



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

**CONTROL DE CARGAS INTERNAS DE METALES EN SEDIMENTO
SUJETOS A OXIGENACIÓN**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ING. LEISBEL CORDOVA DOMINGUEZ

TUTORA PRINCIPAL:

Dra. Anne M. Hansen Hansen, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

COMITÉ TUTOR:

Dr. Enrique Cesar Valdés, Facultad de Ingeniería, UNAM

Dr. José Antonio Barrios, Instituto de Ingeniería, UNAM

Jiutepec, Morelos, Enero, 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción

Secretario: Dr. García Villanueva Luis Antonio

Vocal: Dr. César Valdez Enrique

1^{er.} Suplente: Dr. Barrios Pérez José Antonio

2^{d o.} Suplente: Dra. Hansen Hansen Anne

Lugar donde realizó la tesis: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

TUTOR DE TESIS:

Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen

FIRMA

Contenido

Resumen.....	0
Abstract.....	0
Capítulo 1. Introducción	3
Problemática.....	4
Justificación	5
Hipótesis:	6
Objetivos.....	6
General:.....	6
Específicos:	6
Alcances:.....	7
Capítulo 2. Marco Teórico	8
2.1. Fuentes de metales	8
2.2 Transporte y acumulación de metales en cuerpos de agua	9
2.3 Toxicidad de los metales.....	10
2.4 Dinámica de metales en agua y sedimento	11
2.5 Carga interna de metales.....	12
2.6 Relación Eh- pH	14
2.7 Métodos de control de metales.....	16
2.7.1. Precipitación química	17
2.7.2. Intercambio iónico	17
2.7.4. Adsorción.....	18
2.8. Métodos de control de carga interna de metales.....	18
2.8.1. Circulación artificial.....	19
2.8.2. Dragado	20
2.8.3. Aireación	20
2.8.4. Oxigenación Hipolimnética.....	21
2.8.4.1. Funcionamiento del sistema de oxigenación hipolimnética.....	21
2.8.4.2. Dinámica de metales en agua y sedimento con la aplicación de la oxigenación	23
2.9. Modelación hidrogeoquímica para control de carga interna de contaminantes	29

Capítulo 3. Zona de estudio	33
3.1. Presa Valle de Bravo	33
3.2. Características del agua de Valle de Bravo	34
3.3. Características del sedimento de Valle de Bravo	35
3.5. Fuentes de metales en la presa	35
Capítulo 4. Metodología	37
4.1. Muestreo en agua y sedimento	37
4.2. Caracterización química de las muestras de sedimento	41
4.3. Evaluación experimental de redistribución de metales en función de Eh	42
4.3.1. Condiciones experimentales	42
4.4. Análisis de datos	46
4.5. Extrapolación de datos al cuerpo de agua	46
Capítulo 5. Resultados y Discusión	49
5.1. Resultados de mediciones <i>in situ</i>	49
5.2. Resultados de la caracterización química y física del sedimento	51
5.2.1. Caracterización y selección de contaminantes a evaluar	52
5.2.2. Caracterización del sedimento por Microscopía Electrónica de Barrido ... 53	
5.2.3. Distribución del área de superficie y tamaño de poros del sedimento	54
5.2.4. Selección de contaminantes a evaluar	56
5.3. Resultados de la caracterización de muestras de agua	56
5.4. Evaluación experimental de redistribución de metales en función de Eh	57
5.4.1. Cuantificación de metales debido a cambios de potencial redox (Eh)	59
5.5. Filtrado estadístico de datos	65
5.5.1. Relación Ni y Zn con la liberación de Fe	66
5.5.2. Relación Ni y Zn con la liberación de Mn	67
5.5.3. Relación Ni y Zn con liberación de Al	69
5.5.4. Relación Ni y Zn con la degradación de la materia orgánica (producción de CO₂)	69
5.5.5.1. Balance de carbono en reactores	73
5.6. Comparación con datos de campo y límites de calidad del agua	74
Capítulo 6. Conclusiones	79
Capítulo 7. Referencias	81
Anexo 1. Comportamiento de los metales por fases de experimentación	96

Anexo 2. Comportamiento de metales respecto a cambios de pH	98
Anexo 3. Concentraciones de metales en agua de la presa Valle de Bravo (Flores, CONAGUA 2019)	100

Índice de Figuras

Figura 1. Relación Eh-pH.....	15
Figura 2. Formas de Fe en función del pH	16
Figura 3. Sistema de oxigenación hipolimnética Cono ECO_2	22
Figura 4. Vista de la Presa Valle de Bravo	33
Figura 5. Metodología para la evaluación de la distribución de metales con cambios de Eh	37
Figura 6. Localización de los sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo	38
Figura 7. Obtención de muestra de agua mediante botella van Dorn	39
Figura 8. Obtención de muestras de sedimento mediante draga Ekman	40
Figura 9. Muestras de agua y sedimento preservadas con hielo y en condiciones de oscuridad.....	40
Figura 10. Arreglo de reactores	43
Figura 11 Sistema de reactor y trampas.....	44
Figura 12. Material para cuantificación de metales por espectrometría	45
Figura 13. Resultados de parámetros medidos <i>in situ</i>	51
Figura 14. Cuantificación química elemental.....	54
Figura 15. Distribución de área y tamaño de poros de la muestra combinada de sedimento.....	55
Figura 16. Reactores experimentales	58
Figura 17. Comportamiento de pH con cambios de potencial Eh.....	59
Figura 18. Disolución de aluminio respecto al pH	60
Figura 19. Disolución de aluminio respecto al Eh.....	61
Figura 20. Disolución de manganeso respecto al Eh	62
Figura 21. Disolución de hierro respecto al Eh	63
Figura 22. Disolución de níquel respecto al Eh.....	64
Figura 23. Disolución de cinc respecto al Eh	64
Figura 24. Resultado de tratamiento estadístico.....	66
Figura 25. Relación de Ni y Zn en los óxidos de hierro.....	67
Figura 26. Relación de Ni y Zn con los óxidos de manganeso.....	68
Figura 27. Relación de Ni y Zn con liberación de aluminio.....	69
Figura 28. Producción de CO_2	72
Figura 29. Relación Ni y Zn con la producción de CO_2	73
Figura 30. Resultados extrapolados de Al comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua.....	75
Figura 31. Resultados extrapolados de Fe comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua.....	76
Figura 32. Resultados extrapolados de Mn comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua.....	76
Figura 33. Resultados extrapolados de Zn comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua.....	77
Figura 34. Resultados extrapolados de Ni comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua.....	77

Índice de Tablas

Tabla 1. Fuentes de metales	8
Tabla 2. Límites máximos permisibles para níquel, zinc, aluminio, hierro y manganeso para consumo humano.	11
Tabla 3. Métodos de control de carga interna	19
Tabla 4. Estudios de casos de relación metales y oxígeno	24
Tabla 5. Análisis <i>in situ</i>	39
Tabla 6. Métodos empleados para la caracterización de muestras de sedimento	41
Tabla 7. Nutrientes agregados a los reactores.....	45
Tabla 8. Métodos de Merck utilizados.....	45
Tabla 9. Datos de campo y experimento para la extrapolación.....	47
Tabla 10. Resultados <i>in situ</i> de sitio 7	49
Tabla 11. Determinación de materia orgánica y humedad en sedimento	51
Tabla 12. Análisis de plaguicidas en sedimento	52
Tabla 13. Caracterización de los metales en sedimento ($\mu\text{g/g}$) y comparación con LEL (Nivel de Bajo Efecto).....	52
Tabla 14. Concentración total de metales en reactores	57
Tabla 16. Resultados de tratamiento estadístico	65
Tabla 16. Materia orgánica en forma de carbono	70
Tabla 17. Cantidad de nutrientes agregados a los reactores (mol C).....	70
Tabla 18. Balance de Carbono por reactor.....	74

Resumen

Los cuerpos de agua son vulnerables a la contaminación debido a las actividades humanas en cuencas hidrológicas, esta contaminación no solo está presente en el agua, sino también en el sedimento. En cuerpos de agua, los contaminantes pueden provenir de diferentes fuentes y se clasifican dependiendo del origen de procedencia como “carga externa” (escurrimientos, arrastres, precipitación o la misma actividad antropogénica) y “carga interna” (proceso que se forma por la descomposición de la materia orgánica y cambios físicos-químicos en el agua provocado por la falta de oxígeno), provocando la **eutroficación**. La **eutroficación** se define como el enriquecimiento de las aguas con nutrientes que no puede ser compensado por la eliminación o mineralización total, llegando a ser un problema grande de contaminación que presentan la mayoría de los cuerpos de agua. (Martino 1989, CEPIS 1989). La carga interna de contaminantes conduce a condiciones anaerobias en los cuerpos de agua, estimulando la liberación de contaminantes del sedimento, los cuales son alterados bajo variaciones en condiciones de acidez o redox. (Hansen *et al.* 2013, Miao *et al.* 2006). Existen diferentes técnicas para controlar y tratar de erradicar esta problemática de contaminación, un ejemplo de ello es la **oxigenación hipolimnética**, la cual se basa en la inyección de O₂ en las zonas más profundas de cuerpos de agua, donde es más eficiente la transferencia de oxígeno, por tanto, cambia el estado redox (Eh) de los mismos (Beutel *et al.* 2014).

Es por ello que el objetivo de este trabajo es evaluar estrategias para controlar cargas internas de dos contaminantes en un cuerpo de agua. Para lo cual fue necesario realizar muestreo y caracterización de muestras de sedimento; posteriormente se determinaron los contaminantes (compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) y metales) y se compararon con límites permisibles para la vida bentónica. Estos contaminantes que sobrepasaban el 25% del límite, fueron evaluados experimentalmente bajo diferentes condiciones redox en el sistema agua-sedimento. Por último, se propusieron estrategias para controlar la carga interna de estos contaminantes.

Los resultados indican que la evaluación experimental con cambios de Eh respecto a los metales seleccionados produjo cambios significativos. A Eh positivo (oxidación) se obtiene una disminución en la concentración disuelta de los contaminantes, debido a la formación de minerales de Fe y Mn adsorbentes. Mientras que a Eh negativo (reducción), los metales aumentan como consecuencia de la disolución reductiva de óxidos de hierro (FeOOH) y de manganeso (MnO_2) (Harrington *et al.* 1998). Se extrapolaron los resultados al cuerpo de agua para obtener una realidad de las concentraciones de estos metales en la presa Valle de Bravo, obteniéndose el mismo comportamiento que en la evaluación experimental, sin embargo, comprándolos con los límites permisibles para calidad de agua se observa el control de la concentración disuelta de los metales a Eh positivos.

Con base a los resultados obtenidos, se concluye que la carga interna de metales en un cuerpo de agua se controla con la **oxigenación** del sistema, siendo la mejor estrategia observada en todo el intervalo de Eh en la experimentación. Además, bajo condiciones reducidas, se espera la formación de sulfuros metálicos sólidos, es por ello que se recomienda tener en cuenta el papel jugado por el azufre y la formación de sulfuros bajo estas condiciones experimentales.

Abstract

The bodies of water are vulnerable to pollution due to human activities in hydrological basins, this pollution is not only present in the water, but also in the sediment. In bodies of water, pollutants can come from different sources and specific classifications of the origin of origin as "external load" (runoff, drag, pollution or the same anthropogenic activity) and "internal load" (process that is formed by the decomposition of organic matter and chemical-chemical changes in water caused by lack of oxygen), causing eutrophication. Eutrophication is defined as the enrichment of waters with nutrients that cannot be compensated for the total elimination or mineralization. Becoming a big pollution problem that most water bodies have. (Martino 1989, CEPIS 1989). The internal load of pollutants leads to anaerobic conditions in the water bodies, stimulating the release of pollutants from the sediment, which are altered under variations in acidity or redox conditions. (Hansen et al. 2013, Miao et al. 2006). There are different techniques to control and try to eradicate this problem of contamination, an example of this is hypolytic oxygenation, it is based on the injection of O₂ in the deeper areas of water bodies, where oxygen transfer is more efficient, by so much changes the redox state (Eh) of the bodies of water.

That is why the objective of this work is to evaluate strategies to control internal loads of two pollutants in a body of water. To achieve this objective it was necessary to perform sampling and characterization of sediment samples; After determining the contaminants (COSV and metals) and comparing them with permissible limits for benthic life, these pollutants that exceeded 25% of the limit were experimentally evaluated under different redox conditions in the water-sediment system. Finally, strategies were proposed to control the internal load of these pollutants.

The results indicate that the experimental evaluation with changes of Eh with respect to the selected metals produced significant changes. At Eh positive (oxidation) a decrease in the dissolved concentration of the contaminants is obtained, due to the formation of Fe and Mn adsorbent minerals. While at negative Eh (reduction) they increase as a consequence of the reductive dissolution of iron oxides (FeOOH) and

manganese (MnO_2) (Harrington et al. 1998). The results were extrapolated to the body of water to obtain a reality of the concentrations of these metals in the Valle de Bravo dam, obtaining the same behavior as in the experimental evaluation, however, buying them with the permissible limits for water quality, the control of the dissolved concentration of metals at Eh positive.

Based on the results obtained, it is concluded as the main and most important objective that the internal load of metals in a body of water is contracted with the oxygenation of the system, being the best strategy observed in the entire Eh interval in the experimentation. In addition to the fact that under reduced conditions, formation of solid metal sulphides is expected, it is therefore recommended to take into account the role played by sulfur and sulfide formation under these experimental conditions.

Capítulo 1. Introducción

Los contaminantes en el medio ambiente son un gran problema hoy día, siendo producto de la explotación de los recursos naturales y transformación de la naturaleza a través de los años. Es necesario conocer la magnitud de estos procesos, sobre todo para los cuerpos de agua con diferentes aplicaciones como son la recreación, el abastecimiento de agua y como hábitat de vida acuática.

En los cuerpos de agua, los contaminantes pueden provenir de diferentes fuentes tanto difusas o como puntuales y se clasifican dependiendo del origen de procedencia como “carga externa” (escurrimientos, arrastres, precipitación o la misma actividad antropogénica) y “carga interna” (proceso que se forma por la descomposición de la materia orgánica y cambios físicos-químicos en el agua provocado por la falta de oxígeno). La contaminación no solo está presente en el agua, sino también en el sedimento, donde se pueden almacenar contaminantes orgánicos e inorgánicos. Entre los contaminantes inorgánicos, se encuentran nutrientes, metales y otros, cuando estos se liberan nuevamente al agua bajo variaciones en condiciones de acidez o redox, vuelven al cuerpo de agua en un estado eutrófico y además los sedimentos pueden actuar como fuentes secundarias de contaminantes. (Hansen *et al.* 2013; Hansen y González- Márquez 2012)

La eutroficación es un proceso, natural o provocado, por el hombre en el cual un cuerpo de agua experimenta un progresivo aumento de nutrientes (nitratos y fosfatos especialmente), cianobacterias y macrófitas, que conllevan a cambios físicos, químicos y biológicos indeseables (Moreno *et al.* 2010; Márquez-Pacheco *et al.* 2013). Este proceso se debe al arrastre y acumulación de abonos procedentes de las tierras agrícolas y ganaderas, vertimiento de aguas residuales municipales sobre los ríos alimentadores de los lagos. Entre los efectos de la eutroficación cabe mencionar; una disminución de la profundidad del lago y del oxígeno disuelto en el agua, una baja diversidad de especies y cambios notables en la comunidad biológica, un aumento de la biomasa y turbiedad; y un deterioro de la calidad del agua para varios usos (olor y sabor desagradables, contaminación orgánica) (Lürling *et al.* 2014)

En el mundo se analizan y se ofrecen alternativas tanto económicas como poco perjudiciales al medio ambiente para el control y disminución de la contaminación y la eutroficación. Estas alternativas se les conocen como procesos de saneamiento; que, dependiendo de las características de cada cuerpo de agua y contaminantes que se quieren remover o controlar serán aplicados, manifestándose a través de diferentes procesos fisicoquímicos. (Chiswell y Zaw 1991, Ohiman *et al.* 2008, Caille *et al.* 2003, Beutel *et al.* 2014, Munger *et al.* 2016)

Existen diferentes métodos para controlar la eutroficación en cuerpos de agua y con ello mejorar la calidad para diferentes usos. Estos métodos se enfocan en la aplicación de tecnologías que actúan ya sea dentro y/o fuera del cuerpo de agua, como es el caso de la oxigenación hipolimnética que consiste en la inyección de oxígeno en las zonas profundas de los cuerpos de agua y por tanto cambio del estado redox. Esta tecnología se ha implementado *in situ* y en condiciones de laboratorio para evaluar su efecto sobre el control de nutrientes, pero se desconoce cómo influye en la carga interna de metales en la interfaz agua-sedimento (Murger 2016, Toffolon 2012, Gantzer 2009, Beutel 2014). Por lo que se pretende conocer de forma experimental los cambios que provoca la oxigenación hipolimnética en la carga interna de metales.

Problemática

En los cuerpos de agua, la contaminación no solo está presente en el agua sino también en el sedimento, siendo este una fuente secundaria de contaminación. (Hansen y González-Márquez 2012). En el sedimento, atendiendo a su naturaleza se diferencian dos grupos: los carbonáticos y los silíceos. Los sedimentos carbonáticos se identifican por presentan los valores más altos de Ca, Na, Mg y K. Para el caso de los sedimentos silíceos, se reconocen las altas cantidades de materia volátil, Fe, Mn y P, los cuales están contenidos en el material mineralógico (sílice, arcillas, etc), así como materia orgánica (MO), minerales de hierro (Fe) y de manganeso (Mn) (Pérez-Rojas *et al.* 2000, Bautista 2015).

Los cuerpos de agua están sometidos a cambios físicos, químicos y biológicos que ocurren naturalmente debido a la época del año, falta de oxígeno y descargas de

fuentes adyacentes (Bautista 2015). Muchos de los compuestos que se encuentran en el sedimento son sensibles a estos cambios, principalmente los cambios de potencial redox y acidez, favoreciendo un efecto positivo en el control de la carga interna de contaminantes (Miao *et al.* 2006). De ellos, los principales contaminantes hierro (Fe), manganeso (Mn) y materia orgánica (MO) son sensibles a cambios de potencial redox (Eh) y pH, y cuya principal afectación es sobre la dinámica de acumulación y liberación de contaminantes asociados a ellos (Miao *et al.* 2006, Beutel *et al.* 2014, Hansen *et al.* 2013).

Existen diferentes métodos para controlar la eutroficación en cuerpos de agua y con ello mejorar la calidad para diferentes usos (Miao *et al.* 2006, Munger 2016). Estos métodos se enfocan en la aplicación de tecnologías que actúan ya sea dentro y/o fuera del cuerpo de agua, como es el caso de la oxigenación hipolimnética (se basa en la inyección de oxígeno en las zonas más profundas de los cuerpos de agua, en donde menos contenido de oxígeno prevalece), la cual ha sido aplicada para evaluar el control de fósforo en cuerpos de agua. Sin embargo, aún no se conocen los efectos secundarios que esto provoca como la disolución reductiva de hierro (Fe) y manganeso (Mn), y la consecuente distribución de contaminantes. Esta técnica, se ha implementado in situ y también en condiciones de laboratorio (Munger 2016, Toffolon 2012, Gantzer 2009, Beutel 2014).

La presa Valle de Bravo, se ha caracterizado por ser un cuerpo de agua eutrófico, debido a los aportes de nutrientes, originados por diversas fuentes de contaminación (Hansen, Márquez-Pacheco 2012, Villanueva-Beltrán 2011). Se han realizado diferentes estudios para controlar o erradicar este problema de eutroficación que exhibe la presa que pertenece al sistema Cutzamala del Estado de México y abastece gran parte de las ciudades aledañas.

Por ello en el presente estudio se evalúa experimentalmente, la redistribución de metales entre agua y sedimento.

Justificación

La oxigenación hipolimnética ha sido implementada exitosamente en distintos cuerpos de agua a nivel mundial, ejemplo se establecen en Italia y Estados Unidos

(Munger 2016, Toffolon 2012, Gantzer 2009, Beutel 2014) y donde se reportan los efectos positivos que provoca sobre los contaminantes, específicamente para el control de la eutroficación, pero aún falta por investigar acerca de los efectos secundarios que puede provocar sobre el sedimento y la dinámica de liberación y acumulación de los metales.

En el presente trabajo se pretende evaluar el comportamiento de las cargas internas de metales en la interfaz agua-sedimento, sometidos a cambios de potencial redox. El estudio incluye evaluación experimental de la redistribución de metales y pretende formular estrategias para controlar la carga interna de estos contaminantes. Los mecanismos involucrados en la redistribución de metales en la interfaz agua-sedimento, incluyen cambios de estados de oxidación en elementos sensibles a cambios redox, precipitación-disolución, degradación de materia orgánica y sorción de metales traza en sedimento (Schauser *et al.* 2006, Boström *et al.* 1982, Beutel *et al.* 2014, Cappuyns y Swennen 2005).

La hipótesis del trabajo es:

Hipótesis:

La oxigenación controla la carga interna de metales en el sedimento de un cuerpo de agua.

Objetivos

General:

Evaluar estrategias para controlar cargas internas de contaminantes en un cuerpo de agua.

Específicos:

- Realizar muestreo y caracterizar sedimento de un cuerpo de agua (**COSV** y metales).
- Determinar los contaminantes y comparar con el límite (LEL <25% de afectación vida bentónica).
- Evaluar la redistribución de Ni y Zn bajo diferentes condiciones redox en el sistema agua-sedimento.

- Proponer estrategias para control de cargas internas de estos contaminantes.

Alcances:

Realizar trabajo experimental en laboratorio de la redistribución de los contaminantes seleccionados (Zn y Ni) y los sustratos sensibles a cambios en Eh y pH (Al, Fe, Mn y materia orgánica) con muestras caracterizadas de la presa Valle de Bravo, Estado de México.

Proponer estrategias para control de las cargas internas de estos contaminantes.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Fuentes de metales

Los metales son sustancias propias de la naturaleza, muy difundidos y en muchos casos útiles, no obstante, algunos de ellos tienen efectos en la salud dañando diferentes órganos. (Bautista 2015, DOF 2003). En la naturaleza se encuentran de forma natural o antropogénicas debido al actual desarrollo industrial, y provienen de diversas fuentes (Tabla 1).

Tabla 1. Fuentes de metales

Natural	Antropogénica
Actividad volcánica	Industrias
Emisiones	Fertilizantes
Erosión química	Cenizas

Rosas 2005, Brandl 2005 y Bautista 2015

En el caso de las fuentes naturales, pueden encontrarse en los “minerales primarios” son los que se forman de las rocas o como co-precipitados con los “minerales secundarios” formados por la cristalización de los productos de la interacción con el medio ambiente. Estos pueden estar *in situ* o ser transportados hacia otros lugares (Rosas 2005, Brandl 2005).

Se habla de origen natural de metales cuando su composición es atribuida a la composición de los numerosos minerales que se encuentran en el suelo o sedimento; y en el caso de origen antropogénico, cuando su composición sobrepasa la composición geoquímica y esto sería como consecuencia de la actividad del hombre, aplicando fertilizantes para la producción agrícola y lodos de las aguas residuales; además de la inserción por vía aérea y emisiones gaseosas (partículas de polvo). Estudios realizados por Bautista, 2015 y Rosas, 2005 la contaminación antropogénica es considerada como la más alta.

2.2 Transporte y acumulación de metales en cuerpos de agua

Los metales llegan a los cuerpos de agua a través de diferentes procesos químicos, físicos y biológicos, los cuales pueden ser naturales o antropogénicos, convirtiéndolo en un almacén de contaminantes (Baumann *et al.* 2006, Babel y Kurniawan 2004). Las vías de inserción pueden ser a través de fuentes fluviales, atmósfera (lluvias, partículas), arrastres de contaminantes, lavado de suelos, descargas puntuales, adsorbidos en otros contaminantes, como materia orgánica, nutrientes, microorganismos, entre otros (Caille *et al.* 2003, Cooke *et al.* 2005). En el caso de los sedimentos, éstos son almacenadores de contaminantes orgánicos e inorgánicos y a su vez pueden ser disueltos en la columna de agua mediante su sensibilidad a los procesos de oxidación–reducción y acidez o basicidad a las cuales puede estar sometida el agua (Ohimain *et al.* 2008, Hansen *et al.* 2013). Además, los sedimentos y los sólidos suspendidos disminuyen la movilidad y favorecen la acumulación de algunos compuestos orgánicos persistentes en el fondo del ecosistema acuático, siendo la interacción adsorción-desorción una de las más relevantes (Abollino *et al.* 2002, Ortiz-Romero *et al.* 2015)

Los metales son sustancias muy sensibles a cambios químicos y mecanismos de sorción, sedimentación y resuspensión, por lo tanto, tienden a formar fuertes complejos en solución, complejos superficiales y partículas sólidas, en conjunto con el proceso de adsorción física, sorción química e intercambio de iones con superficies sólidas u otras especies químicas existentes en el medio (Miao *et al.* 2006, Eróstegui 2009). En los cuerpos de agua los metales se encuentran en dos estados: particulado (asociado con las partículas coloidales adsorbidas en el sedimento suspendido o del fondo) o disueltos (incluye a iones metálicos, pares iónicos, complejos orgánicos e inorgánicos). (Astudillo Alemán *et al.* 2015, Ortiz-Romero *et al.* 2015)

Una vez encontrados en el cuerpo de agua y debido a que los metales no se degradan por procesos de biodegradación, fotólisis o decaimiento radiactivo, no se produce desequilibrio en el balance de masa, lo cual empeora la problemática ambiental ya que se acumulan en los microorganismos y el medio acuático en

general. Así mismo, los metales pueden aparecer en diferentes formas químicas, mostrando varios modos de transporte y toxicidad, con lo cual su análisis puede llegar a ser sumamente complicado. (Álvarez y Trento 2007, Ávila 2010)

2.3 Toxicidad de los metales

La toxicidad (capacidad intrínseca de causar daño, incluyendo los efectos potencialmente carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos), de los metales siempre ha sido una preocupación por los efectos que ha tenido en la salud humana y medio ambiente en general (Barakat 2011). Ocurre debido al deterioro del medio ambiente y malas prácticas humanas de sustancias tóxicas, desechos y en las industrias. El riesgo no es fácilmente controlado, ya que todos los elementos se combinan y son muy vulnerables a cambios físicos, químicos y biológicos. (Barakat 2008, Austin *et al.* 2016)

Los metales para ser tóxicos dependen en gran medida de las dosis o cantidades adquiridas, ya que existen algunos esenciales para el desarrollo y crecimiento de los seres vivos, que en grandes dosis llegan a ser tóxicos. Cuando son característicos del suelo, agua o aire pueden ser benéficos, o no presentar efecto (Babel y Kurniawan 2004). Por ello, se implementan límites máximos permisibles (LMP) para estos metales. Se presenta una tabla con dichos límites propuestos por la NOM-127-SSA1-1994, referente a agua para consumo humano.

