



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

**Evaluación experimental de dos métodos para control  
de la eutroficación en un cuerpo de agua**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

**María Teresa García Gallardo**

TUTORA PRINCIPAL:

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

COMITÉ TUTOR:

**Dr. Víctor Manuel Luna Pabello, Facultad de Química, UNAM  
Dr. Martín Merino Ibarra, Instituto de Ciencias de Mar y Limnología, UNAM**

Ciudad de México, 2018.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Enrique César Valdez

Secretario: Dr. Martín Merino Ibarra

Vocal: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello

1<sup>er</sup> Suplente: M. C. Luis Alberto Bravo Inclán

2<sup>do</sup> Suplente: Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen

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

TUTOR DE TESIS:

Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen

---

FIRMA

## **Agradecimientos**

Agradezco

A la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado y por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo.

Mi total agradecimiento a la Dra. Anne Hansen por todas las oportunidades brindadas en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Gracias por incluirme en el proyecto UC-MEXUS y en el VI Congreso Internacional de Manejo de Sedimentos (I2SM).

Al Dr. Enrique César Valdez, M. C. Luis Alberto Bravo Inclán, Dr. Víctor Manuel Luna Pabello y al Dr. Martín Merino Ibarra por la revisión de este escrito y por sus acertadas observaciones.

A los compañeros del Laboratorio de Hidrogeoquímica, especialmente al M. en C. Axel Falcón, al M. en I. Carlos Corzo por el apoyo en campo y laboratorio. Y a la M. en C. Adriana Villa por las facilidades en el laboratorio y revisión de este escrito.

**A mi madre y mi padre, por las montañas de apoyo y el mar de oportunidades.**

# Índice

Resumen .....	IV
1. Introducción .....	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Hipótesis .....	3
1.3 Objetivo General.....	3
1.3.1 Objetivos particulares.....	3
2. Marco teórico.....	4
2.1 Eutroficación: causas y consecuencias .....	4
2.2 Fósforo en agua y sedimento .....	6
2.2.1 Carga interna de fósforo.....	8
2.3 Métodos de control de fósforo en cuerpos de agua .....	13
2.3.1 Oxigenación hipolimnética .....	16
2.3.2 Adsorbente Phoslock.....	20
2.4 Descripción de la zona de estudio: Presa Valle de Bravo .....	24
3. Metodología .....	26
3.1 Muestreo y caracterización de agua y sedimento.....	27
3.2 Evaluación de dos métodos para control de fósforo en agua y sedimento .....	30
3.2.1 Medición de parámetros de seguimiento en agua .....	32
3.2.2 Análisis estadístico de parámetros.....	33
4. Resultados y discusión .....	34
4.1 Análisis de sedimento .....	34
4.2 Evaluación de dos métodos para el control de fósforo en agua .....	35
4.2.1 Comportamiento de Eh y pH.....	35
4.2.2 Efecto de los tratamientos en fósforo total .....	37
4.2.3 Efecto de tratamientos en fosfato .....	39
4.2.4 Efecto de tratamientos en hierro .....	40
4.2.5 Efecto de tratamientos en manganeso .....	41
4.2.6 Efecto de tratamientos en nitrógeno total y sus derivados.....	42
4.2.7 Efecto de tratamientos en sulfato.....	44
4.3 Resultados de análisis estadístico.....	48
5. Comparación de métodos .....	52
6. Conclusiones.....	54
7. Recomendaciones .....	55
8. Referencias bibliográficas .....	56
9. Anexos.....	67
Anexo 1. Perfiles de temperatura y oxígeno disuelto.....	67
Anexo 2. Características del agua en la presa Valle de Bravo.....	68
Anexo 3. Método de extracción de fósforo en sedimento .....	69
Anexo 4. Determinación de cantidad de adsorbente Phoslock.....	70
Anexo 5. Contenido de metales en sedimento de la presa Valle de Bravo .....	71
Anexo 6. Compuestos monitoreados en la evaluación de oxigenación y Phoslock .....	72

