de extracción/inyección para bombear y tratar el agua subterránea en la superficie. El tiempo de arribo de un contaminante se calcula con base al método llamado "trazado de partículas" y es una función muy no lineal y convexa de los caudales de bombeo/inyección y de las posiciones de los pozos. Por consiguiente, las técnicas de optimización global se usan para determinar los caudales óptimos de bombeo. La técnica debe acoplarse corriendo el modelo de simulación, que para este caso es el modelo del trazado de partículas (FLOWPATH o MODPATH). Este tipo de modelo acoplado es computacionalmente muy demandante. La posibilidad de aplicar ANN para reproducir el modelo de simulación se ha investigado (Maskey *et al.*, 2000). El modelo ANN se ha especializado con base a los datos de la simulación (caudales de bombeo) para obtener el tiempo o el costo óptimo de limpiado. Entonces, la herramienta de optimización global se corre en paralelo con el modelo de la red neuronal de la propagación hacia atrás del error, tomando su salida en cada iteración para determinar la estrategia óptima de bombeo. El resultado obtenido por el modelo ANN muestra una exactitud razonable y la aplicación de ANN reduce notablemente el tiempo requerido por la simulación del modelo físico. El ANN debe entrenarse con intervalos más finos de las variables de decisión para producir

resultados exactos. La investigación puede extenderse además para un caso en que se aumenta el número de pozos. También se aconseja usar ANN para calcular las regiones en el espacio de búsqueda, asociadas con la probabilidad más alta de encontrar el mínimo global para hacer la optimización global más rápida y más exacta.

4.5. VALIDEZ, VENTAJAS Y DEBILIDADES

Desde principios de los 80s, muchos investigadores han mostrado que las técnicas de optimización pueden usarse junto con los modelos de simulación de acuíferos para diseñar sistemas de bombeo y tratamiento más rentables que los métodos tradicionales de prueba y error. Sin embargo, aunque se han hecho avances significativos en el desarrollo teórico de la aproximación de S/O, su aplicación a problemas reales a escala de campo sigue siendo limitada. Diversos factores pueden contribuir a esta falta de aplicaciones prácticas. *Primero*, el uso de la aproximación S/O requiere intensas capacidades computacionales, haciendo de esta manera intratable muchos problemas tridimensionales complejos de campo. *Segundo*, existen actualmente pocos códigos de S/O de propósito general que sean fáciles de usar y disponibles para los practicantes a nivel de proyectos en campo. Finalmente, las ventajas de la aproximación S/O sobre la aproximación tradicional de prueba y error para resolver problemas del mundo real, no se han demostrado adecuadamente ya que la mayoría de los estudios presentados en la literatura utilizan ejemplos hipotéticos sencillos, a excepción de los casos reales presentados por Peralta (2002), Zheng y Wang (2002) y Greenwald (1999) de los que se han tomado las bases científicas para este trabajo.

Un problema de optimización propiamente definido se puede resolver a través del ajuste manual por prueba y error o usando una técnica de optimización formal. Mientras que el método de prueba y error es simple y ampliamente usado, normalmente está limitado en la práctica a un número pequeño de simulaciones (típicamente 10-50) ya que es una labor intensa. Los códigos de optimización de transporte evalúan más eficazmente el espacio de la solución potencial, tal que miles de simulaciones se realizan típicamente en forma automática y cada ronda sucesiva de nuevas simulaciones se diseña para que sea “más prometedora” que la ronda anterior.

Las ventajas importantes de los códigos de optimización de transporte incluyen lo siguiente:

- Pueden evaluarse muchas más combinaciones de los caudales para los pozos de extracción e inyección usando algoritmos de búsqueda que se consideran más eficaces que la búsqueda por prueba y error o búsqueda al azar.
- El proceso de especificar matemáticamente una función objetivo y un grupo de restricciones es necesario para la optimización de transporte y este proceso (frecuentemente pasado por alto durante la modelación por prueba y error), fuerza a que las metas y estrategias involucradas sean consideradas y comparadas.
- Ya que es más automatizada que la prueba y error, la optimización de transporte es menos propensa a desviarse al seleccionar los caudales y posiciones de los pozos y por consiguiente es más probable descubrir soluciones inesperadas.

Las limitaciones de los códigos de optimización de transporte incluyen:

- Se debe desarrollar un modelo de flujo y transporte del sitio que se considere como un predictor razonable para los propósitos del diseño.
- La complejidad de aplicar algoritmos de transporte *no lineales* requiere experiencia especializada para la mayoría de los problemas del mundo real.
- Los códigos son muy intensos en computadora y requirieren potencialmente la simplificación del modelo de simulación y/o el uso dedicado de una o más computadoras.

Una limitación que pertenece tanto a la prueba y error como al uso de algoritmos de optimización de transporte, es que los resultados óptimos se basan en las predicciones de los modelos, que están sujetos a incertidumbre. Existen diversas aproximaciones para considerar la incertidumbre en el proceso de optimización, pero éstos no se evaluaron en este trabajo.

4.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL COSTO Y EL FUNCIONAMIENTO

Un factor esperado que afecta al costo y el funcionamiento de la optimización de transporte es el tiempo requerido para completar cada simulación del modelo (ya que por lo general, miles de simulaciones se realizan para cada formulación de optimización). El tiempo de simulación está influenciado por el tamaño de la malla del modelo (filas, columnas, capas), la

heterogeneidad dentro del modelo, el número de contaminantes que deben simularse, el tiempo de proyección que debe simularse y el tiempo invertido que debe emplearse para mantener la exactitud dentro del modelo numérico. Para este trabajo, los límites se asignaron en el tiempo de la simulación (no más de dos horas por simulación de transporte) y el número de contaminantes simulados rigurosamente con el modelo de transporte, que para este caso, sólo se considera uno, el cromo hexavalente, Cr(VI).

La flexibilidad de usar diferentes algoritmos de optimización no lineal dentro de un código específico integrado, también puede impactar el costo y la actuación. Diferentes algoritmos pueden ser más eficientes para diferentes tipos de problemas, así la habilidad para seleccionar aproximaciones con múltiples algoritmos es ventajosa. También, algunos códigos de optimización contienen algoritmos para sustituir funciones apropiadas para el modelo de simulación, tales como las redes neuronales artificiales. Las funciones sustitutas pueden evaluarse mucho más rápidamente que el modelo de simulación original, entonces se usan en lugar del modelo de simulación para la optimización. Para modelos de simulación que consumen tiempo, estas aproximaciones pueden reducir el tiempo computacional y permiten que se evalúen más estrategias, pero también pueden introducir error adicional. También exigen especialización para implementarlos apropiadamente.

Combinando la aproximación de bombeo y tratamiento con otra tecnología, por ejemplo, *oxidación-reducción*, *bioremediación in situ*, *barreras de tratamiento*, *lavado del suelo*, *enjuague del suelo*, dan oportunidades adicionales para mejorar la efectividad del limpiado del agua subterránea, pero el costo se incrementa notablemente.

4.7. PAQUETE COMPUTACIONAL USADO EN ESTE ESTUDIO

Los paquetes computacionales de simulación-optimización usados en este trabajo son códigos de simulación-optimización de propósito general recientemente desarrollados, llamados Brute Force (Rumbaugh y Rumbaugh, 2003), MGO (Zheng y Wang, 2001 y 2002) y SOMOSLITE (Peralta, 2003). El primero es fácil de usar y proporciona resultados confiables, mientras que MGO y SOMOS más exactos para el diseño de sistemas de manejo de los recursos del agua, son más complicados de usar. En este trabajo se usan los dos primeros y se ha intentado aplicar SOMOS LITE.

Las características importantes de SOMOSLITE incluyen:

- (A). SOMOS es una familia de módulos (SOMO1, SOMO2 y SOMO3) basado en la modelación de simulación-optimización desarrollado para la remediación óptima de la contaminación, uso consuntivo y elaborar estrategias y diseños del manejo del agua subterránea.
- (B). Es un software probado que incluye diversos módulos de simulación para abordar medios porosos y fracturados acoplados con modelos de simulación como SWIFT, ARMOS, QUAL2E, entre otros.
- (C). Algoritmos de solución múltiple.
- (D). Función objetivo flexible. SOMOS permite elegir hasta 80 tipos de funciones objetivo incluyendo las lineales, cuadráticas, no lineales, enteras y no suavizadas. Además, puede combinarse cualquier número de estas funciones para propósitos de optimización multiobjetivo usando métodos de peso o Restricciones-E.
- (E). Variables y restricciones. SOMOS puede optimizar o restringir una amplia variedad de variables de decisión y variables de estado.
- (F). Compatibilidad. SOMOS puede leer grupos de datos de MODFLOW, STR, SWIFT, MT3DMS y SEAWAT.
- (G). Habilidad para calcular la carga en el revestimiento del pozo (con respecto a la celda central). Esto es muy útil para el manejo de acuíferos libres de espesor saturado delgado y para estimar el costo de vida hidráulico.
- (H). Habilidad para abordar sistemas en los que las celdas de bombeo o las celdas de control de la carga pueden estar o llegar a abatirse totalmente. Este problema no lineal o lineal por tramos no puede tratarse con los modelos normales de matriz respuesta.
- (I). Circuito automático y modelación post-optimización. Esto permite exactamente abordar sistemas no lineales (acuíferos libres y sistemas corrientes-acuíferos). El circuito procede hasta que el número máximo de ciclos especificados por el usuario o el criterio de convergencia para las variables de decisión es alcanzado. La simulación post-optimización verifica que los resultados en el sistema físico no lineal sean como los del modelo de optimización. Puede usarse la simulación Monte Carlo para estimar la confiabilidad de las estrategias óptimas desarrolladas.
- (J). Flexibilidad casi infinita en el tipo de problema abordado. Cualquiera de los diferentes tipos de función objetivo pueden combinarse con funciones objetivo compuestas.

- (K). Optimización de baja incertidumbre o para el manejo de riesgo. La optimización puede satisfacer simultáneamente las restricciones para un número ilimitado de grupos de condiciones de frontera asumidas y parámetros del acuífero (realizaciones). La confiabilidad de la estrategia calculada se determina a través de la simulación post-optimización Monte Carlo. Esta característica puede usarse con cualquier combinación de la función(es) objetivo y las restricciones.
- (L). Habilidad para elaborar curvas de costos.
- (M). Habilidad para manejar funciones objetivo y variables de estado definidas por el usuario (SOMO3).

El código SOMOS está escrito y compilado en Microsoft Visual C++ para correr en computadoras personales equipadas con procesador Pentium Intel compatible o superior. La versión más reciente corre bajo Windows NT/2000/XP. Información detallada se encuentra en el manual de usuario SOMOS (Peralta, 2003).

El manual de usuario para SOMOS también contiene información adicional sobre los algoritmos, incluyendo sugerencias para una aplicación eficaz. Los algoritmos usados en este trabajo son algoritmos “heurísticos”, lo que significa que no se garantiza encontrar la solución óptima global, pero que normalmente se ha encontrado en práctica que identifican lo que se cree que son soluciones óptimas casi globales. Existen algunos algoritmos que pueden garantizar encontrar el óptimo global, pero sólo pueden aplicarse a ciertos tipos de problemas (por ejemplo, de forma cerrada, funciones objetivo y restricciones diferenciables) y de aquí que no pueden aplicarse a los tipos de formulaciones considerados en este trabajo. Las características importantes del código Modular Groundwater Optimizer (MGO) (Zheng y Wang, 2001 y 2002) incluyen:

- **Algoritmos de solución múltiple.** El código MGO se lleva a cabo con tres métodos de optimización global, a saber, simulated annealing (SA), algoritmo genético (GA), y búsqueda del tabú (Tabu Search, TS). Además, MGO también incluye opciones para integrar la aproximación de la función respuesta con un método de optimización global, para mayor eficiencia computacional. Puesto que ninguna técnica de optimización es efectiva bajo todas las circunstancias, la disponibilidad de algoritmos de solución múltiple en un sólo sistema computacional, hace muy apropiado a MGO para una amplia gama de problemas de campo.

- **Función objetivo flexible.** La función objetivo del código MGO puede ser altamente no lineal y compleja. Puede acomodar múltiples términos del costo tales como costos capitales fijos, costos de perforación, costos de bombeo y costos del tratamiento. El problema de optimización puede formularse como minimización, maximización o multiobjetivo.
- **Variables de decisión duales discretas y continuas.** El código MGO puede usarse para perfeccionar ambas variables de decisión discretas simultáneamente como las posiciones de los pozos y las variables de decisión continuas como caudales de bombeo/inyección.
- **Periodos de manejo múltiple.** El código MGO puede proporcionar soluciones óptimas de periodos múltiples de manejo y reducir los costos de remediación para los problemas donde las condiciones del flujo del agua subterránea y del transporte de solutos varían significativamente con el tiempo.
- **Múltiples tipos de restricciones.** El código MGO puede acomodar muchos tipos de restricciones que normalmente se usan en los diseños de remediación, tales como, máximas capacidades de los pozos, mínimos gradientes hidráulicos hacia adentro y hacia afuera para una zona de captura, abatimientos en los pozos de bombeo y los máximos niveles de concentración en los puntos de cumplimiento. Además, MGO puede acomodar diversas restricciones de balance que relacionan una restricción con otra.
- **Totalmente compatible con MODFLOW y MT3DMS.** El código MGO es totalmente compatible con las diversas versiones de MODFLOW (Harbaugh y McDonald, 1996; McDonald y Harbaugh, 1988) y MT3DMS (Zheng y Wang, 1999a), que es la última versión de multiespecies de MT3D (Zheng, 1990). Los archivos de entrada del modelo de flujo y transporte que pueden usarse para MODFLOW y MT3DMS, antes de efectuar la optimización pueden usarse exactamente sin ninguna modificación. Así, todos los pre y pos-procesadores comercialmente disponibles para MODFLOW y MT3DMS se pueden usar para propósitos de pre y pos-procesamiento.

- 5. **MODELOS DE SIMULACIÓN DE FLUJO Y TRANSPORTE**
- 5.1. **COMPONENTES BÁSICAS DE LOS MODELOS DE FLUJO Y TRANSPORTE**
- 5.2. **REVISIÓN DEL MODELO CONCEPTUAL DEL SITIO**
- 5.3. **MODELO DE SIMULACIÓN DE FLUJO**
 - 5.3.1 **SELECCIÓN DEL CÓDIGO DE COMPUTADORA**
 - 5.3.2. **GEOMETRÍA DE LA MALLA DEL MODELO REVISADO**
 - 5.3.3. **CALIBRACIÓN DEL MODELO**
 - 5.3.4. **RESULTADOS DEL MODELO**
 - 5.3.5. **ZONA DE CAPTURA LOGRADA**
- 5.4. **MODELO DE SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE Cr(VI)**
- 5.5. **LOS HUECOS DE DATOS**
- 5.6. **CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL ESQUEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO (ByT))**

Capítulo 5

5. Modelos de flujo y transporte

En este capítulo se da una breve información del modelo base, así como la obtención del modelo de simulación revisado y sus componentes básicas de la técnica de simulación, que se ha usado para la optimización del diseño del sistema de contención y/o remediación de la pluma de Cr(VI) en el área de Buenavista.

Los dos modelos de simulación de flujo del agua subterránea MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988; Harbaugh y McDonald, 1996) y MT3DMS (Zheng, 1990; Zheng, 1996; Zheng y Wang, 1999a; Zheng y Wang, 2002; Zheng, y Bennett, 2002), son los modelos incorporados en los algoritmos de optimización (Brute Force, MODOFC, MGO y SOMOS).

5.1. COMPONENTES BÁSICAS DE LOS MODELOS DE FLUJO Y TRANSPORTE

La ecuación gobernante que describe el movimiento tridimensional del agua subterránea, asumiendo densidad constante es:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + q_z = S_s K_x \frac{\partial h}{\partial t} \quad (5-1)$$

donde:

h es la carga hidráulica [L];

t es el tiempo [T];

K_x , K_y , y K_z son las componentes principales de la conductividad hidráulica a lo largo de los ejes de coordenadas x , y , y z [LT^{-1}];

q_s es el flujo volumétrico de las fuentes/sumideros de fluidos por unidad de volumen de acuífero [T^{-1}]; y,

S_s es el almacenamiento específico [L^{-1}].

La ecuación (5-1) se resuelve en los modelos de optimización usando el modelo modular tridimensional de diferencias finitas del flujo del agua subterránea de US Geological Survey, MODFLOW89/96. Para una información detallada sobre las bases teóricas y aplicación de MODFLOW, se recomienda ver la documentación de McDonald y Harbaugh (1988), Harbaugh y McDonald (1996) y el manual de operación de GWV4 de Rumbaugh y Rumbaugh (2003).

La ecuación diferencial parcial que describe el transporte tridimensional de solutos en el agua subterránea está dada como:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (q_j C) + q_s C_s + \sum_{k=1}^N R_k = \frac{\partial(\theta C)}{\partial t} \quad (5-2)$$

donde:

C es la concentración del soluto [ML^{-3}];

D_{ij} es el coeficiente de dispersión hidrodinámica [L^2T^{-1}];

C_s es la concentración de sumideros/fuentes fluidas [ML^{-3}];

θ es la porosidad del medio acuífero [-];

q_s es la descarga específica o flujo Darciano [LT^{-1}];

$\sum_{k=1}^N R_k$, es el término de reacción química [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$].

La ecuación (5-2) se resuelve en los modelos de optimización, como MGO y SOMOS principalmente, usando el modelo tridimensional modular del transporte de solutos, MT3DMS (Zheng y Wang, 1999a), con diferencias finitas o uno de los modelos de trazado de partículas basados en los métodos mezclados Euleriano-Lagrangiano. El código MT3DMS, utiliza directamente la solución de flujo de MODFLOW para la velocidad requerida y la información de sumideros/fuentes. Una información detallada sobre las bases teóricas y aplicación de MT3DMS, se presenta en la documentación de MT3DMS.

Para resolver un problema de cantidad y/o calidad del agua subterránea, los modelos de simulación MODFLOW y MT3DMS se deben correr repetidamente para calcular los valores de la función objetivo asociada con un escenario de manejo o alternativa de remediación y evaluar si se satisfacen diversas restricciones hidráulicas y químicas. En los códigos de

optimización, los códigos MODFLOW y MT3DMS son llamados repetidamente (para mayor información ver documentación de Brute Force, MODOFC, MGO y SOMOSLITE).

5.2. REVISIÓN DEL MODELO CONCEPTUAL DEL SITIO

El modelo conceptual hidrogeológico describe el sistema agua subterránea-agua superficial de un sitio, las relaciones entre ellos y su evolución temporal. Para propósitos de este trabajo, el modelo conceptual proporciona las bases para entender la presencia y movimiento del agua subterránea y del Cr(VI) en el área de Buenavista e incorpora la información geológica e hidrológica necesaria para guiar las investigaciones del sitio y las actividades de remediación subsecuentes.

Se tomó como modelo base el generado por Reyes (1998), con respecto a los parámetros hidrodinámicos y de transporte, a los análisis químicos de muestras de agua subterránea tomadas en el acuífero y los datos del nivel del agua subterránea de 1992 a 1995 y 1998 a 2004, así como los valores del coeficiente de distribución, K_d , obtenidos por Armienta (1992) de experimentos batch en laboratorio. Entonces se elaboró un modelo revisado de flujo del agua subterránea y transporte de contaminantes con la inclusión de dichos datos y por el ajuste de los parámetros del modelo base con respecto a las simulaciones de sensibilidad. Las simulaciones de transporte dieron resultados de la distribución de las concentraciones disueltas de cromo, mientras que el pH, el estado de las condiciones redox del Cr(VI) y las concentraciones sorbidas de cromo, eluidas con agua desionizada, se determinaron en laboratorio. Para los propósitos de este trabajo, sólo se discuten los resultados de la simulación para cromo.

En el área de Buenavista han persistido concentraciones de Cr(VI) mayores a $5 \mu\text{g/L}$ en los piezómetros someros (perforados a 30 m de profundidad) P-II, P-V y en los pozos La Hulera y La Cartonera, desde que se inició la investigación de evaluación y caracterización en 1991 a la fecha por el equipo del IGF (Rodríguez *et al.*, 1992). A pesar de bombear el pozo La Hulera, pozo más profundo que los piezómetros, pero cercano (aproximadamente 800 m) a la fuente de residuos de cromo, en forma continua por periodos de 9 horas al día y a un caudal de aproximadamente $133 \text{ m}^3/\text{d}$ a partir de 1994, se observa que persiste la contaminación. Esta persistencia puede indicar aún la posible presencia de una fuente puntual continua de cromo ó contaminación del suelo en la zona no saturada, ZNS, donde el

romo probablemente se encuentra adsorbido a los materiales finos, entre el P-II, La Hulera y el pozo La Cartonera. Sin embargo, debido a que el pozo La Hulera ha estado en operación continua, las concentraciones presentan una disminución, indicando que dicho pozo actúa como una barrera hidráulica de contención y además promueve la desorción del cromo de la capa superior de limos y arcilla.

El abatimiento en el P-II debido al bombeo en La Hulera, llama la atención respecto a la habilidad del pozo La Hulera para capturar la pluma de Cr(VI) en la zona somera, en la vecindad del P-II y puede indicar que La Hulera se encuentra en una zona de alta conductividad hidráulica y que una capa o lente de baja conductividad separa al pozo La Hulera del P-II. De acuerdo a los datos de las concentraciones de cromo proporcionados por el muestreo, revelan que la pluma de cromo se encuentra contenida en el área del P-II, el pozo La Hulera y el P-V.

El modelo conceptual hidrogeológico del área de Buenavista mostrado en la Figura 5-1 y la Figura 2-4, representa el esquema dentro del que, el sistema de remediación actual fue concebido, evaluado y diseñado.

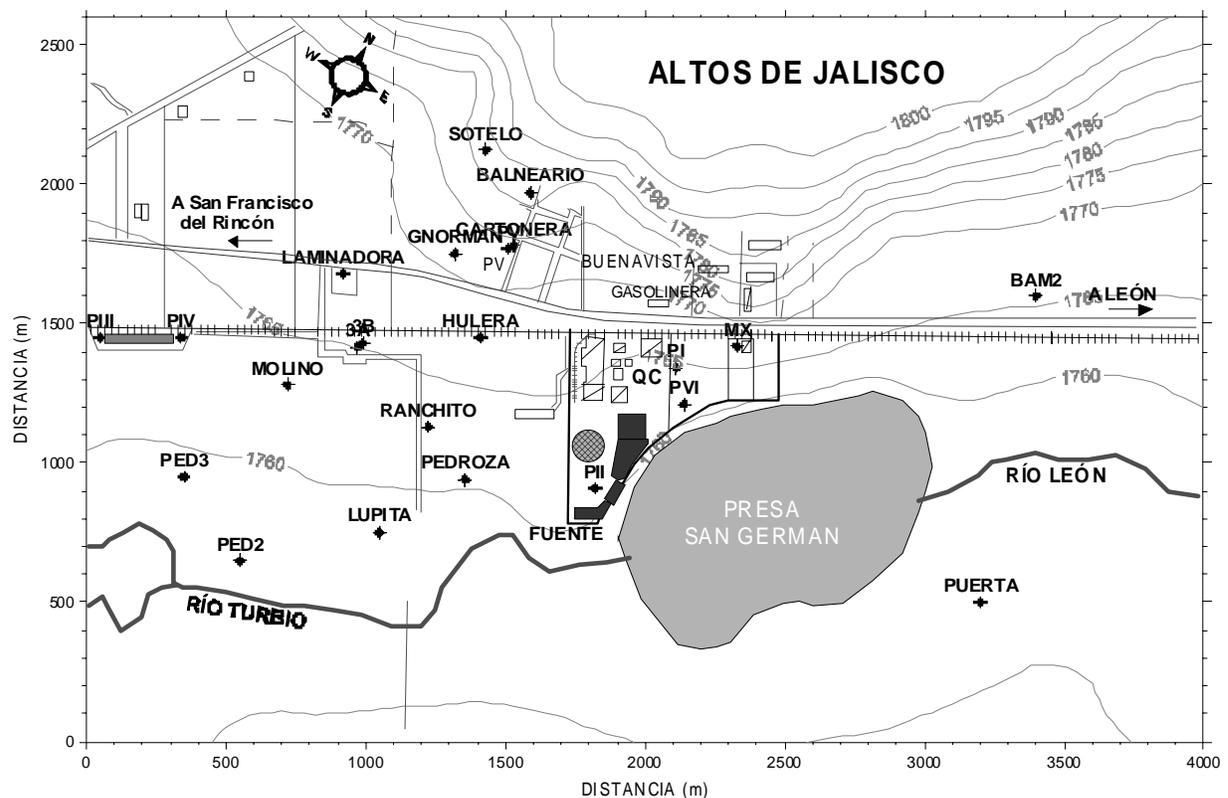


Figura 5-1. Dominio del área modelada y campo de pozos.