En los organismos los metales pesados ocasionan problemas al reaccionar con los átomos de azufre presentes en las proteínas, con lo que se produce una desactivación enzimática, también, por reemplazo de otros cationes esenciales en la estructura de las biomoléculas, además de ser bioacumulables. (Babel y Kurniawan 2003, Barakat 2011)

La toxicidad de los metales no depende únicamente de su concentración total, sino de su disponibilidad y reactividad con otros componentes del sistema. La disponibilidad de los metales en los suelos está estrechamente relacionada con el pH, el tipo de materia orgánica (sustancias húmicas en forma soluble o insoluble) e incluso la temperatura del suelo (Almas y Singh 2000; Varanini y Pinto 2000).

Existen límites máximos permisibles para mostrar los niveles de contaminación en agua de consumo humano de estos metales (Tabla 2)

Tabla 2. Límites máximos permisibles para níquel, zinc, aluminio, hierro y manganeso para consumo humano.

Nom-127-SSA1-1994

Metal	Efectos	LMP (mg/L)
Aluminio	Enfermedades en los huesos y Alzheimer y sistema nervioso.	0.20
Níquel	Dermatitis, náuseas, asma crónica, cáncer y tos.	0.63
Zinc	Depresión, letargo, signos neurológicos y sed incesante.	5.00
Hierro	Hemorragias, problemas intestinales y cáncer de pulmón.	0.30
Manganeso	Daños cardiovasculares, hematológicos, endócrinos y hepáticos.	0.15

LMP (Límite máximo permisible)

2.4 Dinámica de metales en agua y sedimento

La transformación de los metales en otros compuestos o fases químicas es controlada por diferentes procesos ambientales, en los cuales se define la oxidación, reducción química, transformaciones microbianas, adsorciones y degradaciones. Algunos poseen afinidad por materia orgánica debido a su carácter orgánico (Barakat 2011, Austin *et al.* 2016).

Los metales tanto en agua como en sedimento tienden a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante los fenómenos de intercambio iónico, adsorción, formación de combinaciones químicas, entre otros, por lo que se acumulan, principalmente en los sedimentos y columna de agua, pueden solubilizarse por distintos fenómenos y ser directamente incorporados a las cadenas tróficas (Miao *et al.* 2006, Gantzer 2009).

Se ha reportado que los metales son sustancias muy variables y sensibles a las condiciones redox, pH y presencia de microorganismos. Se encuentran en diferentes formas de estados de oxidación, algunos en forma disuelta, otros en fases sólidas y formando compuestos con otras sustancias presentes, esto depende de las condiciones físico-químicas del medio en el que se encuentren. Casi siempre en ambientes reductores aumenta la solubilidad de los metales, que también se favorece bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 7$) y anaeróbicas (Wetzel 2001, Barakat 2011, Gantzer 2009, Miao *et al.* 2006).

Por otro lado, estas sustancias tienen la capacidad de incorporarse al cuerpo de agua a través de la derivación de la actividad minera, emisiones de la producción de aceros y otras aleaciones, así como de la combustión de combustible fósiles, entre otros (Ohimain *et al.* 2008, Alloway 2013). Así mismo, pueden ser absorbidos por organismos vivos y de ahí transmitirse a la cadena trófica y en grandes concentraciones puede ser perjudicial para el ecosistema de forma general. La eliminación de metales pesados puede ser mediante procesos de tratamiento convencionales tales como precipitación química, intercambio iónico, eliminación electroquímica, oxidación –reducción y procesos ácido-base. (Barakat 2011).

Debido a la capacidad que tienen los metales para formar complejos con la materia orgánica que se encuentra en los cuerpos de agua y su fácil incorporación a las cadenas alimenticias, pudieran considerarse uno de los problemas de mayor importancia como contaminantes. (Barakat 2011, Austin *et al.* 2016).

2.5 Carga interna de metales

Los cuerpos de agua reciben contaminantes orgánicos e inorgánicos procedentes de cargas externas e internas. La carga externa incluye descargas, escurrimientos urbanos, agrícolas, mineros y usos de suelos y la carga interna en cuerpos de agua ocurre cuando los contaminantes contenidos en las fases mineralógicas o en la materia orgánica presentes en los sedimentos, son liberados a la columna de agua, conllevando a los cuerpos de agua a la contaminación. (Hansen y Márquez 2012).

Existen diferentes estados físicos y químicos en los cuerpos de agua, que cambian la carga interna de los metales presentes, el estado de oxidación /reducción

(potencial redox) del sedimento es un parámetro importante que afecta la transformación de los metales. (Miao *et al.* 2006, Hansen *et al.* 2013)

La falta de oxígeno (anoxia) en las zonas profundas de los cuerpos de agua, ocasiona la reducción química de los óxidos de Fe y Mn asociados a la fase sólida existente y a la materia orgánica, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento, y a su vez disueltos en la columna de agua, algunos de los contaminantes adsorbidos en estas fases sólidas presentes en el sedimento pueden ser metales. Sin embargo, en condiciones con presencia de oxígeno (oxidación) los metales vuelven a ser adsorbidos en los sustratos de Fe y Mn, quedando su concentración disuelta en el agua disminuida y controlada. (Rodríguez 2005, Hansen *et al.* 2013)

La superficie de las arcillas, la materia orgánica y los óxidos de hierro y manganeso en los sedimentos son los encargados de adsorber y desorber los elementos traza presentes, mediante una respuesta a los cambios en su composición iónica o los cambios de acidez y potencial redox (Guan *et al.* 2018).

Los metales se asocian a los carbonatos presentes en el sedimento (Guan *et al.* 2018; Verma y Suthar 2015), siendo susceptibles a los cambios de pH, pero en el caso de los óxidos de hierro y manganeso, que existen entre partículas o sobre el recubrimiento de partículas en el sedimento, son excelentes adsorbentes de metales y se ven modificados por el cambio de Eh y pH del sedimento (Verma y Suthar 2015, Götheberg *et al.* 2004).

Los elementos metálicos también están vinculados a diversas formas orgánicas insolubles, como organismos vivos, detritos y humus (Verma y Suthar 2015, Götheberg *et al.* 2004), sin dejar de mencionar que son encontrados como sulfuros bajo condiciones anaerobias. (Verma y Suthar 2015) Según la forma de asociación, algunos metales son susceptibles o no de solubilizarse durante los procesos fisicoquímicos que se producen en las diferentes épocas del año (Conell 2005).

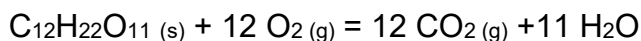
Resumiendo, los metales tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante los fenómenos de intercambio iónico, adsorción, formación de

combinaciones químicas, entre otros, por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares, pueden solubilizarse por distintos fenómenos y ser directamente incorporados a las cadenas tróficas. (Guan *et al.* 2018)

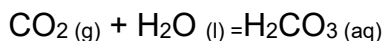
2.6 Relación Eh- pH

El oxígeno es, sin duda, el más importante agente oxidante del agua natural, en ausencia de otros procesos naturales poco frecuentes y de contaminantes. (DeVries 2017, Ekau *et al.* 2010) Cuando actúa químicamente en un proceso redox, cada uno de sus átomos se reducen desde un estado de oxidación 0 hasta el -2 del H₂O o del OH⁻, dependiendo de si la reacción tiene lugar en medio ácido o básico, respectivamente. En aguas naturales, donde el pH medio varía entre 7 y 8, quizá sea el segundo proceso (medio básico) el que tenga una mayor realidad. (Kehew 2001 **b,d**)

En presencia de materia orgánica y un proceso de oxidación, este provoca la degradación de la materia orgánica (C₁₂H₂₂O_{11(s)}) presente, generando una producción de CO₂, el cual penetra en el agua y genera, en primera instancia, ácido carbónico (H₂CO₃), luego rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base en el que participan las diferentes formas carbonatadas presentes en un agua, cuando se habla de ácido carbónico se asume la parte del gas disuelta (CO_{2(aq)}), a pesar de que es esta última es su forma mayoritaria. (Mota 2014 a, Kehew 2001 **a, b, c, d**)



Así, se escribe la primera reacción de equilibrio que tiene lugar cuando el CO₂ pasa a la fase acuosa:



Luego una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones: propiciando así condiciones de acidez en el medio acuoso



Las reacciones ácido-base implican la transferencia de protones (H^+) entre las especies, se ha visto que juegan un papel muy importante en los procesos que controlan las composiciones de las aguas naturales. Aunque de igual manera existen un conjunto adicional de reacciones químicas que intervienen, un ejemplo de ellas son oxidación-reducción comúnmente reacciones redox; en la oxidación es donde una especie pierde electrones, y la reducción es donde una especie gana electrones (Kehew 2001 c, d).

Existen factores que modifican el sistema redox, entre ello se encuentra el pH (Figura 1), que como regla general el sistema más oxidante se encuentra en un medio ácido y más reductor en medio alcalino (Mota 2014 a, b).

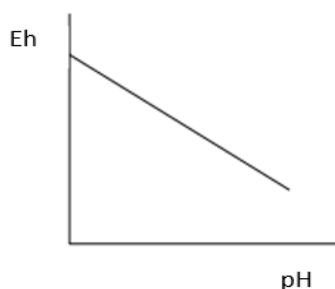


Figura 1. Relación Eh-pH

(Modificado de Kehew 2001 b,c)

El pH influye porque se produce con los cambios de potencial una precipitación de algunos de los iones del sistema cambiando la relación de concentraciones. En este caso el pH sólo influye para aquellos sistemas en los que ocurra precipitación. Así para el sistema Fe^{2+}/ Fe^{3+} en un medio suficientemente ácido (Figura 2), el pH no influye, sin embargo, si la acidez disminuye, puede empezar a producirse la precipitación de $Fe(OH)_3$. A partir de este momento la concentración de Fe^{3+} es función de la acidez y debe cumplir con lo siguiente:

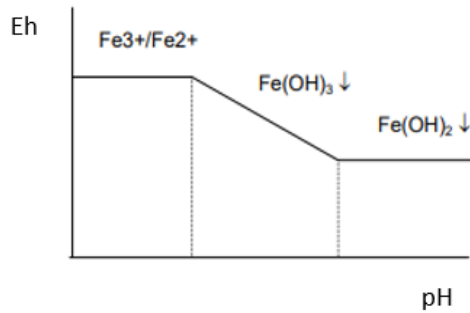


Figura 2. Formas de Fe en función del pH

(Modificado de Kehew 2001 **b, c**)

Se observa que en la última parte de la gráfica $[Fe^{2+}] [OH^-]^2 = Kps$, en general el hidróxido de la forma oxidada suele ser más insoluble y demuestra que los medios ácidos están presentes en los sistemas oxidantes y los básicos en sistemas reducidos (Kehew 2001**d**)

El pH de la solución tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de la mayoría de los metales pesados al afectar el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (Riechaman 2002). En soluciones ácidas se produce una competencia de los iones H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio (Verma y Suthar 2015). Al aumentar el pH, los metales pesados son removidos de la solución y adsorbidos por los coloides disminuyendo su biodisponibilidad (Verma y Suthar 2015, Riechaman 2002).

2.7 Métodos de control de metales

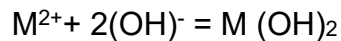
Debido a los problemas que conllevan la amplia biodisponibilidad y acumulación de metales en los cuerpos de agua y el ecosistema de forma general, en concentraciones por encima de los límites permisibles reportados, se han desarrollado diversas tecnologías de tratamiento para la eliminación de metales pesados del agua. (Barakat 2011, Wang *et al.* 2004, Wang *et al.* 2008)

Los métodos convencionales más empleados incluyen el intercambio iónico, la precipitación química, la evaporación y la filtración por membrana. El tipo de técnica de tratamiento requerida para una industria en particular depende de la naturaleza;

composición y caudal del efluente junto con el control de calidad necesario para ser satisfactorio. (Moonis *et al.* 2008, Ávila 2010, Barakat 2011).

2.7.1. Precipitación química

La precipitación química es la técnica más utilizada para la eliminación de metales pesados de efluentes con altos contenidos inorgánicos, siendo muy eficaz a través de la siguiente reacción. (Barakat 2011)

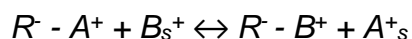


donde M^{2+} y OH^{-} representan los iones metálicos disueltos y el precipitante, respectivamente, mientras que $M(OH)_2$ es el hidróxido metálico insoluble, con condiciones de pH básicas (pH 9–11) siendo el parámetro principal que mejora significativamente el peso del material para la eliminación de metales por precipitación química (Mirbagherp y Hosseini, 2004; Aziz *et al.* 2008). Sin embargo, la precipitación química requiere una gran cantidad de productos químicos para reducir los metales, pero principalmente se debe tener en cuenta el volumen de descarga. (Barakat 2011)

2.7.2. Intercambio iónico

Es un proceso de separación, un ion presente en una solución se intercambia por otro de igual carga que está unido a una partícula sólida inmóvil, se basa en la electronegatividad de los iones y por ende forman enlaces iónicos. Estos se usan para la retención de fósforo, ya que poseen una alta eficiencia en remover iones de fósforo. (Crittenden *et al.* 2012)

Cuando el intercambiador iónico generalmente sólido posee en su estructura cargas negativas será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio catiónico:

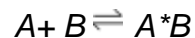


Donde R^{-} representa al intercambiador catiónico, A^{+} al catión intercambiable del sólido y B_s^{+} al catión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido; por simplicidad se ha representado al catión como monovalente, pero puede tener cualquier carga. Cuando el intercambiador iónico generalmente sólido posee en su

estructura cargas positivas será capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio aniónico. (Herrera-Calderón y Palomino Downham 2012)

2.7.4. Adsorción

La sorción describe un grupo de procesos, que incluye reacciones de adsorción y precipitación. De ellas, la adsorción se ha convertido en una de las técnicas de tratamiento alternativas para aguas residuales cargadas de metales pesados. Originalmente, la adsorción es un proceso de transferencia de masa mediante el cual una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido, y queda unida por interacciones físicas y/o químicas (Kurniawan y Babel, 2003). Recientemente se han desarrollado y aplicado diversos adsorbentes de bajo costo, derivados de desechos agrícolas, subproductos industriales, materiales naturales o biopolímeros modificados, para la eliminación de metales pesados de aguas residuales contaminadas con metales. Se puede representar con la siguiente reacción química:



Donde A es la sustancia adsorbida, B es el adsorbente y A*B es el compuesto formado con la adsorción. (Wendling *et al.* 2013, Barakat 2011).

2.8. Métodos de control de carga interna de metales

Una vez que los metales son arrastrados y depositados en los cuerpos de agua, y sometidos a cambios físicos y químicos naturales, se convierten en carga interna; ya que son liberados a la columna de agua luego de la descomposición de la materia orgánica presente en el sedimento, provocado por la falta de oxígeno (Hansen *et al.* 2013; Hansen, Márquez 2012).

Pero qué sucede con estos contaminantes, que pasan a ser de igual forma una amenaza para los cuerpos de agua y necesitan de alternativas poco perjudiciales para controlar o minimizar su concentración. Para ello se han aplicado métodos y técnicas para controlar esta carga interna tanto de metales como otros contaminantes (nutrientes, COSV), como son los siguientes (Tabla 3):

Tabla 3. Métodos de control de carga interna

Método	Beneficios	Aplicación en metales
Circulación artificial	Control de la carga interna, evita la anoxia hipolimnética.	Chiswell y Zaw (1991)
Dragado	Control de la carga interna de metales en sedimento.	Ohimain <i>et al.</i> (2008)
Aireación	Control de eutroficación, carga interna de contaminantes.	Caille <i>et al.</i> (2003)
Oxigenación hipolimnética	Control de eutroficación, evita la anoxia hipolimnética.	Beutel <i>et al.</i> (2014), Munger <i>et al.</i> (2016)

2.8.1. Circulación artificial

Consiste en la inyección de aire comprimido a través de sistemas de bombeo localizados en el fondo de los cuerpos de agua, provocando la inhibición de la estratificación térmica y evita la anoxia en el hipolimnio, debido a la mezcla que provoca, pero solo en dirección vertical. La principal desventaja de la circulación es el dimensionamiento incorrecto de los dispositivos, que, para su correcto diseño, deben tenerse en cuenta la demanda de oxígeno de agua y sedimento, así como la demanda de oxígeno externa. La velocidad de transferencia también se debe tener en cuenta, para que el oxígeno no se disuelva. Es un proceso químico de oxidación-reducción del agua. (Conagua- IMTA 2015; Cooke *et al.* 2005)

El aumento de la circulación generalmente proporciona como resultado la formación de complejos y la precipitación de Fe y Mn. Sin embargo, tras un examen minucioso, Chiswell y Zaw (1991) encontraron poco control en el Mn y un aumento de Fe a lo largo del tiempo a pesar de la circulación continua en dos reservorios australianos. Además, la falta de óxidos particulados de Mn (IV) se consideró indeseable para el suministro de agua si el Mn (II y III) insoluble había adsorbido Mn^{2+} , que podría desorberse durante el tratamiento con alumbre. (Cooke *et al.* 2005)

2.8.2. Dragado

Es una técnica que se utiliza para la remoción de sedimento y con ella se trata de eliminar o minimizar la concentración de nutrientes, metales u otro contaminante presente. Se basa en diferentes técnicas como el dragado mecánico, dragado hidráulico, dragado especial (Cooke *et al.* 2005). Esto provoca la resuspensión del sedimento y todos sus componentes.

Al ser resuspendido el sedimento, provoca la oxidación del sedimento y los contaminantes presentes, por tanto, conduce a la movilización de metales en el cuerpo de agua. Por tanto, controla solo los contaminantes en el sedimento y no los de la columna de agua. Esta técnica fue aplicada en el control de metales en (2008) por Ohimain y colaboradores, observando que controlaban los metales en sedimento, pero alteraban la carga interna en la columna de agua (Ohimain *et al.* 2008).

2.8.3. Aireación

La aireación implica la introducción mecánica de aire a través de una variedad de técnicas con el objetivo de controlar la carga interna presente, oxidar especies de metales y nutrientes disueltos en formas menos solubles. La aireación utiliza dispositivos mecánicos o de gravedad para aumentar la concentración de oxígeno disuelto, promoviendo la oxidación de hierro, manganeso, arsénico y otras especies de metales, aumentando la efectividad y eficiencia del tratamiento, y disminuyendo los costos de remediación (Cooke *et al.* 2005).

Al ser una técnica en la cual se produce el proceso químico de oxidación -reducción fue aplicada para evaluar la solubilidad y control de metales presentes en sedimento; un ejemplo de ello fue reportado por Caille y sus colaboradores en el (2003) donde se observó la dinámica de variación de concentración de algunos metales y la rapidez de disolución. Resultando que el Al mostró una rápida disolución, sin embargo, el Zn presentó una solubilidad más lenta que los otros metales y por último formación de complejos con la materia orgánica.

2.8.4. Oxigenación Hipolimnética

Se basa en el proceso químico de oxidación- reducción y consiste en el suministro de oxígeno disuelto en las zonas más profundas de los cuerpos de agua, los cuales presentan déficit de oxígeno, de esta forma reduce la transferencia de especies químicas solubles desde el sedimento al agua y posteriormente reduce el control químico durante el proceso de tratamiento, controlando así la eutrofización a largo plazo por reducción de la carga interna de fósforo (Gantzer *et al.* 2009).

Es una técnica que tiene una fuerte atribución sobre los metales presentes en el cuerpo de agua donde será aplicada, y que los metales son sensibles a los cambios redox que se producen durante la oxigenación del hipolimnio, además de los procesos naturales que se producen en sistema agua sedimento. Por lo tanto, es un método que funciona para el control de carga interna de metales, tales son los casos de los lagos como el Twin (2014) y Virginia (2012) en los cuales se controló la concentración disuelta de Fe y Mn en esos cuerpos de agua (Beutel *et al.* 2014, Munger *et al.* 2016).

Se debe tener en cuenta, cuando se aplique este método de control ciertos requisitos como son: proporcionar el suministro de oxígeno adecuado en relación con el volumen del cuerpo de agua y limitar la mezcla de aguas profundas, la cual es la responsable de la alteración de la estratificación térmica; para tratar de mantenerlos equilibrados en la columna de agua o sitios donde se aplique (Toffolon *et al.* 2012, Beutel y Horne 1999).

2.8.4.1. Funcionamiento del sistema de oxigenación hipolimnética

Se utiliza para oxigenar los cuerpos de agua que presentan bajo oxígeno disuelto (OD). Se basa en la inyección de oxígeno en las zonas más profundas de los cuerpos de agua, este lugar es donde menos contenido de oxígeno prevalece, la solubilidad es mucho mayor al igual que la presión y la temperatura es muy baja. Como el oxígeno que se transfiere es un gas no se rompe la estratificación del lago y por lo tanto lo beneficia al igual que a los organismos vivos que habitan en él (Cooke *et al.* 2005).

Existen diferentes equipos de oxigenación, se muestra uno de los que se han venido usando: el Cono ECO₂, es un equipo de levantamiento parcial (Figura 3). Se encuentra entre las tecnologías que se aplican con mayor frecuencia en la actualidad por su capacidad de transferencia de oxígeno. Consiste en un sistema de bombeo de agua del hipolimnion a través de un cono de transferencia de oxígeno, dentro del que se produce un burbujeo fino que genera una interfaz agua-oxígeno de elevada dimensión, lo que permite una transferencia de oxígeno gas a oxígeno disuelto con eficiencia mayor a 90%. Posteriormente, el agua saturada es inyectada horizontalmente en el hipolimnion. Para lograr una mejor concentración y transferencia de oxígeno se recomienda utilizarlo donde se encuentra la elevada presión y baja temperatura que existe en el fondo de los cuerpos de agua (Long 2013).

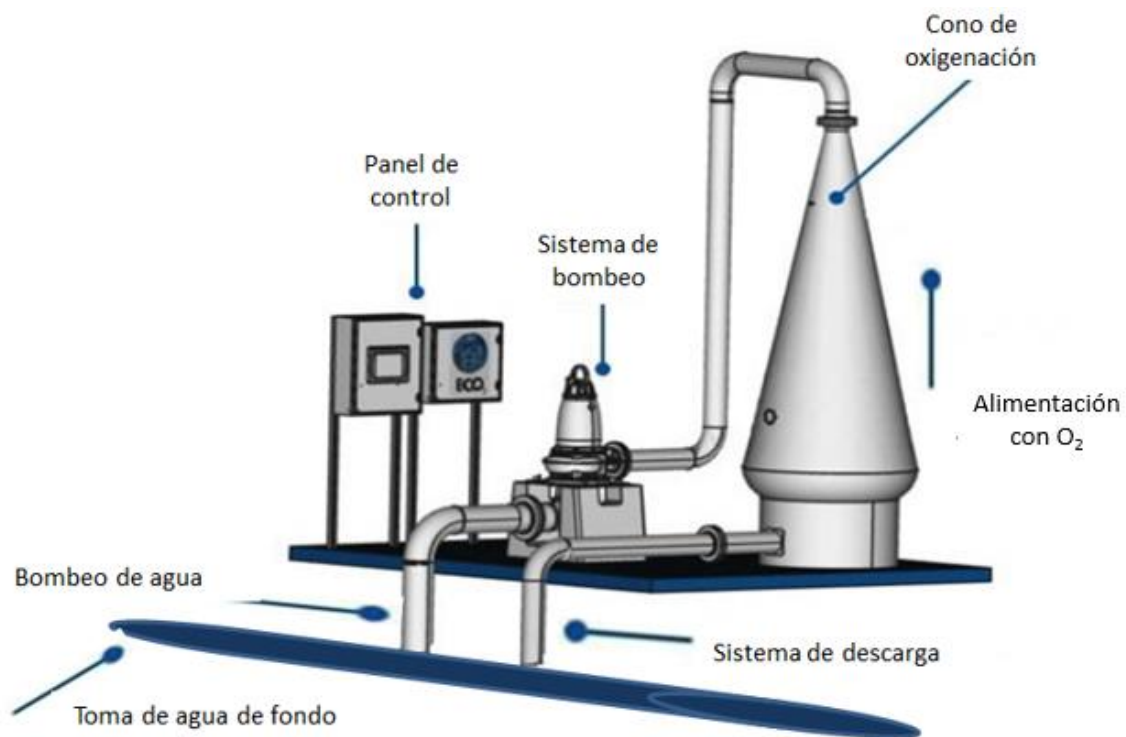


Figura 3. Sistema de oxigenación hipolimnética Cono ECO₂

(Modificado de ECO₂ Oxygen Technologies, 2018)

2.8.4.2. Dinámica de metales en agua y sedimento con la aplicación de la oxigenación

La anoxia hipolimnética puede traer consecuencias negativas sobre la calidad del agua, como es el caso de la liberación de nutrientes y metales desde el fondo del cuerpo de agua (Beutel 2006, Boström *et al.* 1988, Beutel *et al.* 2014, Miao *et al.* 2006).