## Índice de figuras

Figura 3.1 Metodología empleada para la evaluación de dos métodos para el control de fósforo. ....	27
Figura 3.2 Mapa de la Presa Valle de Bravo con concentraciones de fósforo total en sedimento y sitios de muestreo. ....	29
Figura 3.3 (A) Muestreo de agua con botella van Dorn. (B) Muestreo de sedimento con draga van Veen. ....	30
Figura 3.4 Reactores empleados para el control de fósforo. ....	31
Figura 3.5 (A) y (B) Toma de suspensión agua-sedimento. (C) Análisis de compuestos con métodos colorimétricos. ....	32
Figura 4.1 Potencial redox en los reactores experimentales. ....	36
Figura 4.2 pH en los reactores experimentales. ....	36
Figura 4.3 Efecto de los tratamientos en fósforo como fosfato. ....	45
Figura 4.4 Efecto de los tratamientos en fósforo total. ....	45
Figura 4.6 Efecto de los tratamientos en hierro divalente. ....	45
Figura 4.5 Efecto de los tratamientos en hierro total. ....	45
Figura 4.7 Efecto de los tratamientos en hierro trivalente. ....	46
Figura 4.8 Efecto de los tratamientos en manganeso total. ....	46
Figura 4.9 Efecto de los tratamientos en nitrógeno total. ....	47
Figura 4.10 Efecto de los tratamientos en nitrógeno como amonio. ....	47
Figura 4.11 Efecto de los tratamientos en nitrógeno como nitrato. ....	47
Figura 9.1 Perfil de oxígeno disuelto y temperatura en la presa Valle de Bravo. ....	67

## Índice de tablas

Tabla 2.1 Valores límite de la OCDE para clasificación trófica. ....	6
Tabla 2.2 Métodos de control de carga interna de fósforo.....	15
Tabla 2.3 Lagos eutróficos donde se ha empleado oxigenación hipolimnética para control de fósforo. ....	19
Tabla 2.4 Composición química de Phoslock. ....	20
Tabla 2.5 Lagos eutróficos donde se ha empleado Phoslock para controlar la carga interna de fósforo. ....	23
Tabla 3.1 Descripción de los sitios de muestreo. ....	28
Tabla 3.2 Tratamientos evaluados durante la evaluación del control de fósforo. ....	31
Tabla 3.3 Elementos y compuestos cuantificados durante la evaluación de oxigenación y Phoslock.....	32
Tabla 4.1 Materia orgánica y fósforo total en sedimento.....	35
Tabla 4.2 Análisis de correlación para dato de experimentos sin tratamiento y con oxigenación ( $\alpha = 0.10$ ). ....	49
Tabla 4.3 Análisis de correlación para datos de experimento con adsorbente Phoslock ( $\alpha = 0.10$ ). ....	50
Tabla 4.4 Análisis de varianza para las concentraciones de fósforo total. ....	51
Tabla 4.5 Análisis de varianza para las concentraciones de fósforo como fosfato.....	51
Tabla 5.1 Comparación de oxigenación hipolimnética y Phoslock. ....	53
Tabla 9.1 Características del agua de la presa Valle de Bravo. ....	68
Tabla 9.2 Determinación de dosis de Phoslock para control de fósforo en agua y sedimento. ....	70
Tabla 9.3 Concentraciones de metales en sedimento. ....	71
Tabla 9.4 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación sin tratamiento....	72
Tabla 9.5 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación de oxigenación. ....	72
Tabla 9.6 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación de Phoslock. ....	73

García-Gallardo, MT. (2018). Evaluación de dos métodos para el control de la eutroficación en un cuerpo de agua. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM. 71 pp.

## **Resumen**

La eutroficación es uno de los problemas más severos de contaminación de agua a nivel mundial. Se define como el enriquecimiento excesivo de nutrientes -fósforo (P) y nitrógeno (N)- que favorecen la producción primaria; provocando alteraciones físicas, químicas y biológicas que limitan los usos de agua. Los esfuerzos por controlar este problema en lagos y embalses de todo el mundo, se han centrado en el control de carga externa (descargas de aguas residuales y escurrimientos de la cuenca), que es la principal medida para controlar nutrientes. Sin embargo, se ha observado en algunos casos que aun controlando la carga externa, la carga interna (liberación de nutrientes del sedimento y por descomposición de materia orgánica) representa una importante y persistente fuente de nutrientes. Por ello, de manera complementaria se ha optado por emplear métodos que controlen la carga interna de nutrientes, o bien que sean aplicados en los casos donde controlar la carga externa resulta problemático o imposible.