Las primeras tareas incluidas en el desarrollo del modelo revisado fueron: 1) identificar un código de computadora apropiado para el flujo del agua subterránea y de transporte de solutos, compatibles con los modelos de optimización Brute Force, SOMOSLITE y MGO; 2) seleccionar la extensión vertical y horizontal del dominio del modelo; 3) construir una malla de diferencias finitas para el dominio del modelo; 4) sobreponer la hidroestratigrafía dentro de la malla de diferencias finitas; 5) asignar las condiciones de frontera; y 6) especificar los valores de la conductividad hidráulica para cada unidad estratigráfica o capa. Los resultados del modelo revisado son los que se usan como datos de entrada para los códigos de optimización.

5.3. MODELO DE SIMULACIÓN DE FLUJO

5.3.1. SELECCIÓN DEL CÓDIGO DE COMPUTADORA

El código de computadora usado para el modelo numérico del acuífero somero de Buenavista fue *Ground Water Vistas V.4 (GWV4)* (Rumbaugh y Rumbaugh, 2003), que incorpora el modelo MODFLOW, para simular el flujo del agua subterránea y MT3DMS para el transporte de cromo, que se acoplan a los modelos de optimización Brute Force, MODOFC, SOMOSLITE y MGO. MODFLOW es un programa de simulación del flujo del agua subterránea, disponible al público, desarrollado por el *U.S. Geological Survey* (McDonald y Harbaugh, 1988). MODFLOW y MT3DMS (Zheng, 1990) son modelos bien documentados usados por consultores, agencias gubernamentales e investigadores y son aceptados ampliamente en procedimientos reguladores y legales.

MODFLOW puede simular el flujo del agua subterránea saturado en estado establecido o transitorio en tres dimensiones. Ofrece una variedad de condiciones de frontera, incluyendo carga especificada, recarga aérea, evapotranspiración, drenes, ríos y arroyos. Las unidades acuíferas pueden ser confinadas o no confinadas (libres), o tratadas como convertibles entre confinadas y libres.

El modelo numérico tridimensional del acuífero en estudio, cubre aproximadamente 10.4 km², pero solamente 3.2 km² caen dentro del área afectada por la contaminación, al oeste de las instalaciones de QC. El *dominio del modelo* en MODFLOW excede el *área de estudio* definida en el *Modelo Conceptual Base* (Figura 3-23), de tal manera que las condiciones de

frontera puedan definirse más cercanas a las naturales. Las fronteras del modelo numérico coinciden con las fronteras hidrogeológicas naturales para minimizar la influencia de las fronteras artificiales del modelo en los resultados de la simulación. Las condiciones promedio del flujo en el área de estudio se simularon con MODFLOW usando la opción de estado establecido y transitorio.

MODFLOW usa una técnica de aproximación numérica conocida como el método de diferencias finitas. Este método discretiza el campo de flujo en un juego de bloques o celdas. Asume que las propiedades hidrogeológicas dentro de cada bloque son homogéneas o uniformes. Las salidas del modelo incluyen estimaciones de la carga hidráulica y la velocidad del agua subterránea para cada celda en el modelo. Estos valores representan un promedio espacial de los resultados del modelo sobre el volumen de la celda. La resolución y el grado de heterogeneidad espacial incluidos en el modelo dependen del número de celdas usadas para discretizar el campo de flujo.

El proceso de discretización finalmente resulta en un sistema de ecuaciones algebraicas lineales simultáneas. MODFLOW incluye diversas técnicas para resolver este grupo de ecuaciones algebraicas. Para este modelo, el preconditionador del gradiente conjugado (PCG2) fue la técnica más estable y exacta para resolver el sistema de ecuaciones.

5.3.2. GEOMETRÍA DE LA MALLA DEL MODELO REVISADO

En la vecindad del relleno, el agua subterránea en el acuífero fluye de este a oeste. El modelo numérico usado simula el flujo del agua subterránea y el transporte de cromo en una región del acuífero que incluye el área de la fuente de disposición de residuos de cromo, el extremo norte del Valle del Río Turbio (Altos de Jalisco) y la vecindad con un relleno externo de residuos de cromo, aproximadamente a 1,800 m de la fuente.

El dominio del modelo mide aproximadamente 2,600 metros en la dirección norte-sur y 4,000 metros en la dirección este-oeste. La Figura 5-2 muestra la malla de diferencias finitas que consiste en 53 columnas, 38 renglones, y 1 capa vertical dando un total de 2014 celdas, refinada en la zona donde se presentan las más altas concentraciones de cromo. Las celdas tienen dimensiones horizontales de 50 por 50 metros a 100 por 100 metros. Las celdas en la

capa de la malla tienen un espesor vertical variable. Estas celdas se extienden desde la elevación de aproximadamente 1,728 metros en el área de la fuente hasta aproximadamente 1,772 metros sobre el nivel del mar en el área del piezómetro P-V. El espesor del acuífero en el área de QC es de aproximadamente 30 metros.

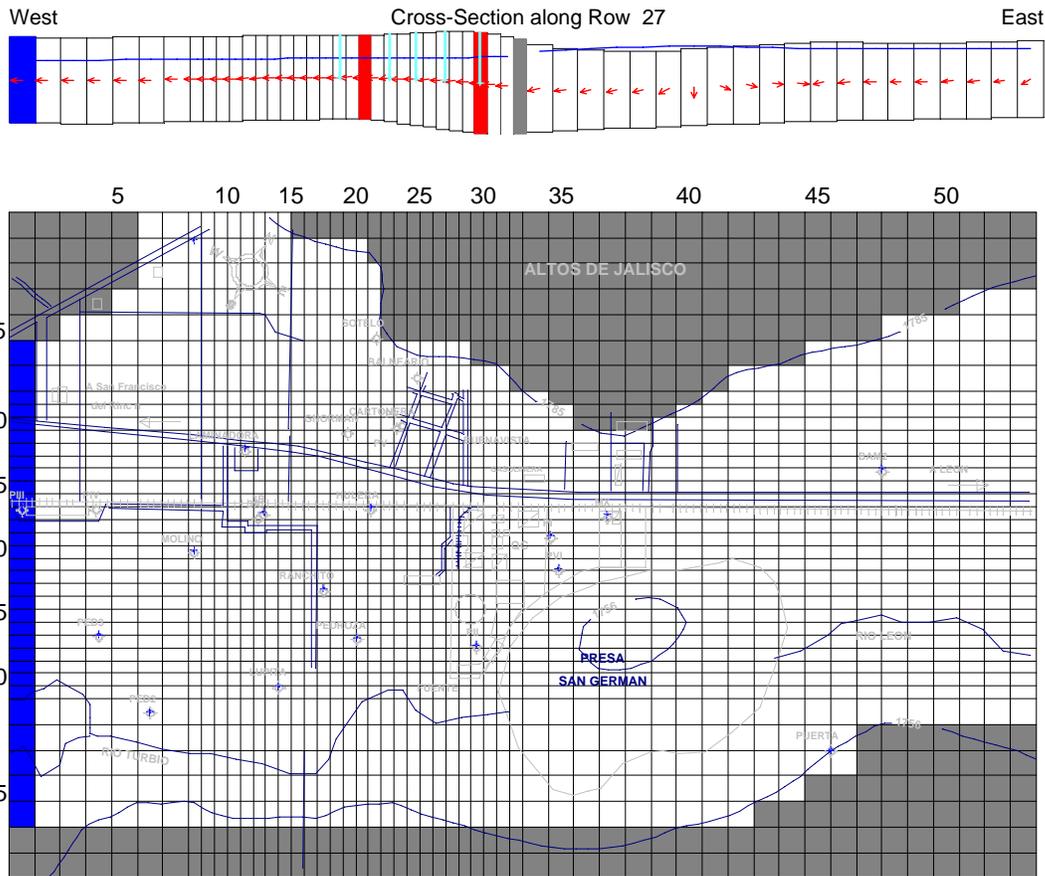


Figura 5-2. Malla del modelo de simulación numérica de Buenavista.

Un área de aproximadamente 2.6 km² de extensión, que se ensancha de 1,300 m al extremo norte (renglón 30 a renglón 7) a 2,000 m gradiente abajo al extremo oeste del relleno, columna 27 a columna 1), se escogió para el dominio del modelo. Como se ha mencionado, el dominio del modelo en MODFLOW excede el área de estudio definida en el modelo base. Esta extensión habilita la definición más natural de las condiciones de frontera, es decir, el diseño de las condiciones de frontera en el dominio del modelo intenta coincidir con las fronteras hidrogeológicas naturales tanto como sea posible para minimizar la influencia de las fronteras artificiales del modelo en los resultados de la simulación.

Se escogieron los bordes norte, de forma escalonada de este a oeste, con el límite de los Altos de Jalisco como frontera de no flujo y el sur del dominio alineado con la dirección de flujo predominante, a lo largo del bordo del río Turbio también como frontera de no flujo, mientras que el límite oriental y occidental es una línea recta (Figura 5-2), tomadas como fronteras de no flujo y de carga constante de recarga y descarga lateral, respectivamente. En la vertical, el dominio del modelo es de 30 m de espesor y se extiende de 30 m debajo del relleno a 24 m en el piezómetros P-III y a 28 m en el piezómetro P-V.

La malla del modelo está distribuida por celdas, tal que los bordes del modelo están definidos por bloques. Las caras de la celda están colocadas a la mitad entre los nodos en cada dirección; es decir se usa un esquema de malla de bloque centrado. Los límites norte, sur, este, y oeste se usan para referirse al techo, fondo, derecha, e izquierda como se muestra en la Figura 5-2. Cada simulación del modelo calcula una carga hidráulica y las concentraciones de cromo en cada una de las celdas y un flujo de agua subterránea y flujos de cromo a través de cada cara de la celda en cada paso de tiempo.

5.3.3. CALIBRACIÓN DEL MODELO

La calibración del modelo consistió en obtener un ajuste de los parámetros del modelo para obtener una marca razonable entre las variables observadas y las simuladas. Se usaron blancos (target) de calibración en el modelo para esta tarea. Un blanco de calibración es un punto en el acuífero donde se han hecho mediciones de la carga hidráulica, del abatimiento, concentración o flujo. La calibración enfocada en el ajuste de los valores de la conductibilidad hidráulica, se basó en el supuesto de que las incertidumbres en la infiltración fueron pequeñas respecto a las incertidumbres en la conductividad hidráulica. Para minimizar la incertidumbre en la heterogenidad del material acuífero se usó simulación estocástica mediante el modelo Monte Carlo incluido en el paquete computacional GWW4.

La Figura 5-3 muestra los resultados del modelo calibrado con las cargas hidráulicas medidas en los piezómetros y pozos del área de estudio (blancos de calibración). Así, la amplitud del área permite la propagación del sistema de flujo que es claro en los contornos del nivel del agua de la Figura 5-3, y es consistente con el flujo local en estado establecido.

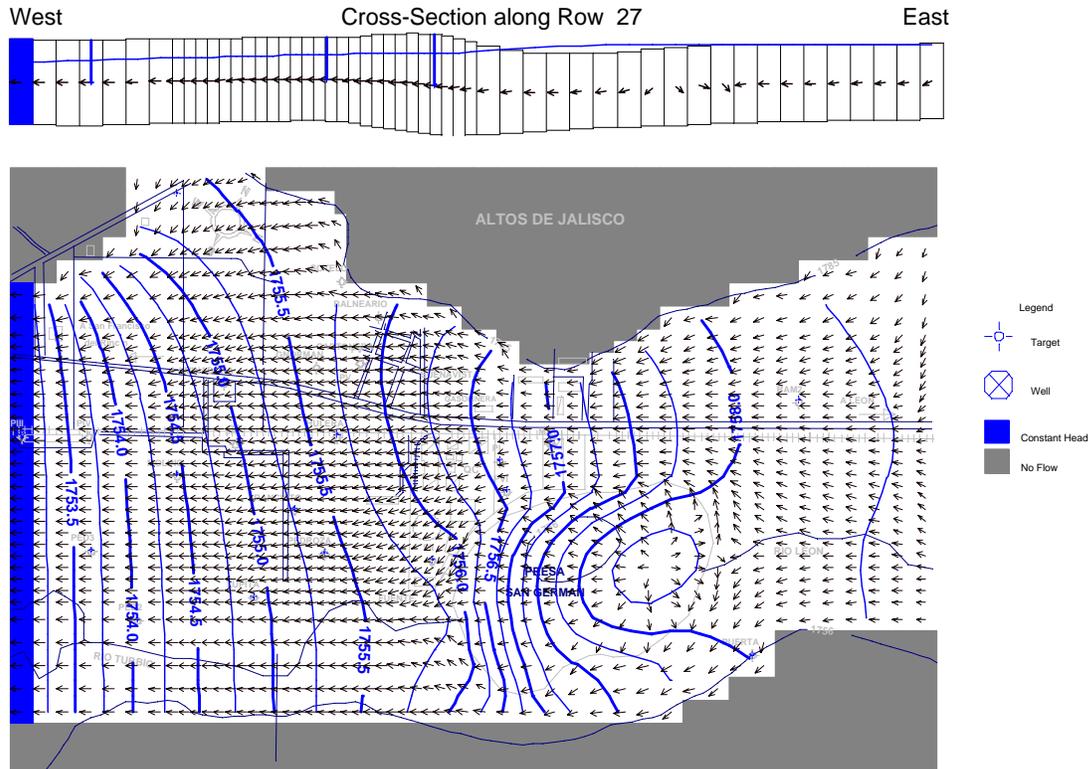


Figura 5-3. Mapa potenciométrico en estado establecido y campo de velocidades del modelo calibrado.

La Figura 5-4 es un gráfico de las cargas observadas vs las calculadas. Para este caso se observa que la comparación presenta una ligera desviación de la línea recta de 45° indicativa de un ajuste perfecto, sin embargo se logró un ajuste con una suma de residuos cuadrados de 3.47 m², que cae dentro del rango de tolerancia aceptable para una buena calibración del 5%.

Para cuantificar la incertidumbre de la distribución de la conductividad hidráulica, **K**, se usó la modelación Monte Carlo de la versión stochastic MODFLOW de GWV4, donde se realizaron cientos de simulaciones tomando el valor base de 100 m/d del modelo base, una distribución normal, una desviación estándar de 25 m/d, un valor mínimo de 5 m/d y un valor máximo de 200 m/d. Se corrieron 100 realizaciones y cada realización usó una distribución homogénea de **K**, dando un resultado de **K_x**= 113.36 m/d. Lo mismo se llevó a cabo con el caudal de extracción de los pozos La Hulera y La Cartonera, dando una suma de residuales cuadrados de 2.49 m² y valores de **Q**= -3284 m³/d y **Q**= -1910.44 m³/d, respectivamente. Estos valores fueron los que se tomaron como base para el análisis de optimización.

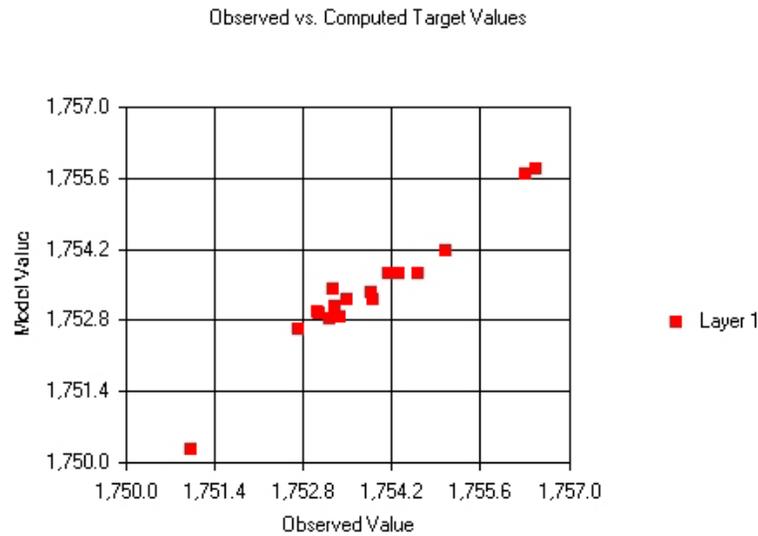


Figura 5-4. Gráfico de calibración de las cargas hidráulicas observadas vs las calculadas.

La Figura 5-5 muestra un gráfico de dispersión para 100 realizaciones efectuadas. Se puede ver que existen muchas que pueden dar una mejor calibración. El caso base en esta simulación con $K_x = 100$ m/d, dio una suma de residuales cuadrados $C_2 = 3.71$ m² y se observó en este análisis que sólo 4 simulaciones tienen una mejor calibración (las realizaciones R= 6, $C_2 = 8.75$, $K_x = 71.87$ m/d; R= 69, $C_2 = 2.49$, $K_x = 113.36$ m/d; R= 90, $C_2 = 6.93$, $K_x = 75.28$ m/d; y R= 92, $C_2 = 6.60$, $K_x = 75.77$ m/d;), siendo la realización 69 la que presenta la menor suma de residuales cuadrados, con un valor de 2.49 m² y $K_x = 113.36$ m/d, que es el valor tomado para la calibración.

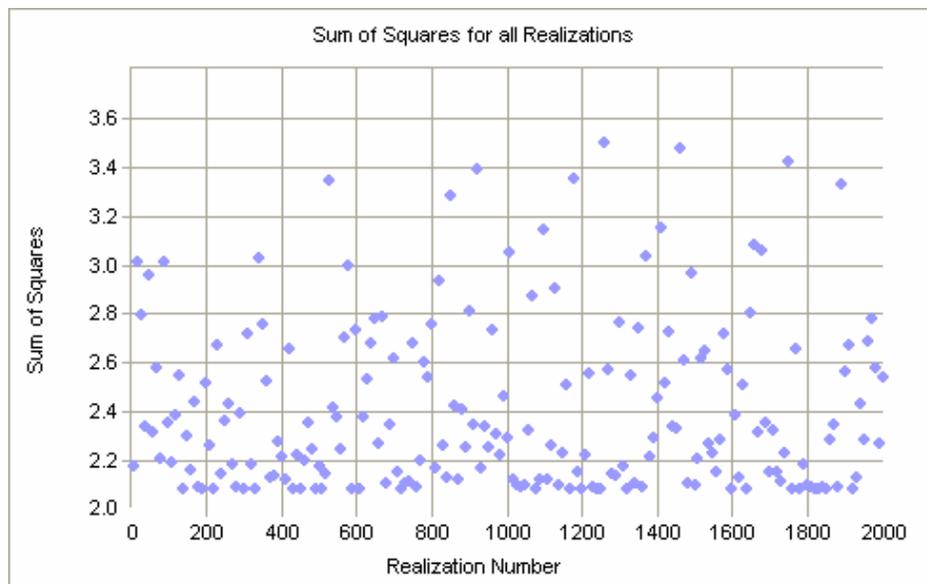


Figura 5-5. Gráfico de dispersión para 100 realizaciones de la conductividad hidráulica horizontal.

5.3.4. RESULTADOS DEL MODELO

La Figura 5-6 muestra el patrón de los contornos del nivel del agua y del flujo del agua subterránea predicho por el modelo GWV4, alimentado con los valores de la conductividad hidráulica y del caudal de bombeo obtenidos de la calibración y cualitativamente son similares a los niveles del agua inferidos y presentados en el modelo base. El nivel del agua entre el piezómetro P-II y el piezómetro P-III varía de 10 a 11 metros de profundidad y los niveles entre P-II y P-V de 8 a 13 metros, formando un cono de abatimiento en el centro del área de estudio donde se localiza el pozo La Hulera con una carga hidráulica de 13.7 m. Los gradientes de la carga horizontal en el área de estudio está en el intervalo de 0.001 a 0.01, también son consistentes con los gradientes de la carga hidráulica descritos en el modelo base.

Así, la mejor simulación obtenida con bombeo, en estado transitorio para 10 años que representa la situación en que la pluma ha sido contenida por el bombeo del pozo La Hulera y La Cartonera con un caudal de $Q = -3284.0 \text{ m}^3/\text{d}$ y $Q = -1910.4 \text{ m}^3/\text{d}$, respectivamente, se muestra en la Figura 5-6. Por convención, un signo (-) indica extracción y (+) inyección.

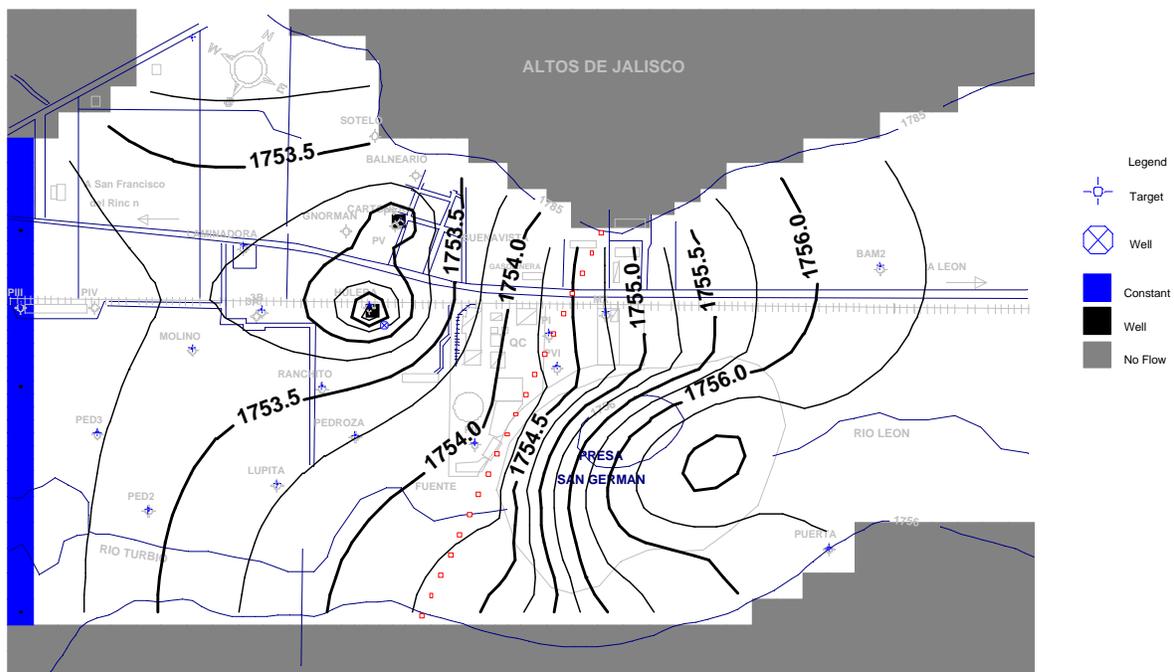


Figura 5-6. Mapa de contornos de la carga hidráulica con los datos de la calibración, mostrando un cono de abatimiento.

5.3.5. ZONA DE CAPTURA LOGRADA

Una zona de captura real, se define como la zona tridimensional en la que todas las trayectorias de flujo del agua subterránea convergen a uno o más puntos (pozos) de extracción. La magnitud de la zona de captura depende de diversos factores tales como:

- El caudal de bombeo,
- El gradiente hidráulico (magnitud y dirección),
- La conductividad hidráulica,
- El flujo vertical hacia acuíferos inferiores,
- Espaciamiento entre los pozos de extracción,
- Influencias transitorias (recarga, u otro bombeo).

Para remediar el agua subterránea, proteger la salud humana y del ambiente afectados por la contaminación de Cr(VI), es necesaria la contención hidráulica (“captura”) de la pluma contaminante (Tiedeman y Gorelick, 1993). La evaluación de la contención incluyó definir una zona de captura apropiada. La Figura 5-7 muestra la zona de captura lograda.