Existen diferentes procesos físico-químicos, para erradicar este problema en los cuerpos de agua, como son la adsorción química, precipitación, entre otros, que son resultado de las variaciones de pH, Eh y presencia de microorganismos.

El potencial redox (Eh) es uno de los más importantes en la dinámica de los contaminantes, ya que regula el comportamiento de muchos compuestos químicos presentes en cuerpos de agua. La solubilidad de los metales y el estado de oxidación de nutrientes dependen del Eh y del pH del medio, aunque la presencia de carbono orgánico puede incrementar también la solubilidad de los metales oxidados por la formación de complejos metálicos orgánicos (Bauman *et al.* 2006, Beutel *et al.* 2014).

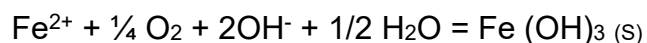
Los elementos traza que responden a variaciones de la condición de oxigenación, generalmente se agrupan en aquellos elementos cuya valencia varía en función del potencial redox, [el manganeso (Mn), formando un óxido insoluble en un ambiente oxigenado, y el molibdeno (Mo), renio (Re), uranio (U), y el vanadio (V), los cuales forman especies aniónicas altamente solubles en ambientes oxigenados, pero que son reducidos a especies reactivas insolubles de menor valencia bajo condiciones anóxicas] y los elementos cuya valencia no cambia, pero que bajo condiciones anóxicas forman sulfuros insolubles. Entre estos están el cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) y cinc (Zn) (Caille *et al.* 2003, Barakat 2011, Ávila 2010).

La relación de los metales con Eh se representa de la siguiente manera, en un sistema oxidado ($Eh > 0$) se controla la concentración disuelta en la columna de agua, a diferencia del sistema reducido que favorece la solubilidad de los metales en la columna de agua, donde los metales liberados pueden ser absorbidos por las

plantas, animales bentónicos, y aumenta así los niveles de metales en la red alimentaria del ecosistema (Miao *et al.* 2006).

Se ha encontrado que minimizando la concentración de Fe en los sistemas acuáticos se controla indirectamente las concentraciones de los otros contaminantes presentes en la columna de agua (Dent 2012, Beutel *et al.* 2014).

Esto se explica, observando la estequiometría resumida del Fe (Cooke *et al.* 2005):



Que al formarse $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, como superficie de adsorción o también llamada sustrato, en la cual con cambios de Eh y pH se adsorben, contaminantes (Dent 2012).

Existe una relación muy apreciable entre los cambios de Eh y pH y esto afecta de igual manera la dinámica (carga interna) de los contaminantes en los cuerpos de agua. En estudios realizados la relación es inversamente proporcional, o sea que cuando se obtiene un sistema oxidado, se evidencia la acidez del agua y cuando se tiene un sistema con ausencia de oxígeno, el medio es alcalino (Miao *et al.* 2006, Beutel 2014).

2.8.4.3. Estudios de casos sobre relación de metales y presencia de oxígeno

Desde hace algunos años se han realizado estudios en torno a la distribución de acumulación y liberación de los metales en la interfaz agua-sedimento, debido a la aplicación de la oxigenación en el hipolimnio, algunos de los resultados se analizan a continuación (Tabla 4).

Tabla 4. Estudios de casos de relación metales y oxígeno

Objetivo	Metales - Eh (positivo)	Metales - Eh (negativo)	Referencia
Solubilidad de los metales por cambios de potencial redox (Eh) y sulfuro.	Control de concentración disuelta.	Solubilidad de metales y formación de sulfuros.	Emerson <i>et al.</i> 1983

Influencia del potencial redox sobre sustancias presentes en el sedimento.	Respuesta apreciable del control de metales.	Formación de sulfuros y sustancias húmicas.	Tingzong <i>et al.</i> 1997
Evaluación de metales sensibles a cambios de potencial.	El oxígeno controla la concentración de metales disueltos	La liberación de metales desde la interfaz agua-sedimento	Valdés 2004
Condiciones redox del sedimento en la liberación y solubilidad de los metales y nutrientes.	Oxidación del sedimento produjo disminución en la cantidad de Fe y Mn en la solución	Favorecimiento de la solubilidad de metales y nutrientes.	Miao <i>et al.</i> 2006
Liberación de metales del sedimento al agua por disolución reductiva.	Control de la concentración disuelta de metales	Favorecimiento de la solubilidad de metales.	Hansen <i>et al.</i> 2013
Oxigenación hipolimnética en la bioacumulación de Hg.	Disminución de la concentración de Fe, Mn y Hg.	Acumulación de MeHg en las zonas de anoxia.	Beutel <i>et al.</i> 2014
Efecto de la oxigenación hipolimnética para prevenir la acumulación de Fe y Mn.	Control de Fe y Mn en la columna de agua, evita la liberación continúa de estos metales.	Disolución reductiva de Fe y Mn, relación y efecto en el pH.	Munger 2016

El comportamiento y equilibrio de metales traza a través de la relación oxígeno-sulfuro de hidrógeno en el ambiente depende de la afinidad de cada metal frente a la formación del complejo de sulfuro sólido y sulfuro. Siendo evaluado en (1983) por Emerson y sus colaboradores, demostrando que los cambios en la solubilidad de los metales que se producen son fuertes frente a los cambios redox provocados por la presencia de oxígeno-sulfuro de hidrógeno en sistemas naturales. Tal es el caso que los procesos que controlan estas concentraciones de metales respecto al redox se categorizan según los mismos investigadores en equilibrio químico, además plantean que se debe considerar la cinética de las reacciones presentes. Algunas

de las reacciones químicas que se forman como resultado de la reducción de sulfato a sulfuros en un estado anóxico según la relación oxígeno O_2-H_2S son la precipitación de sulfuro de metal y la formación de complejos de sulfuro de metal soluble.

Se requirió evaluar los efectos del potencial redox en el sedimento sobre la dinámica de algunos metales como es el caso de Mn, Fe, As, Cd, Cr y Zn, en sus diferentes fracciones químicas. Resultando y evidenciándose en un estudio realizado por Tingzong y otros investigadores en (1997), que los óxidos de Mn (IV) aparentemente se reducen a Mn soluble (II) en condiciones más reducidas de sedimento, siendo respuesta de su asociación con los carbonatos, sulfuros y materia orgánica formados (complejos de Fe y Mn con material húmico molecular grande e insoluble). De igual manera el Fe, durante condiciones reducidas, aproximadamente la mitad del Fe (III) se convirtió en Fe (II) unido a carbonatos, sin embargo, bajo una condición de sedimento oxidante, el Fe (II) disuelto estuvo controlado por óxidos de Fe (III). En el caso de los otros metales As y Cr disminuye su concentración en sistemas reducidos debido a la reducción de óxidos de Fe (III) y Mn (IV) en el sedimento, entonces los metales adsorbidos en los óxidos de Fe (III) y Mn (IV) se liberan aparentemente aumentando la concentración disuelta. El Zn en condiciones oxidadas, se asoció de igual forma a los óxidos de Fe (III) y Mn (IV) y sus fases solubles, pero bajo condiciones reductoras, estaba asociado con sulfuro insoluble, compuestos húmicos de gran tamaño y carbonatos, siendo menos móvil en condiciones reductoras del sedimento.

La variación de las concentraciones de los metales redox-sensitivos en sedimentos, demuestran que la oxigenación en el fondo de los cuerpos de agua al pasar de los años controla la concentración disuelta de los metales. Valdés en (2004) propuso que metales como níquel (Ni) y cadmio (Cd) pueden ser usados como estimadores de cambios extremos en la oxigenación, desde un ambiente de fondo micróxico (interfaz agua-sedimento anóxico) a uno oxidado. Los resultados se evidencian en una investigación realizada en Chile en (2004), de la cual resultó que solo el (Ni) y (Cd) mostraron correlación con el oxígeno disuelto y en la parte más profunda de

una bahía (menor nivel de oxígeno) aumentaban sus concentraciones, debido a la ausencia de oxígeno. Siendo años más tarde corroborado por Hansen en (2013).

Se observa una relación inversamente proporcional entre la variación del potencial redox y el pH, así lo muestra un estudio realizado en un sistema agua-sedimento en el (2006), donde Miao y colaboradores de igual manera evaluaron la relación de los metales con estos dos cambios y procesos químicos. El pH variaba de neutro a ácido y se alcanzaron valores de Eh de reducidos a oxidados (-200- +500) mV y viceversa; y de igual manera los metales sufrieron cambios en su solubilidad y especiación. En el caso del aumento de la acidez del sedimento y por ende oxidación del mismo, se observó la liberación de metales como Pb, Ca, Mg, Al y Zn en solución y de igual manera la concentración disuelta de estos elementos fue inversamente proporcional al Eh. Sin embargo, la concentración de Fe, Mn y P en sedimento se rige por los cambios en el estado de potencial redox, la oxidación de los sedimentos reducidos produjo una disminución en la cantidad de Fe y Mn en la solución, en contraste, las concentraciones de Al y Zn aumentaron con la oxidación y disminuyeron con la reducción del sedimento, sin embargo la liberación de Cd puede verse influida por el pH, y el potencial redox también puede ser un parámetro importante para determinar su liberación tras la oxidación.

La concentración de metales disueltos en los cuerpos de agua, son síntomas de contaminación, es por ello que en 2013 Hansen y colaboradores realizaron un estudio para observar la liberación de metales ante las variaciones de potencial redox del sedimento al agua, con condiciones reductoras ($Eh < 0$) como principal característica. Resultando que los metales mostraron una correlación con los cambios de potencial. En condiciones reducidas, se evidencia cómo la solubilidad de los metales es significativa, siendo muy importante la oxidación del sistema debido al control de los metales sensibles a este cambio de potencial y por ende la adsorción de los otros metales o contaminantes a los sustratos formados y su final precipitación y disminución de concentración disuelta.

Los cambios de potencial redox se reflejan en sedimentos que contienen óxidos metálicos de Fe y Mn, así como alguna concentración de Hg o MeHg iónico

asociado con los óxidos metálicos o la materia orgánica presente, siendo resultado en el (2012) de una investigación por Dent y Beutel. El incremento de oxígeno en los sistemas acuáticos tiene un impacto positivo en el ciclo biogeoquímico de metales como Mn, Fe, Mg y MeHg, obteniéndose resultados positivos en el control de su concentración en la columna de agua. Se puede resaltar que la oxidación del Fe es un mecanismo fundamental para eliminar estos metales de la columna de agua. Beutel y su grupo de trabajo en 2014, realizaron una prueba de oxigenación hipolimnética sobre metales acumulados en lagos, resultando que el Fe y Mn acumulados en el cuerpo de agua disminuyeron en más del 70% de la columna de agua después de ser aplicada la adición de oxígeno; disminuyó significativamente el enriquecimiento total de Hg y metil- mercurio (MeHg) en el hipolimnio y las concentraciones muy cercanas a las de la interfaz agua-sedimento.

La respuesta de las concentraciones de metales como Fe y Mn con la aplicación de la oxigenación hipolimnética y cambios de pH, fueron analizadas por Munger y sus colaboradores en el (2016), resultando ser positivas respecto al control de problemas asociados a la concentración disuelta de estos contaminantes. Se observó que las condiciones oxigenadas favorecen la formación de oxi-hidróxido de Fe, lo cual conlleva a la no acumulación de Fe soluble en la columna de agua, sin embargo, en el caso del Mn, no se observó la misma respuesta, (Fe es mucho más rápido de oxidar que el Mn), ya que el proceso de oxidación del Mn fue siendo más lento. Esto demostró que se debe tener en cuenta la presencia de microorganismos, que son una parte clave para el proceso redox del Mn, además de las condiciones ácidas de igual forma inciden en estos resultados. Otro de los aspectos a tener en cuenta es que manteniendo el sistema continuamente oxidado se evita la liberación continua de Fe y Mn de los sedimentos y así se limita la efectividad de la velocidad con la que los metales se pueden oxidar en la columna de agua.

Estos estudios demuestran que el potencial redox del sedimento es un parámetro importante que afecta la solubilidad y movilidad de metales en cuerpos de agua. Es por ello que se requiere evaluar de forma experimental los procesos de cambios de potencial redox en la interfaz agua-sedimento y evaluar y proponer escenarios de

control de la carga interna de metales, además de la relación contaminantes y materia orgánica.

2.9. Modelación hidrogeoquímica para control de carga interna de contaminantes

Hansen *et al.* (2019) realizaron una modelación hidrogeoquímica de la distribución de hierro, manganeso, níquel y cinc en función del potencial redox (Eh) en el sistema agua-sedimento, simulando la composición de agua y sedimento en la presa Valle de Bravo. Encontraron poca disolución de estos metales en el intervalo entre -300 y 400 mV y atribuyeron esto a la formación de minerales de hierro y manganeso en todo el intervalo de Eh, que adsorben níquel y cinc a valores positivos de Eh, y formación de sulfuros insolubles de estos metales a valores de Eh inferiores a -200 mV. Concluyeron que estos procesos son responsables de la baja liberación de estos metales del sedimento al agua.

Capítulo 3. Zona de estudio

3.1. Presa Valle de Bravo

La presa Valle de Bravo (Figura 4) objeto de estudio de esta investigación, es un cuerpo de agua designado como fuente de abastecimiento de agua para consumo de la zona metropolitana de la Ciudad de México. Con base en los diferentes estudios referentes a la calidad del agua del embalse, este se clasifica como un cuerpo de agua eutrófico, debido a elevadas concentraciones de nutrientes, metales y otros contaminantes (Villanueva- Beltrán 2011, García 2018, Márquez –Pacheco *et al.* 2012).

Este embalse recibe escurrimientos de los ríos Amanalco, El Molino y los arroyos Santa Mónica, González y Carrizal e infiltraciones de fuentes superficiales y subterráneas. La profundidad del agua en la presa varía con la época del año y los volúmenes de transvase y extracción, pero en promedio es de 21 m, y la máxima cerca de la cortina es de 39 m durante los meses de julio a septiembre. La longitud máxima de la presa es de 7.3 km y su ancho máximo, de 6.3 km (CCBVA, 2005).



Figura 4. Vista de la Presa Valle de Bravo

Debido al carácter y disponibilidad de la presa ha sido sometida a varios estudios, para observar el comportamiento de los contaminantes presentes, (Márquez –

Pacheco *et al.* 2013, García 2017, Villanueva-Beltrán 2011), en los cuales se observó la contaminación de la presa y la proliferación de eutroficación que se ha enfrentado en los últimos años. Para dar solución a esta problemática de eutroficación, se propusieron diferentes técnicas dentro de las cuales se encuentran; la aireación, pero cuando se evaluó la cantidad de aireadores a instalar, sería muy costoso e impediría la actividad recreativa del lago (Conagua –IMTA 2009), otra alternativa fue aplicación del adsorbente Phoslock, que de igual forma es una buena manera de controlar la concentración de fósforo pero implicaría un costo muy elevado y requiere de re-aplicaciones para poder observar cambios (Conagua-IMTA 2009-2011); y la oxigenación hipolimnética, que permite la inhibición de la liberación de nutrientes; además, reduce las algas y cianobacterias en la columna de agua; y en el fondo acelera el crecimiento bacteriano y la asimilación de N (Beutel y Horne 1999; Cooke *et al.* 2005; Dent *et al.* 2012; Nygrén *et al.* 2017), es una técnica que presenta altas tasas de transferencia de oxígeno y requiere instalaciones menos espaciosas que las requeridas por sistemas de aireación; otro de sus beneficios es que mantiene el hábitat de especies que viven en el hipolimnio y aumenta su diversidad (Beutel y Horne 1999; Beutel *et al.* 2008). Es por ello que se sugiere aplicar esta técnica para recuperar las características del lago y controlar la contaminación, pero falta por evaluar los efectos secundarios que puede conllevar esta técnica a los otros contaminantes presentes en el sedimento y la columna de agua, siendo objetivo de esta investigación.

3.2. Características del agua de Valle de Bravo

El agua de valle de Bravo presenta una variación de temperatura desde las zonas más profundas hasta la superficie muy lineal, correspondiendo a la época del año en la que, los valores de pH son ligeramente alcalinos, siendo más evidente en el epilimnio, presenta concentraciones de cloruros, nitratos, fósforos, metales disueltos, sólidos disueltos generalmente más en la parte más profunda, según estudios que se han realizado se caracteriza como un agua entre eutrófica e hipereutrófica, las concentraciones de oxígeno disuelto en la presa disminuyen cuando aumenta la profundidad al igual que los valores de potencial redox. (Villanueva-Beltrán 2011).

3.3. Características del sedimento de Valle de Bravo

En el sedimento se alarga más el tiempo de residencia de los contaminantes que en las cuencas y los ríos debido a que; este es el último lugar en el cual se pueden almacenar. Cuando más se dispersan o se mueven de su lugar de deposición es cuando son arrastrados por las fuertes lluvias. (Ramírez 2010).

En el 2009 en un estudio realizado en los sedimentos de Valle de Bravo se evidencia que el pH de este sedimento varía entre ácido y neutro, se determinó que el limo y las arcillas son los principales componentes de los sedimentos y existe una tendencia a aumentar el contenido de arcillas y disminuir el contenido de arenas con la profundidad de donde sea extraído el sedimento, el contenido de materia orgánica varía entre 9 y 17% aproximadamente. Además, presenta contenido de aluminio, hierro, nitrógeno y fósforo en concentraciones un poco elevadas. (Conagua-IMTA 2009).

3.5. Fuentes de metales en la presa

La presa no presenta fuente externa directa de contaminación de metales, tal como minería cercana a la cuenca. Los metales existentes en la misma son resultado de las formaciones geológicas (por cuarzo, sericita, clorita, pirita, caolinita y calcita, así como otros minerales) (Camprubi y Albinson 2006). Lo cual indica que es posible encontrar concentraciones de algunos metales como hierro, aluminio, manganeso y en pocas concentraciones de zinc, níquel y silicio, además de las fuentes puntuales como descargas y deposición atmosférica.

Capítulo 4. Metodología

La evaluación de estrategias para controlar cargas internas de dos contaminantes en un cuerpo de agua se llevó a cabo con muestras de agua y sedimento de la presa Valle de Bravo y reactores experimentales. Bajo ciertas condiciones de Eh, pH, conductividad eléctrica, temperatura y monitoreo de contaminantes (Al, Ni, Zn, Fe y Mn) para determinar la distribución de estos contaminantes con los cambios de potencial Eh. La siguiente figura muestra la metodología empleada. (Figura 5)

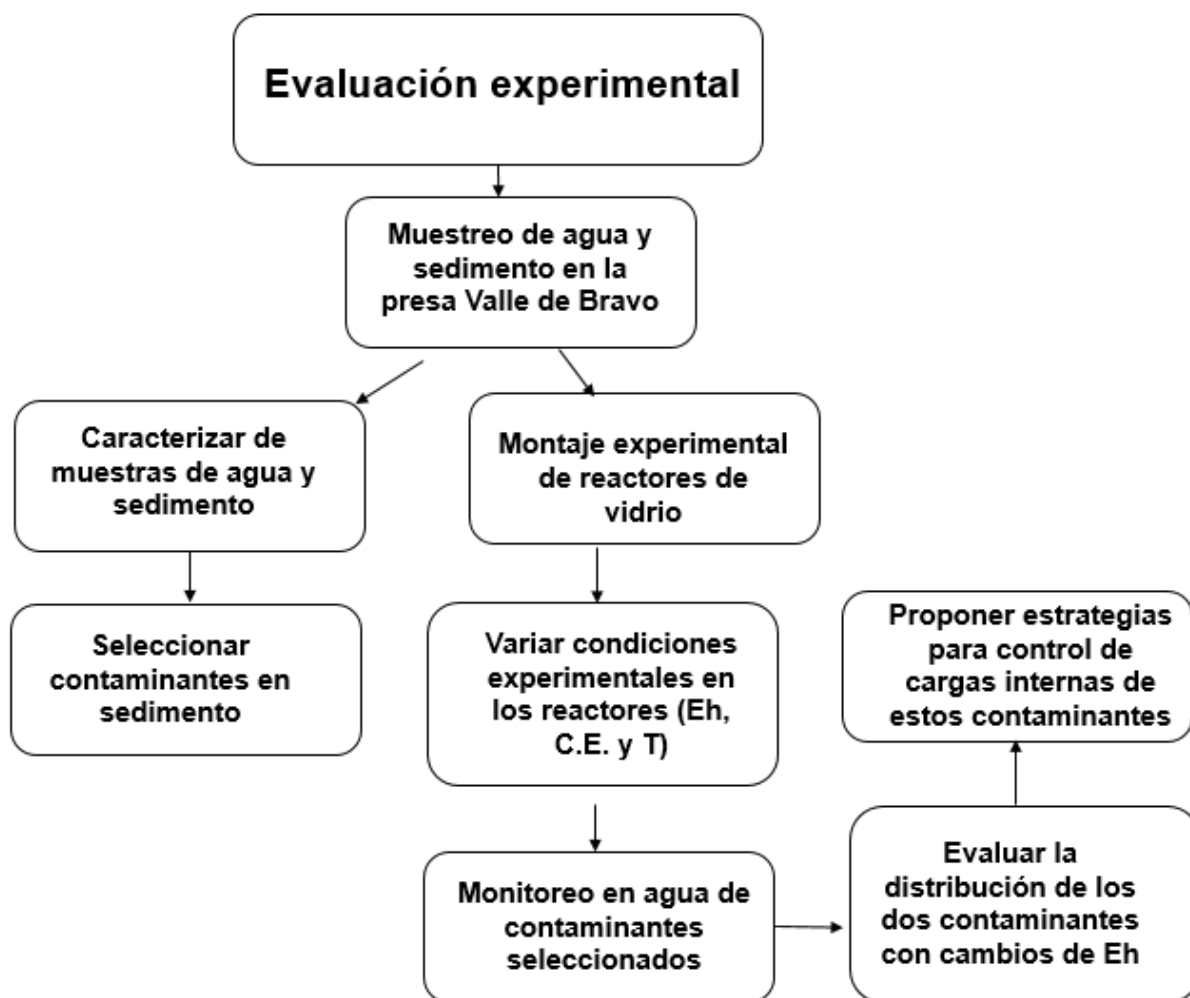


Figura 5. Metodología para la evaluación de la distribución de metales con cambios de Eh

4.1. Muestreo en agua y sedimento

Se realizó una campaña de muestreo en la presa Valle de Bravo en época de estratificación, donde se obtuvieron muestras de agua y sedimento, de los 23 sitios de muestreo se

seleccionaron solo cuatro, siendo los de mayor profundidad del centro del embalse, que corresponden a los sitios señalados (6, 7, 9 y 10) reportados por CONAGUA-IMTA (2009) en la (Figura 6). Fueron seleccionados los puntos más profundos debido a la falta de oxígeno en esas zonas y por ende hay liberación de contaminantes.

Luego al llegar las muestras al laboratorio, en reactores de vidrio con agua y sedimento se realizó la evaluación de la redistribución de metales por cambios de Eh; los reactores fueron incubados y sometidos a ciertas condiciones experimentales.

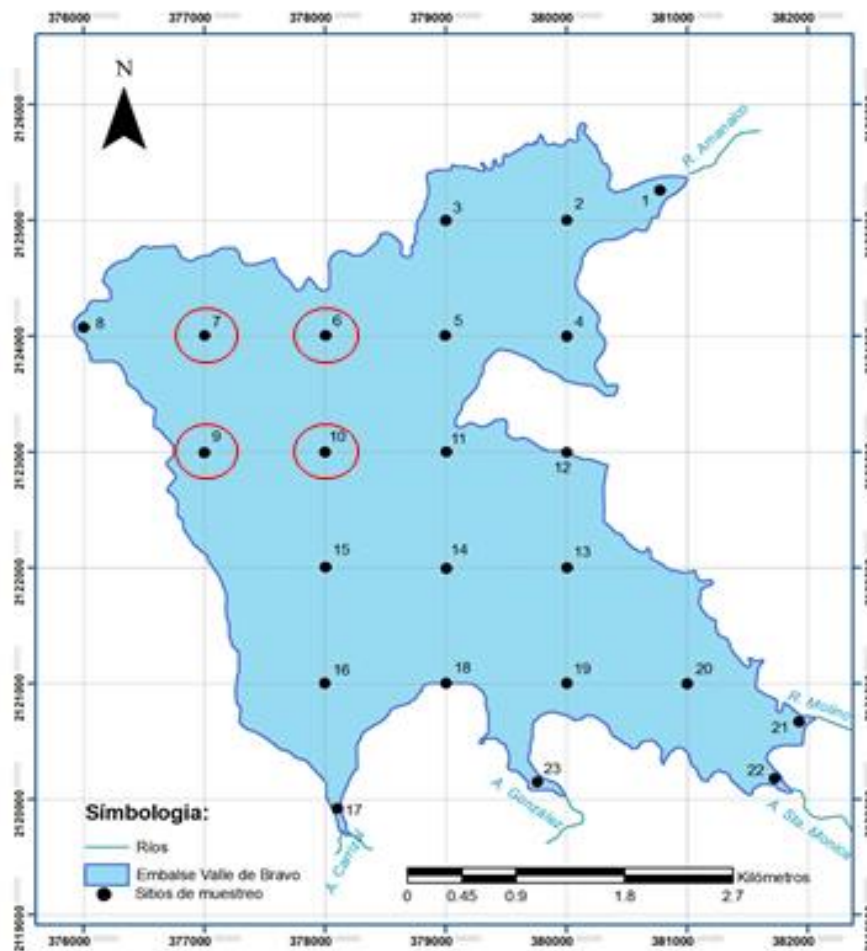


Figura 6. Localización de los sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo

En el sitio 7 (más profundo) se realizaron análisis *in situ* (Tabla 5), para así tener un perfil real de las características del muestreo, utilizando una sonda multiparamétrica YSI EXO 2, con la cual se midieron cada 4 m. Se eligió este sitio para caracterizar el perfil de agua por ser el que presenta mayor profundidad y permite los procesos de liberación y acumulación de

contaminantes, debido a la falta de oxígeno, luz y temperaturas bajas, además que permite la mayor acumulación de sedimento.