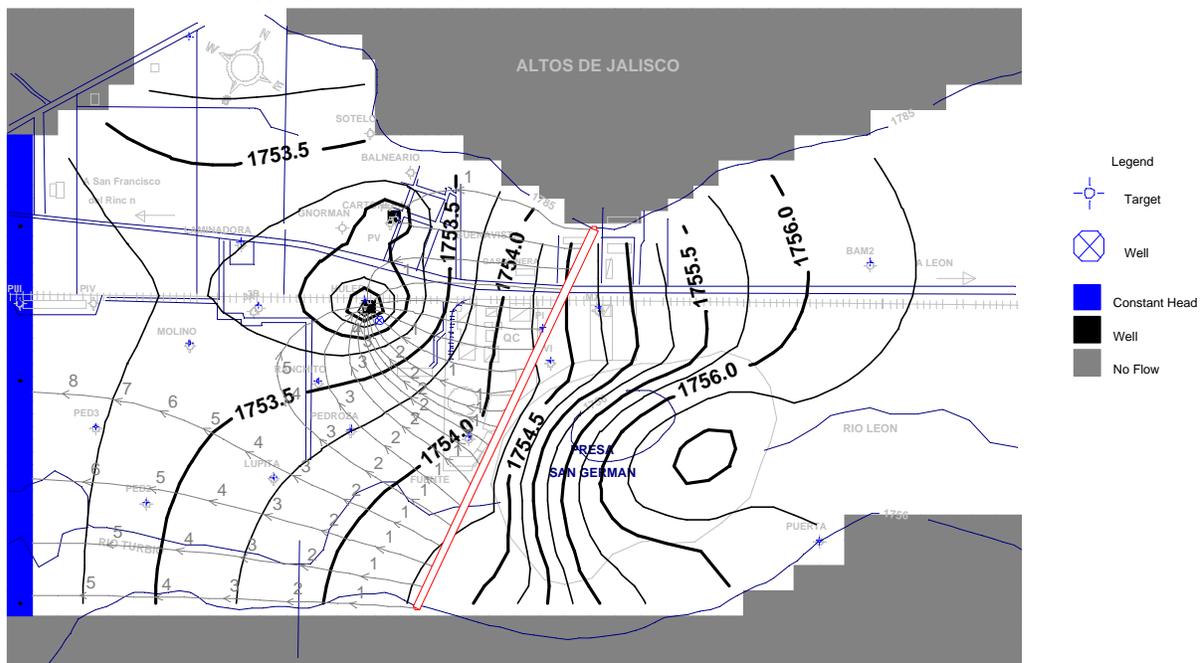


Figura 5-7. Zona de captura lograda.

5.4. MODELO DE SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE Cr(VI)

En esta sección se presentan los resultados del ajuste de los parámetros del modelo con los datos experimentales de sorción (Sección 3.1.4 y 3.1.5) y una serie de simulaciones de sensibilidad. El modelo revisado se desarrolló haciendo ajustes al modelo del caso base, para una evolución de la distribución de las concentraciones de Cr(VI) a 10 años de haberse propagado en el acuífero somero de Buenavista. El modelo revisado se usó entonces, para hacer estimaciones de la distribución actual de Cr(VI) en el acuífero y para desarrollar el esquema de remediación con la aproximación simulación-optimización (S/O).

La Figura 5-8 muestra la distribución de la pluma en el acuífero somero de Buenavista obtenida en el modelo revisado a partir de la recalibración del modelo base.

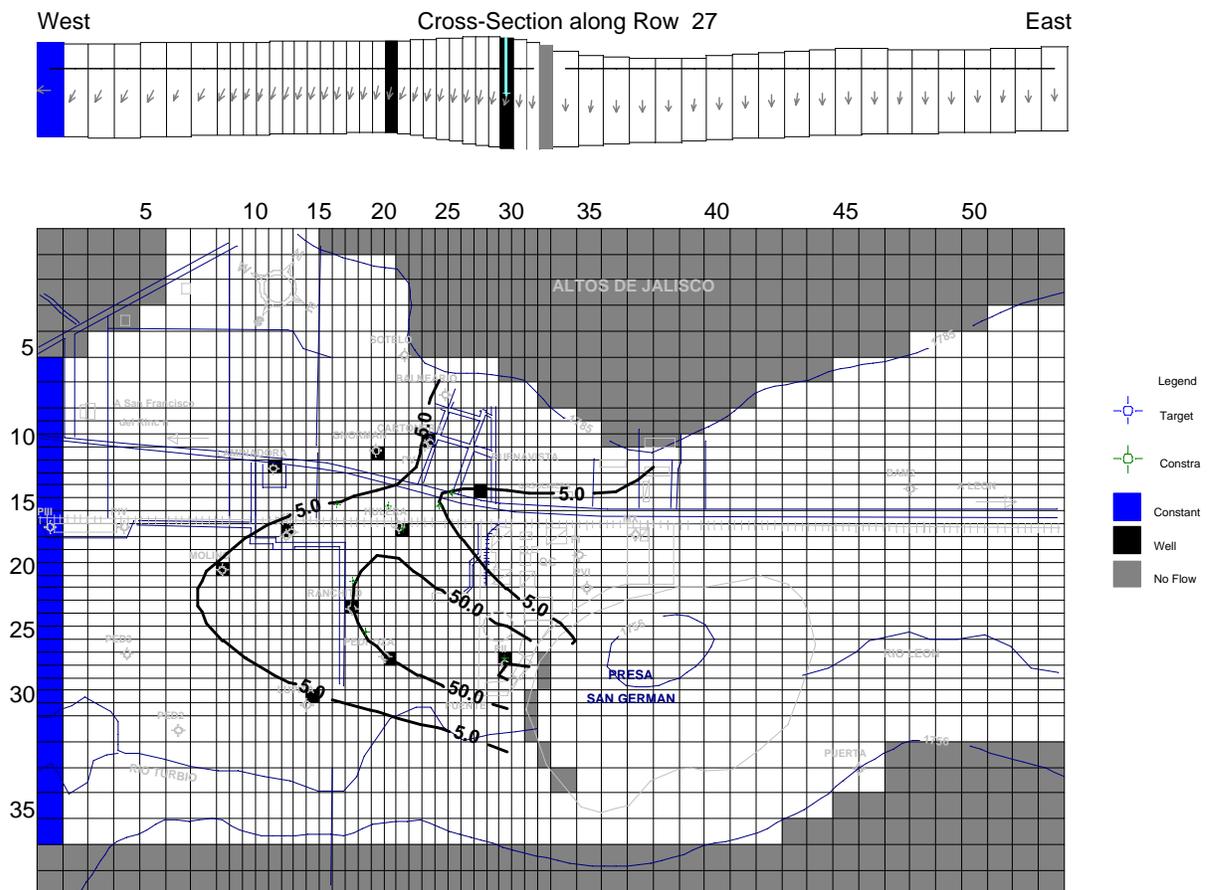


Figura 5-8. Distribución de la pluma de Cr(VI) revisada, capturada por el bombeo de los pozos La Hulera y La Cartonera. Contornos de concentración en mg/L, $C_0=310$ mg/L.

Si no existiera bombeo, la pluma presentaría una migración como se muestra en la Figura 5-9 y asumiendo que existe una fuente externa, en la porción norte, debida a la mala práctica de disposición de los residuos de cromo para el relleno de baches o depresiones en la localidad. Este supuesto se ha hecho, ya que tanto en estado establecido como con bombeo, no es posible que la pluma migre hacia esa zona y probablemente es la causa de que se registren concentraciones de Cr(VI) en el piezómetro P-V. Cabe mencionar que la divergencia del flujo al este de la fuente, se debe a la baja conductividad hidráulica del material fino que ha azolvado al máximo a la presa San Germán.

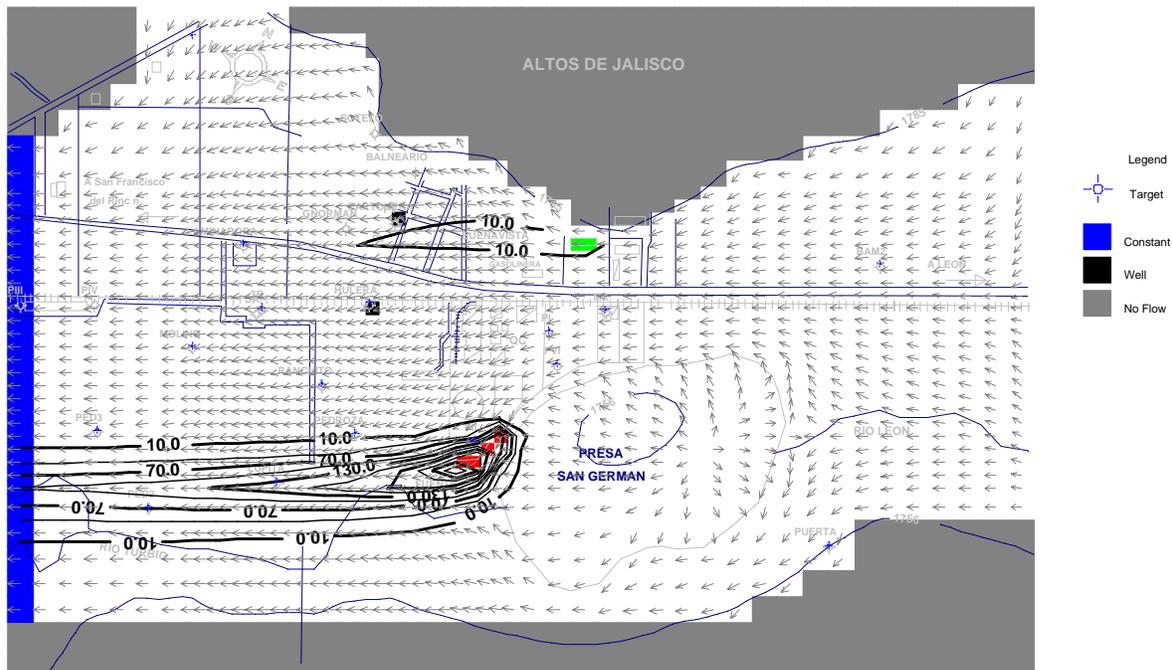


Figura 5-9. Migración de la pluma de Cr(VI) en estado establecido, $C_0 = 310$ mg/L.

La pluma mostrada en la Figura 5-8 es la que se utilizó para el diseño del sistema de contención y/o remediación del agua subterránea contaminada con cromo hexavalente, ya que es la distribución de las concentraciones que normalmente ha prevalecido.

La Figura 5-10, corresponde a una simulación a 10 años con una concentración en la fuente de 479.8 mg/L.

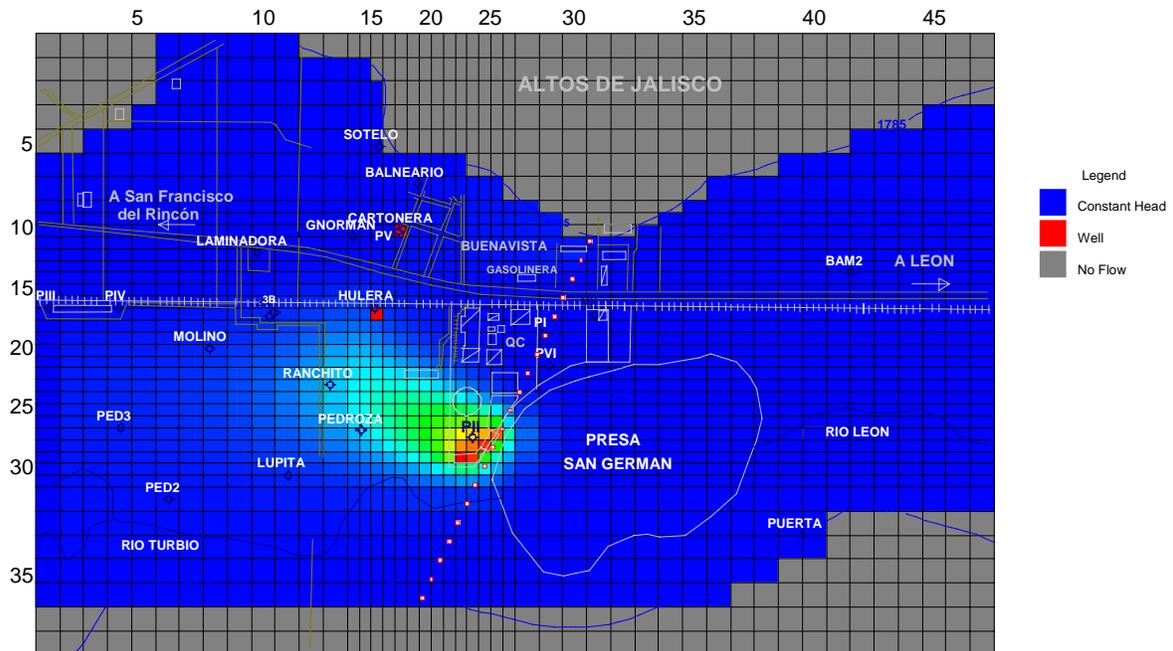


Figura 5-10. Evolución de la pluma de Cr(VI), $C_o = 479.8$ mg/L, para una simulación a 10 años.

5.5. LOS HUECOS DE DATOS

Aún cuando se ha removido la fuente, persisten altas concentraciones de Cr(VI), probablemente debido a que el Cr(VI) se encuentra adsorbido a la capa superior de material fino (arcilla o limo) o a que probablemente no se ha removido por completo la fuente, así como al grado de captura del pozo La Hulera, más cercano a la fuente de contaminación.

5.6. CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL ESQUEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO (ByT)

Con base en los modelos calibrados de flujo del agua subterránea y del transporte de solutos, el diseño del sistema de ByT en Buenavista se ha planeado, pero aún no se pone en práctica. Se espera que la aplicación de la optimización de flujo y transporte sea de interés y beneficio para QC y la comunidad del área de Buenavista. De acuerdo con el criterio propuesto por Peralta y Aly (1995), el sitio de Buenavista cumple con el siguiente criterio:

- Los costos de operación y mantenimiento (OyM), para el diseño no se consideran, aunque se hicieron simulaciones con costos hipotéticos para el diseño.
- La extracción del sistema diseñado es aproximadamente de 1,357 a 3,600 m³/d (16 a 40 L/d), mayor que el criterio de limpiado de 272 m³/d (3 L/s).
- El tiempo de limpiado estimado es de 6 a 15 años, mayor que el criterio de limpiado de 5 años o menor.
- Existen los modelos de flujo y de transporte actualizados para el sitio y se consideran razonables de aplicar para propósitos de diseño.
- Los gerentes de QC expresaron su voluntad para considerar llevar a cabo recomendaciones que podrían surgir de los resultados de la optimización.

Usando la metodología de remediación desarrollada para este proyecto (Capítulo 6), se espera lograr el objetivo para aplicar la tecnología de optimización con base en valores específicos del caudal de extracción y posición de los pozos necesarios sobre un esquema óptimo de bombeo para el sitio, proporcionados por el diseño y optimización de los escenarios de remediación analizados.

- 6. SIMULACIÓN-OPTIMIZACIÓN (S/O): SOLUCIÓN ÓPTIMA
 - 6.1. EVALUACIÓN DE LA FUNCIÓN OBJETIVO
 - 6.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN
 - 6.3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REMEDIACIÓN
 - 6.3.1. CRITERIO PARA EL VOLUMEN DEL LIMPIADO
 - 6.4. OPTIMIZACIÓN DE LA CONTENCIÓN HIDRÁULICA USANDO BRUTE FORCE
 - 6.4.1. CONTENCIÓN HIDRÁULICA
 - 6.4.2. REMEDIACIÓN AGRESIVA
 - 6.4.3. REMEDIACIÓN ENFOCADA
 - 6.5. FORMULACIÓN CON MGO
 - 6.5.1. ESTRUCTURAS DE ENTRADA Y SALIDA
 - 6.5.2. EJECUCIÓN DE MGO
 - 6.6. DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO CON LA OPCIÓN *on/off*

Capítulo 6

6. Simulación-Optimización (S/O): Solución óptima

6.1. EVALUACIÓN DE LA FUNCIÓN OBJETIVO

En este trabajo se usaron los códigos de optimización para diseñar un sistema de contención y/o remediación de la pluma de Cr(VI) en el área de Buenavista, en León, Guanajuato. Los códigos de optimización tales como MODOFC, Brute Force, SOMOSLITE y MGO requieren de una subrutina externa para evaluar la función objetivo $J(x)$, dada por la ecuación (4-1). Para esto, se deben calcular los valores de la carga hidráulica, $\{h_i\}$, en las posiciones de los pozos $\{(x_i, y_i)\}$ para un grupo dado de caudales de bombeo $\{Q_i\}$. Para calcular $\{h_i\}$ y $\{C_i\}$ se usan los simuladores de flujo del agua subterránea y del transporte de solutos para resolver (5-1) y (5-2). Como se mencionó anteriormente, para este trabajo se usó el código MODFLOW 96 y MT3DMS incorporados en el paquete computacional Ground Water Vistas, Versión 4 (GWV4) de Rumbaugh y Rumbaugh (2003).

GWV4 es una interfase modular para modelar el flujo del agua subterránea y los procesos de transporte de solutos, incluye MODFLOW y MT3DMS. GWV4 tiene un ambiente gráfico que permite generar mallas, definir las características del medio poroso y visualizar las soluciones. Con GWV4 se generaron las cargas hidráulicas iniciales para resolver la ecuación (5-1), para crear los archivos de datos necesarios para determinar una iteración inicial apropiada para la optimización y después generar los resultados con los optimizadores Brute Force, MODOFC, MGO y/o SOMOSLITE.

Una simulación de MODFLOW requiere un archivo de entrada que contiene la posición y caudal de bombeo de los pozos en el modelo inicial a optimizar. Cada evaluación de la función requiere un nuevo grupo de caudales de bombeo y así el archivo de pozo (well) de MODFLOW debe crearse cada vez que la función objetivo se evalúa. Además, una vez que

se completa una simulación de MODFLOW, se extraen los valores de $\{h_i\}$ del archivo de salida MODFLOW y del campo de velocidades para correr MT3DMS.

6.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

Existen dos grupos de variables asociadas con un problema de manejo del agua subterránea, las **variables de decisión** y las **variables de estado**. Las variables que pueden usarse para definir y diferenciar las decisiones alternativas se conocen como *variables de decisión*. Una *variable de decisión* primaria es el *caudal de bombeo o de inyección de los pozos*. Otras posibles variables de decisión incluyen las posiciones de los pozos y el estado “on/off” de un pozo, es decir, el estatus de encendido o apagado de un pozo. Por convención, al bombeo o extracción se le asigna un signo (-), mientras que para la inyección es (+). Éstas variables de decisión pueden especificarse o pueden manejarse en el proceso de cálculo para identificar su mejor combinación, también llamada como la política o estrategia óptima de manejo.

Las variables que describen las condiciones del flujo y transporte de un acuífero se conocen como *variables de estado*. Las variables de estado más comunes son la *carga hidráulica*, que es la variable dependiente en la ecuación de flujo del agua subterránea y la *concentración*, que es la variable dependiente en la ecuación de transporte. En un modelo acoplado de simulación-optimización, la componente de la simulación actualiza las variables de estado y la componente de optimización determina los valores óptimos de todas las variables de decisión.

Como se menciona en el Capítulo 4, ecuación (4-1), un problema de optimización se define en términos de *una función objetivo* y *un grupo de restricciones*. La función objetivo puede formularse, por ejemplo, como el valor neto presente de los costos de manejo, tomado sobre un horizonte de planeación ingenieril. Los costos pueden incluir los asociados con la perforación e instalación de un pozo y los costos operacionales asociados con el bombeo y/o tratamiento sobre la duración del proyecto.

Otras formas de la función objetivo también son posibles. Por ejemplo, para un sistema de contención de la contaminación a largo plazo, la función objetivo podría definirse

simplemente en términos del caudal total de bombeo, si los costos de la perforación e instalación por una sola vez son despreciables comparados con los costos acumulados del bombeo y tratamiento. Para un problema de diseño de remediación, las funciones objetivo alternativas incluyen la *maximización* de remoción de la masa contaminante por un sistema de remediación o la *minimización* de la masa contaminante que permanece en el acuífero. Algunos problemas para el diseño de una red de monitoreo o de remediación podrían formularse como problemas múltioobjetivo. La forma exacta de la función objetivo está determinada por la naturaleza del problema individual.

En todos los casos, los objetivos de manejo deben lograrse dentro de un grupo de restricciones que pueden derivarse de las condiciones técnicas, económicas, legales, o políticas asociadas con el proyecto. Estas restricciones pueden aplicarse tanto a las variables de decisión como a las variables de estado. Estas pueden tomar la forma de igualdades o desigualdades. Las restricciones en las variables de decisión pueden incluir el número y posiciones de los pozos candidatos y los límites superior e inferior de los caudales de bombeo/inyección en cada pozo candidato. Las restricciones en las variables de estado podrían incluir el requisito de que las cargas hidráulicas se mantengan por arriba o por debajo de un cierto nivel, o que las concentraciones del contaminante no exceden las normas reguladoras en los puntos de cumplimiento especificados.

6. 3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REMEDIACIÓN

El sistema de remediación a construir consiste en un sistema de extracción del agua subterránea y tratamiento en la superficie con los siguientes componentes de operación:

- Dos pozos de extracción de agua subterránea localizados en la zona central y al norte del área de estudio, pozo La Hulera y el pozo La Cartonera, respectivamente, donde se han detectado las máximas concentraciones de Cr(VI);
- Existen otros 9 pozos candidatos, que se encuentran en la frontera de la pluma (ver Figura 5-6), incluyendo el piezómetro P-II: y
- Una planta de tratamiento con una capacidad de 2 L/s para tratar el agua subterránea bombeada del sistema.

6.3.1. CRITERIO PARA EL VOLUMEN DEL LIMPIADO

Con el sistema diseñado se intenta contener la pluma de cromo y/o remediar el agua subterránea contaminada con Cr(VI). En la Figura 6-1 se muestran las posiciones de los pozos candidatos para la extracción de agua subterránea. La ecuación (6-1) representa una solución analítica a la ecuación diferencial que describe el balance de masa en un sistema de parámetros ligados, en el cual se asume la entrada de una mezcla completa e instantánea de agua limpia (Zheng *et al.*, 1990).

Usando el modelo de reservorio lineal mezclado, el número de volúmenes de poro (N_{vp}), necesarios para reducir la concentración inicial disuelta, C_i , al estándar de limpiado o concentración blanco, C_s , esta dado como:

$$N_{vp} = -R \ln \frac{C_s}{C_i} \quad (6-1)$$

donde R es el factor de retardo, para el constituyente inorgánico en cuestión y se estima usando la siguiente ecuación:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \quad (6-2)$$

donde K_d [L^3M^{-1}] es el coeficiente de distribución para el Cr(VI), ρ_b [ML^{-3}] es la densidad del medio circundante y n [-] es la porosidad efectiva, asumiendo que el flujo Darciano y las componentes del coeficiente de dispersión son espacialmente constantes.

Así, para el área considerada impactada por la contaminación de Cr(VI) y de acuerdo a la información de la concentración de los intervalos de contorno, se usó $C_s=0.05$ mg/L, el valor máximo de las concentraciones observadas de 40 mg/L, medido en los pozos de monitoreo como C_i en la ecuación (6-1), el factor de retardo usado fue el calculado por Armienta (1992) de $K_d= 7 \times 10^{-6}$ m³/kg, $n= 0.35$ y $\rho= 2000$ kg/m³. Usando estos valores, de la ecuación (6-1) se estimó que 7 volúmenes de poro serán necesarios para restaurar el acuífero de Buenavista. El tiempo de limpiado se estimó del tiempo de arribo de la simulación de flujo y trazado de partículas de 365 días. Entonces, multiplicando este valor por el número de volúmenes de poro requeridos, da un valor de 2536.75 días ó aproximadamente 7 años.

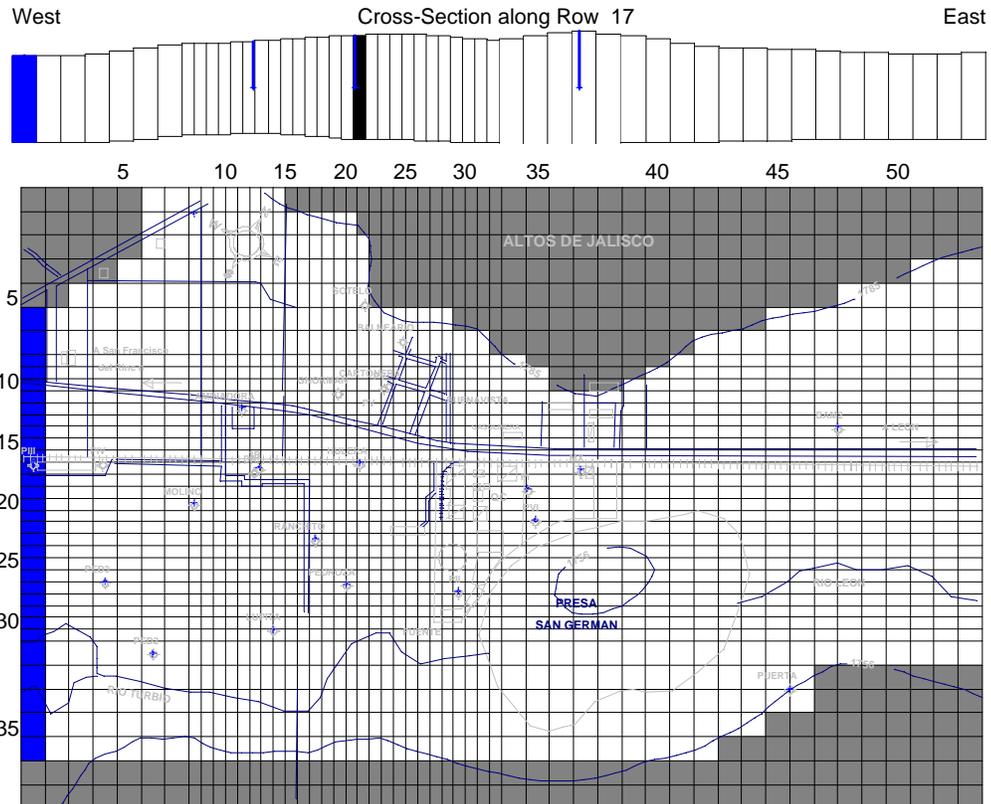


Figura 6-1. Distribución de los pozos usados en la optimización para la contención hidráulica de la pluma de Cr(VI).