Tabla 5. Análisis *in situ*

Análisis en agua	
Parámetros	Equipo
Conductividad Eléctrica	YSI EXO 2
pH	
Potencial Redox (Eh)	
Oxígeno Disuelto (OD)	

Las muestras de agua se obtuvieron del fondo del cuerpo de agua utilizando una botella van Dorn (Figura 7) y se almacenaron bajo refrigeración y obscuridad. Las muestras de sedimento, se obtuvieron utilizando una draga Ekman (Figura 8), las cuales se almacenaron en recipientes de vidrio con contratapa de teflón, con hielo hasta su transporte al laboratorio donde fueron almacenadas en refrigeración a 4°C hasta su posterior análisis.



Figura 7. Obtención de muestra de agua mediante botella van Dorn



Figura 8. Obtención de muestras de sedimento mediante draga Ekman



Figura 9. Muestras de agua y sedimento preservadas con hielo y en condiciones de oscuridad

4.2. Caracterización química de las muestras de sedimento

La caracterización química de las muestras de sedimento (Tabla 6) se realizó en laboratorio, incluyendo la cuantificación de metales y compuestos orgánicos semivolátiles, mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (EPA 2007). Los resultados obtenidos fueron analizados a través de comparación con límites permisibles para sedimento y suelo reportados por Buchman (2008) y se identificaron aquellos contaminantes que potencialmente pueden causar efectos adversos en el ecosistema.

Tabla 6. Métodos empleados para la caracterización de muestras de sedimento

Parámetro	Método	Referencia/Equipo
Humedad	D 2974-00 (A)	ASTM, 2000
Materia orgánica		
Carbono Orgánico Total	Combustión catalítica alta temperatura y CG	HiperTOC SA de Thermo Scientific, (Instituto de Geología de la UNAM)
Área de superficie	Fisisorción	Autosorb iQ-MP
Distribución de tamaños de poro		
Química elemental	SEM, Detectores In-Beam y rayos X	Microscopio electrónico de barrido
Metales	6020A	USEPA, 2007a
Compuestos Orgánicos Semivolátiles	8270D	USEPA, 2014
Plaguicidas Organoclorados	8081B	USEPA 2007b

Se realizaron los análisis de contenidos de Carbono Orgánico Total (COT) de las muestras de sedimento por diferencia entre los resultados de Carbono Total (CT), obtenido por combustión a 950°C y suministro de corriente de oxígeno, y Carbono Inorgánico Total (CIT), obtenido por digestión con ácido fosfórico (H₃PO₄ al 10%), ambos se determinarán con analizador de carbono HiperTOC SA de Thermo Scientific,

con el objetivo de saber la cantidad de carbono asociado al sedimento y determinar la cantidad necesaria para oxidar la materia orgánica en esas condiciones.

Para conocer el tamaño de poro y área de superficie, se caracterizó la muestra compuesta de sedimento seco extraída de la presa Valle de Bravo, empleando el equipo de fisisorción Autosorb-iQ-MP, con adsorción de gas inerte (N₂) y aplicación del modelo DFT. Se obtuvo las isothermas de adsorción hasta una presión de 590 mm Hg, que es inferior a la presión de saturación de N₂ (g). La distribución de tamaños de poro se obtuvo mediante la isoterma de desorción, generada por la reducción gradual de presión hasta <50mm Hg.

El pH y la conductividad eléctrica de las muestras se obtuvieron de acuerdo con los métodos potenciométricos descritos en la norma NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. (DOF 2002). La mineralogía fue determinada por difracción de Rayos X con el equipo (Siemens D 500).

Para realizar el análisis de humedad y materia orgánica (MO) por duplicado, en sedimento, se utilizó el método y procedimiento D 2974-00 (ASTM, 2000).

4.3. Evaluación experimental de redistribución de metales en función de Eh

Para evaluar el efecto del Eh sobre la liberación de contaminantes (Al, Ni, Zn, Fe y Mn) en sistema agua- sedimento, se realizaron experimentos de incubación de muestra compuesta de agua y sedimento en reactores de vidrio. Para la determinación del volumen total entre el agua y el sedimento, se consideraron aspectos importantes como la concentración de los metales de interés en el sedimento y el agua, su posible liberación y los límites de detección del método colorimétrico de Merck, colocándose en cada reactor 3.2 L de agua y 68 g de sedimento con registro de mediciones cada 30 min, donde se monitoreo pH, Eh, temperatura y conductividad eléctrica (CE) para tener un mejor control experimental.

4.3.1. Condiciones experimentales

Los reactores se cerraron y se cubrieron para evitar el paso de la luz y así descartar el efecto fotolítico sobre el proceso y el crecimiento de algas dentro del reactor (Figura 10

) y temperatura ambiente. Además, fueron sometidos a dos flujos de gases; un flujo de oxígeno para propiciar la oxidación del sedimento y por lo tanto un incremento gradual de 100 mV de Eh y un flujo de nitrógeno para propiciar un ambiente reducido, disminuyendo gradualmente el Eh en 100 mV. De esta manera se evaluará la dinámica de liberación y/o acumulación de los metales (Al, Fe, Ni, Zn y Mn) en rangos de Eh desde -300 mV hasta + 500 mV, siendo estos valores analizados en la presa Valle de Bravo en estudios anteriores, para poder cuantificar las variaciones de los contaminantes. (Conagua-IMTA 2009, 2010, Hansen, Márquez-Pacheco 2015)



Figura 10. Arreglo de reactores

En los reactores se mezcló sólo el agua, con un movimiento lento para no alterar el sedimento y producir la suspensión del sedimento que pueda provocar interferencias en las mediciones.

Debido a que los contaminantes pueden estar adsorbidos en la materia orgánica presente en el sedimento, se requirió controlar la respiración (Figura 11). Para ello a la entrada de los reactores se conectaron recipientes de 2L con soluciones de NaOH a 0.5 M para capturar el CO₂ que pueda venir en el suministro de oxígeno o nitrógeno, de tal manera que en trampas de Ba(OH)₂ con 7.6 mM que se instalaron a la salida de los reactores se pueda capturar el CO₂ producido por la actividad metabólica que ocurra en el reactor (Van Afferden *et al.* 2006).

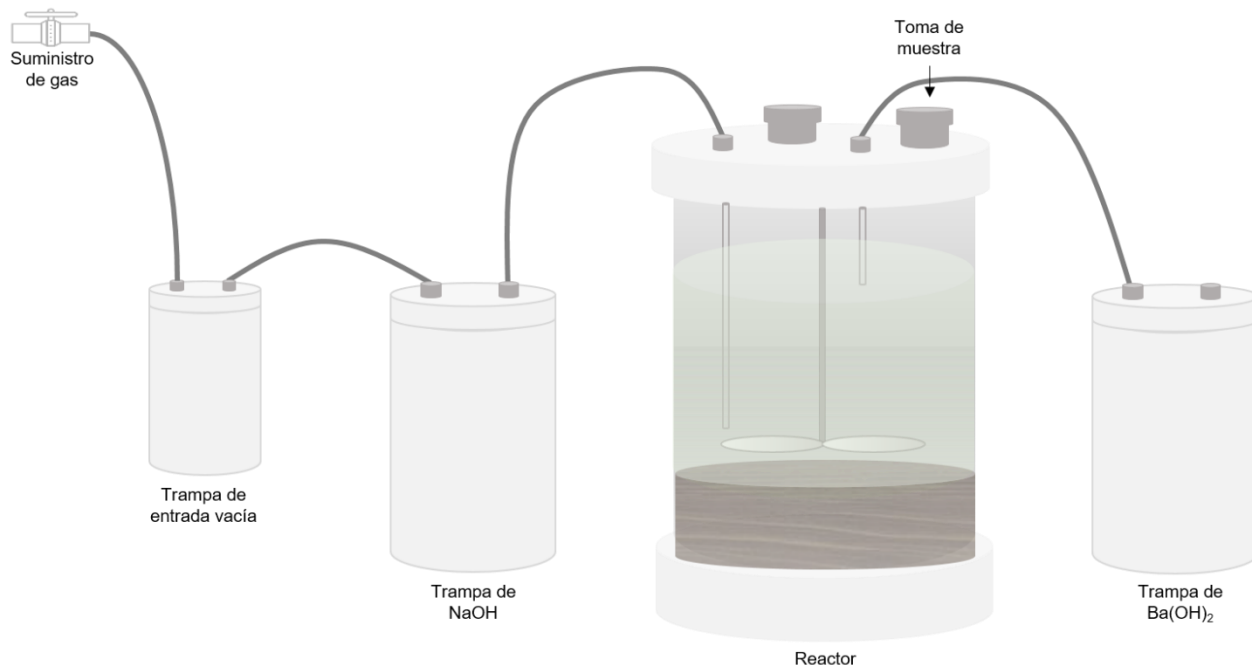


Figura 11 Sistema de reactor y trampas

El oxígeno disuelto, el pH y el potencial redox fueron monitoreados permanentemente en los reactores con electrodos selectivos y potenciómetros marca Orion modelo Dual Star. La incubación se continuó hasta que la producción de CO₂ alcanzó un estado estacionario.

El CO₂ se monitoreó a partir de la variación de conductividad eléctrica (CE) en una solución de Ba(CO)₂. El CO₂ reacciona con el Ba(CO)₂ formando BaCO₃ que precipita provocando una disminución en la CE de la solución.

Se iniciaron las variaciones de potencial redox con Eh de 550 mV, a través de suministro de nitrógeno gas. Sin embargo, para disminuir el potencial hasta el punto más bajo fue necesario agregar nutrientes con el fin de suministrar energía en la actividad microbiana y alcanzar los valores de Eh reducidos. Los nutrientes fueron agregados en una sola exposición (Tabla 7). Los nutrientes agregados fueron analizados con el criterio de no afectar las mediciones futuras de los metales, por lo tanto, se escogieron aquellos que no presentaran Ni, Zn, Al, Fe y Mn.

Tabla 7. Nutrientes agregados a los reactores

Nutrientes	Fórmula química	Concentración Total agregada (g)
Sulfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.1
Fosfato de potasio	KH_2PO_4	0.5
Sacarosa	$\text{C}_6\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	20

Luego de cada variación de potencial redox (Eh) y una estabilidad de al menos 48h, se realizó monitoreo en agua, mediante extracción de alícuotas de 40 mL en suspensión para poder realizar el análisis de cuantificación de los metales con el kit de Merck (Tabla 8) según el metal correspondiente: aluminio (test 18386), cinc (test 14566), níquel (test 14785), hierro (test 00796) y manganeso (14770).



Figura 12. Material para cuantificación de metales por espectrometría

Previo a la toma de muestra de agua, se lavó todo el material previamente con HNO_3 durante 24h y luego con HCl 24h más con el fin de que no se puedan contaminar las muestras con alguna otra sustancia química presente y arrojar errores o positivos o negativos en los resultados de medición. (USEPA 1994b)

Tabla 8. Métodos de Merck utilizados

Metal	Método estándar	Desviación estándar (mg/l)	Test Merck
-------	-----------------	----------------------------	------------

Aluminio (Al)	APHA 3500- Al-B	± 0.012	18386
Hierro (Fe)	APHA –Fe B	± 0.015	00796
Níquel (Ni)	3500-Ni E	± 0.029	14785
Zinc (Zn)	-	± 0.030	14566
Manganeso (Mn)	DIN 38406 E2	± 0.038	14770

* Los espacios marcados con “-“representan método no encontrado

4.4. Análisis de datos

Para conocer la relación entre las concentraciones de los metales medidos en agua y el potencial óxido reducción, se evaluó la distribución de los resultados mediante una hoja de cálculo realizada en Excel® que eliminó automáticamente los puntos correspondientes a las concentraciones medidas experimentalmente que se encontraron fuera de los límites del promedio y desviación estándar por rangos de 100 ± 5 mV. Se excluyeron los registros encontrados por encima o por debajo del 90% de desviación estándar (puntos atípicos), manteniendo un porcentaje promedio del 67% de las concentraciones originales incluidas. Se aplicó tratamiento estadístico para eliminar eventos de muestreo que no reflejaron un sistema homogéneo en el mezclado, con errores de medición y/o captura de datos.

4.5. Extrapolación de datos al cuerpo de agua

Debido a que el estudio se realizó con muestras de agua y sedimento extraídas de la presa Valle de Bravo, se realizó una extrapolación (Tabla 9) de los resultados obtenidos de los contaminantes en laboratorio a la presa.

Las concentraciones de los contaminantes cuantificadas en el laboratorio se extrapolaron al cuerpo de agua, para realizar análisis y comparación con los límites máximos permisibles reportados en las normas de calidad de agua. Utilizando las características de los reactores tales como; área y volumen; además de las dimensiones de la presa Valle de Bravo, área, volumen y densidad del sedimento (Conagua-IMTA 2015).

Se realizó la extrapolación, haciendo una relación entre las concentraciones de los contaminantes obtenidas en el laboratorio (mg/L) y las dimensiones de los reactores

experimentales; para determinar cuánta concentración existe en el cuerpo de agua de acuerdo con lo resultante en los reactores experimentales. Se utilizó un factor de conversión (altura de la columna de agua laboratorio:campo 0.2m:15.6m=0.0128).

Tabla 9. Datos de campo y experimento para la extrapolación

	Agua (m³)	Sed (kg)	m³/kg
Experimento	0.003	0.068	21.039
Campo	150000000	1360000	0.009

Capítulo 5. Resultados y Discusión

Para evaluar y proponer las estrategias de control de cargas internas de metales en un cuerpo de agua, se realizaron análisis químicos y evaluaciones experimentales. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el muestreo, caracterización química de las muestras de sedimento y agua, evaluación experimental y análisis de la distribución de la concentración de los metales con cambios de Eh.

5.1. Resultados de mediciones *in situ*

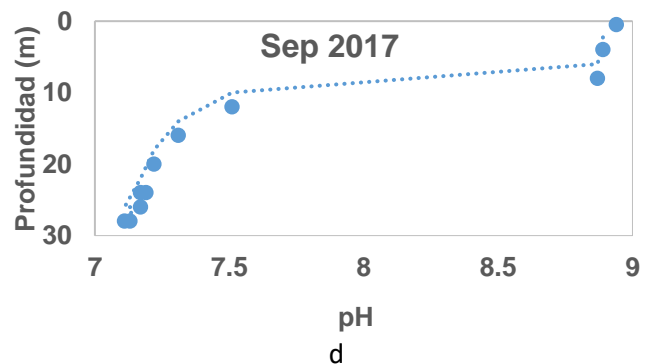
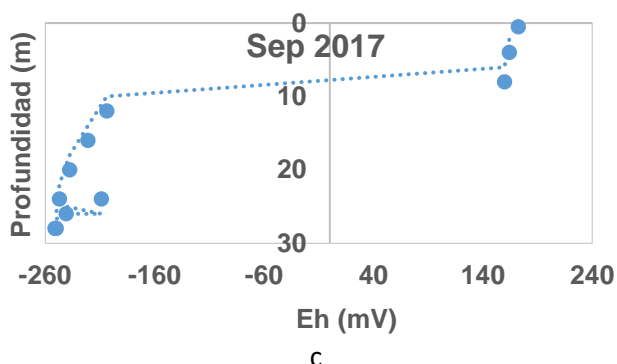
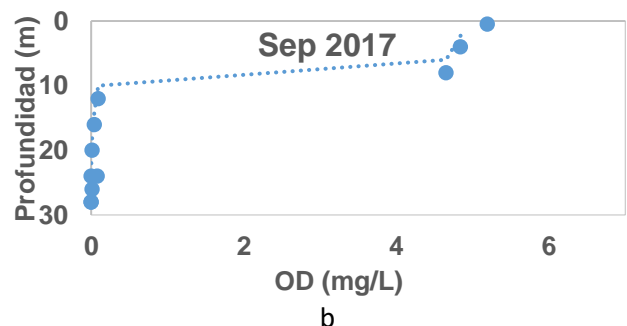
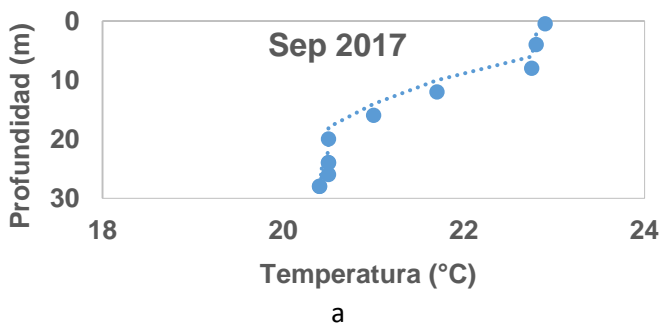
Los resultados obtenidos en el análisis *in situ* del sitio 7, se muestran a continuación (Tabla 10).

Tabla 10. Resultados *in situ* de sitio 7

Profundidad (m)	pH	CE (uS/cm)	OD (mg/L)	Eh (mV)
0.5	8.90	154.2	5.19	172.3
4.0	8.90	155.1	4.84	164.1
8.0	8.87	155.9	4.65	159.9
12.0	7.51	163.3	0.09	-203.7
16.0	7.31	168	0.04	-220.9
20.0	7.22	169.9	0.01	-237.7
24.0	7.17	171.5	0	-247.1
28.0	7.11	173.4	0	-250.0
24.0	7.19	171	0.08	-208.8
26.0	7.17	171.7	0.01	-240.9
28.0	7.13	173.4	0	-251.0

Se observa que la temperatura (Figura 13a) en la época muestreada (estratificación) se define claramente la termoclina a los 15 m de profundidad dividiendo la columna de agua en tres capas (epilimnio, metalimnio e hipolimnio). En el caso del OD (Figura 13b), también se observa el efecto de la formación de la termoclina durante la estratificación, ya que se evidencia el consumo de oxígeno a partir de 15 m de profundidad y hasta hacerse nulo en la zona del hipolimnio. También se encontró evidencia de la formación de condiciones reducidas en el fondo del cuerpo de agua durante la estratificación, ya que los valores de Eh disminuyen con la profundidad desde 170 mV hasta -260 mV (Figura 13c), lo que se relaciona con la disminución del OD, lo que indica que durante esta época del año se presentan ambientes reducidos en el cuerpo de agua, lo que podría propiciar procesos de acumulación y liberación de contaminantes.

El efecto de la estratificación en el cuerpo de agua también se refleja en los resultados obtenidos de pH (Figura 13d) donde se encontraron valores que varían con la profundidad que van desde 9 hasta 7, mientras que la CE tuvo variaciones de aproximadamente 20 mS/cm entre el epilimnio y el hipolimnio (Figura 13 e).



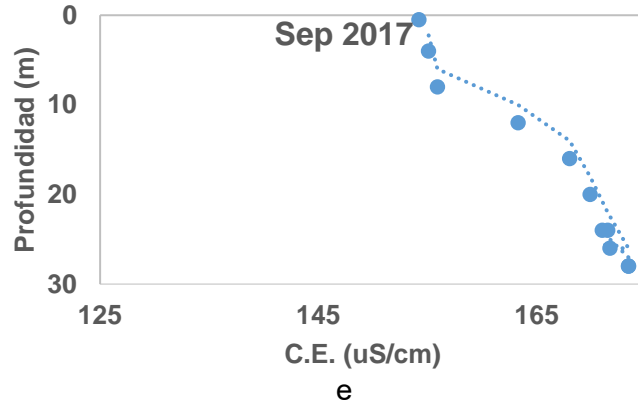


Figura 13. Resultados de parámetros medidos *in situ*

5.2. Resultados de la caracterización química y física del sedimento

Luego de determinar el porcentaje de materia orgánica y humedad del sedimento de los cuatro sitios de muestreo, se muestran a continuación los valores obtenidos (Tabla 11).

En el caso de la materia orgánica (MO) el valor fue superior al reportado por García (2018), quien reportó $16.8 \pm 1\%$ de MO. Observándose que hubo un aumento de MO en el sedimento de un año a otro siendo producto de la acumulación de la contaminación en el cuerpo de agua.

Tabla 11. Determinación de materia orgánica y humedad en sedimento

Sitios	Humedad (%)	Materia orgánica (% peso seco)
6	90	17
7	91	17
9	89	18
10	90	19
Promedio	90.2±0.09	18.5±0.1

5.2.1. Caracterización y selección de contaminantes a evaluar

Las muestras de sedimento extraídas durante el muestreo en la presa Valle de Bravo, fueron caracterizadas, en las cuales se determinaron 9 metales, 78 compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) y 25 plaguicidas organoclorados (POC).

En el caso de los compuestos semivolátiles no hubo un resultado cuantificable, sin embargo, para los plaguicidas se obtuvo una leve cuantificación de gamma clordano y hexaclorobenceno en dos de los cuatro sitios muestreados (Tabla 12). Las concentraciones de los metales cuantificados (Tabla 13) fueron comparadas con los límites establecidos en las guías de referencia para contaminantes inorgánicos en sedimento reportadas por Buchman (2008); seleccionando, aquellos que se encontraban por encima de estos límites (Fe, Mn y Al), además se seleccionó un metal que su concentración se encontrara por encima de los límites de efecto ligero como fue el caso de (Ni) y otro metal que se encontrara por debajo del límite de efecto ligero, para organismos bentónicos, como fue el caso de (Zn), pero fue seleccionado también debido a la geología de la cuenca, en la cual se encuentra Zn (Camprubi y Albinson 2006).

Tabla 12. Análisis de plaguicidas en sedimento

Parámetro	Unidades	Sitio 7	Sitio 10	LEL	SEL
Plaguicidas organoclorados					
Gamma clordano	µg/g	0.00077	0.00053	NI	NI
Hexaclorobenceno		0.0014	0.001	0.02	0.24

NI.- No se indica límite para este metal en las guías de referencia.

LEL (Nivel de bajo efecto)

SEL (Nivel de efecto severo)

Tabla 13. Caracterización de los metales en sedimento (µg/g) y comparación con LEL (Nivel de Bajo Efecto)

Metales	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 9	Sitio 10	Promedio	LEL
---------	---------	---------	---------	----------	----------	-----

Al	31000	31000	30000	28000	30000	25500
As	6.2	6.6	5	5.7	5.9	6
Cd	0.27	0.26	0.22	0.25	0.25	0.6
Cr	23	22	24	20	22	26
Fe	21000	21000	21000	19000	20500	20000
Mn	400	500	190	310	350	460
Ni	21	19	21	19	20	16
Pb	14	13	14	13	14	31
Zn	59	54	56	49	55	120

5.2.2. Caracterización del sedimento por Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizó la caracterización elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a la mezcla del sedimento de los cuatro sitios de muestreo, para observar el análisis morfológico y análisis químico elemental, o sea, los espectros de los elementos que conforman el sedimento. Ello con la finalidad de poder realizar una comparación entre los datos obtenidos tanto por un método como el otro.

Del análisis resultó que el sedimento muestra una superficie plana y con muchos poros en los cuáles se almacenan contaminantes orgánicos e inorgánicos que convierten al sedimento en almacén de contaminantes. La cuantificación química elemental (Figura 14), mostró una cuantificación y distribución de los elementos principales y más abundantes en los espacios porosos, comenzando por el carbono, demostrando que hay presencia de un sedimento carbonatado; oxígeno, aluminio y silicato, indicador del contenido de arcilla en el sedimento, seguido de los otros compuestos (hierro, azufre, magnesio, potasio, sodio entre otros).

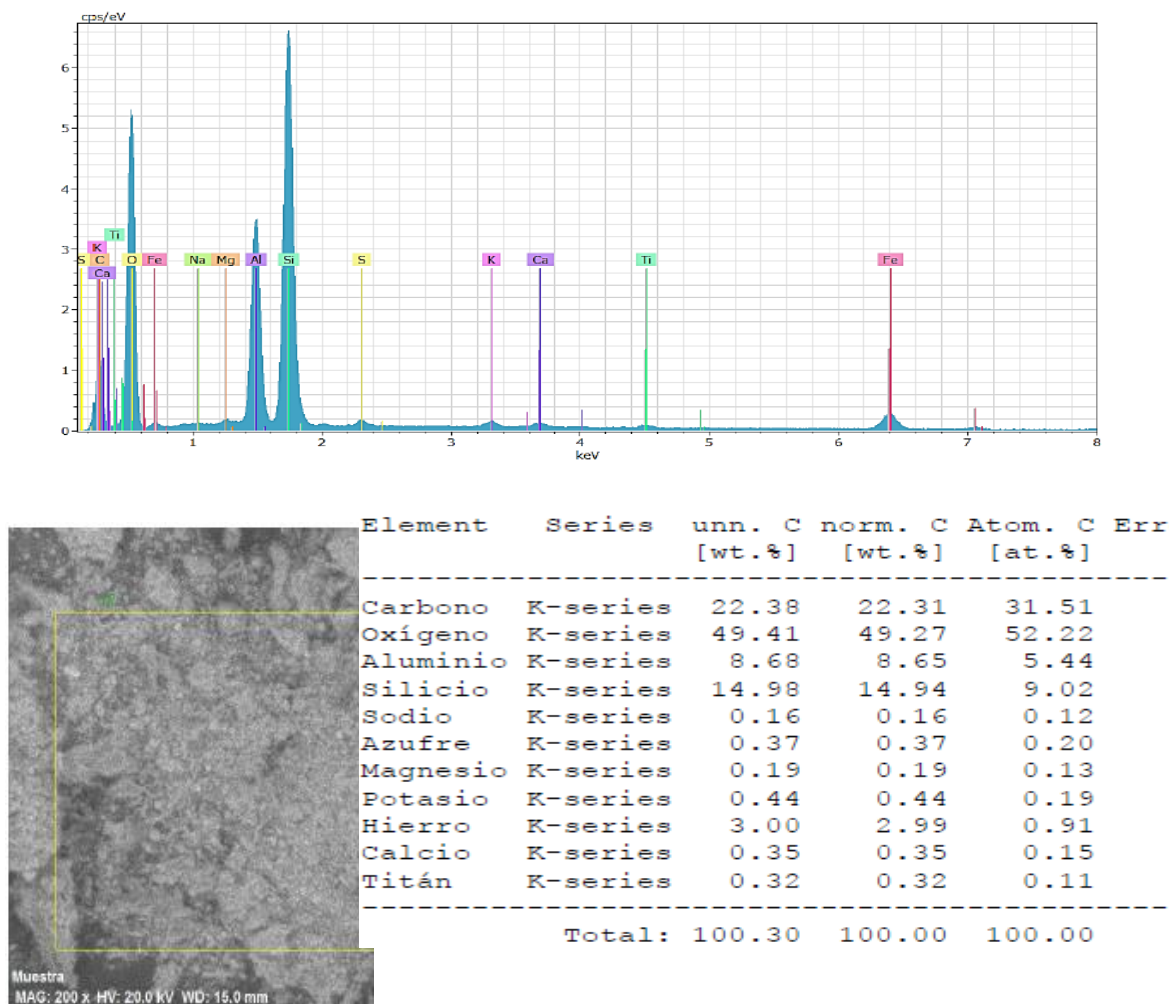


Figura 14. Cuantificación química elemental

Haciendo un análisis de los elementos cuantificados en la caracterización del sedimento por espectrometría de masas y microscopia electrónica de barrido, se llega a la conclusión de que coincide en algunos de los elementos identificados en ambos análisis como es el caso de oxígeno, carbono, hierro y aluminio. Siendo útil para la selección de los contaminantes a evaluar.

5.2.3. Distribución del área de superficie y tamaño de poros del sedimento

Se realizó la caracterización de la muestra compuesta de sedimento obtenido en el muestreo y se determinó la distribución del área de superficie y tamaño de poros, para obtener un comportamiento de los posibles almacenamientos de

contaminantes. Debido a que los contaminantes pueden estar adsorbidos en los poros del sedimento fue necesario realizar el análisis de fisisorción.

El diámetro de poro medido (Figura 15) nos indica que pertenecen a la categoría de microporos, se sabe que tienen una buena capacidad de retención. Se observa también que los poros con un diámetro menor a $4\mu\text{m}$ presentan las mayores áreas, lo que representa una menor disponibilidad para los contaminantes presentes en el agua que interactúan con el sedimento, estos pueden ser absorbidos en las superficies de las partículas entre los poros con mayor dificultad. Por tanto, sí se puede asociar el almacenamiento de los contaminantes identificados en los análisis anteriores en los microporos del sedimento.

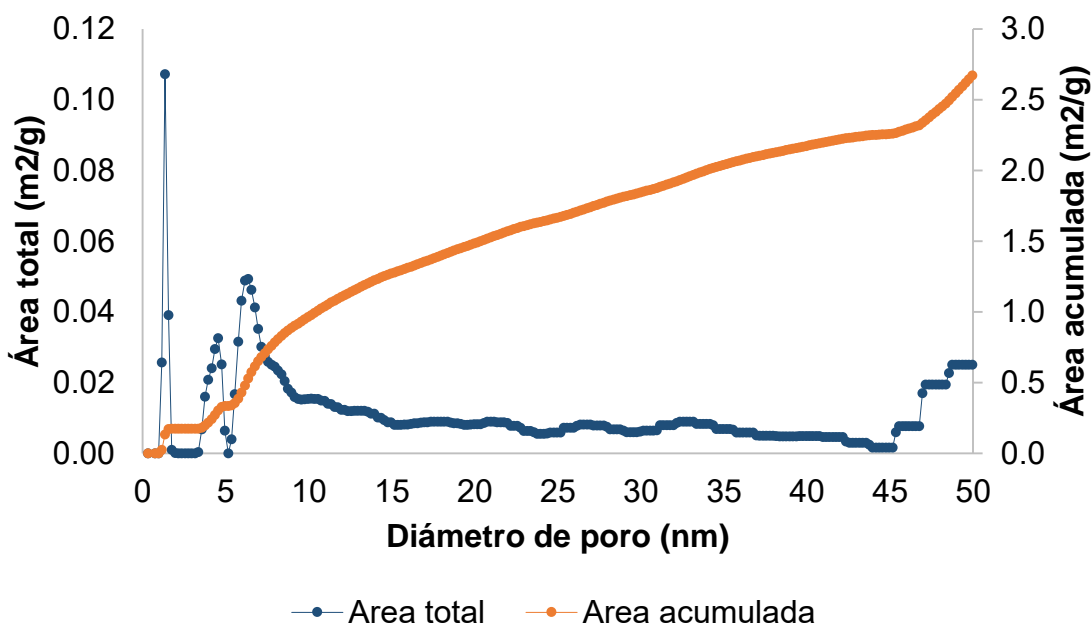


Figura 15. Distribución de área y tamaño de poros de la muestra combinada de sedimento

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.2.4. Selección de contaminantes a evaluar

Se analizó la información obtenida en la Tabla 13 resultando de la cuantificación de los 9 metales, seleccionar sólo 5 (Al, Ni, Zn, Mn y Fe) para la evaluación de la redistribución de estos contaminantes con los cambios de Eh.

En la Tabla 13 se resaltan los metales seleccionados con sus concentraciones y junto se presentan los límites establecidos en las guías de referencia para contaminantes inorgánicos en sedimento (Buchman 2008). En el caso de hierro, los límites se presentan como LEL (Nivel de Bajo Efecto) donde el nivel del contaminante en el sedimento puede ser tolerado por la mayoría de los organismos bentónicos. Se observa que las concentraciones de hierro en los cuatro sitios sobrepasan el LEL.

Analizando el aluminio, se observa que las concentraciones se encuentran por encima del límite de referencia establecido, por lo que podría representar un problema para la vida acuática en la presa. Las concentraciones de níquel y manganeso de igual manera rebasan los límites de bajo efecto LEL para los organismos bentónicos, no así el cinc, quien muestra una concentración por debajo del límite LEL, pero se seleccionó debido a la geología de la presa, la cual nos indica que hay presencia de Zn y de igual manera poder observar su comportamiento y respuesta a los cambios de potencial redox.

5.3. Resultados de la caracterización de muestras de agua

Al mismo tiempo de la caracterización de los contaminantes en sedimento, se realizó la cuantificación de los metales en agua. A través del método espectrofotométrico de Merck, en este caso ya fueron medidos los contaminantes de interés (Al, Fe, Ni, Zn y Mn) y así poder tener la relación total de contaminantes en agua y sedimento.

La concentración de los metales en agua fue medida con la mezcla de agua de los 4 sitios muestreados antes mencionados en la Figura 6. Respecto a las mediciones tanto del contaminante aluminio y cinc que se cuantificaron se reportaron por debajo del límite de detección (LD) del método aplicado, es por ello que fue necesario

enriquecer las muestras de agua con sustancias que contenían Al y Zn respectivamente. En este caso fueron agregados sales de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de las cuales se agregaron 9.01 mg y 3.04 mg respectivamente, siendo una cantidad de Al y Zn cuantificable en las muestras de agua. En el caso de los otros tres metales, su concentración sí fue cuantificada, siendo para Fe (0.07mg/L), Ni (2mg/L) y Mn (1.65mg/L). Se obtuvo la concentración total de cada metal (Tabla 14) en los reactores.

Tabla 14. Concentración total de metales en reactores

Metal	[Metal] Total (mg/L)
Aluminio	205.89
Hierro	140.13
Cinc	1.87
Níquel	2.14
Manganeso	7.98

5.4. Evaluación experimental de redistribución de metales en función de Eh

Para la evaluación experimental se tuvo en cuenta todos los resultados obtenidos de la caracterización del sedimento y el agua. Una vez montados los reactores, se continuó con una estabilización del sistema agua-sedimento (Figura 16), y las variaciones de potencial redox (Eh), variando desde Eh de 360mV y 450mV, con suministrando oxígeno y nitrógeno respectivamente.



Figura 16. Reactores experimentales

El comportamiento del potencial (Figura 17) redox a lo largo del experimento fue en dos escalas, inicialmente con inyección de nitrógeno de 550 mV hasta los -300 mV y luego con suministro de oxígeno fue de -300 mV a 400 mV, para obtener un comportamiento completo del sistema y ver si existe alguna histéresis en el comportamiento.

De igual manera se controló el sistema ácido-base en el cual se identificó que varió desde 3.5-9.8 pH comportándose un sistema ácido en condiciones oxidadas y alcalino en condiciones reducidas. Según estudios anteriores han llegado a la conclusión de que existe una relación inversamente proporcional entre el Eh y el pH, cuando se aumenta el potencial redox se observa una disminución del pH (Miao *et al.* 2006, Kehew 2001**b,c**), mostrando el sistema una corroboración de lo expresado por investigadores, ya que la medida del potencial redox en el sedimento es una combinación de todos los pares redox presentes y que se ven afectados por los cambios de acidez simultáneamente. (Miao *et al.* 2006)

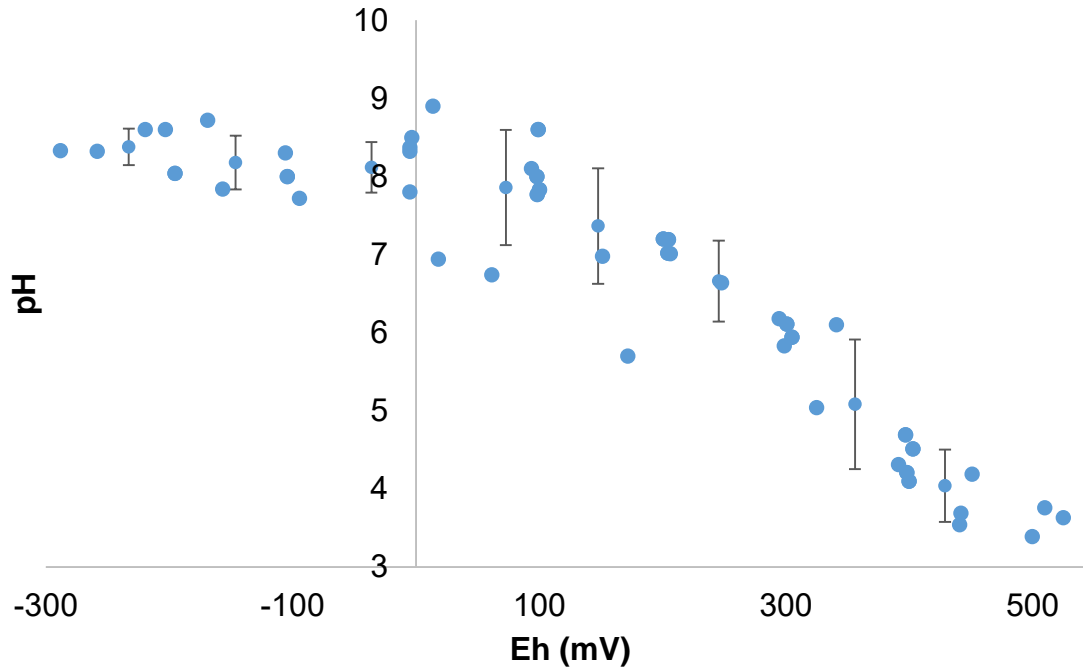


Figura 17. Comportamiento de pH con cambios de potencial Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

De acuerdo al comportamiento del pH respecto al Eh, se realizaron gráficas con el comportamiento de los contaminantes respecto al pH. (Anexo 2. Comportamiento de metales respecto a cambios de pH)

5.4.1. Cuantificación de metales debido a cambios de potencial redox (Eh)

Posterior a la estabilización y los cambios de potencial se realizaron varios muestreos de agua, con el fin de poder cuantificar la concentración de metales presentes en agua y así definir su dinámica de liberación y/o acumulación como respuesta de los cambios de potencial Eh. Se realizó primeramente en condiciones de oxidación, luego se varió a condiciones reducidas y por último el sistema volvió a las condiciones iniciales, dividiendo el experimento en tres fases. Los resultados por fase se muestran en el (Anexo 1. Comportamiento de los metales por fases de experimentación).

Se observa de forma general una disminución en la concentración de los metales en agua (precipitación) en sistemas oxidados, que se atribuye a la adsorción en los óxidos de hierro y manganeso, formados por la oxidación del sistema (Miao *et al.*

2006, Hansen *et al.* 2013, Beutel 2014) y se observa un aumento de la concentración disuelta de los metales en sistemas reducidos, como consecuencia de la disolución de hierro y manganeso en estas condiciones. (Miao *et al.* 2006, Hansen y Márquez-Pacheco 2012)

Los metales presentaron un comportamiento de forma general muy significativo e igual en los dos sistemas analizados. Los resultados fueron cuantificados en mg/L, luego se realizó un cambio a % de disolución según al volumen (mL) extraído en cada reactor para analizarlos en disolución y adsorción.

El aluminio es un metal muy particular que no presentó un comportamiento muy marcado a los cambios de potencial, sino a los cambios de acidez (pH), debido a su propiedad anfótera. Su presencia en aguas es evidenciada por la presencia de Al^{3+} a $\text{pH} < 4$, excediendo incluso a las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , que son los dominantes y en medio básico su forma disuelta es determinada por $\text{Al}(\text{OH})_3$. (Ruiz 1990) Esto se evidencia en la Figura 187, en la cual se muestra que los valores más altos se presentan en los intervalos de pH (3.4-3.8) y $\text{pH} > 9$ los cuales son de aproximadamente de 0.0025 y 0.0054 % de disolución.

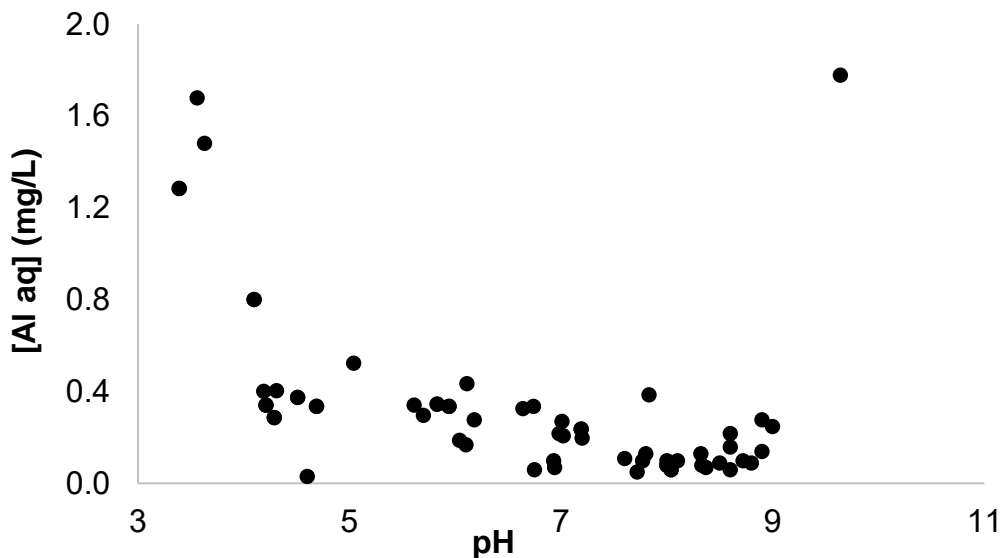


Figura 18. Disolución de aluminio respecto al pH

Agua:sedimento 47:1 w/w, $[\text{Fe}]_{\text{tot}}=432.5$ mg/L, $\text{pH}=6.5\pm 1.8$, Temp. 24 ± 2.5 , altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

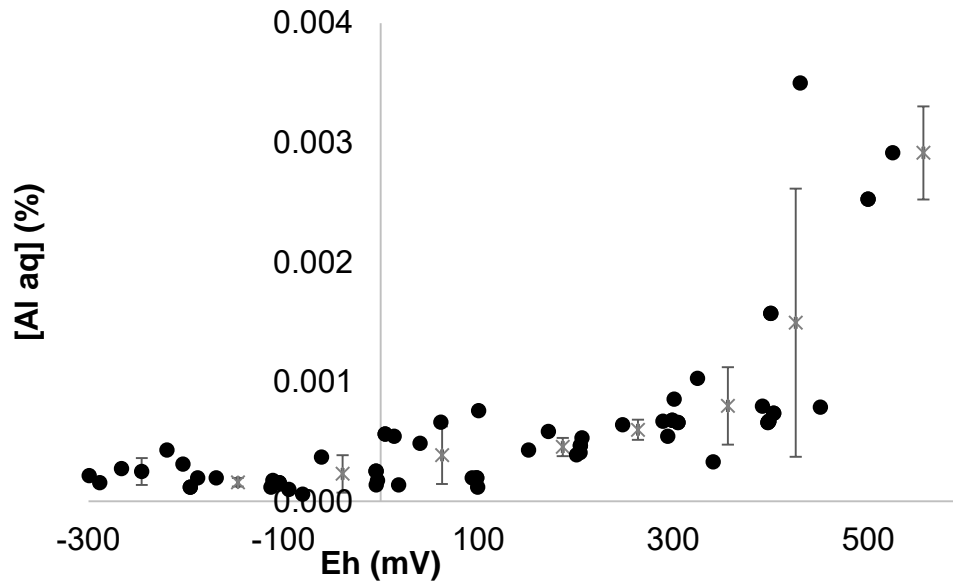


Figura 19. Disolución de aluminio respecto al Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

De igual manera el comportamiento del aluminio respecto a los cambios de potencial (Figura 19), se detecta una mayor concentración disuelta en el inicio de la experimentación $360 < Eh > 550$ mV; correspondiente a los valores de pH presentados en (Figura 15) y los valores disueltos menores corresponden al intervalo de $-300 < Eh > 0$ mV, ya independiente de si representa a condiciones oxidadas o reducidas.

El manganeso es un metal que se encuentra en los cuerpos de agua de forma reducida o manganosa (Mn^{2+}) y oxidada o mangánica (Mn^{4+}), esto depende mucho del pH y Eh en que se encuentre el cuerpo de agua (Emerson *et al.* 1983, Dent 2012), debido a su alta más sensibilidad a estos cambios químicos y a la presencia de microorganismos. Como se observa (Figura 20) mantuvo un comportamiento marcado respecto a los cambios de Eh, en el período de oxidación inicial (550mV) se identifica cómo la concentración disuelta fue disminuyendo conforme se aumenta el potencial óxido-reducción y una vez que se comenzó a suministrar nitrógeno gas el potencial disminuyó lo que provocó que aumentara la concentración disuelta de los metales analizados. De igual manera se observa que la concentración fue disminuyendo nuevamente al ser suministrado oxígeno gas para propiciar las

condiciones oxidadas nuevamente, observándose un comportamiento similar al iniciar. En estos casos el manganeso se manifestó en su forma oxidada y reducida, siendo respuesta de los cambios de óxido-reducción y acidez presentes en el medio. (Hansen *et al.* 2013, Miao *et al.* 2006)

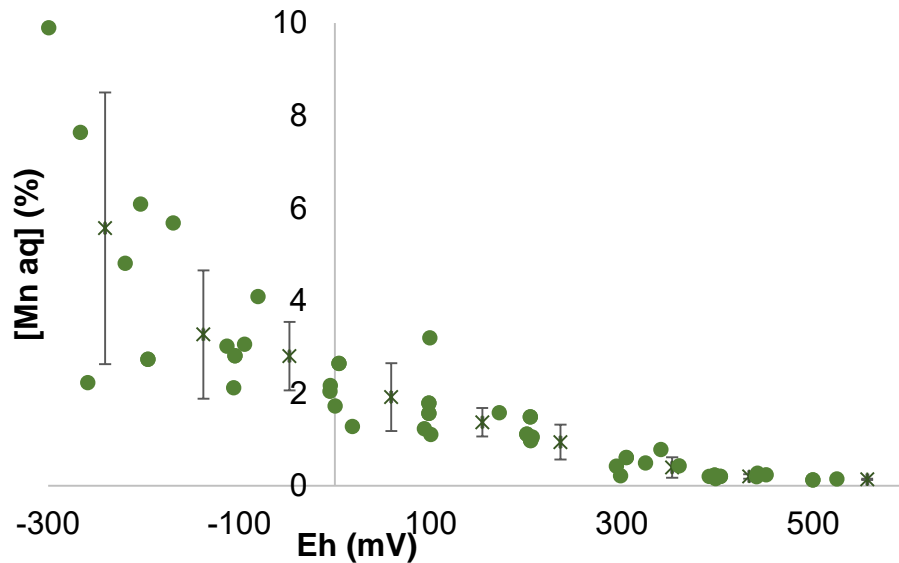


Figura 20. Disolución de manganeso respecto al Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

El hierro (Figura 21) es otro de los elementos sensibles a los cambios de oxidación-reducción que ocurre en los cuerpos de agua, presenta las formas de Fe (II) que sería su forma reducida y Fe (III) siendo su forma oxidada (Kehew 2001^{b,c}). Se comporta de forma similar al manganeso, debido a que son metales que se consideran sustratos por la abundancia en los cuerpos de agua y la fácil asociación de otros contaminantes en sus diferentes estados y formaciones químicas. Los resultados demuestran que la menor concentración disuelta de hierro se encontró en los valores de Eh más positivos, siendo respuesta tanto en el hierro como el manganeso a la formación de los minerales de MnO₂ (pirolusita) y FeOOH (ferrihidrita) bajo condiciones oxidadas (Hansen *et al.* 2013). Sin embargo, a Eh negativos se obtuvo la mayor concentración disuelta de hierro, porque la ausencia de oxígeno en el sistema provoca la disolución de los óxidos de hierro y manganeso, en caso del hierro pasa a su forma soluble Fe²⁺, si se observa, aunque no represente

mucho más del 0.1% de liberación del total presente es de tener en cuenta y considerar mantener el sistema oxidado para un mayor control de hierro en la columna de agua.

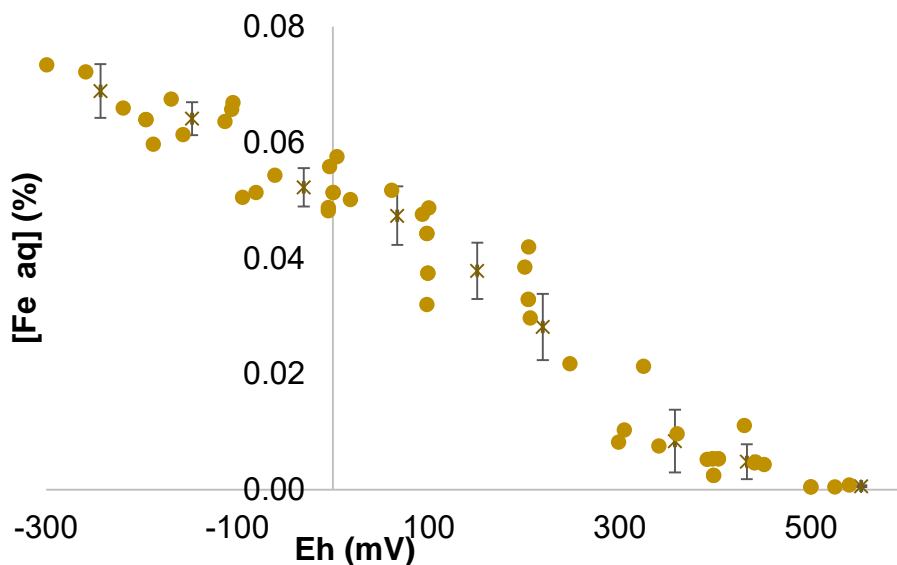


Figura 21. Disolución de hierro respecto al Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

Respecto al Ni (Figura 22) su comportamiento fue muy diferente a los otros metales, pero sin dejar de tener esa marcada disminución de su concentración disuelta en condiciones de oxigenación. Del total existente en el sistema sólo el 8% su concentración inicial fue disuelto en condiciones reducidas valores (0 mV a -100 mV). Aunque en valores más bajos de Eh, debido a la adsorción en la formación de minerales sulfurosos presentes en el sistema (FeS) o en la formación de Ni₃S₄, siendo predominante en esos valores de Eh, la concentración de Ni vuelve a disminuir. Estos resultados se observan en la modelación hidrogeoquímica realizada por Hansen y sus colaboradores en (2019).

En el caso del cinc (Figura 23), éste mantuvo un comportamiento similar a los otros metales, aumentando su concentración conforme existía una disminución del potencial redox, manteniendo una misma tendencia en ambos ambientes ácidos y alcalinos. Según Hansen *et al.* (2013) y Tingzong *et al.* (1997), se observa una

marcada disminución de estos metales con el aumento de la oxigenación del sistema, siendo comprobados con estos valores experimentales, en valores menores a -100 mV, se observa una mayor disolución de la concentración en el sistema agua-sedimento.