A la fecha, en Buenavista no existe ningún sistema de remediación por extracción del agua subterránea, este proceso se encuentra en la etapa de diseño, con base a diversos estudios de caracterización y viabilidad que se han venido realizando desde marzo de 1993. El estudio de viabilidad se ha enfocado principalmente en tres alternativas de remediación:

- Contención hidráulica
- Remediación agresiva
- Remediación enfocada

Cada uno de estos escenarios se analiza en la siguiente sección.

6.4. OPTIMIZACIÓN DE LA CONTENCIÓN HIDRÁULICA USANDO BRUTE FORCE

Como se ha mencionado previamente, el objetivo de este trabajo fue diseñar un sistema de bombeo y tratamiento, definiendo la posición y caudales de bombeo del sistema, para contener y/o remediar la pluma de Cr(VI) en el área de Buenavista, en León (Guanajuato). Se eligió un método que simula el sistema acuífero y optimiza las posiciones y caudales de bombeo de los pozos usados para remover la pluma de cromo. La técnica de simulación-optimización es el método usado mediante los códigos Brute Force y el algoritmo genético (GA) incluido en el código **Modular Groundwater Optimizer (MGO)**. La ventaja de usar esta aproximación para resolver el problema, respecto a los métodos de prueba y error o simulación solamente, es que el objetivo, las restricciones y las estrategias de búsqueda de la solución son especificados claramente.

La técnica de optimización Brute Force es una nueva forma de optimizar los sistemas de bombeo y tratamiento (Rumbaugh y Rumbaugh, 2003). A diferencia de las otras técnicas más clásicas (AQMAN, MODMAN, MODOFC, SOMOS y MGO), Brute Force usa el trazado de partículas para determinar si un sistema es exitoso. El problema con aquellas técnicas más clásicas es que la definición de las restricciones del gradiente es más difícil y a menudo la optimización no tiene éxito. Sin embargo, cabe mencionar que los códigos SOMOS y MGO son los más precisos pero más complejos de implementar y requieren mayor esfuerzo. El beneficio de usar el trazado de partículas es que las partículas son o no capturadas, GWV4 se usó como el preprocesador de Brute Force. La rutina Brute Force, continua hasta que todas las partículas, o un porcentaje especificado de partículas, son capturadas en el área de la pluma. Esto hace que la interpretación de los resultados sea más directa. La desventaja de Brute Force es que requiere más simulaciones que otros optimizadores.

Brute Force opera en dos modos. En el Modo 1, se asignan todas las posibles posiciones del sistema de bombeo y tratamiento (pozos). Entonces, Brute Force selecciona los mejores pozos de esta lista para construir el sistema de ByT. Sólo los pozos de bombeo pueden usarse en este modo. En el Modo 2, se asigna un grupo de pozos que sirve como un patrón para diseñar el sistema. En este modo se usa cuando se consideran pozos de extracción y de inyección. Para este caso solo se usó el Modo 1. Para una descripción detallada del código se recomienda ver a Rumbaugh y Rumbaugh, (2003).

El problema en cuestión, como se ha mencionado, consiste en un acuífero libre y sólo se considera de una capa, dada la complejidad para acomodar un sistema multicapa y no se considera inyección. Lo anterior se derivó después de efectuar simulación estocástica donde se consideró la heterogeneidad del sistema acuífero y se derivó el modelo empleado en el proceso de optimización. La manera en que trabaja Brute Force consiste en preparar el modelo, colocar partículas y el lugar de los pozos. Este código, al igual que los demás códigos de optimización requiere de un modelo en estado establecido. El modelo se muestra en la Figura 6-2.

La optimización se lleva a cabo con la posición de los pozos y caudal de bombeo como las variables de decisión. Se usa un total de 12 pozos, vecinos a las instalaciones de QC y en la frontera de la pluma de Cr(VI). El caudal de bombeo se define para cada pozo de cero (sin bombeo) a $-3,284 \text{ m}^3/\text{d}$ (máxima capacidad de bombeo de un pozo, ver Sección 5.3.3).

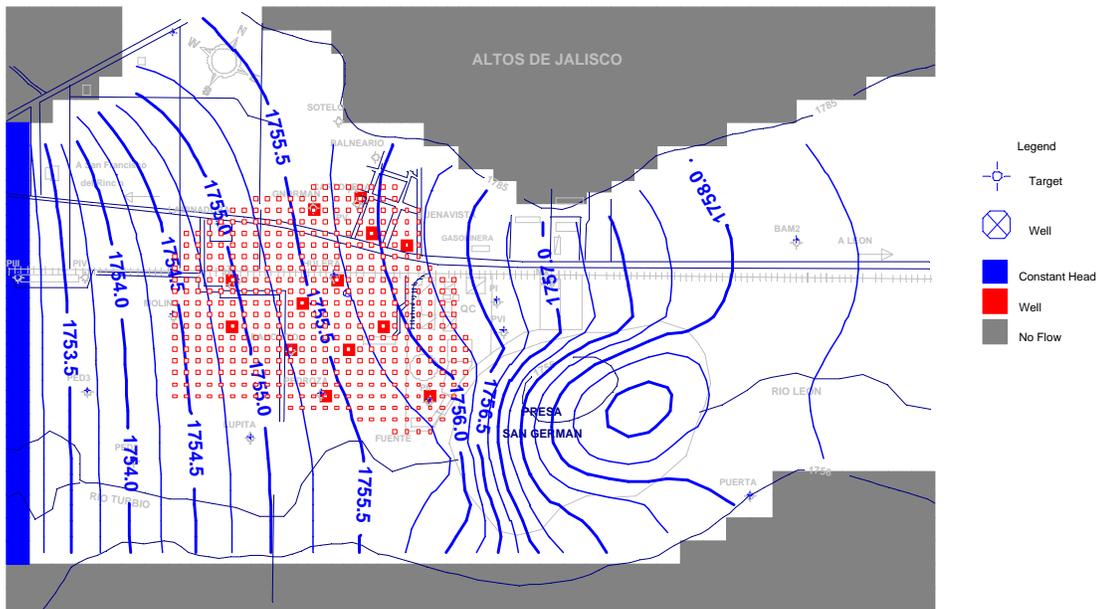


Figura 6-2. Modelo mostrando el campo de pozos usados para el diseño del sistema de bombeo y tratamiento y condición de flujo en estado establecido. Los cuadrados más pequeños representan el patrón de las partículas para el trazado durante la optimización.

El modelo de la Figura 6-2 muestra el campo de pozos y el área donde se asignaron las partículas, que corresponde al área que representa la zona contaminada con Cr(VI). El código Brute Force se usó para diseñar el sistema de contención hidráulica y/o remediación y se corrió repetidas veces considerando diferente número de pozos candidatos para definir

su potencial para la contención. El primer caso que se analizó fue considerar solamente al pozo La Hulera.

6.4.1. CONTENCIÓN HIDRÁULICA

La alternativa de la **contención hidráulica**, que parcialmente se ha llevado a cabo por el pozo La Hulera, consiste en extraer agua subterránea, que es enviada a las instalaciones de QC para diversos usos, intentada principalmente para contener hidráulicamente la pluma contaminante de Cr(VI) existente, y ha resultado en una alternativa eficaz, ya que se ha logrado impedir que la pluma de cromo migre hacia los receptores potenciales gradiente abajo de la fuente contaminante.

Este escenario incluye principalmente al pozo de extracción La Hulera. El caudal de extracción del pozo, de acuerdo a información proporcionada por personal de QC, es de $Q = -162 \text{ m}^3/\text{d}$ (1.87 L/s, 9 L/d). Con base a esta información y de la ec.(6.1), la duración estimada para remediar el acuífero sería de más de 50 años para que el Cr(VI) alcance los niveles estándar de limpieza designados por la NOM (Norma Oficial Mexicana) para agua potable de 0.05 mg/L.

Como se observa en la Figura 6-3, aunque el caudal a que ha estado operando el pozo La Hulera a un caudal asignado de $-162 \text{ m}^3/\text{d}$ (aproximadamente 9 L/d), que ha logrado contener e impedir hasta cierto grado la migración de la pluma de cromo, se observa que la contaminación es capturada parcialmente y una cantidad de bajas concentraciones, de 1 a 10 mg/L aproximadamente, es enviada hacia la porción central del área de estudio, contaminando áreas que probablemente no lo estaban, tales como en donde se localiza el pozo Pedroza, Ranchito y Molino. Para este caso, el caudal óptimo para el pozo La Hulera resultó de $Q = -3,814.7 \text{ m}^3/\text{d}$ (44.1 L/d).

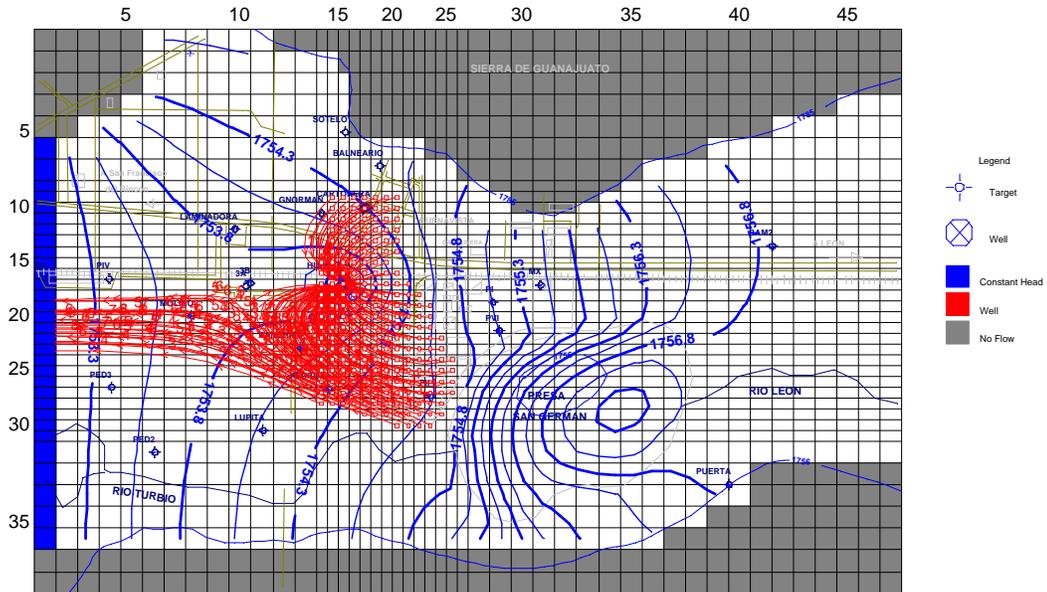


Figura 6-3. Zona de captura parcialmente lograda por el pozo La Hulera.

Para lograr una captura completa de la pluma se consideró ahora el caudal del pozo La Hulera como la única variable a optimizar, dando una respuesta de un caudal óptimo $Q = -4,484.03 \text{ m}^3/\text{d}$ (Figura 6-4). Sin embargo, este caudal no puede lograrse por dicho pozo, ya que su máxima capacidad de bombeo es de $3,888 \text{ m}^3/\text{d}$ (45 L/s).

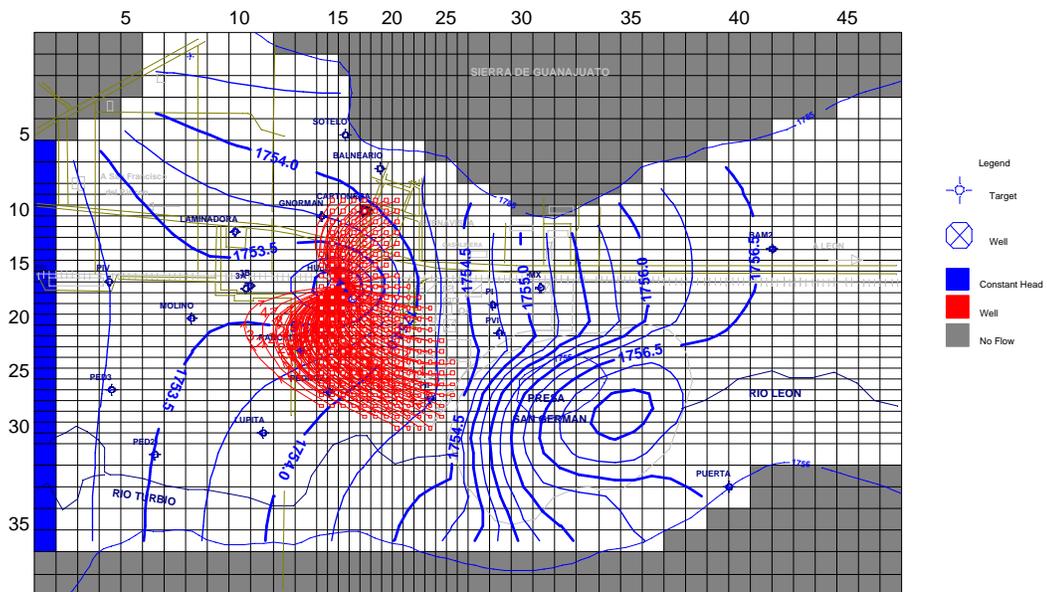


Figura 6-4. Captura total de la pluma con un solo pozo, La Hulera, a un caudal total de bombeo $Q = -4,484.03 \text{ m}^3/\text{d}$.

Otro caso que se analizó fue considerar como variables a optimizar los caudales de los pozos La Hulera y La Cartonera para contener la pluma de Cr(VI). La Figura 6-5 muestra el resultado obtenido con caudales óptimos de bombeo $Q = -3,442.76 \text{ m}^3/\text{d}$ y $Q = -2,319.34 \text{ m}^3/\text{d}$ para el pozo La Hulera y La Cartonera, respectivamente, con un tiempo máximo de arribo de las partículas de 313.2 días y con un caudal total de bombeo $Q = -5762.1 \text{ m}^3/\text{d}$.

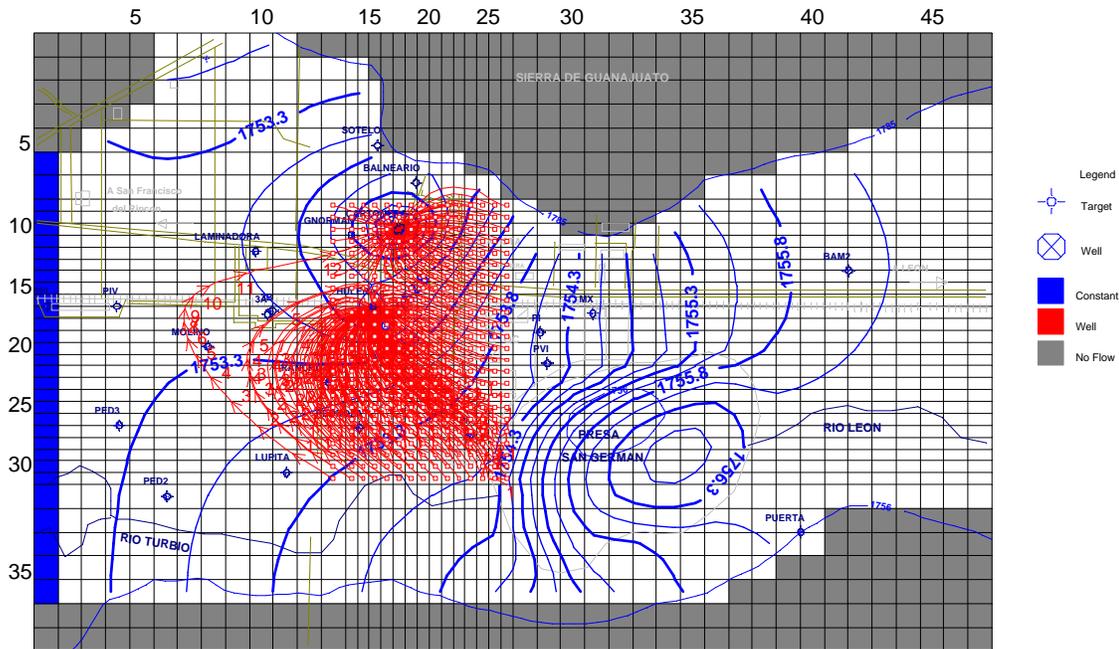
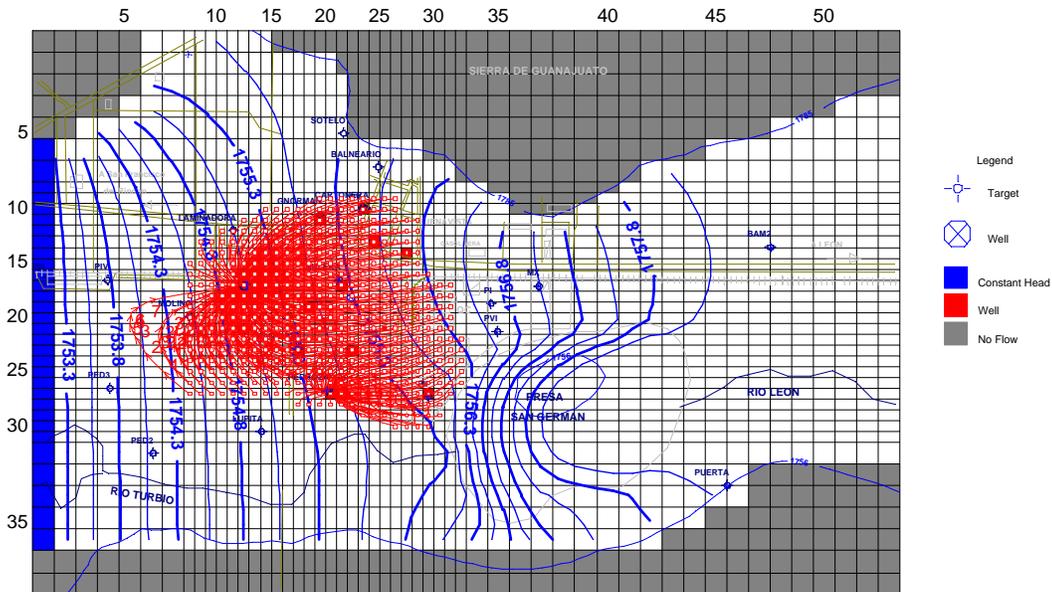


Figura 6-5. Captura de lograda por los pozos La Hulera y La Cartonera.

Por último se consideró el caso de incluir el piezómetro P-II y el pozo La Hulera como pozos candidato para la contención de la pluma (Figura 6-6). Del análisis se obtuvo un caudal óptimo $Q = -2441.4 \text{ m}^3/\text{d}$ y $Q = -3,814.7 \text{ m}^3/\text{d}$, respectivamente, con un caudal total de bombeo $Q = -6,256.1 \text{ m}^3/\text{d}$ y un tiempo máximo de arribo de las partículas de 394.3 días. Esta opción requiere que el piezómetro P-II sea equipado apropiadamente con tubería, ademe y bomba para propósitos de extracción, ya que es un pozo de monitoreo.

modelo en el renglón 27, columna 21, logrando la captura en un tiempo máximo de 256.40 días con un bombeo total $Q = -5767.82 \text{ m}^3/\text{d}$. Se indica que el pozo 3B se encuentra seco, por lo que podría ser una posición candidato para perforar un nuevo pozo.



$Q = -6,256.1 \text{ m}^3/\text{d}$. Se observa que aún cuando se consideraron tres pozos candidato, la optimización da como resultado sólo dos pozos y es idéntica al caso de la Figura 6-6.

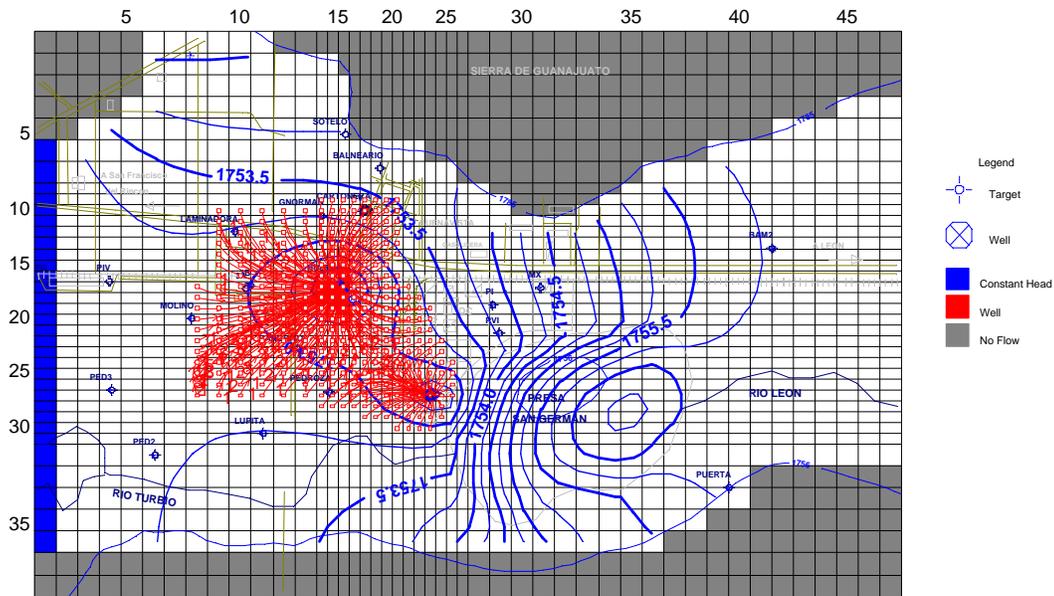


Figura 6-8. Captura lograda por el pozo La Hulera y el piezómetro P-II.

Del análisis anterior, se puede concluir que el diseño de un sistema óptimo de bombeo con la técnica de Brute Force del trazado de partículas, corresponde al esquema de contención hidráulica obtenido de bombear el pozo La Hulera con un caudal de extracción $Q = -4,484.3 \text{ m}^3/\text{d}$. Sin embargo, debido a que la capacidad de bombeo de dicho pozo no logra el caudal propuesto, por ser de $3,888 \text{ m}^3/\text{d}$, por lo que se considera que el esquema más apropiado corresponde al obtenido para el caso de *contención hidráulica* mediante el bombeo de los pozos La Hulera y La Cartonera con caudales óptimos de bombeo $Q = -3,442.76 \text{ m}^3/\text{d}$ y $Q = -2,319.34 \text{ m}^3/\text{d}$, respectivamente, dando un caudal total extracción $Q = -5762.10 \text{ m}^3/\text{d}$ y un tiempo máximo de captura de la pluma de 313.2 días. Se observa en la Figura 6-5 que ambos pozos logran capturar completamente las partículas asignadas al campo de flujo. Por otro lado, si no hay contención, la contaminación migrará gradiente abajo afectando otros pozos de abastecimiento como se muestra en la Figura 6-3.

6.5. FORMULACIÓN CON MGO

En esta sección se presenta la aplicación del código **Modular Groundwater Optimizer (MGO)**, para optimizar el diseño del sistema de remediación del acuífero somero de Buenavista. MGO es un modelo general de simulación-optimización para el manejo de la calidad del agua subterránea. MGO acopla los simuladores de flujo y transporte (MODFLOW y MT3DMS) con tres métodos de optimización global, incluyendo los algoritmos genéticos (GA), el recocido simulado (AS) y la Búsqueda del Tabú (TS). También puede acomodar funciones objetivo altamente no lineales y complejas y manejar diversos tipos de restricciones que comúnmente se encuentran en campo, tales como cargas hidráulicas, flujos, gradientes hidráulicos y concentraciones.

El código MGO consiste de un programa principal, tres módulos de optimización (GA, SA y TS) y los programas completos de MODFLOW y MT3DMS. Los tres módulos de optimización se agrupan como el paquete de optimización (OPT). El paquete OPT lleva a cabo diversas tareas de optimización e interfaces con MODFLOW y MT3DMS, los cuales se han modificado en forma de subrutinas que son llamadas por el módulo de optimización.

Un diagrama de flujo simplificado para el código MGO se muestra en la Figura 6-9. El procedimiento general efectuado por el revolvedor GA se ilustra en la Figura 6-10. Las operaciones principales del GA son en términos del circuito de “Generación”, que avanza en el proceso de búsqueda, iniciando desde la población inicial hacia la población final que contiene la solución óptima deseada. Dentro del circuito de Generación se encuentra el circuito “Individual”, que evalúa el mejor ajuste, es decir, la función objetivo, de cada miembro individual (cadena binaria) en la población del GA. La evaluación del mejor ajuste se acompaña a través de la simulación de flujo y también de la simulación de transporte, si el problema de optimización incluye la función objetivo y sus restricciones asociadas con el transporte. El procedimiento general efectuado por los revolvedores SA y TS de MGO son similares a los indicados en la Figura 6-10.

Antes de iniciar cualquier operación con GA, es necesario definir la dimensión del problema, asignar memoria de computadora adecuadamente, leer y preparar diversos puntos de entrada. También debe generarse una población inicial GA. Estas tareas se manejan por los procedimientos *Define*, *Allocate* y *Read/Prepare* como se muestra en la Figura 6-10.

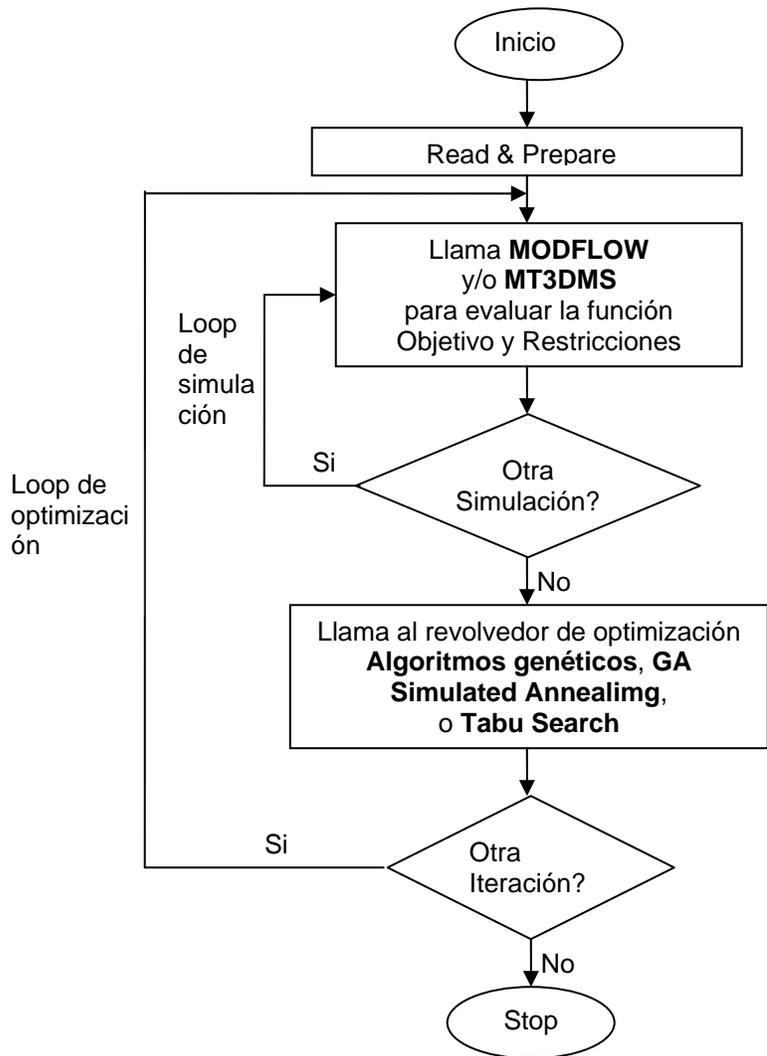


Figura 6-9. Diagrama de flujo simplificado para el código MGO. (Modificada de Zheng y Wang, 2003).

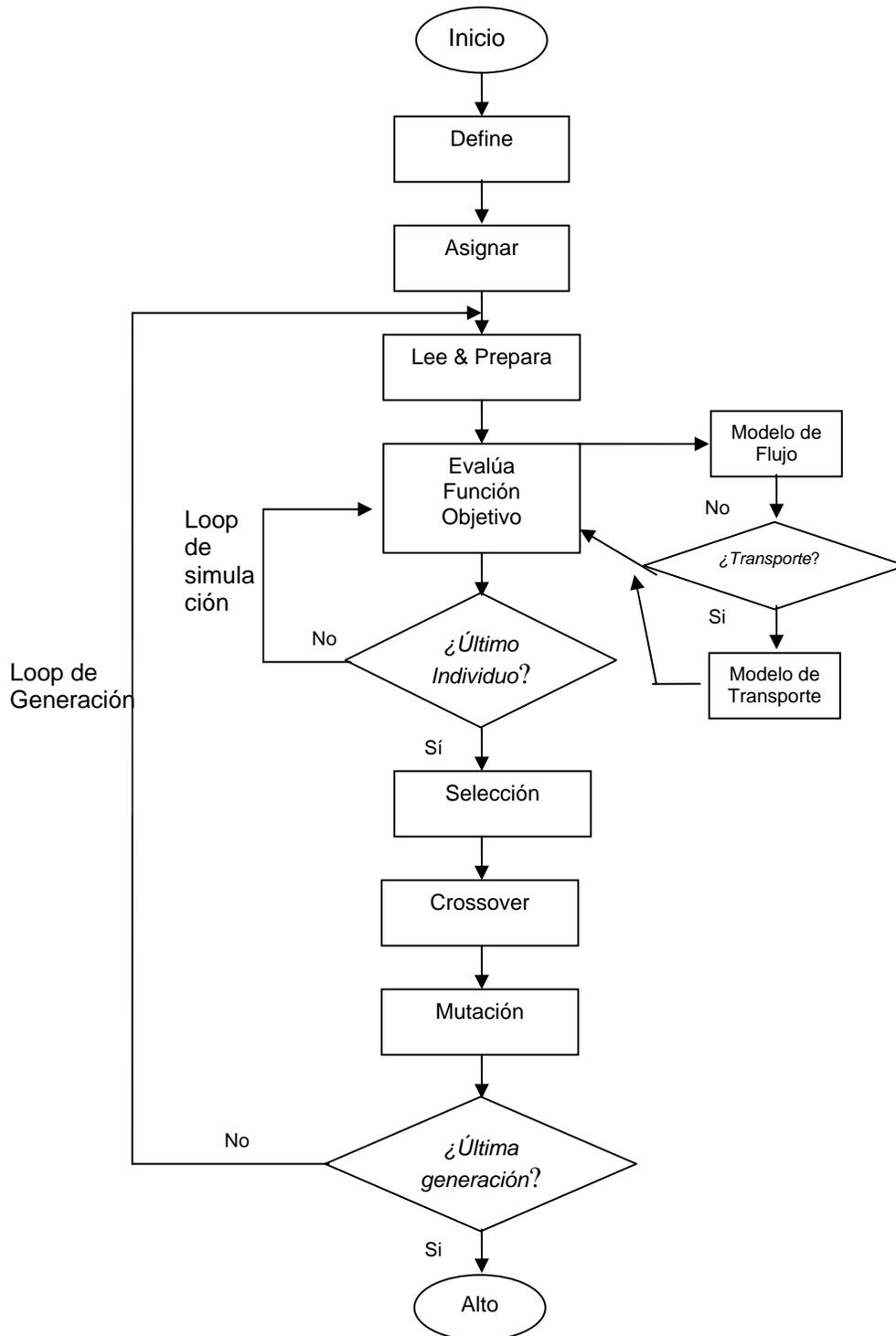


Figura 6-10. Procedimiento general para el revolvedor GA dentro de MGO. (Modificada de Zheng y Wang, 2003).

6.5.1. ESTRUCTURAS DE ENTRADA Y SALIDA

MGO recoge los datos de entrada de varias fuentes diferentes como se lista abajo. Se dan instrucciones de entrada detalladas en el manual de MGO2003.

1. El archivo de entrada principal de optimización. Este archivo selecciona el resolvidor de optimización y define la forma de la función objetivo, los parámetros a optimizar, las restricciones a aplicar y las diferentes opciones de control de salida.
2. Un archivo con la opción del control de optimización nombrado MGO.INI. Este archivo contiene los escenarios predefinidos para los tres resolvidores de optimización. Generalmente, los valores predefinidos dados en este archivo son adecuados y no necesitan modificarse. Sin embargo, el usuario puede modificarlo.
3. Todos los archivos de entrada para un modelo existente de MODFLOW. Estos archivos son usados directamente por MGO sin ninguna modificación.
4. Todos los archivos de entrada de un modelo existente de transporte MT3DMS, si las restricciones definidas por el usuario incluyen transporte. Estos archivos son usados directamente por MGO sin ninguna modificación.
5. Un archivo de reinicio nombrado MGO.RES, si se activa la opción *reinicie*. El archivo de reinicio contiene la información sobre la corrida anterior. El archivo de reinicio se salva automáticamente cada vez que se corre MGO.

Dependiendo del tipo de problema de optimización definido y las opciones del control de salida seleccionada, MGO genera uno o más de los siguientes archivos de salida:

1. El archivo de salida estándar. Este archivo contiene los ecos de la entrada de datos, los valores de la función objetivo evaluados en cada iteración de optimización y los valores del mejor parámetro después de cada iteración. El nombre de este archivo es dado por el usuario.
2. Un archivo de texto nombrado MGO.OBF que contiene el valor de la función objetivo *mínimice* (o el valor *máximice* en un problema de maximización) de todas las simulaciones hacia adelante en cada iteración de optimización.
3. Un archivo de texto nombrado MGO.WEL con los caudales de flujo y posiciones finales, optimizadas. Este archivo se salva en el formato del archivo de entrada para

el Paquete de Pozo MODFLOW, por la conveniencia de usarlo como un archivo de entrada para otra corrida de MODFLOW.

4. Un archivo de texto nombrado MGO.CSN con información de todas las posiciones de las restricciones especificadas, mostrando si cualquier restricción se satisface al final de los periodos de esfuerzo definidos por el usuario.
5. Un archivo de reinicio nombrado MGO.RES con la última información sobre la corrida de la optimización actual. Este archivo se usa para continuar MGO más allá de la iteración final de la corrida anterior.
6. Un archivo respuesta nombrado MGO.RSP que contiene los valores de todas las variables de decisión y el valor de la función objetivo correspondiente a cada simulación hacia adelante, si la base de datos respuesta se activa.
7. Los archivos sin formato de la carga hidráulica, abatimiento y de flujo celda por celda, usados al final y caudal de pozo optimizado. Estos archivos son salvados por MODFLOW. Los nombres de estos archivos son definidos por el usuario como se hace al correr el modelo MODFLOW normal. Estos archivos pueden procesarse por cualquier post-procesador de MODFLOW normal.
8. Archivo sin formato de la concentración de la fase disuelta MT3Dnnn.UCN, Archivo sin formato de la concentración de la fase sorbida MT3DnnnS.UCN, archivo de observación MT3Dnnn.OBS y el archivo de resumen del balance de masa MT3Dnnn.MAS, donde el "nnn" es un índice numérico de las especies tales como 001 para la especie #1. Estos archivos son salvados por MT3DMS después de la corrida final MODFLOW usando los caudales optimizados. Estos archivos pueden procesarse por cualquier pos-procesador estándar de MT3DMS.

6.5.2. EJECUCIÓN DE MGO

Cada vez que MGO se ejecuta, busca un archivo existente nombrado MGO.INI en el directorio de trabajo actual. Este archivo contiene los escenarios predefinidos para las opciones de la solución usadas por los tres resolvers de optimización, arreglados en el formato de entrada de la lista de nombres (una característica de FORTRAN 90) (Tabla 6-1). Debe notarse que cuando un resolver particular de optimización se selecciona, digamos GA, sólo los datos de entrada para el grupo de la lista de nombres GA, marcado al principio por &GA y acabando con '/' es leído. Generalmente, los esquemas predefinidos como los dados en la Tabla 6-1, es adecuado. Sin embargo, hay situaciones donde algunos de estos

esquemas puede ser que se necesiten cambiar, en un esfuerzo para acelerar la convergencia de la solución del algoritmo genético. Para hacerlo, se usa un editor de texto para cambiar cualquier escenario predefinido particular al valor deseado (Zheng y Wang, 2003).

Tabla 6-1. Contenido de los resolvedores de optimización, archivo del esquema predefinido MGO.INI.

```
&GA
idum=-10000,
itourny=1,
ielite=1,
pcross=0.5,
pmutate=-1.,
icreep=1,
pcreep=-1.0,
iuniform=1,
nchild=1,
iskip=0,
iend=0,
nowrite=1,
iniche=1,
microga=0
/
&SA
idum=-10000,
temperature=1.e10,
reductionfactor=0.9,
nrestart=100,
nstepsize=1,
/
&TS
nsize0=20,
inc=5,
maxcycle=200,
nsample=20,
nrestart=20,
nstepsize=2
/
```

Para correr MGO en este trabajo, se creó el archivo respuesta BVCAS1.FIL, BVCAS2.FIL, etc., que contiene todos los nombres de los archivos de entrada y salida. El archivo es como el que se muestra en la Tabla 6-2. Para una descripción detallada de las características de MGO ver Zheng y Wang (2003).

Tabla 6-2. Contenido del archivo respuesta del Caso 1 para correr MGO en modo *batch*.

BVCAS1.mgo
BVCAS1.opt
BVCAS1.mod
BVCAS1.bas
BVCAS1.bcf
BVCAS1.wel
BVCAS1.rch
BVCAS1.sip
BVCAS1.oc
BVCAS1.ufh
BVCAS1.ftl
BVCAS1.m3d
BVCAS1.btn
BVCAS1.adv
BVCAS1.dsp
BVCAS1.ssm
BVCAS1.rct
BVCAS1.gcg

donde, BVCAS1 es el nombre de la raíz dado al proyecto actual y
BVCAS1.mgo es el nombre del archivo de salida de optimización normal;
BVCAS1.opt es el nombre de la entrada de optimización principal;
BVCAS1.mod es el nombre del archivo de salida MODFLOW normal;
BVCAS1.bas es el nombre del archivo de entrada para el paquete BAS MODFLOW;
BVCAS1.bcf es el nombre del archivo de entrada para el paquete BCF MODFLOW;
BVCAS1.wel es el nombre del archivo de entrada para el paquete WEL MODFLOW;
BVCAS1.rch es el nombre del archivo de entrada para el paquete RCH MODFLOW;
BVCAS1.sip es el nombre del archivo de entrada para el paquete SIP MODFLOW;
BVCAS1.oc archivo de entrada para las opciones del control de salida MODFLOW;
BVCAS1.ufh es el nombre del archivo sin formato de MODFLOW de la carga de salida;
BVCAS1.ftl es el nombre del archivo sin formato de liga flujo-transporte salvado por
MODFLOW para usar por MT3DMS;
BVCAS1.m3d es el nombre del archivo de salida estándar MT3DMS;
BVCAS1.btn es el nombre del archivo de entrada para el paquete de BTN MT3DMS;
BVCAS1.adv es el nombre del archivo de entrada para el paquete de ADV MT3DMS;
BVCAS1.dsp es el nombre del archivo de entrada para el paquete de DSP MT3DMS;
BVCAS1.ssm es el nombre del archivo de entrada para el paquete de SSM MT3DMS;
BVCAS1.rct es el nombre del archivo de entrada para el paquete de RCT MT3DMS;
BVCAS1.gcg es el nombre del archivo de entrada para el paquete de GCG MT3DMS.

6.6. DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO Y TRATAMIENTO CON LA OPCIÓN on/off de MGO

En las discusiones anteriores, la posición de los pozos y los caudales óptimos de bombeo fue predeterminada. En este caso se aplica MGO para el diseño de un sistema a largo plazo (7 años) para la contención de la pluma de Cr(VI), usando solamente restricciones hidráulicas. Los parámetros de flujo y transporte del sistema acuífero se listan en la Tabla 6-3. Los valores de las dispersividades son los obtenidos por Reyes (1998).

Tabla 6-3. Parámetros del acuífero para el problema de bombeo y tratamiento.

Parámetro	Valor
Conductividad hidráulica	113.36 m/d
Carga constante en el lado oeste	1743 m
Carga hidráulica inicial	1756 m
Gradiente hidráulico	0.007
Porosidad	0.35
Espesor saturado	de 18 a 22 m
Dispersividad longitudinal	50 m
Dispersividad transversal horizontal	15 m
Dispersividad transversal vertical	0.5 m
Tiempo de simulación	2,555 días

En las secciones anteriores, las posiciones de los pozos de bombeo se consideraron predeterminadas. La técnica GA se aplicó usando una variable binaria que representa la opción *on/off*, es decir, el estado de encendido o apagado de un pozo. Esta opción se aplica para determinar si el sistema de bombeo propuesto es apropiado o se requiere de instalar nuevos pozos y/o si se tienen que considerar pozos de inyección.

Para evaluar el impacto de la posición de los pozos (conocidos como pozos candidato), se consideraron diferentes esquemas y sólo se presentan 4 casos, donde sólo se optimizó el caudal de bombeo respecto al número de pozos con 10, 11, 3 y 5 pozos, respectivamente. Se incluye el onceavo pozo de una corrida de la simulación con 10 pozos que dio como resultado la adición de un pozo en la posición de la malla (21, 27).

El segundo Caso consiste en un total de 11 pozos candidatos ubicados como se muestra en la Figura 6-11, que se usará para lograr la contención de la pluma de Cr(VI), se indican también puntos blanco y puntos piloto o restricciones. Por tanto, esta opción se usa para determinar la posición y el caudal de los pozos que den la mejor alternativa para la remediación por bombeo y tratamiento. El caudal de bombeo de cada uno de los pozos se define como un parámetro de optimización o variable de decisión. Además, el estatus on/off asociado con cada pozo también es optimizado.

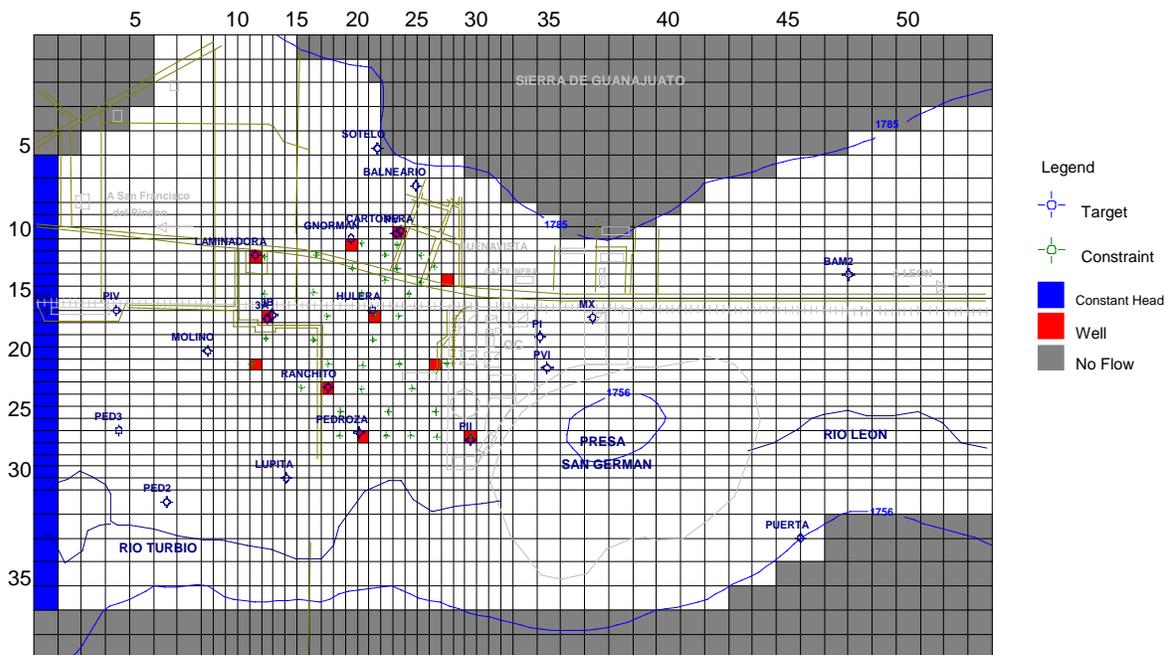


Figura 6-11. Configuración del diseño de la zona de captura. Los círculos cruzados indican la posición de puntos de monitoreo para mantener una carga hidráulica por arriba de la base del acuífero.

El problema se formula como un problema de optimización con la siguiente función objetivo y sus restricciones, donde se incluye la variable binaria, y_i , que representa el estatus *on/off* de un pozo, es decir:

$$\text{Minimize } J(x) = \Delta t \sum_{i=1}^{11} y_i |Q_i| \quad (6-3)$$

Sujeto a:

$$h_w \geq 0 \quad (6-4)$$

$$0 \leq |Q_i| \leq 5762 \quad (6-5)$$

$$h_m^{out} - h_m^{in} \geq 0 \quad (6-6)$$

$$Q_{inyec} = -0.5 \sum_{i=1}^3 Q_i \quad (6-7)$$

$$\sum_{i=1}^{13} y_i \leq 3 \quad (6-8)$$

donde, en la ecuación (6-3), la función objetivo, se expresa en términos de la suma absoluta de todos los caudales de bombeo multiplicados por Δt , que es la longitud del periodo de esfuerzo usado en el modelo de flujo. Como el modelo de flujo requerido por MGO debe ser en estado establecido con un sólo periodo de esfuerzo, por simplicidad se toma Δt como la unidad.

La ecuación (6-4) es una restricción del límite de la carga que requiere que la elevación del nivel del agua, h_w , en cualquier pozo de bombeo, debe estar por arriba del fondo del acuífero, que para este caso se tomó a una altura sobre el nivel medio del mar de 1,728 m, 13 m debajo de la superficie del terreno. La ecuación (6-5) especifica la magnitud de cada caudal de bombeo a optimizar de cero como mínimo y de 5,762 m³/d, que fue aproximadamente el valor máximo determinado con Brute Force. Respecto a este valor se debe poner cuidado, ya que con un valor muy bajo no se puede identificar una solución posible y si es muy alto, la solución óptima puede ser ineficiente.

La ecuación (6-6) es la restricción de la diferencia de carga hidráulica mínima, que requiere que la diferencia de carga entre dos celdas cualesquiera especificadas en el modelo, debe ser mayor o igual a cero (gradiente hacia adentro). La ecuación (6-7) expresa la restricción de balance del caudal de inyección al de extracción, que requiere que el caudal de inyección sea la mitad del bombeo total de los pozos de extracción.

Por último, la ecuación (6-8) requiere que el número de pozos permitidos para estar activos no debe exceder 3. La variable binaria $y_i=1$ para pozos activos (*on*) y para pozos inactivos $y_i=0$ (*off*). Ya que el objetivo se consideró a largo plazo, los costos capitales para un tiempo, asociados con la instalación y perforación son despreciables comparados con los costos acumulados de bombeo y tratamiento y por tanto no se consideran.

El número de parámetros del caudal de bombeo es de 11, pero no se incluyen en la función objetivo. El número de intervalos de discretización (*NPStep*) para cada parámetro del caudal de bombeo es 32. Ya que los valores mínimo y máximos para cada parámetro se ha especificado de 0 y 5,762 m³/d, respectivamente, la precisión (o resolución) de los caudales de bombeo identificados es (5762-0/32-1) o aproximadamente de 186 m³/d. Es decir, el caudal final de bombeo obtenido por la solución GA puede diferir de los valores óptimos reales por mucho (pero no exceder) de 186 m³/d (aproximadamente 2 L/s). El número de simulaciones por iteración (*NSimPerIter*) o tamaño de la población (*npopsiz*) en GA es de 100. Se usa el método de crossover uniforme, con una probabilidad de crossover de 0.5. El salto de la probabilidad de mutación es igual a 1/ *NSimPerIter* o 0.01. La opción de avance de la mutación se usa por omisión, de -1.

La función objetivo converge después de un total de 3 generaciones satisfaciendo todas las restricciones. Todas las opciones de solución del GA fueron iguales para los cuatro casos, sólo se varió el número de pozos, para propósitos de comparación. La distribución de los caudales de bombeo optimizados se muestra en la Tabla 6-4.

Tabla 6-4. Caudales de bombeo optimizados por la solución GA.