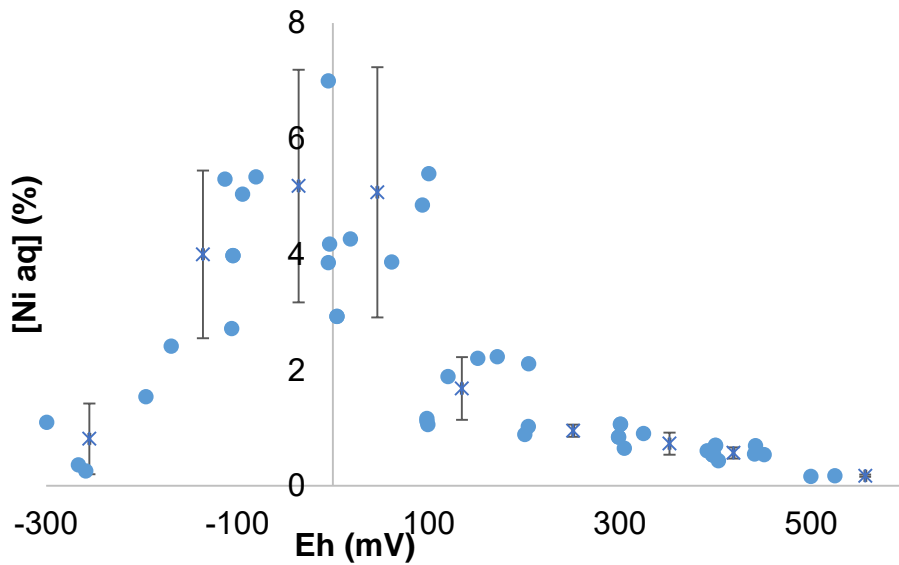


Figura 22. Disolución de níquel respecto al Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

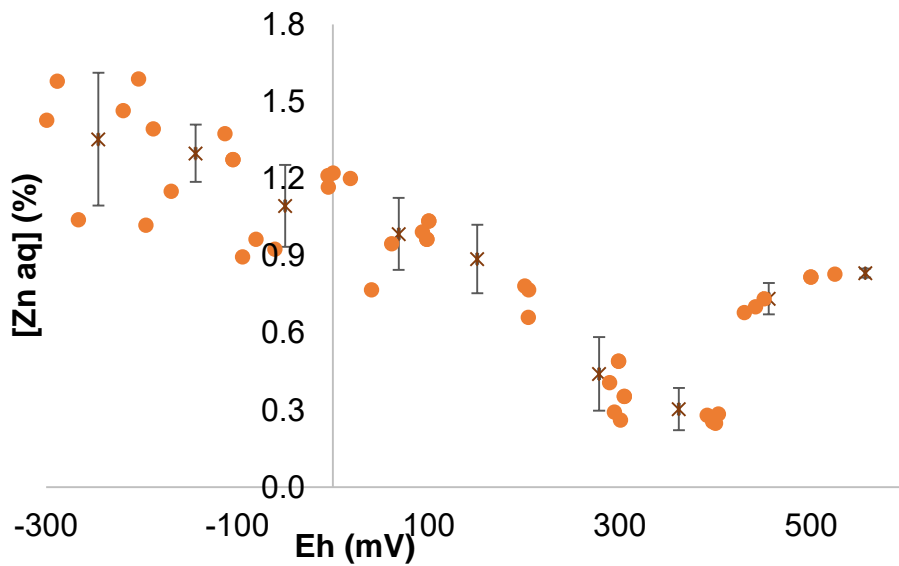


Figura 23. Disolución de cinc respecto al Eh

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

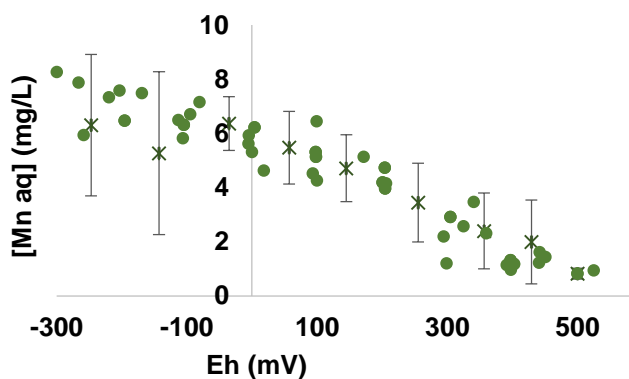
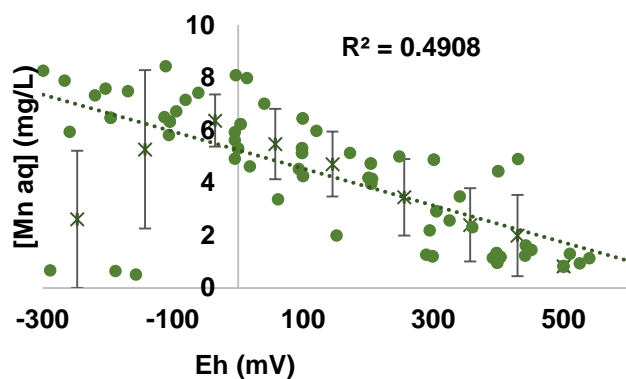
5.5. Filtrado estadístico de datos

Se muestra cómo se realizó el filtrado estadístico de los valores obtenidos en la evaluación experimental, dividiendo los resultados en las tres etapas de la experimentación (oxidación- reducción- oxidación) y analizado los datos cada 100 ± 10 mV, excluyendo los resultados con desviación estándar por encima del 90% y por debajo del 10%, resultando en 70% de los datos originales incluidos.

Tabla 15. Resultados de tratamiento estadístico

Metal	Total de lecturas	Lecturas incluidas
Al	81	63
Ni	81	52
Zn	81	47
Fe	81	56
Mn	81	55

Se seleccionó el filtrado estadístico para el Mn (Figura 24), donde se aprecia el comportamiento de manera más claro y los resultados obtenidos en el filtrado estadístico, en el cual se tomó en cuenta los promedios y desviación estándar para cada rango de medición.



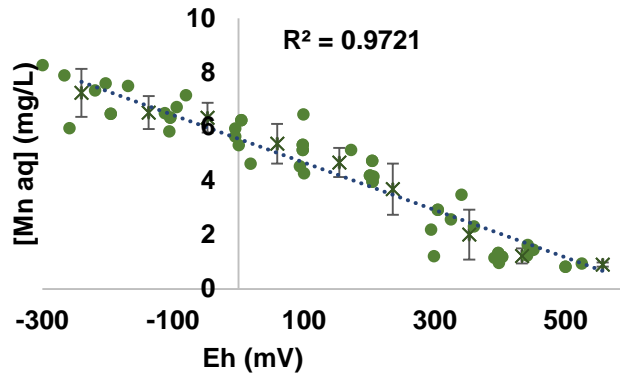


Figura 24. Resultado de tratamiento estadístico

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.5.1. Relación Ni y Zn con la liberación de Fe

Las condiciones oxidadas favorecen la insolubilidad de los metales, debido a la formación de FeOOH, presente en el sedimento siendo buen adsorbente de metales (Miao *et al.* 2006), se muestran los resultados obtenidos en la evaluación experimental.

En el caso del Ni (Figura 25) no se observa una relación con la formación de minerales o compuestos de Fe, en la cual tanto en sistemas ácidos y básicos se evidencia que no existe correlación con los óxidos de hierro de formación, sin embargo si se puede observar y corroborar lo dicho por Rodríguez en 2005, de que son incorporados en la piritita (FeS₂). Propiciando un control de la concentración disuelta en el agua del Ni, que podría presentar un riesgo de contaminación.

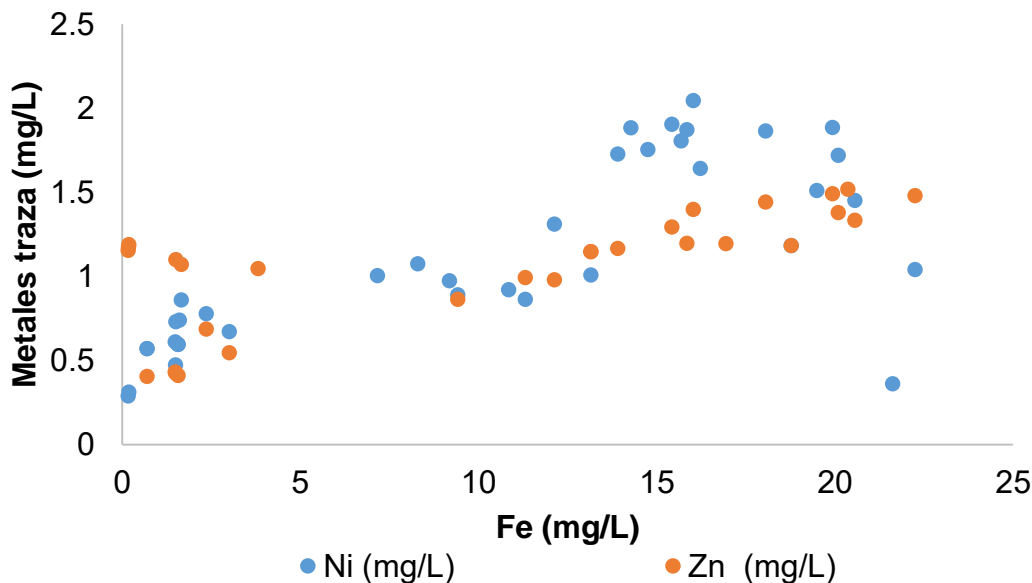


Figura 25. Relación de Ni y Zn en los óxidos de hierro

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

Para el caso de Zn (Figura 25) de igual manera que Ni, no se observa una relación con los óxidos de hierro presentes en el sedimento debido al aumento de potencial redox, sin embargo, se cuantifica una disminución en su concentración con el aumento del potencial redox, pero no se puede asociar en este caso a la adsorción en los FeOOH presentes. Se analizaron en ambos ambientes ácidos y básicos el mismo comportamiento. Según otros autores el Zn sí mantiene relación con los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn pero no el principal factor responsable de la retención de este metal, sino sería la materia orgánica y los sulfuros cristalinos, siendo consecuencia del intercambio entre el elemento, la biota y el agua. (Redina 2015, Rodríguez 2005)

Se realizó una modelación hidrogeoquímica en (2019) por Hansen y sus colaboradores, en la cual se demuestra lo encontrado experimental respecto a la adsorción de los metales traza Ni y Zn en sustratos de Fe.

5.5.2. Relación Ni y Zn con la liberación de Mn

El MnO₂ en sedimento es buen adsorbente de metales, siendo afectado por los cambios de Eh y pH, estando en presencia de condiciones oxidadas evita la

solubilidad de los metales en agua, (Miao *et al.* 2006), se muestran los resultados obtenidos en la evaluación experimental.

El Ni (Figura 26) no presentó una correlación de adsorción en los óxidos de manganeso presentes en el sedimento, tanto en sistemas ácidos como básicos. No pudo ser demostrando lo analizado por otros investigadores (Miao *et al.* 2006, Hansen *et al.* 2013, Dent 2012) que reportaron una aceptada relación de adsorción de Ni en el sustrato formado por MnO₂.

De igual manera el Zn (Figura 26) tampoco forma una relación de adsorción y precipitación con el Mn. Al igual que para el Fe, se realizó una modelación hidrogeoquímica, de distribución de metales traza (Ni, Zn) y adsorción en sustratos de Mn, demostrando que no se muestra en este caso una relación de los metales traza con los sustratos de Mn.

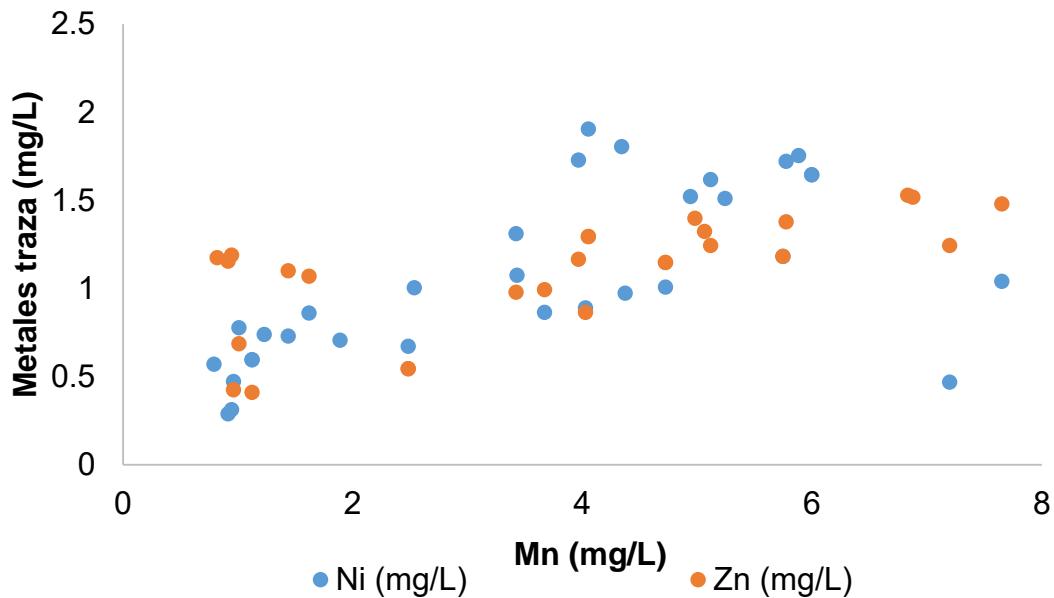


Figura 26. Relación de Ni y Zn con los óxidos de manganeso

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.5.3. Relación Ni y Zn con liberación de Al

El aluminio es un elemento (metal) muy abundante en la naturaleza, es por ello que en el experimento se consideró como sustrato, para observar y comprobar si existía alguna relación existente entre los metales traza Ni y Zn y la formación de algún mineral de Al respecto a los cambios de potencial.

En todo el experimento (Figura 27) no se observa una relación directa de los metales respecto al aluminio.

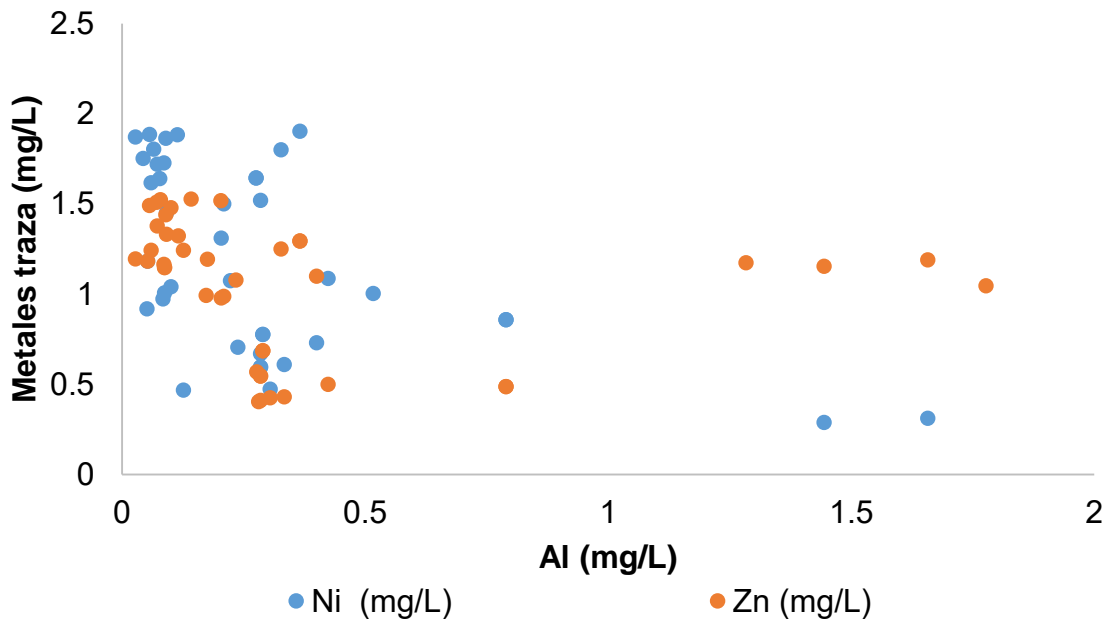


Figura 27. Relación de Ni y Zn con liberación de aluminio

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.5.4. Relación Ni y Zn con la degradación de la materia orgánica (producción de CO₂)

La degradación de materia orgánica que es acumulada en el fondo de los lagos disminuye la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua, originando condiciones reducidas lo que da lugar a la liberación de los contaminantes que se encuentra asociado a partículas de minerales inorgánicos como hierro y manganeso tal y como lo establece (Moore 1991; Miao *et al.* 2006; Heggie *et al.* 2008).

Se determinó la degradación de la materia orgánica, a través de la generación de CO₂ producida, con las trampas de Ba(OH)₂ conectadas a la salida de los reactores. El CO₂ se monitorea a partir de la conductividad eléctrica medidas en las trampas de salida, debido a que el CO₂ reacciona con el Ba(OH)₂ formando BaCO₃ que precipita provocando una disminución en la conductividad eléctrica (C.E) de la solución (Van Afferden *et al.* 2006). De esta forma se mide la respiración del sistema y por ende la materia orgánica y así cuantificar los contaminantes asociados a la materia orgánica que se liberan una vez que se somete el sistema a oxigenación.

La cantidad de materia orgánica en forma de carbono existente en los reactores se calculó, partiendo de la cantidad de materia orgánica obtenida en el sedimento al inicio del experimento en los cuatro reactores, además de la cantidad de carbono agregada durante la experimentación. Inicialmente en los reactores se tenía un promedio de 0.4 mol C, agregándoles 2 mol C en forma de nutrientes, teniendo un total de 2.4 mol C. Cada reactor tuvo un comportamiento diferente en cuanto a la producción de CO₂, los resultados recogidos son mostrados en la Tabla 16.

Tabla 16. Materia orgánica en forma de carbono

Reactores	Materia orgánica inicial (mol C)	Materia orgánica final (mol C)
1	0.38	0.34
2	0.38	0.37
3	0.40	0.38
4	0.42	0.37

En el capítulo anterior se indicaron los nutrientes agregados a los reactores, los cuales fueron añadidos a través de pulsos (Tabla 17).

Tabla 17. Cantidad de nutrientes agregados a los reactores (mol C)

Inicial	1er Pulso	2do Pulso	3er Pulso	4to pulso	Total
0.40 mol C	1.42 mol C	0.20 mol C	0.20 mol C	0.20 mol C	2.40 mol C

En la (Figura 28) se observa la generación de CO₂ a lo largo de período de experimentación. En el período de 15-30 días, se observa una discontinuidad en la generación debido a problemas técnicos de mantenimiento de los reactores y cambio de trampas. Como se muestra la producción en un principio fue muy rápida

y ya a los 60 días de experimentación ha sido más lenta. Del total de materia orgánica en los reactores se observa en la figura que no se degradó toda la materia orgánica existente, siendo el reactor 4 el mayor productor de CO₂ con un 50% del total de carbono existente en los reactores, y el reactor 3 el menor productor con aproximadamente 36 % de producción.

Se muestra a continuación (Figura 29) una relación entre el Ni y el Zn con la materia orgánica degradada. Esta se cuantificó mediante la generación de CO₂ que se forman debido a la degradación de materia orgánica producida dentro de los reactores por los cambios de potencial redox.

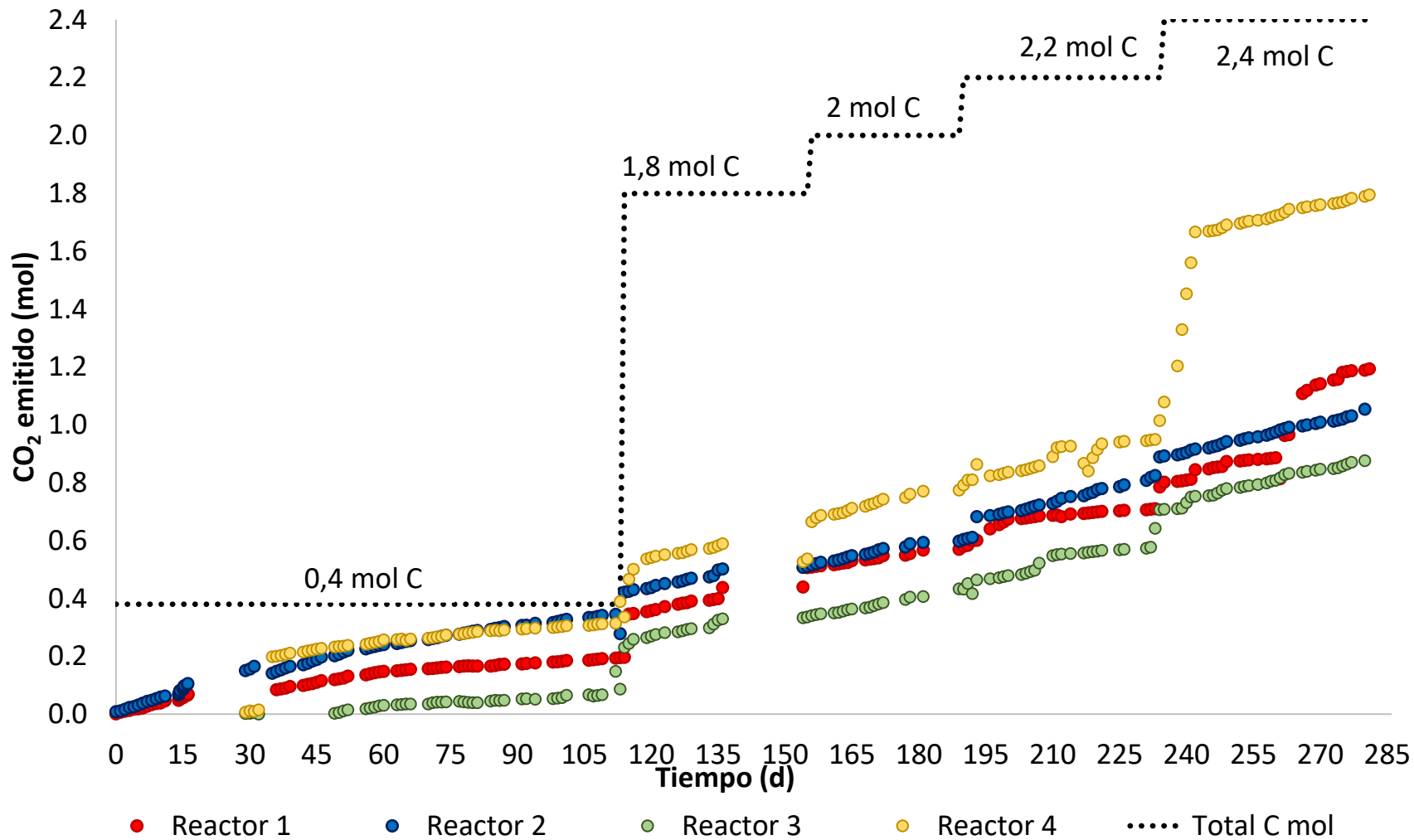


Figura 28. Producción de CO₂

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

Ambos metales no mostraron una relación con la degradación de la materia orgánica, como reportan en investigaciones anteriores (Rodríguez 2005, Redina 2015), esto se asocia a que una vez que la materia orgánica se oxida, ocurre el proceso de la degradación de MO, produciendo la liberación de los metales traza asociados a ella (Cappuyns y Swennen 2005). Sin embargo, los metales liberados son nuevamente adsorbidos por el FeOOH y el MnO₂ bajo las condiciones oxidadas. De esta manera, las condiciones oxidadas en la interfaz agua-sedimento favorecen la insolubilidad de los metales traza.

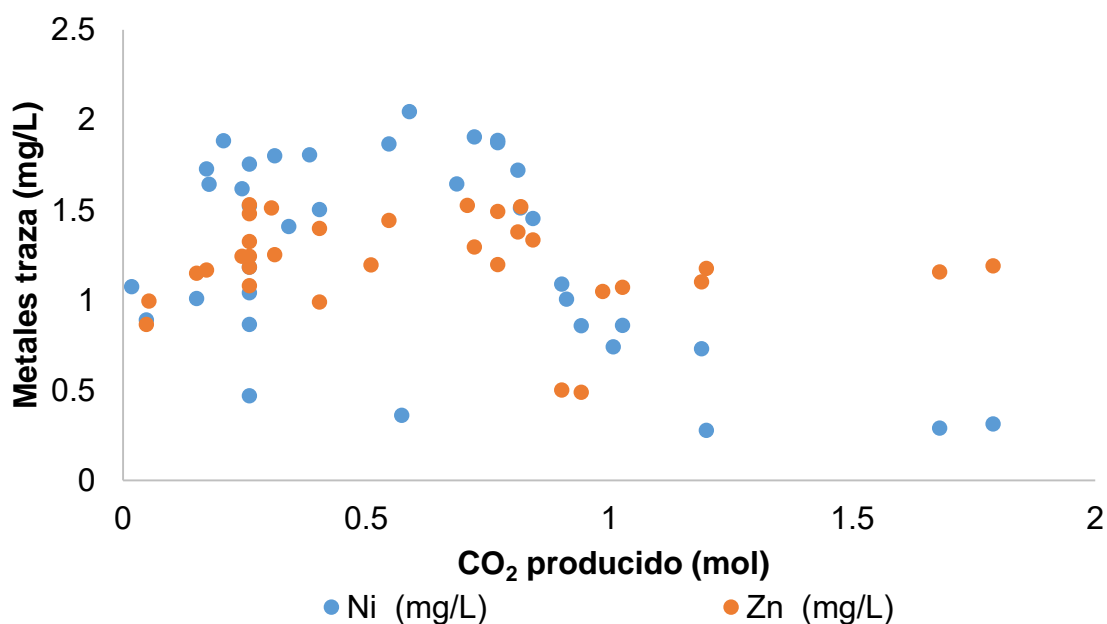


Figura 29. Relación Ni y Zn con la producción de CO₂

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]_{tot}=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.5.5.1. Balance de carbono en reactores

Se obtuvo la relación de la cantidad de carbono en cada reactor y para ello se realizó un balance de masa (Tabla 18), obteniéndose de cada reactor una cantidad diferente, independientemente de que tenían una cantidad inicial igual y la cantidad agregada de carbono también fue igual.