Localización del pozo	Caudal de bombeo (m ³ /d)			
	(- para extracción, + para inyección)			
Renglón, Columna	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
(17,22)	-1270	-1699		-2539
(10,24)	0.000	-2209	-3261	-1862
(27,21)	0.000	-2039		
(23,18)	0.000	-1614		
(11,20)	-2624	0.000		
(14,28)	-1354	-679.7		
(17,13)	-2539	-2634		-1439
(12,12)	-1862	0.000		
(27,30)	-2201	-1444	-3763	-2285
(21,12)	-1439	0.000		-2201
(21,27)		-2124		
TOTAL	-13,289	-14,442.7	-7,024	10,326

De la Tabla 6-4 y de los resultados mostrados en las figuras, se observa que todas conducen a una buena contención y reducción de las concentraciones de Cr(VI). Sin embargo, para el Caso 3, donde sólo se consideraron 3 pozos para optimizar, puede resultar impracticable, debido a que se requiere que al menos 2 pozos se mantengan bombeando a su máxima capacidad de extracción en forma continua durante aproximadamente un año, que es cuando se presenta la máxima reducción de las concentraciones de Cr(VI) disuelto en el agua subterránea. Las concentraciones residuales, pueden ser indicativas de que aún persiste una(s) fuente(s) contaminante, que deben removerse para evitar que siga entrando contaminación de cromo al ambiente subterráneo.

Durante el proceso de análisis para el diseño del sistema de bombeo y tratamiento, se intentaron diversas corridas de optimización para cada uno de los casos estudiados. En los cuatro casos, sólo los caudales de flujo (Q) de los pozos de bombeo existentes se eligieron como las variables de decisión, ya que sus posiciones no pueden cambiarse. Cada una de las variables de decisión Q , se restringió entre cero y su capacidad de bombeo. La cantidad máxima del bombeo total fue igual a $5762 \text{ m}^3/\text{d}$, es decir, la máxima capacidad que puede extraerse del acuífero sin correr el riesgo de abatirlo. El algoritmo genético (GA), uno de los revolovedores de optimización disponibles en MGO, se usó para buscar una solución óptima que satisfaga las restricciones impuestas.

Como se indica en la Tabla 6-4, para el Caso 1, de 10 pozos candidato, la solución final resulta con 7 pozos activos y 3 pozos inactivos. El bombeo total de salida para los 7 pozos es de $Q = -13,289 \text{ m}^3/\text{d}$. La El Caso 1, da una solución factible e indica que de los diez pozos considerados, los pozos La Cartonera, Pedroza y Lupita pueden cambiarse a *off*, ya que aparentemente ejercen poco efecto en las restricciones. La solución final para el Caso 1 se muestra en la Figura 12a con la distribución de los caudales de bombeo para cada pozo.

La distribución de la carga hidráulica, la extensión de la zona de captura y de las concentraciones basadas en los caudales de bombeo optimizados mediante el código MGO y el esquema del GA para los casos que se analizaron, se muestra en las Figuras 6-12 a 6-15. Puede verse que la solución de los cuatro casos, presentan una diferencia significativa en el valor del caudal de bombeo. Mientras que hay poca diferencia en la eficiencia computacional para los cuatro casos, la diferencia es más significativa en los costos de la remediación en términos del bombeo.

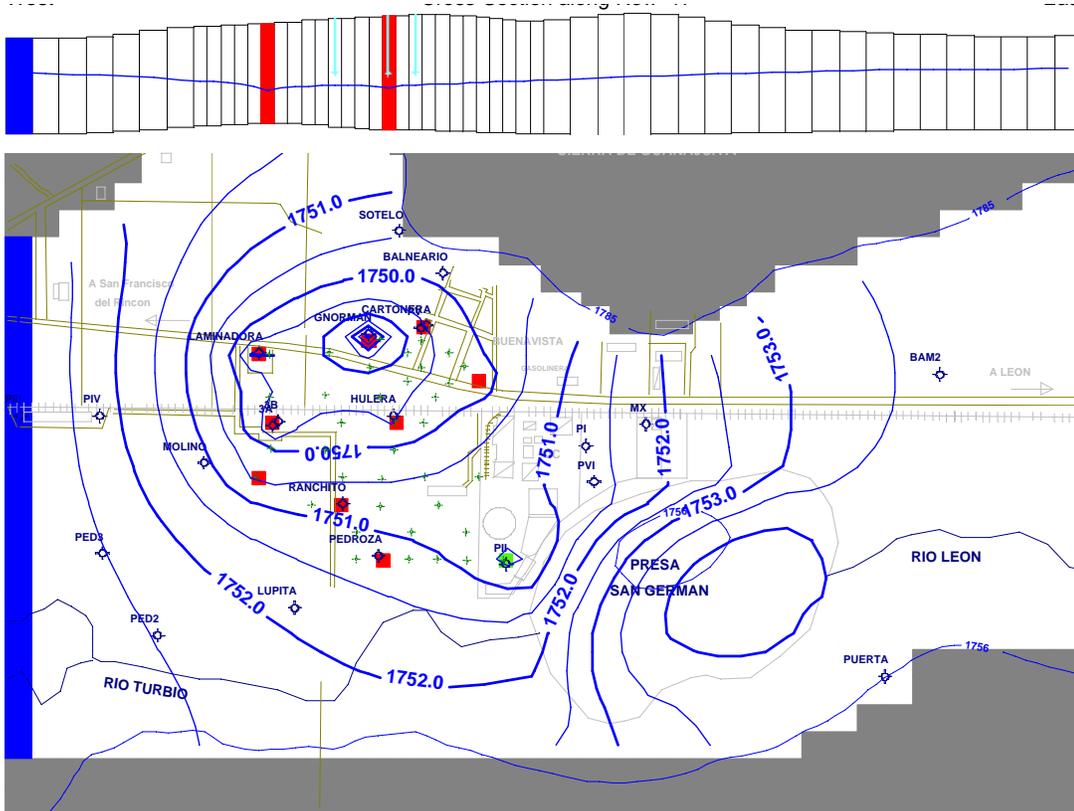


Figura 6-12a. Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 10 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado.

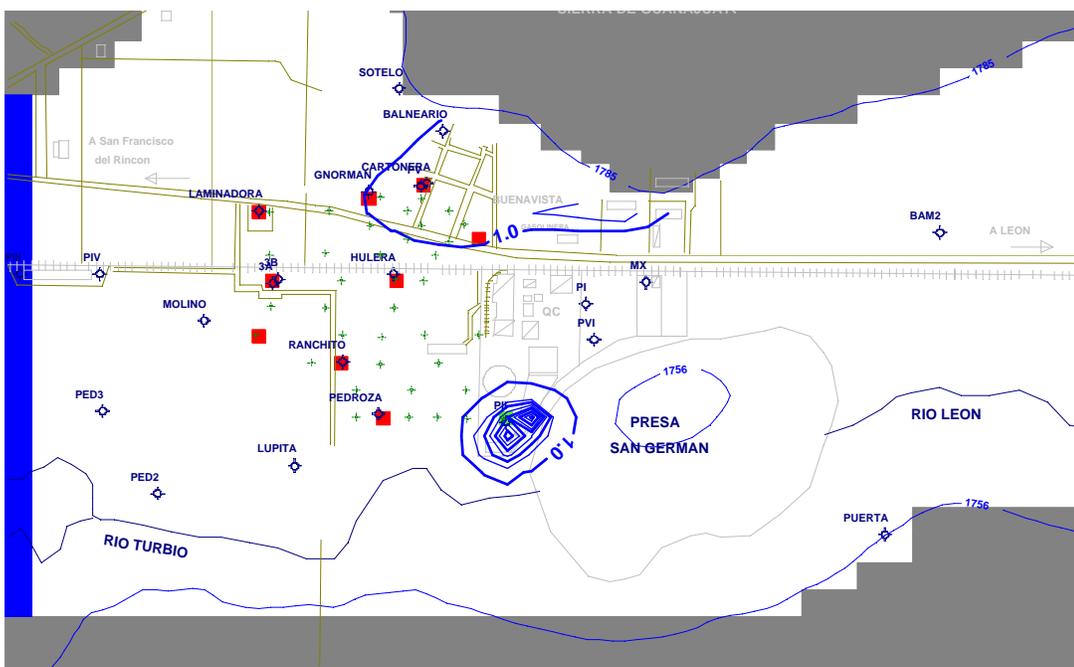


Figura 6-12b. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L.

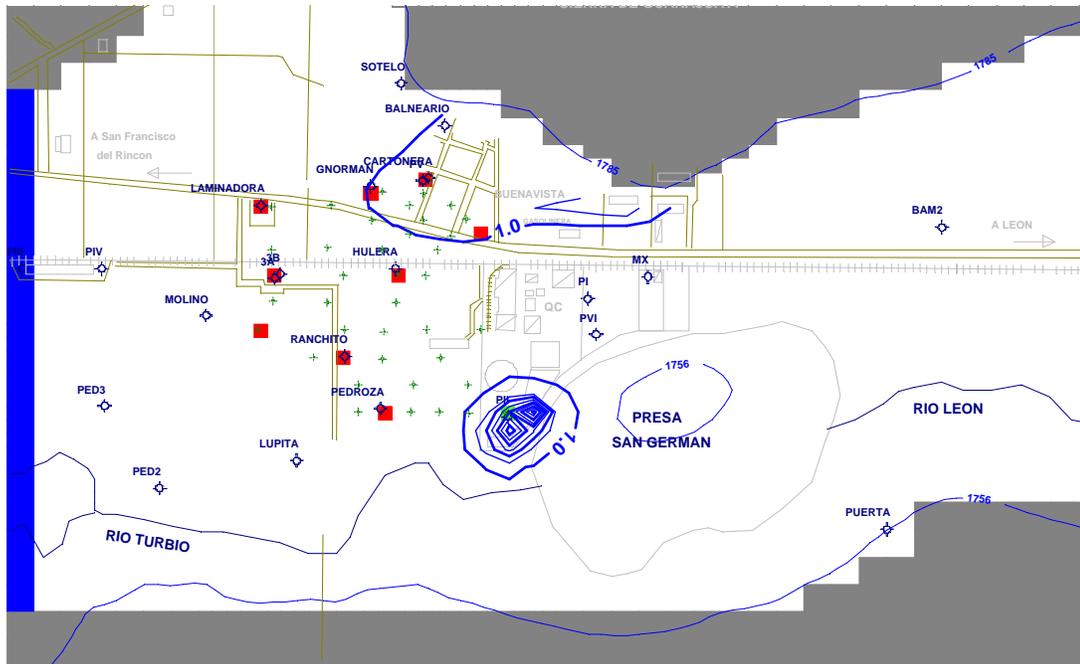


Figura 6-12c. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 3 años. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L.

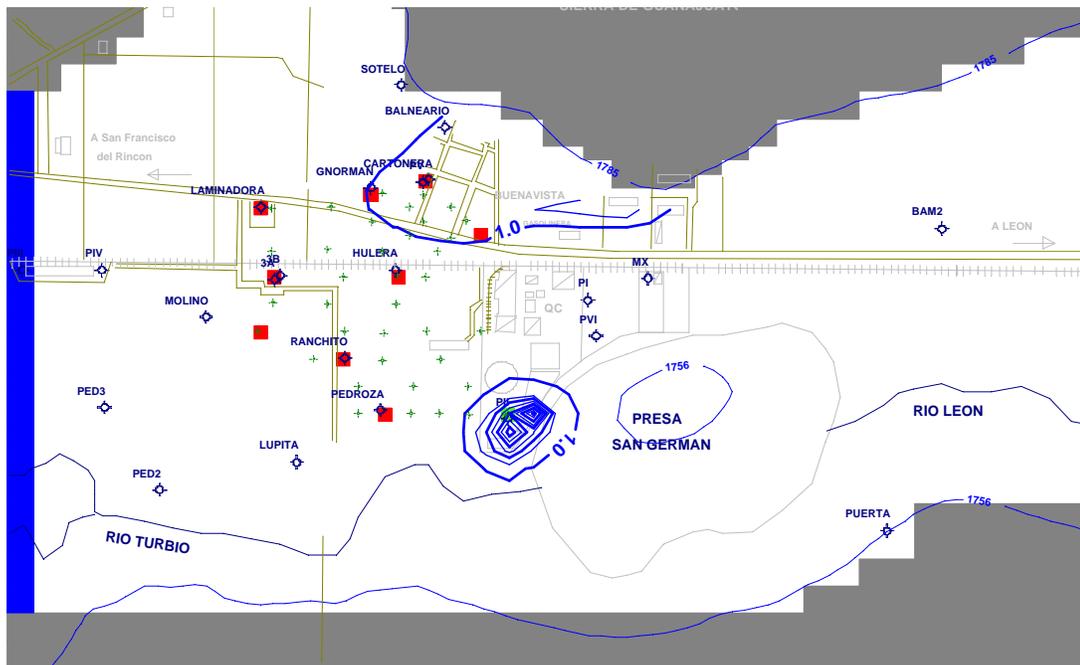


Figura 6-12d. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/L, valor mínimo 1 mg/L, valor máximo de 160 mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L.

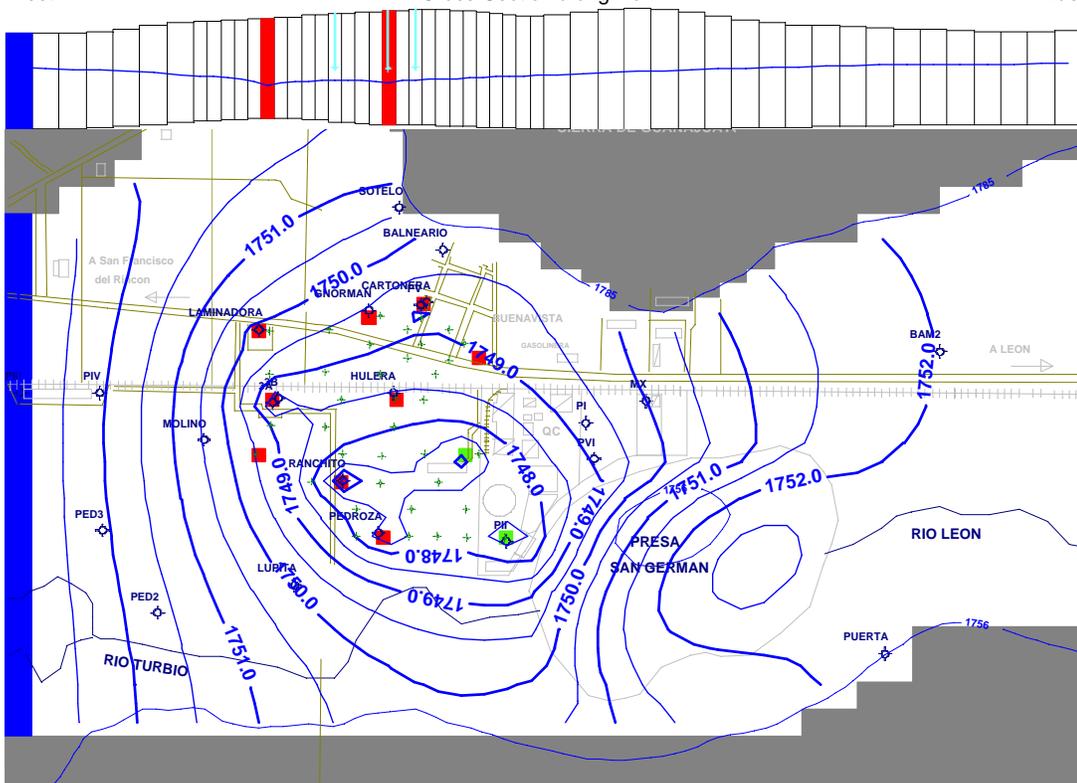


Figura 6-13a. Distribución del caudal de bombeo individual para el caso con 11 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado.

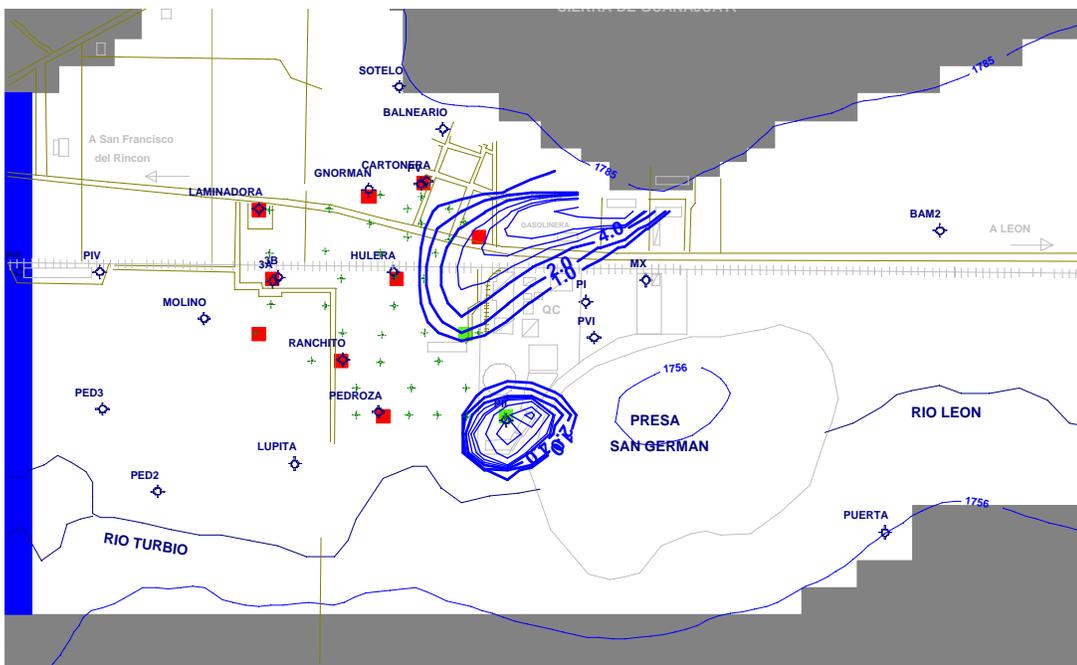


Figura 6-13b. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/L, contorno máximo 60 mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L.

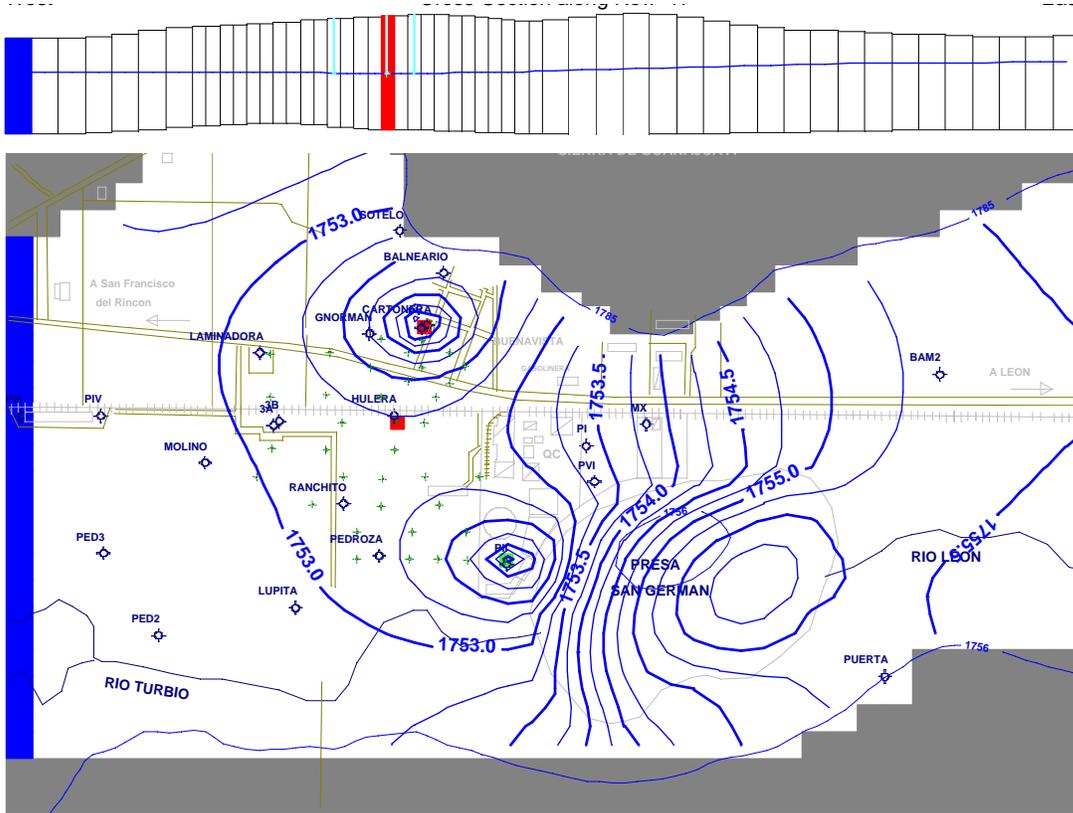


Figura 6-14a. Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 3 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado.

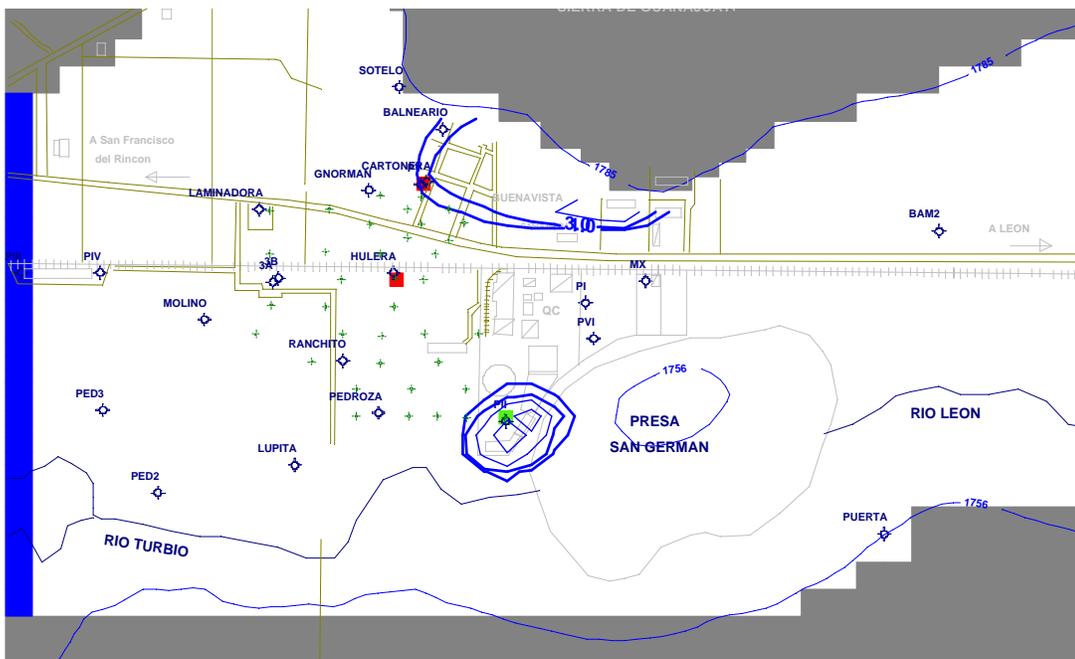


Figura 6-14b. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/L, contorno máximo 60 mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L.

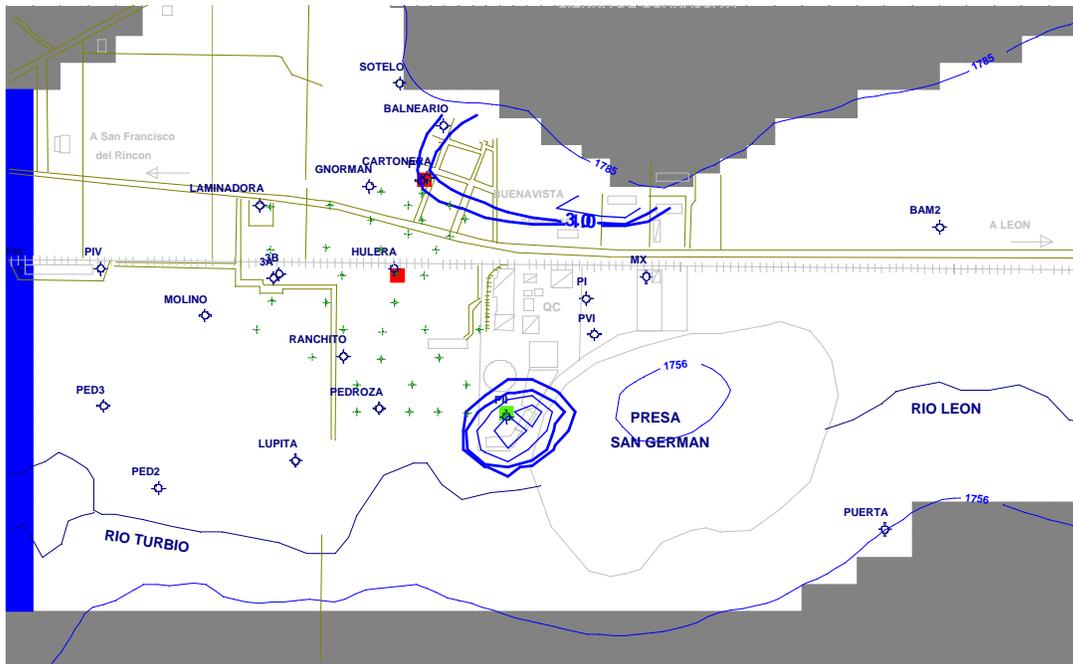


Figura 6-14c. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 5 mg/L.

Con los resultados de MGO, para el dominio de flujo con las restricciones impuestas para el Caso 4, también se determina una solución óptima y efectiva. Como se observa en la Figura 6-15, sólo 5 pozos son necesarios. Los resultados también indican que la pluma ha sido contenida en el espacio optimizado, previniendo la migración gradiente abajo de la fuente y reduciendo las concentraciones en el área afectada.

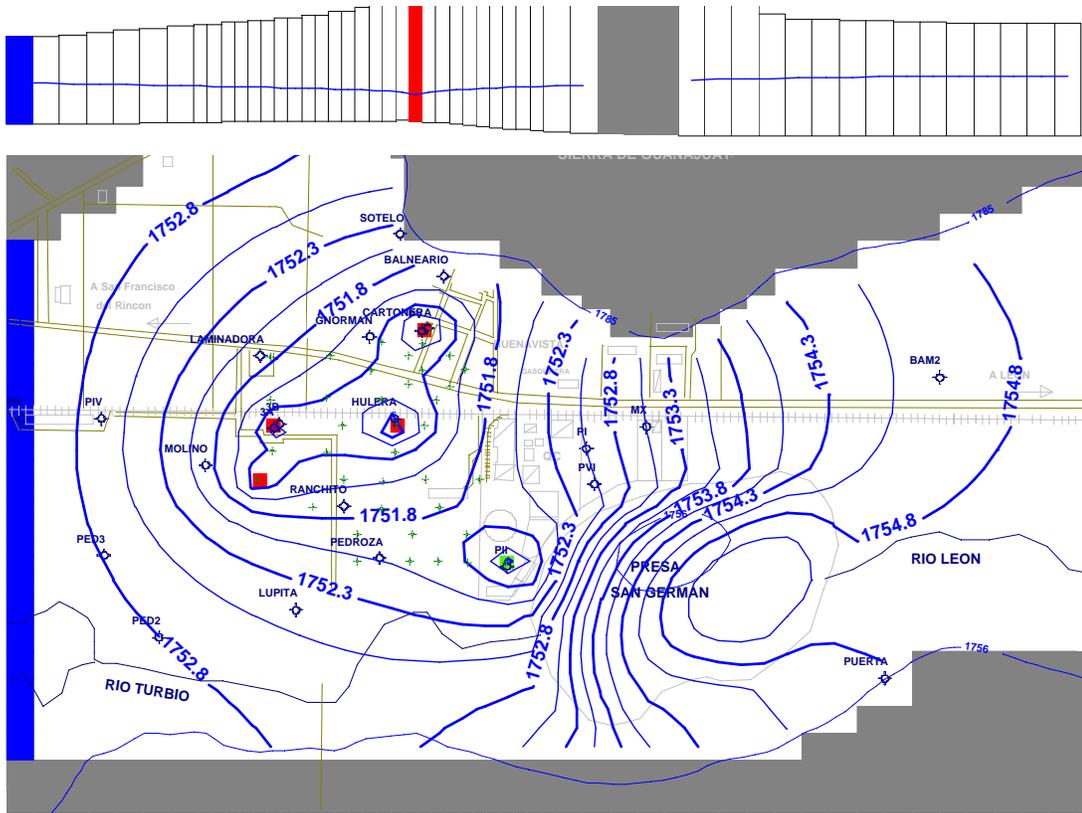


Figura 6-15a. Distribución del caudal de bombeo individual para el caso de 5 pozos y extensión de la zona de captura para cada pozo optimizado.

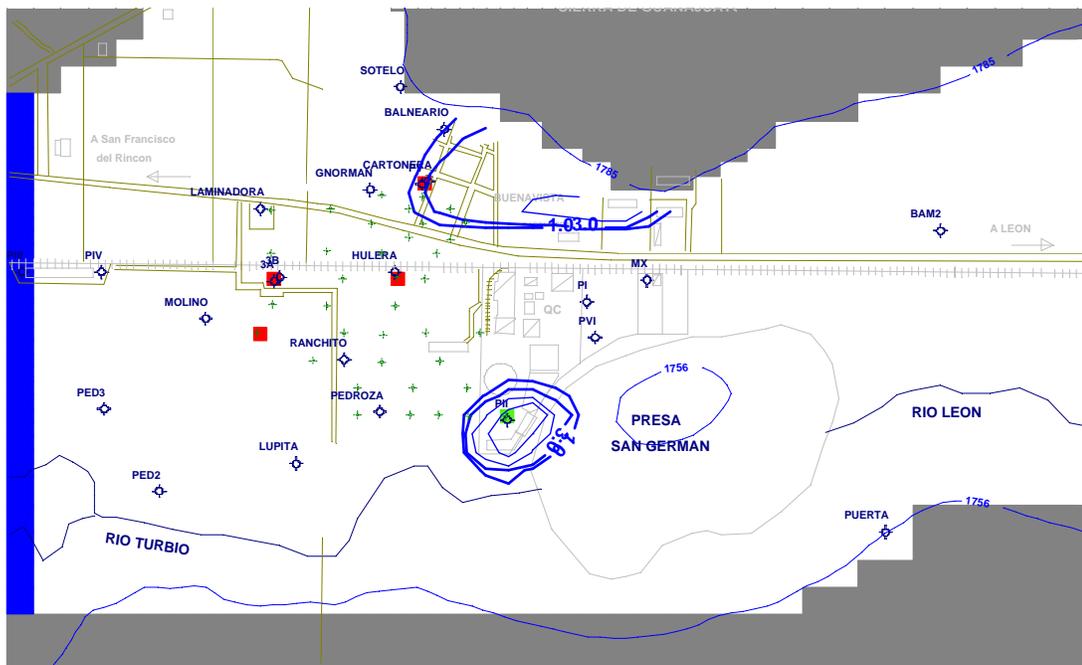


Figura 6-15b. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 1 año. Contornos de concentración en mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L.

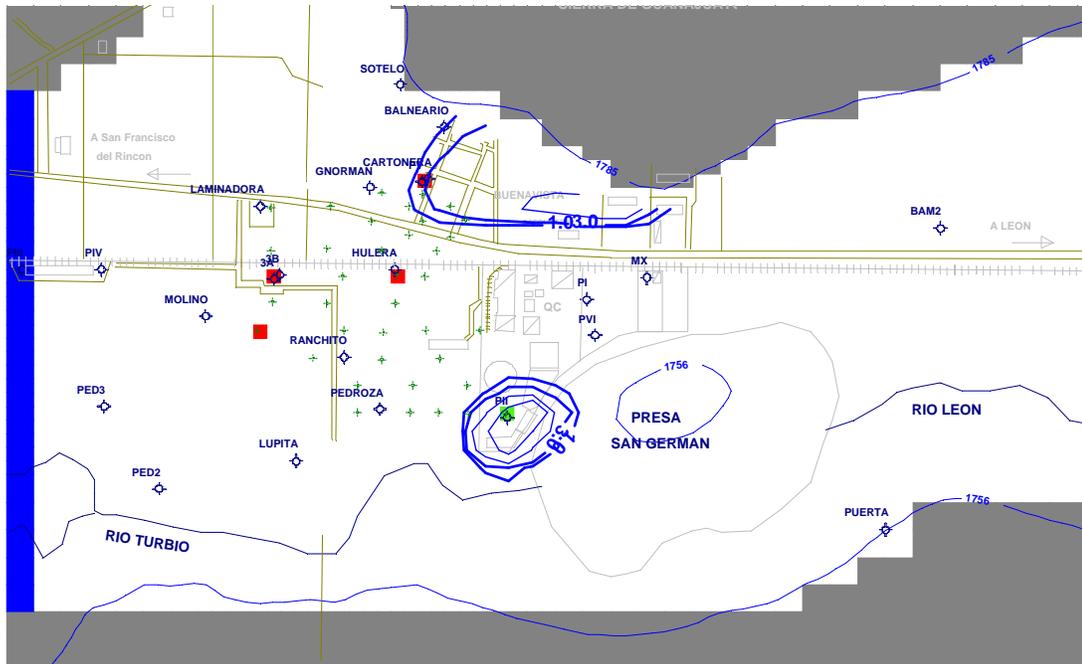


Figura 6-15c. Distribución de las concentraciones de Cr(VI) al final de 5 años. Contornos de concentración en mg/L, contorno mínimo 1 mg/L, contorno máximo 20 mg/L, intervalo de contorno cada 2 mg/L.

CAPÍTULO

7

7. RESUMEN Y DISCUSIONES

Capítulo 7

7. Resumen y discusiones

Debido al riesgo a la salud y al ambiente causado por o percibido como resultado de la contaminación que puede migrar fuera de la fuente contaminante, a menudo la primera prioridad se asigna a la contención de la pluma contaminante en el sitio afectado, siendo de segunda prioridad el limpiado. La aproximación usada en este trabajo fue investigar el espacio de la configuración de los pozos existentes en el área de estudio para definir un diseño óptimo que minimizara el caudal de extracción y la instalación de nuevos pozos para capturar las concentraciones de Cr(VI) y una vez alcanzadas las restricciones de contención, maximizar la eficiencia de remoción de masa contaminante.

El algoritmo genético (GA), es un método de optimización probabilística que puede aplicarse efectivamente a problemas de manejo del agua subterránea. El algoritmo básico utiliza una técnica de búsqueda aleatoria para localizar soluciones candidato (o configuraciones) y un criterio probabilístico para aceptar o rechazar aquellas soluciones que no conducen a mejores configuraciones. La clave radica en formular el problema particular, en términos de números discretos de las variables de decisión, cada una con un número discreto de valores posibles. Entonces, el algoritmo genético se aplica al problema combinado resultante S/O. El problema tiene un número finito de soluciones posibles que conducen a una solución óptima.

Para los problemas de remediación del agua subterránea mediante bombeo y tratamiento, el sistema puede describirse como una matriz, por ejemplo representados en una malla de diferencias finitas, de posibles pozos instalados y en operación y sus caudales de bombeo. Este fue el esquema que se uso en este trabajo. La función de costo no se analizó, debido a que se tomaron como posiciones candidato los pozos de la red existente en el área de estudio, además de que es más difícil de describir, aunque también requiere de la simulación predictiva, pues debe reflejar la respuesta del sistema a los cambios en el bombeo. En general, los métodos de optimización requieren de un gran número de corridas de simulación para generar una solución óptima o casi óptima. Para el problema abordado en este trabajo,

el tiempo de ejecución vario de 5 a 15 minutos o más, probablemente debido a la falta de experiencia en usar algoritmos de optimización.

En este trabajo se aplico el algoritmo genético, GA, a un problema de campo combinado con un modelo de simulación de flujo y transporte de contaminantes para analizar y diseñar un sistema de bombeo y tratamiento, como una alternativa para la remediación de un acuífero somero contaminado con cromo hexavalente, Cr(VI), en el área de Buenavista, en León (Guanajuato). Se trataron una serie de casos usando dos formulaciones de optimización. Una mediante el uso del trazado de partículas y el uso del código Brute Force y la segunda formulación con la opción del estatus *on/off* con el esquema GA y el código MGO, para determinar la mejor posición de los pozos y su caudal óptimo para el diseño del sistema de contención y/o reducción de las concentraciones de Cr(VI) en el agua subterránea. La primera formulación asegura la contención hidráulica de la pluma eficazmente, mientras que con la segunda se logra reducir las concentraciones de Cr(VI) en un tiempo relativamente corto incorporando los resultados en el modelo de transporte de solutos MT3DMS, asegurando además la contención de la pluma, impidiendo la migración gradiente abajo de la zona contaminada. Una comparación entre las dos formulaciones es que, ambas producen soluciones asociadas con menores costos para la opción de instalar el sistema diseñado en términos del bombeo total, ya que a mayor bombeo, implica mayor costo.

Por consiguiente, del análisis presentado anteriormente, es claro que los resultados de la optimización para la remediación del agua subterránea, sugiere que Química Central de México y la comunidad del área de Buenavista, pueden beneficiarse potencialmente de la optimización hidráulica y de transporte. Los resultados de la aplicación del esquema de simulación-optimización, sugieren que la alternativa más factible para aplicar es la obtenida en el Caso 4, mediante la operación de 5 pozos y un caudal total de bombeo de 10, 326 m³/d, sin que se corra el riesgo de abatir el nivel del agua subterránea a niveles extremos.

El análisis de la segunda formulación de optimización y el uso de la opción *on/off*, por ejemplo en el Caso 1 y Caso 2, reduce el bombeo total y el número de pozos usados para el esquema de remediación por bombeo, de un total de 10 y 11 pozos considerados a 7 y 8 pozos, respectivamente, sugiriendo para el Caso 2 la instalación y perforación de un nuevo pozo en la posición de la malla (21,27). Además, el análisis indica que la posición de los

pozos existentes en el área de Buenavista, pueden usarse para implementar el proceso de remediación dentro de los estándares reguladores, ya que de acuerdo a las soluciones óptimas obtenidas no sugieren la perforación de nuevos pozos, aunque de acuerdo al Caso 2 sólo podría requerirse de un pozo adicional. En general, el análisis proporciona una solución factible, como lo muestra el Caso 4, mostrando que los resultados de la optimización son razonables, aunque existen todavía otros métodos de optimización que podrían usarse para evaluar y verificar la efectividad del seleccionado en este trabajo, por ejemplo, el recocido simulado (SA), la búsqueda del tabú (TS) o las redes neuronales artificiales (ANN).

Para este análisis se usaron sólo 11 pozos, aunque existen más en la zona, pero sólo se seleccionaron aquellos que se encuentran dentro y en la frontera de la pluma. En la Tabla 7-1 se resumen las soluciones óptimas desarrolladas para el área de Buenavista. Se obtuvo una solución factible para la formulación del Caso 4, con un valor del caudal total de 10,326 m³/d, sin embargo es alto de acuerdo a la restricción (6-3), por lo que se sugiere que los pozos optimizados podrían usarse en forma alternada o mediante un esquema de bombeo pulsado de periodos de manejo múltiples, en lugar de operar en forma continua. La solución del Caso 3 podría considerarse una posible solución, sin embargo requiere que los dos pozos propuestos operen a su máxima capacidad, mientras que de acuerdo al Caso 4, la contención y el limpiado puede alcanzarse usando 5 pozos.

Tabla 7-1. Soluciones óptimas obtenidas para el acuífero de Buenavista.

FORMULACIÓN	CASO 1	CASO 2	CASO 3	CASO 4
¿Solución factible?	Si	Si	Si	Si
Valor de la Función Objetivo	-13,289 m ³ /d	-14,442.7 m ³ /d	-7,024 m ³ /d	-10,326 m ³ /d
Número de nuevos pozos a instalar	0	1	0	0
Número de pozos de bombeo existentes a usar	7	8	2	5
Pozos de inyección	0	0	0	0

En resumen, las técnicas de optimización global, tales como los algoritmos genéticos requieren de un gran número de corridas de simulación del flujo y transporte, la buena calibración es importante, antes de que pueda identificarse una estrategia óptima para el diseño de un esquema de bombeo y tratamiento. Dichos algoritmos optimizan la posición de los pozos mientras que se mantienen fijos los caudales de bombeo/inyección y viceversa. El código MGO tiene la capacidad de optimizar la posición de los pozos y los caudales de bombeo/inyección simultáneamente.

De los casos presentados en este trabajo, se abortaron muchas corridas de optimización, en un principio para propósitos de experimentación. De esta manera, ha sido difícil proporcionar una estimación precisa del número total de corridas efectuadas, dada la cantidad real de tiempo gastado en el análisis. Las simulaciones de flujo y transporte, así como de la optimización, se corrieron en una PC Celaron, de 1.8 GHz, 256 MB de RAM y 16 GB en disco duro. La definición de los pozos candidato se realizó asignando cada pozo a la malla rectangular de diferencias finitas.

Es aconsejable efectuar el análisis de una función objetivo que considere la masa total que persiste en el acuífero, así como otras formulaciones que incluyan los costos que involucra la alternativa de remediación por bombeo y tratamiento.

La meta para la recuperación del sistema fue definir un esquema de contención de la pluma de cromo en el área de Buenavista, que se logro en todos los casos analizados con Brute Force y MGO, de los cuales sólo dos esquemas presentan aplicación factible: la remediación enfocada con dos pozos, el pozo La Hulera y el pozo La Cartonera con un caudal total $Q = -5672 \text{ m}^3/\text{d}$ y el Caso 4 con un sistema de cinco pozos y caudal total $Q = -10,326 \text{ m}^3/\text{d}$, respectivamente.

Con los sistemas proporcionados por los códigos de optimización, la contaminación se ha reducido a áreas localizadas de preocupación. Con Brute Force y MGO, se determinó que el tiempo para reducir las concentraciones de la pluma de cromo a niveles que no ponen en riesgo al hombre y al ambiente de acuerdo a la EPA (2000) de 1.0 mg/L en el área de la fuente, fue de 365 días operando el sistema de la red de pozos optimizados a su máxima capacidad para alcanzar la meta especificada.

La solución de los códigos de optimización indica que la pluma es contenida efectivamente. Se efectuaron diversas simulaciones para evaluar el impacto de quitar uno o más pozos del sistema. El trazado de partículas se usó con el código Brute Force para evaluar el impacto, mientras que con MGO se aplicó la técnica del estatus *on/off* de un pozo.

El método gráfico del trazado de partículas se usó como un soporte de que la red de pozos existentes en el sistema, el diseño óptimo y las alternativas seleccionadas pueden lograr la contención de la pluma. Las partículas se colocaron en el área afectada por la contaminación, de acuerdo a los datos proporcionados por los eventos de monitoreo efectuados por QC, y sobre todo en el área de la fuente y se permitió que las partículas se movieran hacia adelante en el tiempo hasta alcanzar un sumidero hidráulico. Los resultados del trazado de partículas, indica que el 100 por ciento de las partículas son capturadas por los pozos optimizados.

El agua extraída por el sistema de pozos optimizados debe enviarse a la planta de tratamiento de QC para su tratamiento y aprovecharla en sus servicios, el resto puede ser descargada al río Turbio o reinyectarla al acuífero a través del piezómetro P-II.

Se estima que el sistema de bombeo y tratamiento, propuesto por el Caso 4 con cinco pozos de extracción, debe operar por un mínimo de cinco años para alcanzar las metas de limpieza, una vez que se haya removido por completo la fuente de entrada de cromo al sistema subterráneo.

La contribución de este trabajo estriba en el uso de un esquema novedoso que integra códigos de optimización, en particular el algoritmo genético (GA), con modelos de simulación de flujo del agua subterránea y transporte de contaminantes, para diseñar un sistema de remediación basado en el bombeo y tratamiento.

Las variables de decisión incluyen el número y posición de los pozos candidato, así como el caudal de bombeo. El número y posición de los pozos forman un problema combinatorio óptimo discreto, que al agregar el caudal de bombeo u otra variable aumenta la complejidad computacional del problema a optimizar.

Los resultados de la simulación-optimización se muestran en la Tabla 7-1. Todas las optimizaciones producen resultados factibles, excepto cuando sólo uno o tres pozos son requeridos para mantener la contención de la pluma, ya que el caudal total optimizado supera la capacidad de los pozos candidato.

Diversos criterios de diseño se consideraron durante el proceso de selección del sistema óptimo. El criterio más importante fue que la contención proporcionada por el sistema fuera medible. Esto significa que la carga hidráulica no se abatiera por debajo de un nivel de 13 metros, para evitar un abatimiento excesivo del nivel del agua en el acuífero. Un segundo criterio se relaciona con la operación del sistema y al bombeo total. Es decir, un aumento significativo en el bombeo requerido para reducir el número de pozos a menos de 10, que fue el caso del que se partió.

Durante la operación del sistema de bombeo y tratamiento, de aplicarse, puede haber ocasiones en que las bombas serán paradas, debido al mantenimiento o fallo. La longitud del tiempo que una porción del sistema este parado, puede ser menor respecto a la velocidad del agua subterránea en el área. Sin embargo, un buen plan de contingencia es que la contención se logra con una configuración con más de un pozo, pero no por tiempos prolongados.

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS CONSULTADAS

Bibliografía

Referencias consultadas

Ahlfeld, D.P. 1986. Designing contaminated groundwater remediation systems using numerical simulation and non-linear systems, Ph.D. Dis., Princeton, [Advisor Pinder, G.F.] Princeton University, Princeton, NJ.

Ahlfeld, D.P., J.M. Mulvey, G.F. Pinder, and E.F. Wood, 1988. Contaminated groundwater remediation design using simulation, optimization, and sensitivity theory, 1, Model development, *Water Resour. Res.*, 24(3), 431-441.

Ahlfeld, D. P., J. M. Mulvey, and E. F. Pinder, 1988b. Contaminated groundwater remediation design using simulation, optimization, and sensitivity theory, 2, Analysis of a field site, *Water Resource. Res.*, 24(3), 443—452.

Ahlfeld, D. P., and M. Heidari, 1994. Applications of optimal hydraulic control to ground-water systems, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 120(3), 350-365.

Ahlfeld D. P., 1998. Presentation of results during the University of Vermont's Research Center for Groundwater Remediation Design, MODOFC segment, Burlington, VT.

Ahlfeld, D. P., and Sprong, M. P., 1998. "Presence of nonconvexity in groundwater concentration response function." *J. Water Resour. Plan. Manage.* 124(1), 8–14.

Ahlfeld, D.P. and R.G. Riefler, 1999. MODOFC Documentation and User's Guide, University of Massachusetts (available at <http://www.ecs.umass.edu/modofc>).

Ahlfeld D. P. and Mulligan A. E., 2000. *Optimal Management of Flow in Groundwater Systems*, Academic Press, San Diego, CA.

Ajmal, M., Nomani, A. A., and Ahmad, A., 1984. "Acute Toxicity of Chrome Electroplating Wastes to Microorganisms: Adsorption of Chromate and Chromium (VI) on a Mixture of Clay and Sand". *Water, Air and Soil Pollution*, 23, 119-128.

Aly, A.H., and Peralta, R.C., 1994. Optimal Design of Aquifer Cleanup Systems under Uncertainty using a Neural Network and Genetic Algorithm, *Water Resour. Res.* 35(8), 2523-2532.

Aly, A.H. and R.C. Peralta. 1999. Optimal design of aquifer clean up systems under uncertainty using a neural network and a genetic algorithm. *Water Resour. Res.* 35(8):2523-2532.

Andricevic, R., and P. K. Kitanidis, 1990. Optimization of the pumping schedule in aquifer remediation under uncertainty, *Water Resour. Res.* 26(5), 875—885.

Armienta, M. A., 1992. Contribución al estudio de los Mecanismos de Transporte del Cromo en el Acuífero de León Guanajuato. Ph.D. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Armienta A. y Rodríguez R., 1992. Investigación del impacto ambiental de la dispersión de compuestos de cromo en el área Occidental-Central del Valle de León, Gto. Rep. Tec. il. IGF-UNAM, QC, 107 pp.

Armienta A. y Rodríguez R., Queré A., Juárez F., Ceniceros N., and Aguayo A., 1993. Groundwater pollution with chromium in Leon Valley, Mexico. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 54, pp. 1-13.

Armienta A., Rodríguez R., N. Ceniceros, F. Juárez y Cruz O., 1996. Distribution, Origin and Fate of Chromium in soils in Guanajuato, Mexico. *Environmental Pollution*, Elsevier, Gran Bretaña. 91, 391-397.

Armienta M. A., Morton O., Rodríguez R., Cruz O., A. Aguayo, N. Ceniceros, 2001. Chromium in a tannery wastewater irrigated area, Leon Valley, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Springer-Verlag New York Inc. V. 66, pp. 189-195.

Bajda T., 2005. Chromatite CaCrO_4 in soil polluted with electroplating effluents, Zabierzów, Poland. *Science of the Total Environment*, 336, 269-274.

Barber, S. A . 1995. Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY.

Bartlett, R., and James, B., 1979. "Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation". *3. Environ. Qual.*, 8, 31-35.

Blowes, D. W., Ptacck, C. J., and Jambor, J. L., 1997. "In-Situ Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies". *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3348-3357.

Buerge, y Hug, S. J., 1997. "Influence of Organic Ligands on Chromium (VI) Reduction by iron (II)". *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1426-1432.

Calder, M. L., 1988. "Chromium Contamination of Groundwater". In: J. O. Nriagu and E. Nieboer (ed.), *Chromium in the Natural and Human Environments*. John Wiley & Sons, New York, 215-229.

Cantrell, K, J., Kaplan, D. 1., y Wietsma, T. W., 1995. "Zero-Valent Iron for the In Situ Remediation of Selected Metals in Groundwater". *J. Hazardous. Materials*, 42, 201-212.