Tabla 18. Balance de Carbono por reactor

	Unidades	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
MO inicial	moles	0.38	0.38	0.4	0.42
Agregado	moles	2.00	2.00	2.00	2.00
MO final	moles	0.34	0.37	0.38	0.37
CO ₂	moles	1.19	1.05	0.87	1.8
Diferencia	moles	0.85	0.96	1.15	0.25

Como se observa, la generación de CO₂ de cada reactor no fue igual y esto se debe a las diferentes condiciones de Eh y pH, a las cuales fueron sometidas. Las diferencias de moles de carbono en los reactores, pueden ser debido a las pérdidas ocurridas en los cambios de las trampas alcalinas y que se pudo haber quedado disuelto en la columna de agua, de los reactores.

5.6. Comparación con datos de campo y límites de calidad del agua

Se solicitó la información más reciente de concentración de metales (Al, Ni, Zn, Fe y Mn) presentes en la presa de Valle de Bravo al Organismo de cuenca aguas del valle de México, el registro se muestra en la **(Anexo 3. Concentraciones de metales en agua de la presa Valle de Bravo (Flores, CONAGUA 2019))** de los anexos, donde únicamente faltaron datos de Ni ya que no se detectó en la presa.

Estos resultados se utilizaron para realizar un perfil de comparación con los registros extrapolados a nivel presa del experimento realizado haciendo uso de la relación altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m que son datos provenientes de la altura de la columna del reactor utilizada para el experimento correspondiente a 0.2m y la altura promedio del embalse que es de 15.6m. Los datos de campo recibidos no especifican el potencial redox al que fueron cuantificados los metales, sin embargo considerando todo el rango de Eh utilizado, los resultados experimentales extrapolados en comparación con los resultados de campo se encuentran por debajo de las concentraciones medidas, con excepción del Fe que parece ajustarse a todo el rango del promedio de concentraciones (Figura 31).

Los resultados experimentales se compararon con los límites establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y

consumo humano y Los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89 para el abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada, de acuerdo al análisis experimental se puede apreciar que al oxidar las condiciones, los contaminantes estudiados tienden a disminuir su concentración y por lo tanto presentarse dentro de los límites establecidos. El Ni (Figura 34) fue el único metal que sobrepasó los Criterios de Calidad del Agua en un rango de -100 a 100 mV de Eh. En el caso de los datos obtenidos de campo, el Al, Fe y Mn sobrepasan los límites de la NOM-127-SSA1-1994 y los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, haciendo evidente la necesaria aplicación de un método de control de carga interna de metales.

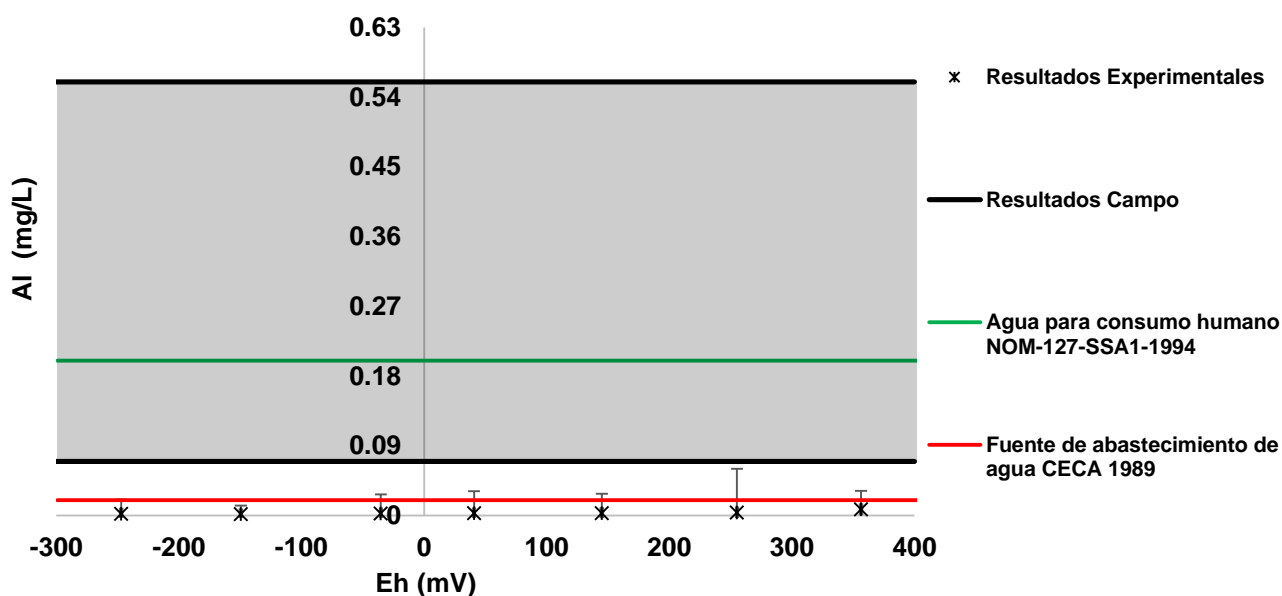


Figura 30. Resultados extrapolados de Al comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Al]_{tot}=9.0 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

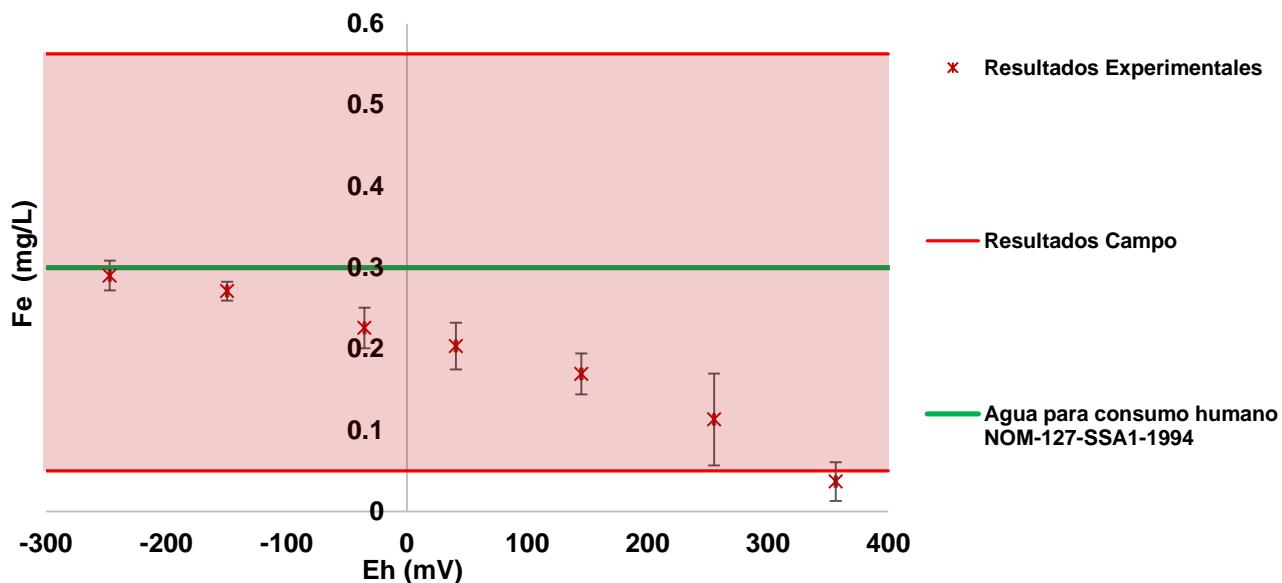


Figura 31. Resultados extrapolados de Fe comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Fe]tot=432.5 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

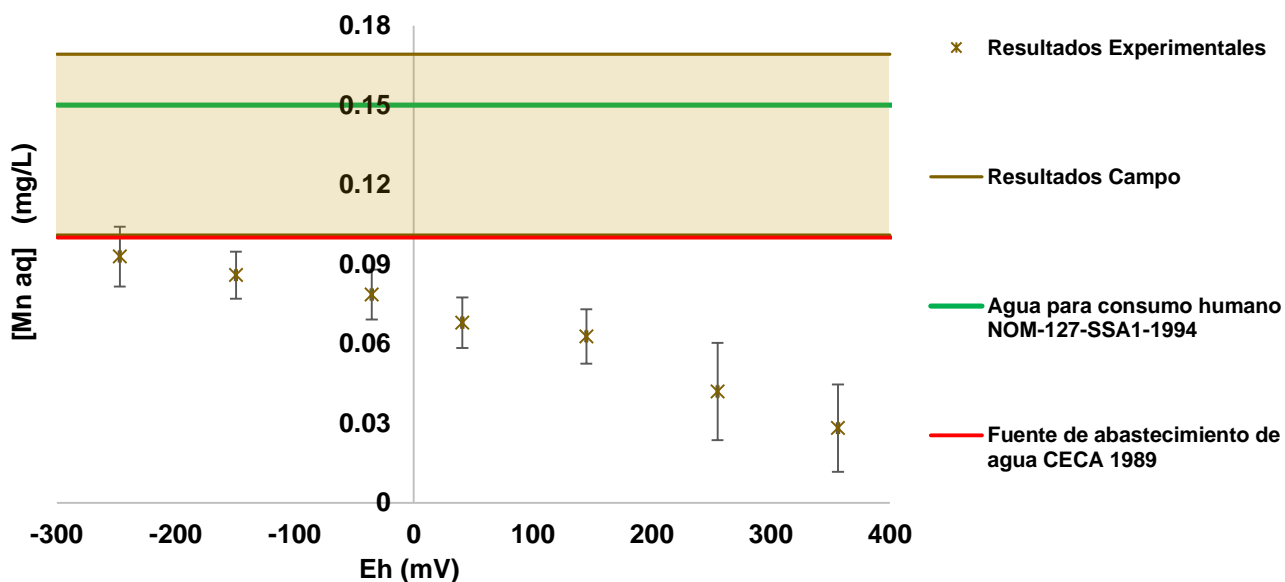


Figura 32. Resultados extrapolados de Mn comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Mn]tot=9378.9 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

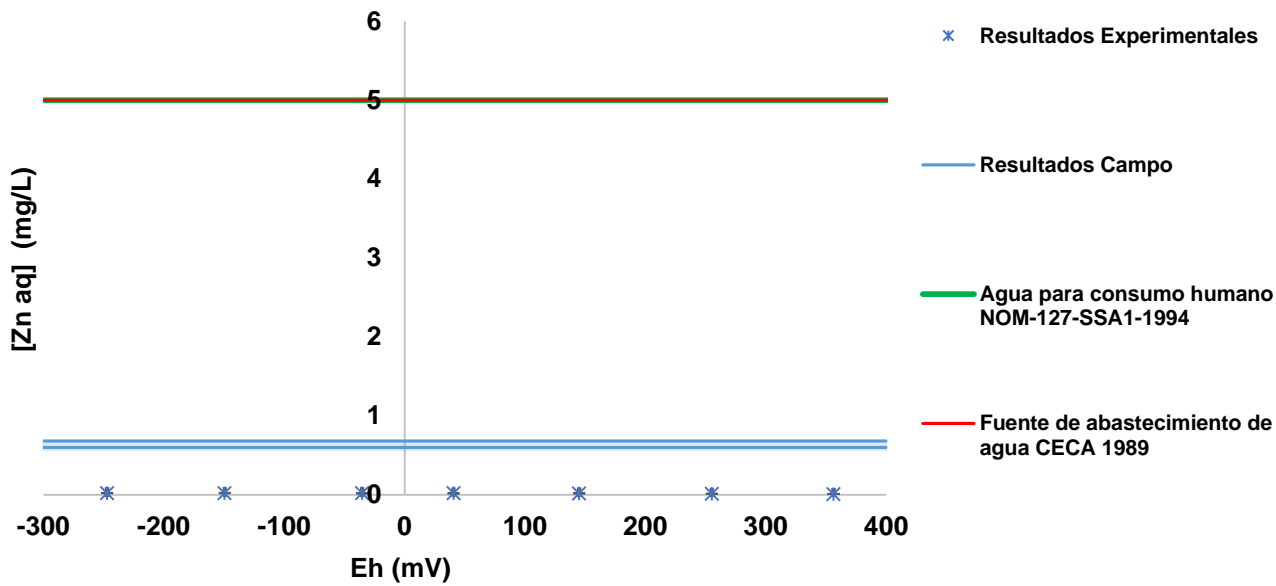


Figura 33. Resultados extrapolados de Zn comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Zn]_{tot}=3.0 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

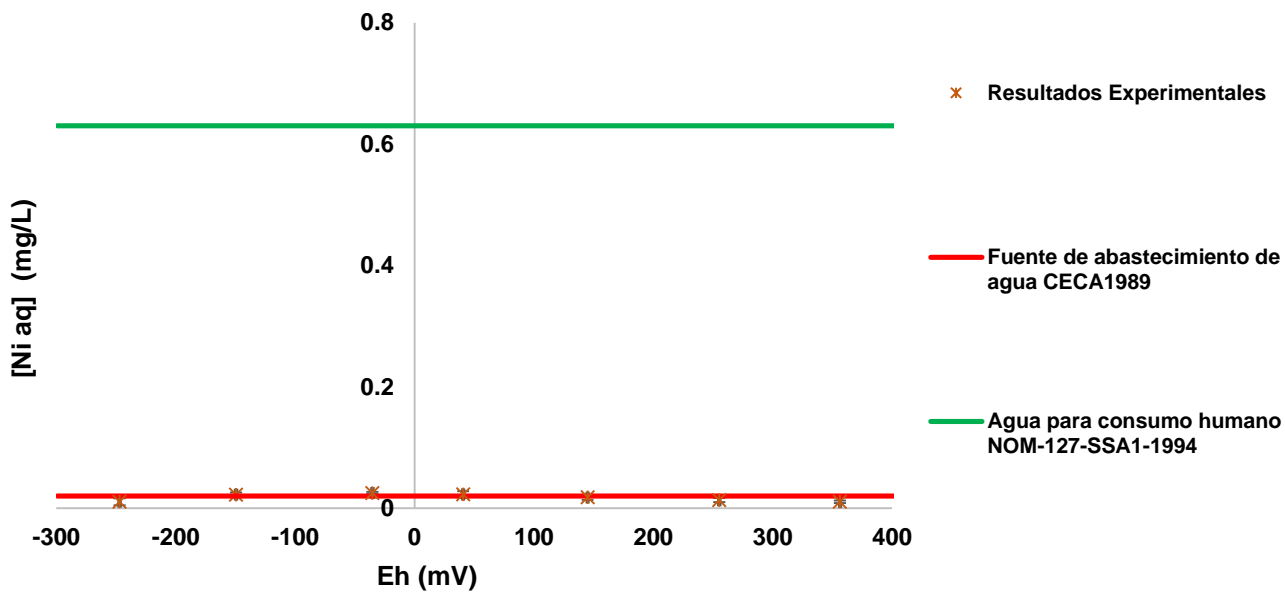


Figura 34. Resultados extrapolados de Ni comparados con resultados de campo y límites de calidad del agua

Agua:sedimento 47:1 w/w, [Ni]_{tot}=2.4 mg/L, pH=6.5±1.8, Temp. 24±2.5, altura agua reactor: embalse 0.2m:15.6m

5.7. Estrategias para control de cargas internas de contaminantes

Luego de la evaluación experimental de los contaminantes seleccionados para evaluar su distribución con cambios de Eh, se proponen los resultados observados y valorados en la investigación como estrategias de control de cargas internas provocadas con los cambios experimentados. Los contaminantes fueron metales, los cuales manifestaron ciertas respuestas a las variaciones de oxidación-reducción involucradas en el sistema agua-sedimento evaluado.

Los valores de Eh propuestos como mejor estrategia para mantener el control de cargas internas disueltas de estos metales, estuvieron en los valores oxidados del sistema, entre los 200-500mV aproximadamente, demostrando que una estrategia de control es la **oxigenación** del sistema agua-sedimento.

Capítulo 6. Conclusiones

Se logró lo planificado para la evaluación experimental, realizando el muestreo en la presa Valle de Bravo, en septiembre de 2017, la caracterización de las muestras obtenidas de agua y sedimento y la evaluación experimental de redistribución de metales en función de Eh en el laboratorio de Hidrogeoquímica del IMTA para analizar el comportamiento de los contaminantes bajo ciertas condiciones redox, llegando a las siguientes conclusiones:

Como principal y objetivo más importante se concluye que la carga interna de metales en un cuerpo de agua se contrala con la **oxigenación hipolimnética** siendo la mejor estrategia observada en todo el intervalo de Eh en la experimentación.

El suministro de oxígeno causa adsorción de Ni y Zn en sustratos de Fe, Mn y arcillas del sedimento.

La liberación de Ni y Zn, la cual se explica por la disolución reductiva de sustratos de Fe y Mn; y la disolución de arcillas en función del pH.

Se determinó que ninguno de los contaminantes analizados y caracterizados se relaciona con la degradación de MO.

Se determinó de igual manera que bajo condiciones anaerobias en equilibrio, se espera formación de sulfuros metálicos sólidos, es por ello que se recomienda tener en cuenta el papel jugado por el azufre y la formación de sulfuros bajo estas condiciones experimentales.

Capítulo 7. Referencias

- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Barberis R. (2002). Distribution and movility of metáis in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutants profiles. *Environmental Pollution* 119, 177-193.
- Alloway B.J. (2013). Heavy metals in soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer, Reading, Reino Unido, 3ra Edición. 587. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7.
- AOAC (Official Methods of Analysis) International. (2000). Association of Official Analytical Chemistry, Inc. 15. ISBN 0-935584-42-0.
- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association. (2012). 1360 ISBN 978-087553-013-0 Recuperado el 23 de octubre de 2018 de <http://www.standardmethods.org/>.ASTM (American Society for Testing and Materials) (2000). D2974-00 Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils.
- Austin D., Scharf R., Carroll J., Enochs M. (2016). Suppression of hypolimnetic methylmercury accumulation by liquid calcium nitrate amendment: redox dynamics and fate of nitrate. *Lake and Reservoir Management*. 32, 61–73.
- Astudillo Alemán, A., Ramírez Orellana, M., García Alvear, N., González Arévalo, G., Gutiérrez Valle, I., Bailón Moscoso, N. (2015). Caracterización química del material particulado PM 10 de la zona urbana de Cuenca- Ecuador e investigación de su genotoxicidad e inducción de estrés oxidativo en células epiteliales alveolares A549. *Revista de Toxicología*, 32 (2), 121-126.
- Almas E., Singh B.R. (2000). Phytoavailability of cadmium and zinc at different temperature and organic matter levels. Cost Action 837, Workshop. Phytoremediation 2000. State of the Art in Europe (An Intercontinental Comparíson). Greece. 47-48.
- Alpuche S. L., (2018). Desarrollo de una estrategia paraseleccionar métodos fisicoquímicos para la retención de fósforo en cuerpos de agua y descargas.

Instituto de Ingeniería. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México. México.

- Álvarez A. M., Trento A. E., (2007). Transporte de metales pesados en cursos fluviales. *Mecánica Computacional*. 23, 1151-1165.
- Avila P, C. L. (2010). Biodisponibilidad de Cr y Hg en agua y niveles de concentración en el sedimento de la presa José Antonio Alzate en el estado de México. Estado de México: Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Recuperado el 1 de diciembre de 2017 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico11/as-12.pdf>.
- Aziz H.A., Adlan M.N., Ariffin K.S.(2008). Heavy metals (Cd, Pb,Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: posttreatment by high quality limestone. *Bioresource. Technology*. 99, 1578–1583.
- Babel S., Kurniawan T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal Hazardous Material*. B97, 219-243.
- Babel S., Kurniawan T.A. (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere* 54 (7), 951–967.
- Basta N. T. y Tabatabai M. A. (1992) Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II Effect of ph. *Soil Science*. 153, 195-204.
- Barakat M.A. (2008). Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite. *Research Journal Environmental Sciences*. 2 (1), 13-22.
- Barakat M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*.4, 361-377.
- Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R. (2006). Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research*. 40, 2776-2786.

- Bautista Z. F. (2015) Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales. Ciudad de México. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- Berthouex P.M., Brown L.C. (2002). Statistics for Environmental Engineers, 2nd. Edición. Lewis Publishers. Boca Raton.
- Beutel, M. y Horne, A. (1999). A review of the effects of hypolimnetic oxygenation on lake and reservoir water quality. *Lake and Reservoir Management*. 15(4), 285-297.
- Beutel, M.W. (2006). Inhibition of ammonia release from anoxic profundal sediments in lakes using hypolimnetic oxygenation. *Ecological Engineering*. 28, 271–279.
- Beutel, M., Horne, A., Taylor, W., Losee, R. & Whitney, R. (2008). Effects of oxygen and nitrate on nutrient release from profundal sediments of a large oligo-mesotrophic reservoir, Lake Mathews, California. *Lake and Reservoir Management*. 24(1), 18-29.
- Beutel M.W., Dent S.R., Reed B., Marshall, P., Gebremariam S., Moore B., Cross B., Gantzer P., Shallenberger E., (2014). Effects of hypolimnetic oxygen addition on mercury bioaccumulation in Twin Lakes, Washington, USA. *Science of the Total Environment*. 496, 688–700.
- Blume L. J., Schumacher B. A., Shaffer P.W. (1990). Handbook of Methods for Acid Deposition Studies Laboratory Analyses for Soil Chemistry. Estados Unidos. Environmental Protection Agency, Las Vegas, Nueva York.
- Boström B., Jansson M., Forsberg C. (1982). Phosphorus release from lake sediments. *Archiv für Hydrobiologie-I Beiheft Ergebnisse der Limnologie*. 18, 5–59.
- Brandl H. B. (2005) Heavy metals in the environmental: origen, interaction and remedation. *Interface Science & Technology*. Elsevier Academic Press. 6, 1-143.

- Buchman, M. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. Seattle WA: Office of response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. Recuperado el 23 de enero de 2018 de <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>.
- Caille N., Tiffreau Ch., Leyval C., Morel J. L. (2003). Solubility of metals in anoxic sediment during prolonged aeration. Science of the Total Environment. Elsevier. Recuperado el 31 de mayo de 2018 de [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00289-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00289-9).
- Camprubí, A., Albinson, T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 58 (1), 27-81.
- Cappuyens V., Swennen R. (2005). Kinetics of element release during combined oxidation and pH leaching of anoxic river sediments. Applied Geochemistry. 20, 1169- 1179.
- CCVBA (Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco). (2005). A cerca de la Cuenca. Recuperado el 15 de septiembre de 2018 de <http://www.cuencaamanalcovalle.org/inic.php>.
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y. Ciencias de Ambiente). (1989). Curso básico sobre eutroficación. Recuperado el 5 de octubre de 2017 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/020465.pdf>.
- Chiswell B., Zaw M. (1991). Lake destratification and speciation of iron and manganese. Environmental. Monitoring. Assessment. 19. 433-447.
- Coll- Hurtado, Sánchez - Salazar M. T., Morales J. (2002). La minería en México, Geografía, Historia, Economía y Medio Ambiente. Universidad Nacional autónoma de México (UNAM). Instituto de Geografía. 25-47.
- Conagua-IMTA (Comisión Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua). (2009). Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y Evaluación de diferentes técnicas de control de

nutrientes. Informe final. Número de convenio OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC.Jiutepec, Morelos.

Conagua-IMTA (Comisión Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2015). Estudio de ingeniería básica para determinar el método óptimo de oxigenación del agua en la presa Valle de Bravo, Estado de México. Informe final. Número de convenio SGT-OCAVM-MEX-15-571-RF-AD-CC. Jiutepec, Morelos.

Contreras Pérez, J. B. (2004). Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del Río Haina. *Ciencia y Sociedad*. 38-71. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=87029103>.

Conell D. W.(2005). Basic concepts of enviromental Chemistry. CRC press, 2. 79-245.

Cooke G. D., Welch E. B., Peterson S. A., Nichols S. A. (2005). *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*.3 ra ed. New York: Taylor & Francis.

Crittenden, J.C., Tchobanoglous, G., y Borchardt, J.H. (2012). *MWH's water treatment : principles and design*. Hoboken, N.J. : John Wiley y Sons, 2012.

Dent, S. R. (2012). *Effects of oxygenation on metals cycling in lakes*. Washington : Universidad del Estado de Washington. Recuperado el 1 de febrero de 2018 de <http://hdl.handle.net/2376/4659>.

Dent S., Moore B. C., Cross B. K., Beutel M., Preece E., Swanson M. (2012). Newman Lake restoration: A case study Part III. Hypolimnetic oxygenation, *Lake and Reservoir Management*. 28(4), 311-327, DOI: 10.1080/07438141.2012.738463.

DeVries, M. S. (2017). The role of feeding morphology and competition in governing the diet breadth of sympatric stomatopod crustaceans. *Biology Letters* 13(4).

DOF (Diario Oficial de la Federación) (1989). *Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89*. México, 2-10.