Castelán, R.A., y Villegas, Ch.I., 1995. Control Estratigráfico de la Dispersión de Compuestos de Cromo en la Zona de Buenavista, Estado de Guanajuato. Tesis Profesional, Ing. Geólogo, ESIA-IPN.

Cerón P., 1995. Determinación de concentraciones de cromo en vegetales debido a la operación de una fabrica de cromatos en León, Gto., Tesis Licenciatura. Químico Farmacobiologo, Fac. Química UNAM.

Cohen, R.M., J.W. Mercer, R.M. Greenwald, y M.S. Beljin, 1997. Design Guidelines for Conventional Pump-and-Treat Systems, U.S.EPA Ground Water Issue Paper, EPA/540/S-97/504.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1979. TRACE METALS: EXPOSURE AND HEALTH EFFECTS, Oxford, Pergamon Press.

Culver, T. B., and Shoemaker, C.A., 1992. Dynamic Optimal Control for Groundwater Remediation with Flexible Management Periods, *Water Resour. Res.* 35(8), 2523-2532.

Davis, A., and Olsen, R. L., 1995. "The Geochemistry of Chromium Migration and Remediation in the Subsurface". *Ground Water*, 3, 759-768.

Delegard, C. H., and G. S. Barney. 1983. Effects of Hanford High-Level Waste Compounds on Sorption of Cobalt, Strontium, Neptunium, Plutonium, and Americium of Hanford Sediments. RHO-RE-ST-1 P, Rockwell Hanford Operations, Richland, Washington.

Deng, B., and Stone, A. T. 1996. "Surface-Catalyzed Chromium (VI) Reduction: Reactivity Comparisons of Different Organic Reductants and Different Oxide Surfaces". *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2484-2494.

Drever, James I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall. 473 p.

Dougherty, D. E., and R. A. Marryott, 1991. Optimal groundwater management, 1, Simulated annealing, *Water Resour. Res.*, 27(10), 2493—2508.

Eary, L. E., and Rai, D., 1988. Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ions". *Environ. Sci. Technol.*, 22, 972-977.

Eary, L. E., and Rai, D., 1989. "Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous ions Derived From Hematite and Biotite at 25°C". *Amer. J. Sci.*, 289, 180-213.

Eppstein, M. J., and D. E. Dougherty, 1996. "Simultaneous Estimation of Transmissivity Zonation and Value", *Water Resour. Res.* 32 (11), 3321-3336.

Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., and Sparks D.L., 1997. Arsenate and Chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31(2), 315-320.

Freeze, R.A., and S.M. Gorelick, 1999, Convergence of stochastic optimization and decision analysis in the engineering design of aquifer remediation, *Ground Water*, 37(6), 934-954.

Evanko, C.R., and D.A. Dzombak. 1997. "Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater." *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report*. October 1997.

Fude, L., Harris, B., Urrutia, M. M., and Beveridge, T. J., 1994. "Reduction of Cr(VI) by a Consortium of Sulfate-Reducing Bacteria (SRB III)". *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 1525-1531.

GeoTrans Inc., 2001. Transport Optimization Tooele Army Depot Draft Mathematical Formulations, GeoTrans Inc., Freehold, NJ.

Gillham, R.W., E.A. Sudicky, J.A. Cherry, and E.O. Frind, 1984. "An Advection-Diffusion Concept for Solute Transport in Heterogeneous Unconsolidated Geologic Deposits. " *Water Resources Research*, 20(3): 369-378.

Gill, P.E., W. Murrey, and M.H., 1981. Wright, *Practical Optimization*, Academic Press, Inc., London.

Glover, F., and M. Laguna. 1997. *Tabu Search*. Kluwer Academic Publisher, Massachusetts, USA. 382 p.

Goldberg D. E., 1989. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley publishing company, Inc., Massachusetts.

Gorelick, S.M., 1983. "A Review of Distributed Parameter Groundwater Management Modeling Methods," *Water Resour. Res.*, 19, 305-319.

Gorelick, S. M., E. I. Voss, P. E. Gill, W. M. Murray, M. A. Saunders, and M. H. Wright, 1984. Aquifer reclamation design: The use of contaminant transport simulation combined with nonlinear programming, *Water Resour. Res.*, 20(4), 415-427.

Gorelick, S. M., Freeze, R. A., Donohue, D., and Keely, J. F., 1993. *Groundwater contamination: Optimal capture and containment*. Lewis, Boca Raton, Fla.

Gould, J. P., 1982. "The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron". *Water Res.* 16, 871-877.

Greenwald, R. M., and Gorelick, S. M., 1989. "Particle travel times of contaminants incorporated into a planning model for groundwater plume capture." *J. Hydrol.*, 107(2), 73–98.

Greenwald, R.M., 1994. *MODMAN User's Manual*, International Ground Water Modeling Center (IGWMC), Golden, CO.

Greenwald, R.M., 1999. *Hydraulic optimization demonstration for groundwater pump and treat systems, Volume II: Application of hydraulic optimization*, EPA/542/R-99/011B, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Harbaugh A.W., and McDonald M.G., 1996a. User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model, USGS Open-File Report, 96-486.

Havlin, J. L., J. D. Beaton, S. L. Tisdall, and W. L. Nelson. 1999. *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*, 6th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Hegazy, M.A., and R.C. Peralta. 1997. *Feasibility Considerations of an Optimal Pumping Strategy to Capture TCE/PCE Plume at March AFB, CA*. Prepared for Earth Technology Corporation. Report SS/OL 97-1 Systems Simulation/Optimization Laboratory, Dept. of Biological and Irrigation Engineering, Utah State University, Logan, UT, 41p.

Hurlbut C. S. Jr, Ed. 1971. Dana's manual of mineralogy. 18th ed. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc., 346-347.

HydroGeoSystems. 2000. Optimal Pumping-Treatment-Reinjection Strategies for CS-10 TCE Plume, Massachusetts Military Reservation CS-10 TCE plume. Report submitted to Enviro. Tech. Center, 20p.

James, B. R., 1996. "The Challenge of Remediating Chromium-Contaminated Soil". Environ. Sci. Technol.. 30, 248-25 IA.

Jardine, P. M., Fendorf, E., Mayes, M. A., Larsen, L., Brooks, S.C., and Bailey, W. B., 1999. 'Fate and Transport of Hexavalent Chromium in Undisturbed Heterogeneous Soil". Environ. Sci. Technol, 61, 230-236.

Joan E. M., and Bert E. B., 1992. Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018. U.S. EPA Robert S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, OK., 25 p.

Kaplan, D. I., M. E. Sumner, P. M. Bertsch, and D. C. Adriano. 1994c. "Chemical Conditions Conducive to the Release of Mobile Colloids from Ultisol Profiles." Soil Science Society of America Journal, 60:269-274.

Kaplan, D. I., and R. J. Serne. 1995. Distribution Coefficient Values Describing Iodine, Neptunium, Selenium, Technetium, and Uranium Sorption to Hanford Sediments. PNL-10379, Supplement 1, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.

Karickhoff, S.W., 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems, Journal of Hydraulic Engineering, 110, 707-735

Karatzas, G.P., and Pinder, G.F., 1993. Groundwater management using numerical simulation and the Outer Approximation Method for global optimization, WWR, Vol. 29, No. 10, pp. 3371-3378, October 1993.

Karatzas, G.P., and Pinder, G.F., 1996. The solution of groundwater quality management problems with a nonconvex feasible region using a cutting plane optimization technique, WWR, Vol. 32, No. 4, pp. 1091-1100, April 1996.

Keely, J. F., 1989. "Performance Evaluations of Pump-and-Treat Remediations". Ground Water Issue Paper, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/4-89/005, October, 1989.

Kent, D. B., Davis, J. A., Anderson, L. C. D., Rea, B. A., and Waite, T. D., 1994." Transport of Chromium and Selenium in the Suboxic Zone of a Shallow Aquifer: Influence of Redox and Adsorption Reactions". Water Resour. Res., 30, 1099-1114.

Kent, D. B., Davis, J. A., Anderson, L. C. D., and Rea, B. A., 1995. "Transport of Chromium and Selenium in a Prestine Sand and Gravel Aquifer: Role of Adsorption Processes". Water Resour. Res., 31, 1041-1050.

King, L. D., 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. J. Environ. Qual. 17(2):239-246.

Lee, S., and P. K. Kitanidis, 1991. Optimal estimation and scheduling in aquifer remediation with incomplete information, *Water Resource Res.*, 27(9), 2203—2217.

Lefkoff, L.J., and S.M. Gorelick, 1987, AQMAN: Linear and Quadratic Programming Matrix Generator Using Two-Dimensional Groundwater Flow Simulation for Aquifer Management Modeling, U.S. Geological Survey Water Resour. Investigations Report 87-4061.

Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York.

Lovley, D. R., 1993. "Dissimilatory Metal Reduction". *Annu. Rev. Microbiol.*, 47, 263-290.

Lovley, D. R., and Philips, E. J., 1994. "Reduction of Chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and Its C₃ Cytochrome". *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 726-728.

Mackay, D., and Cherry, J.A., 1989. Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation, *Environmental Science and Technology*, 23, 630-636

Marryott, R. A., D. E. Dougherty, and R. L. Stollar, 1993. Optimal groundwater management, 2, Application of simulated annealing to field scale contamination remediation, *Water Resource. Res.* 29(4), 847-860.

Marschner, H.1995. Mineral Nutrition of Higher Plants, Second ed. Academic Press, New York, NY.

McDonald, M.G., and A.W., Harbaugh, 1988, A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model, *Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey*, Book 6.

Matthes S., 1996. *Mineralogie*. VCH Springer, Berlin, 499 p.

McDonald M. and A. Harbaugh, 1988. A modular three dimensional finite difference groundwater flow model, U.S. Geological Survey *Techniques of Water Resources Investigations*.

McKinney, D.C., and Lin, M. D., 1994. Genetic Algorithms Solution of Groundwater Management Models, *Water Resource Research*, 31(3), 731-740.

McKinney, D.C. and M. D. Lin, 1995. Approximate mixed-integer nonlinear programming methods for optimal aquifer remediation design, *Water Resour. Res.*, 31(3), 731-740.

Merian E., 1984. Metals in the environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Verlag Chemie Weinheim.

Metropolis, N. A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, 1953. Equations of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, 21(6), 1087-1091.

Minsker, B.S., and Shoemaker, C.A., 1998. Quantifying the Effects of Uncertainty on Optimal Groundwater Bioremediation Policies, *Water Resource Research*, 34(12), 3615-3625.

Nieboer, E., and Shaw, S. L., 1988. "Mutagenic and Other (Genotoxic Effects of Chromium Compounds". In: J. O. Nriagu and E. Nieboer (ed.), Chromium in the Natural and Human Environments. John Wiley & Sons, New York, 399-442.

Norma Oficial Mexicana, NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. SEMARNAP. Diario Oficial de la Federación. Lunes 6 de enero de 1997.

Palmer C. D., and Fish W., 1992. Chemical Enhancements to Pump-and-Treat Remediation. EPA Ground Water Issue. Washington, D. C. EPA/540/S-92/OOI. 20 p.

Palmer, C. D., and Puis, R. W., 1994. "Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils". EPA Ground Water Issue. Washington, D. C. EPA154015- 941505i. 12 p.

Peralta, R.C., and A.H. Aly. 1994. Pumping Strategies Developed to Capture Castle AFB OU-2 TCE Plume. Report SS/OL 96-1 Systems Simulation/Optimization Laboratory, Dept. of Biological and Irrigation Engineering, Utah State University, Logan, UT, 42 p.

Peralta, R.C. and A.H. Aly. 1995. Optimal pumping strategy to capture TCE plume at base boundary, Norton AFB, California, ERC Report No. 1. US Air Force, Air Force Center for Environmental Excellence, Environmental Restoration Directorate. 37 p.

Peralta, R.C., and A.H. *Aly. 1996. Optimal Pumping Strategies for Capturing TCE and DCE Plumes Near Mission Drive, Wurtsmith Air Force Base, Michigan: Feasibility Study. 20 p. Revised version included as section 4 in Basewide Groundwater Flow Model and Simulation/Optimization Modeling for Capture/Cleanup of the Mission Drive Plume, 20 p.

Peralta, R. C. 2001a. Demonstrations in remediation. In Modeling and Management of Emerging Environmental Issues, DuPont Corporation. In press.

Peralta, R. C. 2001b. Remediation simulation/optimization demonstrations. In Proceedings of MODFLOW and Other Modeling Odysseys. 2001. Eds, Seo, Poeter, Zheng and Poeter, Pub. IGWMC. 651-657 pp.

Peralta, R. C., 2002. Optimal Pumping Strategies For Umatilla Chemical Depot RDX And TNT Plumes, Draft final report presented to Navy Facilities Engineering Command, Systems Simulation/Optimization, Utah State.

Peralta, R.C. 2003. SOMOS. In Proceedings MODFLOW 2003. In press.

Peralta, R. C., I. Kalwij, and S. Wu. 2003. Practical simulation/optimization modeling for optimal groundwater and conjunctive water man. In Proc. of MODFLOW Conf. 2003. In Press.

Pettine, M., Milero, F. J., and Passino, R. (1994), "Reduction of Chromium (VI) with Hydrogen Sulfide in NaCl Media". Marine Chem., 46, 335-344.

Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Mulero, F. J., and Passino, R., 1998. "The Reduction of Chromium (VI) by Iron (II) in Aqueous Solutions". Geochem. Cosmochem. Acta., 62, 1509-1519.

- Pintér, J., 1996. *Global Optimization in Action*. Kluwer, Amsterdam, The Netherlands.
- Powell, R., Puis, R. W., Hightower, S. K., and Sabatini, D. A., 1995. "Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation". *Environ. Sci. Technol.* 29, 1913-1922.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T., 1990. *Numerical Recipes in Pascal. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Puigdomenech I., 2004. MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. <http://www.inorg.kth.se/Research/Ignasi/Index.html>.
- Puls, R. W., R. M. Powell, D. A. Clark, y C. J. Paul. 1991. Facilitated transport of inorganic contaminants in ground water: Part II. Colloidal transport. EPA/600/M-91/040.
- Rai, D., Sass, B. M., and Moore, D. A., 1987. "Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide". *Inorg. Chem.* 26, 345-349.
- Ramos-Leal, T. González-Moran, y J. Durazo. 2005. La Inversión del Gradiente Hidráulico y sus Efectos en la Hidrogeoquímica de Dos Grupos de Pozos, Bien Diferenciados, en La Zona de La Muralla, Guanajuato, México. *Revista Geofísica del Instituto Panamericano de Geografía e Historia*.
- Ranjithan, S.J., J.W. Eheart, and H.H. Garrett Jr., 1993. Neural-network-based screening for groundwater reclamation under uncertainty, *Water Resour. Res.*, 29(3), 563-574.
- Reed, P., B. Minsker and D.E. Goldberg, 2000, Designing a competent simple genetic algorithm for search and optimization. *Water Resour. Res.*, 36(12), 3757-3761.
- Reyes, R., 1998. Parámetros que Controlan La Dispersión de Compuestos de Cromo en un Acuífero de Conductividad Hidráulica Variable. Maestría en Geofísica Tesis. Universidad Autónoma de México, México D.F. 220 p.
- Reyes G., L. R. y E. T. Romero G., 2004. "Separación y análisis de un relleno de residuos de cromo en León Guanajuato". *Fundamentos y Aplicaciones de la Química Analítica*. Congreso Nacional de Química Analítica, Pachuca Hidalgo, 30 de junio al 3 de julio, en CD.
- Reyes Gutiérrez, L. R., .A. Cabral Prieto, y E. T. Romero Guzmán, 2004. "Chromium-iron compounds in contaminated soil studied by EDS, XRD and Mössbauer Spectroscopy". *Ninth Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect*, México D. F., 19 al 24 de septiembre (2004).
- Rizzo, D.M., and Dougherty, D.E., 1996. Design optimization for multiple management period groundwater remediation. *Water Resources Research* 32(8):2549-2561.
- Ritzel, B.J., Eheart, J.W., and Ranjithan, S., 1994. "Using Genetic Algorithms to Solve a Multiple Objective Groundwater Remediation Problem," *Water Resources Research*, 30, (5), 1589-1603.

Robles-Camacho, J., and Armienta M. A., 2000. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *J. Geoch. Exp.* V. 68, pp. 167-181.

Rodríguez, R., Armienta, A., Villanueva S., Díaz P., y González T, 1991. Estudio Hidrogeoquímico y Modelación Matemática del Acuífero del Río Turbio para definir las acciones encaminadas a proteger de contaminantes la fuente de abastecimiento de la Cd. de León, Gto. Rep. Técnico il. IGF-UNAM, CNA-SARH. Jun./91, 140 pp.

Rodríguez r. y Armienta A, 1995. Distribución de cromo en suelos y agua subterránea en el entorno de la empresa Química Central. Rep. Tec. il. Química Central, IGF-UNAM. México D. F., 27 pp.

Rogers, L. L., and E. U. Dowla, 1994. Optimization of groundwater remediation using artificial neural networks with parallel solute transport modeling, *Water Resource. Res.*, 30(2), 457-481.

Rumbaugh, James O., and Rumbaugh Douglas B., 2003. *Groundwater Vistas V.4. Environmental Simulations, Inc.* 365 pp.

Sacks, R. L., D. E. Dougherty, and J. E. Guamaccia, 1994. The design of soil vapor extraction remediation systems using simulated annealing, in *Proceedings of 1994 Groundwater Modeling Conference*, pp. 343—350, Int. Ground Water Model. Cent.. Foet Collins, Eolo.

Saleh, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R., Huang, J. H., and Dickson, K. L., 1989. "Kinetics of Chromium Transformations in the Environment". *The Science of the Total Environment*, 86, 25-41.

Sass, B. M. and Rai, D., 1987. "Solubility of Amorphous Chromium (III)-Iron (III) Hydroxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.* 26, 2232-2234.

Schmelling, S. 1999. "Overview of Abiotic *In Situ* Groundwater Remediation Approaches". Presentation for the USEPA Conference on Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation, Dallas, Texas. August, 1999.

Shen, H., and Nikolaidis, N. P., 1997. A Direct Substitution Method for Multicomponent Solute Transport in Groundwater, *Groundwater*, January - February 1997, vol. 35, No.1, pp. 67 -78.

Smihie, R. H., Hunter, K. and Loutit, M., 1981. "Reduction of Chromium (VI) By Bacterially Produced Hydrogen Sulfide In A Marine Environment". *Water Res.*, 15, 135 1-1354.

Solomatine, D. P., 1998. Genetic and other global optimization algorithms—comparison and use in calibration problems. In: *Proc. Third Int. Conf. on Hydroinformatics (Copenhagen, 24–26 August 1998)*. Balkema, Rotterdam, The Netherlands.

Stackhouse R.A., and Benson W.H., 1989. The effect of humic acid on the toxicity and bioavailability of trivalent chromium. *Ecotoxicol Environ Safety* 17:105-111.

Sudicky, E. A., R.W. Gillham, and E.O. Frind, 1985. "Experimental Investigation of Solute Transport in Stratified Porous Media: 1. The Nonreactive Case." *Water Resources Research*, 21(7): 1035-1041.

Sulzbacher, K., Ecke, H., Lagerkvist, A. and Calmano, W., 1997. "Anaerobic Reduction of Hexavalent Chromium in Filter Sludge of an Electrochemical Process". *Environ. Technol.*, 18, 301-307.

Sun, M. and C. Zheng, 1999, Long-term groundwater management by a MODFLOW based dynamic optimization tool, *J. American Water Resources Association*, 35(1), 99-111.

Swaine D.J, and Mitchell R.L., 1960. Trace-element distribution in soil profiles. *J Soil Sci* 11(2):347-368.

Systems Simulation/Optimization Laboratory, 2001. Flow and transport optimization end-of-simulation results: Umatilla Chemical Depot. Interim project completion report and Errata submitted to U. S. Navy. 5 p.

Systems Simulation/Optimization Laboratory and HydroGeoSystems Group. 2001. Simulation/Optimization Modeling System (SOMOS) users manual. SS/OL, Dept. of Biological and Irrigation Engineering, Utah State University, Logan, Utah. 457p.

Tiedeman, C., and S.M. Gorelick, 1993, Analysis of uncertainty in optimal groundwater contaminant capture design, *Water Resour. Res.*, 29(7), 2139-2154.

Törn, A. and Silinskas, A., 1989. *Global Optimization*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Törn, A. and Viitanen, S., 1994. Topographical Global Optimization using pre-sampled points. *J. Global Optimiz.* 5, 267–276.

US Environmental Protection Agency (EPA), 1976. "National Interim Primary Drinking Water Regulations". Washington, D.C. Report No. EPA157019-761003, 163 pp.

US Environmental Protection Agency (EPA), 1984a. Health assessment document for chromium. Research Triangle Park, NC: Environmental Assessment and Criteria Office, U.S. Environmental Protection Agency. EPA 600/8-83-014F.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1985. Handbook: Remedial Action at Waste Disposal Sites, EPA/625/6-85/006, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1989. Assessing the Geochemical Fate of Deep-Well-Injected Hazard-MI. Waste A Reference Guide. EPA/625/6-89-025a.

US Environmental Protection Agency (EPA), 2000. *In situ* treatment of soil and groundwater contaminated with chromium technical resource guide. Washington, D.C. Report No. EPA 625/R-00/004, 98pp.

U.S. Federal Remediation Technologies Roundtable, 1999. Draft Final Conference Summary, Subsurface Remediation: Improving Long-Term Monitoring and Remedial Systems Performance, <http://www.frtr.gov/optimization/optimize.html> June 8-11, St. Louis.

Wagner, B. J., and S. M. Goreliek, 1987. Optimal groundwater quality management under parameter uncertainty, *Water Resour. Res.*, 23(7), 1162—1174.

Wagner, B. J., and S. M. Goreliek, 1989. Reliable aquifer remediation mo the presence of spatially variable hydraulic conductivity: From data to design, *Water Resour. Res.*, 25(10), 2211-2225.

Wagner, B. J., 1995. Recent Advances in simulation optimization groundwater management modeling, *Reviews of Geophysics, Supplement*, 1021-1028.

Wang, Y. T. and Shen, H., 1995. "Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium". *J. Ind. Microbiol.*, 14, 159-163.

Wang, Y. T. and Shen, H., 1997. "Modelling Cr(VI) Reduction by Pure Cultures". *Water Res.*, 31, 727-732.

Wilkinson G., Gillard R.D., and McCleverty J.A., 1987. *Comprehensive coordination Chemistry*. Pergamon Print, Oxford.

Willis, R., 1976. Optimal groundwater quality management, well injection of waste waters, *Water Resour. Res.*, 12(1), 47-53.

Willis, R., 1979. A planning model for the management of groundwater quality, *Water Resour. Res.*, 15(6), 1305-1312.

Willis, R., and Yeh, W. W-G., 1987. *Groundwater systems planning and management*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 337-342.

Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D., 1995. "Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid". *Environ. Sci. Technol.*, 29, 255-263.

Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D., 1996. "Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances". *Environ. Sci. Technol.*, 29, 255-263.

WHO, 2000. *Environmental Health Criteria, Chromium*. World Health Organization.

Yassi, A. and E. Nieboer, 1988. Carcinogenicity of Chromium compounds. IN: *Chromium in the Natural and Human Environments* (J.O. Nriagu and E. Nieboer, editors): 443-496.

Yeh, S.L., Harre, K.J., Becker, D., Yager, K., Greenwald, R., Zhang, Y., Zheng, C., and Peralta, R., Minsker, B., 2003: *Application of Flow and Transport Optimization Codes to Field-Scale Groundwater Pump and Treat Systems*.

Zheng, C., 1990. *MT3D, A Modular Three-Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems*. Report to the U.S. Environmental Protection Agency, 170 pp.

Zheng C., 1996. *MT3D Version DoD_1.5, a modular three-dimensional transport model*. The Hydrogeology Group, University of Alabama.

Zheng, C. and P.P. Wang, 1999a. *MT3DMS: Documentation and User's Guide*, Report to the US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station, (available at <http://hydro.geo.ua.edu>).

Zheng, C. and P.P. Wang, 1999b. An integrated global and local optimization approach for remediation system design, *Water Resour. Res.*, vol. 35, no. 1, p. 137-146.

Zheng, C. and P.P. Wang, 2001. MGO – Modular Groundwater Optimizer, Documentation and User's Guide, Groundwater Systems Research Ltd. and University of Alabama, Tuscaloosa, AL.

Zheng, C. and P.P. Wang, 2002. A field demonstration of the simulation-optimization approach for remediation system design, *Ground Water*, 40(3), 258-265.

Zheng, C. and G.D. Bennett, 2002. Applied contaminant transport modeling. 2da Edition. Wiley-Interscience, 613 p.