- DOF (Diario Oficial de la Federación) (2000). NOM-127-SSA1-1994- Norma Oficial Mexicana que establece los límites permisibles de agua para uso y consumo humano, de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Recuperado el 1 de septiembre de 2019 de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>
- DOF (Diario Oficial de la Federación). (2002). NOM-021-RECNAT-2000 - Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Recuperado el 31 de diciembre de 2002 de <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf>
- DOF. (Diario Oficial de la Federación) (2003). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos. México. Recuperado el 23 de octubre de 2018 de http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/263_190118.pdf.
- ECO Oxygen Technologies (2018). ECO2 Technology: the world's most efficient transfer device. Recuperado el 20 de mayo de 2018 de <http://www.eco2tech.com/technology/>
- Ekau, W., H. Auel, H. O. Pörtner and D. Gilbert (2010). Impacts of hypoxia on the structure and processes in pelagic communities (zooplankton, macro-invertebrates and fish). *Biogeosciences* 7(5), 1669-1699.
- Emerson S., Jacobs L., Tebo B. (1983) The Behavior of Trace Metals in Marine Anoxic Waters: Solubilities at the Oxygen-Hydrogen Sulfide Interface. In: Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.D. (eds) *Trace Metals in Sea Water*. NATO Conference Series (IV Marine Sciences), 9. Springer, Boston, MA. Recuperado el 1 de junio de 2018 de https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-6864-0_34.
- Eróstegui Revilla C. O. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Técnica Médica*. 12(1), 29-32.
- Fernández Espinosa L., Parra J. P., Villamil C. (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial

- asociado a los manglares de la ciénaga grande de Santa Marta, Colombia. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras 40(1), 7-23, ISSN 0122-9761.
- Flores P., CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), Comunicación personal, septiembre 19 de 2019.
- Gantzer, P. A. (2009). Effect of hypolimnetic oxygenation on oxygen depletion rates in two water-supply reservoirs. *Water Research*. 1700-1710.
- García G. M. T. (2018). Evaluación de dos métodos para el control de la eutroficación en un cuerpo de agua. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Gismera J. M., Lacala J., Da Silva P., Sevilla M. T., Procopio J. R. (2004). Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environmental Pollution*. 127. 175-182.
- Göthberg A., Greger M., Holm K., Bengtsson B. E. (2004). Influence of nutrient levels on uptake and effects of mercury, cadmium, and lead in water spinach. *Journal of Environmental Quality*. 33(4), 1247-1255.
- Guan J., Wang J., Yang Ch., Pan H., Qu J., Lu N., Yuan X. (2018). Heavy metals in Yinma River sediment in a major Phaeozems zone, Northeast China: Distribution, chemical fraction, contamination assessment and source apportionment. *Scientific Reports*. 8(1), 2045-2322. Recuperado el 23 de mayo de 2019 de <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30197-z>.
- Hansen A.M., Mahé F., Corzo-Juárez C. (2013). Metodología para determinar la liberación de metales del sedimento al agua en lagos y embalses. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 29(3), 179–190.
- Hansen A.M., Márquez-Pacheco H. (2012). Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de aguas. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 29(1), 265-275.
- Hansen A., Ruiz-Castro A., Cordova-Dominguez L. y Moreno-Ayala V. (2019). Distribución de metales en función del potencial redox en el sistema agua-

sedimento. XXIX Congreso Nacional de Geoquímica. CICESE, Ensenada, BC, Octubre 7-11, 2019

Harrington J.M., Fendorf S., Rosenzweig R.F. (1998). Biotic generation of As (III) in metal(loid) contaminated freshwater lake sediments. *Environmental Science Technology*;32(16):2425–2430.

Heggie D.T., G.A. Logan, C.S. Smith, D.J. Fredericks y D. Palmer. 2008. Biogeochemical processes at the sediment–water interface, Bombah Broadwater, *Myall Lakes. Hydrobiologia*. 608: 49–67.

Herrera-Calderón M., Palomino-Downham G. (2012) Resinas de intercambio iónico: Desarrollo tecnológico aplicado para la eliminación de olor del metanol puro Tecnología, Ciencia, Educación, 27 (1), 24-35. Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C Monterrey, México. Recuperado el 25 de abril de 2018 de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48224413005>.

Hoyos B., Augusto C., Toro W., (2007). Evaluación de la estratificación térmica y su relación con el oxígeno disuelto del agua en la ciénaga Cachimbero, municipio de Cimitarra, Santander. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 41. 48-65. Recuperado el 5 de enero de 2018 de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43004105>.

Jiménez Sales, M. (2009). Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el Embalse de Beniarrés (Alicante). Recuperado el 12 de abril de 2018 de <http://hdl.handle.net/10251/13044>.

Kehew (2001) a. The geochemistry of natural waters. Mineral weathering and mineral surface processes- III Sorption and ion exchange. Capítulo 4 . 107-128.

Kehew (2001) b. The geochemistry of natural waters. Redox Reactions and Processes-I. Capítulo 5. 129-143.

Kehew (2001) c. The geochemistry of natural waters. Redox Reactions and Processes-II. Capítulo 5. 143-158.

- Kehew (2001) d. The geochemistry of natural waters. Redox Reactions and Processes-III. Capítulo 5. 157-165.
- Kurniawan, T.A., Babel, S. (2003). A research study on Cr(VI) removal from contaminated wastewater using low-cost adsorbents and commercial activated carbon. In: Second International Conference on Energy Technology towards a Clean Environment (RCETE) Phuket, Thailand. 2, 1110–1117.
- Long M. (2013) Future of Savannah River deepening depends on "Speece Cones". Recuperado el 15 de noviembre de 2018 de <https://southcarolinaradionetwork.iheart.com/2013/06/04/future-of-savannah-river-deepening-depends-on-speece-cones/>.
- Lüring, M., Van Oosterhout, F. & Waajen, G. (2014). Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. *Water Research*. 54, 78-88.
- Márquez-Pacheco, H., Hansen, A.M, & Falcon-Rojas, A. (2013). Phosphorous control in a eutrophied reservoir. *Environmental Science and Pollution Research International*. 20(12), 8446-8456.
- Marín Leal J. C. (2013). Metales en ambientes acuáticos. Tesis de doctorado en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Zulia. Maracaibo. Venezuela. Recuperado el 10 de noviembre de 2018 de <https://slideplayer.es/slide/1129338/release/woothee>.
- Martino P. (1989). Curso básico sobre eutroficación. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del ambiente (CEPIS).
- McBride, M.B.; Sauvé, S. and Hendershot, W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Environmental Journal*. 7. Science. 48: 337-346.
- Merck (2010) Merck-chemical is base-parameters from-a to-z. Recuperado el 13 de mayo de 2018 de http://www.merck-chemicals.com/base-parameters-from-a-to-z/c_nt2b.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true.

- Miao S., De Laune R.D., Jugsujinda A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment*. 371,334-343.
- Mirbagherp S.A., Hosseini S.N. (2004). Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination* 171,85–93.
- Moonis A. K., Rifaqat A. K. R., Mohammad A. (2008). Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998- 2007): a review. *Journal International Environmental Application & Science*. 3(2), 101-141.
- Moore J. W. (1991). Inorganic contaminants of surface water: *Research and monitoring priorities*. Springer- Verlag New York, EUA, 395.
- Mota Ávila A. J. (2014a). Química de los procesos de oxidación-reducción en aguas naturales. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Recuperado el 6 de noviembre de 2018 de <https://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema06.pdf>.
- Mota Ávila A. J. (2014 b). Química de los procesos de ácido-base en aguas naturales. El sistema de CO₂/carbonato. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Recuperado de http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/bases%20quimicas/TEMA%2013.pdf.
- Moreno, D., Quintero, J. & López, M. (2010). Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar la eutrofía. *Contacto*. (78), 25-33.
- Munger, Z. W. (2016). Effectiveness of hypolimnetic oxygenation for preventing accumulation of Fe and Mn in a drinking water reservoir. *Water Research*. 1-14.
- Nelson D. W., Sommers L. E. (1996). Total carbon, organic carbon and inorganic matter. In : *Methods of Soil Analysis*, Sociedad Americana de Agronomía .Part 2. 2(9), 961-1010.

- Nygrén N. A., Tapio P., Horppila J. (2017). Will the Oxygen-Phosphorus Paradigm Persist?-Expert Views of the future of management and Restoration of eutrophic lakes. *Environmental Management*. DOI: 10.1007/s00267-017-0919-z.
- Ohimain E. I., Gbolagade J., Abah S. O. (2008). Variations in Heavy Metal concentrations Following the dredging of an Oil Well Access Canal in the Niger Delta. *Advances in Biological Research* 2(5-6), 97-103.
- Oyarzun C. (1994). Características físicas y químicas de los sedimentos erosionados desde suelos con plantaciones forestales. *Bosque* 15(2), 31-34. Recuperado el 12 de febrero de 2018 de <http://mingaonline.uach.cl/pdf/bosque/v15n2/art05.pdf>.
- Ortiz-Romero L. T., Delgado-Tascón J. G., Pardo Rodríguez D. A., Murrillo-perea E., Guio Duque A. J. (2015) Determinación de metales pesados e índices de calidad en aguas y sedimentos del Río Magdalena-Tramo Tolima, Colombia. *Revista Tumbaga*. 2(10), 43-60.
- Paiva A. C., Lassabatere L., Winiarski T., Silva Pereira J. J., Dantas A. C., Antonino, Angulo-Jaramillo R. (2015). Vadose Zone Heterogeneity Effect on Unsaturated Water Flow Modeling at Meso-Scale. *Journal of Water Resource and Protection*, 7(4), 353-368.
- Pérez- Rojas A., Torres-Orozco R., Morales-Gutiérrez E., Pérez-Méndez E. (2000) Textura, composición y contenido de materia orgánica de los sedimentos recientes de un lago tropical de México. *Hidrobiológica*. 10(1), 41-50. Recuperado el 28 de julio de 2019 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-88972000000100006&lng=es&tlng=es.
- Phoslock.(2017). *About phoslock*. Recuperado de <http://www.phoslock.eu/en/phoslock/about-phoslock/> el 17 de octubre de 2017.

- Ramírez Lynn J.E. (2010). Caracterización del ecosistema de Ribera y su valor indicador del estado ecológico en la subcuenca Valle de Bravo-Amanalco, Estado de México. Tesis de Maestría en Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Autónoma de México. México D.F.
- Ramos L., Hernández M. J., González M. J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from an area near Doñana National Park. *Journal. Environmental. Quality.* 23, 50-57.
- Redina A. E. (2015). Formas geoquímicas , biodisponibilidad potencial y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos del Río Matanzas-Riachuelo en Ambientes agropecuarios, urbanos e industriales de la cuenca. Tesis Doctoral. Universidad de Coruña. Brazil.
- Riechman M. S. (2002). The responses of plants to metals toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. *Australian Minerals and Energy Environment Foundation.* 54 .
- Rodríguez H. R. (2005) Contaminación de sedimento del río Anoia por metales pesados (Barcelona-España). *Investigación y Desarrollo.* 5 (1), 103-116.
- Ruiz S. José E. (1990). Los Metales Traza en el Río Magdalena". Pasado y presente del río grande de la Magdalena, Fundación Río Magdalena, Seminario.
- Schauser I., Chorus I., Lewandowski J. (2006). Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica.* 34, 325–332.
- Tingzong Guo, R.D. De Laune, W.H. Patrick Jr. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium and zinc in estuarine sediment. *Environment International* 23(3). 305-316.
- Toffolon, M. ,. (2012). Effects of artificial hypolimnetic oxygenation in a shallow lake. Part 1: Phenomenological description and management. *Journal of Environmental Management.* 520-529.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (1994a). M-6020 A, Test Method 6020 A – Inductively coupled plasma – mass spectrometry. In: EPA-SW-846.

Recuperado el 3 de junio de 2019 de <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020a.pdf> .

USEPA (US Environmental Protection Agency) (1994b). M-3541, Test Method 3541 – Automated Soxhlet extraction. In: EPA-SW-846. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3541.pdf>.

USEPA (US Environmental Protection Agency) (1996a). M-3050B, Test Method 3050B – Acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: EPA-SW-846. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>.

USEPA (US Environmental Protection Agency) (1996b). Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. EPA 905/R96/008. Great Lakes National Program Office, Chicago, IL. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <http://www.cerc.usgs.gov/clearinghouse/data/brdcerc0004.html>.

USEPA (US Environmental Protection Agency) (2007a). M-3546, Test Method 3546 – Microwave extraction. In: EPA-SW-846. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf>.

USEPA (US Environmental Protection Agency) (2007b). M-8081 B, Test Method 8081B – Organochlorine pesticides by gas chromatography. In: EPA-SW-846. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf>.

USEPA (US Environmental Protection Agency) (2014). M-8270 D, Test Method 8270 D – Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. In: EPA-SW-846. Recuperado el 3 de junio de 2019 de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>.

- Van Afferden, M., Hansen A.M., Kasier C. (2006). Laboratory test system to measure microbial respiration rate . *International Journal of Environment and Pollution*. 26(1/2/3), 220-233.
- Varanini, Z. and Pintón, R. (2000). Direct Versus Indirect Effects of Soil Humic Substances on Plant Growth and Nutrition. Pintón, Valarini and Nannipieri (Ed.)- *The Rhixosphere*. Marcel Dekker, Inc. 141-150.
- Valdés, J. (2004). Evaluación de metales redox-sensitivos como proxies de paleoxigenación en un ambiente marino hipóxico del norte de Chile. *Revista Chilena de Historia Natural*. 121-138.
- Verma R., Suthar S. (2015). Lead and cadmium removal from water using duckweed – *Lemna gibba* L.: Impact of pH and initial metal load. *Alexandria Engineering Journal*. 54(4), 1297-1304. Recuperado el 23 de marzo de 2019 de <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.09.014>
- Villanueva Beltrán, J. T. (2011). Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo y propuesta de solución. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Ciudad de México.
- Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammass, N.K., (2004). Chemical precipitation. In: Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammass, N.K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*. 3. Humana Press, New Jersey, pp. 141–198.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H., Tang, H., (2008). Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *Journal Hazardous Materials*. 152, 93–99.
- Wedling L. A., Blomberg P., Sarlin T., Priha O., Arnold M. (2013). Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability. *Applied Geochemistry*, 37, 157-169.
- Wetzel, R. G. (2001). *Limnology. Lake and River Ecosystems*. Academic Press. 3. San Diego. 1006.

Anexo 1. Comportamiento de los metales por fases de experimentación

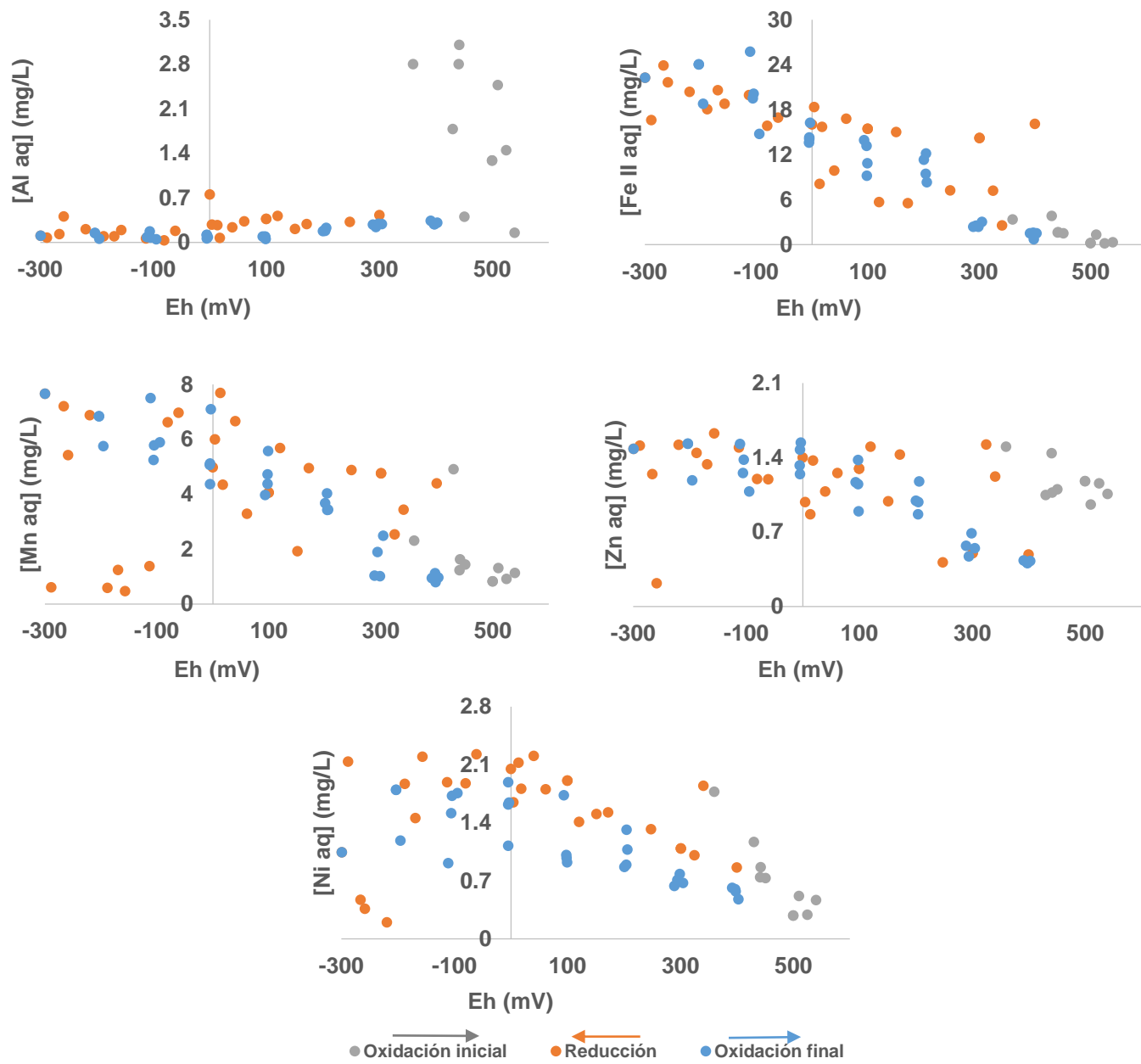


Figura 1. Comportamiento de metales por fases

Anexo 2. Comportamiento de metales respecto a cambios de pH

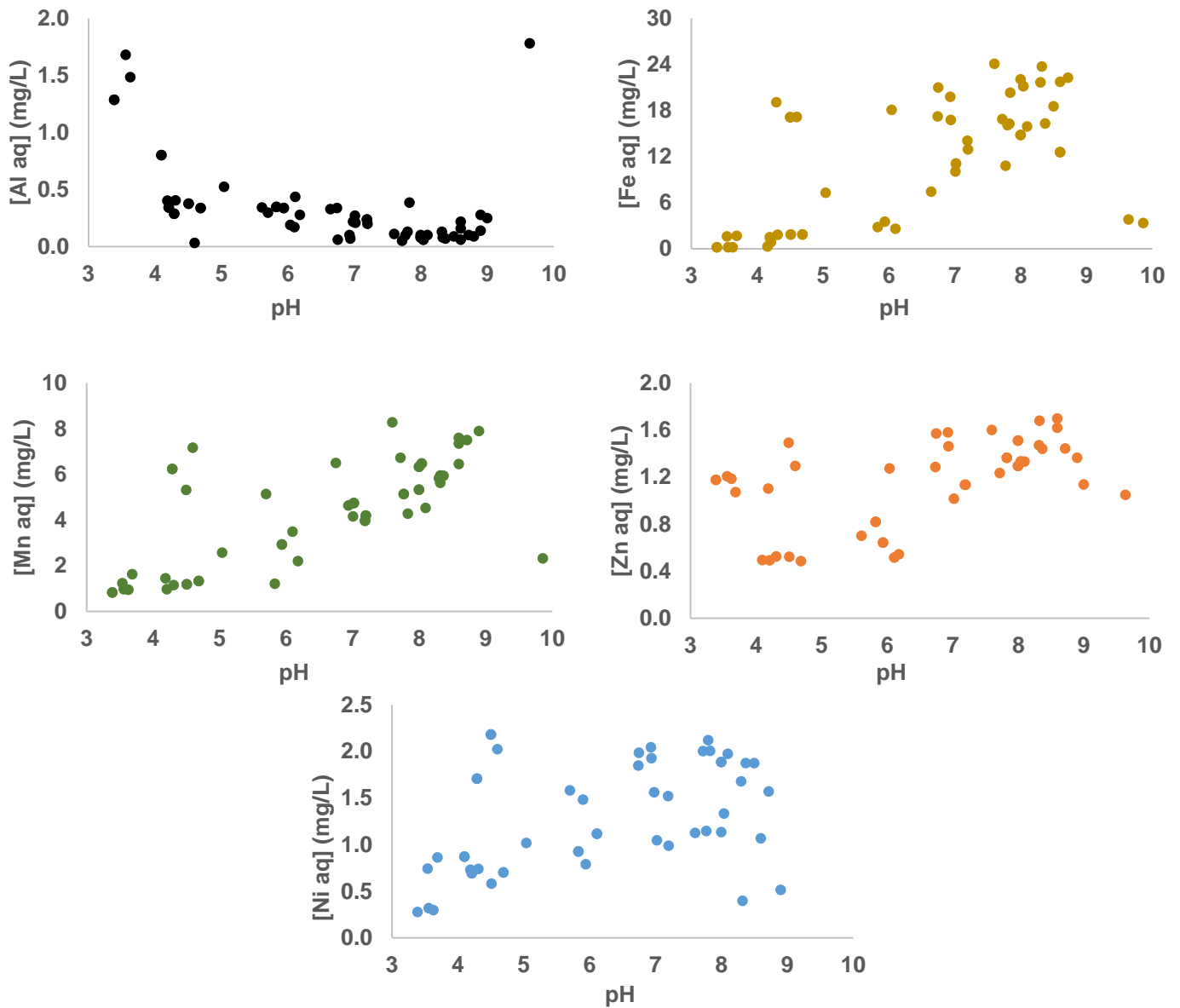


Figura 2. Variaciones de concentración de metales con cambios de Eh

**Anexo 3. Concentraciones de metales en agua de la presa
Valle de Bravo (Flores, CONAGUA 2019)**

Cinc			Hierro			Manganeso		
09-ene-18	CENTRO 1 (PC2) (S) TOX	0,7	07-feb-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1	17-abr-18	LA CORTINA (F) SED	0,1
07-feb-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,6	17-abr-18	LA CORTINA (F) SED	0,2	17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,1
17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,6	17-abr-18	LA CORTINA (M)	0,1	18-abr-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1
17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,6	17-abr-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,1	08-may-18	LA CORTINA (F) SED	0,1
04-sep-18	LA CORTINA (F) SED	2,2	17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,3	08-may-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,1
04-sep-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,6	17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,3	19-jun-18	LA CORTINA (F) SED	0,2
			17-abr-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,1	19-jun-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,1
			18-abr-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,2	19-jun-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,1
			18-abr-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,1	20-jun-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1
			18-abr-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,1	20-jun-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,2
			08-may-18	LA CORTINA (F) SED	0,6	03-jul-18	LA CORTINA (F) SED	0,1
			08-may-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,3	03-jul-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,2
			09-may-18	CENTRO 1 PC3 (S)	0,6	03-jul-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,1
			23-may-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1			
			23-may-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,1			
			05-jun-18	LA CORTINA (F) SED	0,1			
			06-jun-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,3			
			19-jun-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,1			
			19-jun-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,3			
			19-jun-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,2			
			20-jun-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,2			
			21-ago-18	LA CORTINA (F) SED	0,5			
			21-ago-18	LA CORTINA (M)	0,1			
			21-ago-18	LA CORTINA (S) TOX	0,2			
			21-ago-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,2			
			21-ago-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,6			
			21-ago-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,1			
			21-ago-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,1			
			21-ago-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,2			
			21-ago-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,1			
			08-ene-19	CENTRO 2 (P16) (M)	0,2			
			08-ene-19	CENTRO 2 (P16)(S)	0,1			

Aluminio					
17-abr-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,2	22-may-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,1
17-abr-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,2	22-may-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,1
17-abr-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,3	22-may-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,1
17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,3	22-may-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,2
17-abr-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,3	23-may-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1
17-abr-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,3	23-may-18	CENTRO 1 PC3 (M)	0,1
18-abr-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,3	23-may-18	CENTRO 1 PC3 (S)	0,2
18-abr-18	CENTRO 1 PC3 (M)	0,3	23-may-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,1
18-abr-18	CENTRO 1 PC3 (S)	0,2	23-may-18	CENTRO 2 PC4 (M)	0,1
18-abr-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,3	23-may-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,1
18-abr-18	CENTRO 2 PC4 (M)	0,3	05-jun-18	LA CORTINA (F) SED	0,1
18-abr-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,3	05-jun-18	LA CORTINA (M)	0,3
08-may-18	LA CORTINA (F) SED	0,2	05-jun-18	LA CORTINA (S) TOX	0,2
08-may-18	LA CORTINA (M)	0,1	05-jun-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,2
08-may-18	LA CORTINA (S) TOX	0,1	05-jun-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,3
08-may-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,1	05-jun-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,3
08-may-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,1	05-jun-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,2
08-may-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,2	05-jun-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,2
08-may-18	CENTRO 2 (P16) (F) SED	0,2	05-jun-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,2
08-may-18	CENTRO 2 (P16) (M)	0,1	06-jun-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,1
08-may-18	CENTRO 2 (P16)(S)	0,2	06-jun-18	CENTRO 1 PC3 (M)	0,2
09-may-18	CENTRO 1 PC3 (F) SED	0,2	06-jun-18	CENTRO 1 PC3 (S)	0,2
09-may-18	CENTRO 1 PC3 (M)	0,1	06-jun-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,2
09-may-18	CENTRO 1 PC3 (S)	0,1	06-jun-18	CENTRO 2 PC4 (M)	0,2
09-may-18	CENTRO 2 PC4 (F) SED	0,1	06-jun-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,1
09-may-18	CENTRO 2 PC4 (M)	0,1	18-jul-18	CENTRO 2 PC4 (M)	0,5
09-may-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,1	18-jul-18	CENTRO 2 PC4 (S)	0,5
22-may-18	LA CORTINA (F) SED	0,1	07-ago-18	LA CORTINA (F) SED	0,3
22-may-18	LA CORTINA (M)	0,2	07-ago-18	LA CORTINA (M)	0,6
22-may-18	LA CORTINA (S) TOX	0,2	07-ago-18	LA CORTINA (S) TOX	0,7
22-may-18	CENTRO 1 (PC2) (F) SED	0,1	07-ago-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,4
22-may-18	CENTRO 1 (PC2) (M)	0,1	07-ago-18	CENTRO 1 (PC2) (S)	0,4