Los métodos de control de carga interna tienen por objetivo reducir las concentraciones de nutrientes hasta los límites permisibles para un determinado uso, además, de mantener las condiciones para evitar su posterior liberación. En el caso específico de los cuerpos de agua dulce se controla frecuentemente el P, ya que su fuente de origen se limita únicamente a la fase mineral y hay un gran número de publicaciones que muestran que la reducción de este nutriente controla los síntomas de la eutroficación y permite cambiar el estado trófico de los cuerpos de agua.

La presente tesis tiene por objetivo evaluar experimentalmente y comparar bajo condiciones de laboratorio dos métodos de control de fósforo en agua y sedimento provenientes de la presa Valle de Bravo: oxigenación y el adsorbente Phoslock, con el objetivo de alcanzar a una concentración de  $P_T = 0.035$  mg/L en agua, límite superior de concentración que indica un estado mesotrófico.

La metodología que se llevó a cabo para esta evaluación consistió la obtención de muestras de agua y sedimento provenientes de tres sitios de la zona profunda de la presa Valle de Bravo en agosto de 2016. En el laboratorio se prepararon muestras compuestas de agua como de sedimento por separado. En el agua se analizaron parámetros fisicoquímicos iniciales y se adicionó  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (J. T. Baker, 99.5%) para obtener una concentración de  $\text{P}_T = 0.28 \text{ mg/L}$  y poder registrar los cambios causados por los tratamientos. Por su parte, en el sedimento se analizó la humedad, materia orgánica y la concentración total de P mediante el método de ácido perclórico que reporta Kou (1996) antes y después de los tratamientos.

La evaluación de los métodos de control de P se realizó con la incubación de tres reactores experimentales con agua y sedimento en relación 15:1 (p/p) (sin control de presión y temperatura): i) experimento sin tratamiento, en el cual se incubó agua y sedimento y se le suministró un flujo de  $\text{N}_2$  (g); ii) experimento de oxigenación, donde al sistema agua y sedimento y se le suministró un flujo de  $\text{O}_2$  (g) y iii) experimento de adsorción, donde se aplicó Phoslock: $\text{P}_T$  con relación 100:1 y se suministró un flujo de  $\text{N}_2$  (g). Los sistemas estuvieron sometidos a sus tratamientos por un período de 65 d, protegidos de la luz, a temperatura ambiente de  $26.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$  y agitación mecánica (80 rpm). Durante este tiempo se monitorearon Eh y pH y se tomaron 11 muestras de la suspensión para analizar los contenidos de  $\text{P-PO}_4$ ,  $\text{P}_T$ , Fe(II), Fe(III),  $\text{Fe}_T$ ,  $\text{Mn}_T$ ,  $\text{N-NH}_4$ ,  $\text{N-NO}_3$ ,  $\text{N}_T$  y  $\text{SO}_4$  con métodos colorimétricos.

Los resultados obtenidos en la cuantificación de  $\text{P}_T$  en sedimento muestran que la oxigenación permitió mayor retención que el adsorbente Phoslock al término de la evaluación de ambos métodos; pero que ante la condición sin tratamiento también se retuvo este nutriente a pesar de las condiciones reducidas. En lo referente a la concentración de este nutriente en agua, los resultados mostraron que ninguno de los tratamientos alcanzó la concentración de  $\text{P}_T$  deseada de  $0.035 \text{ mg/L}$  (estado mesotrófico). En el experimento sin tratamiento, se observaron fluctuaciones en la concentración de  $\text{P}_T$  durante los 65 d, pero no se registró un efecto en la concentración, ya que se registraron concentraciones inicial y final en  $0.19 \text{ mg/L}$  y  $0.20 \text{ mg/L}$ , respectivamente. En el mismo reactor se observó incremento de  $\text{P-PO}_4$  incrementó de  $0.09 \text{ mg/L}$  a  $0.13 \text{ mg/L}$ . Por su parte, el tratamiento de oxigenación permitió una reducción de  $\text{P}_T$  de  $19 \text{ mg/L}$  a  $14 \text{ mg/L}$ ; sin

embargo, el P-PO<sub>4</sub> permaneció constante (10 mg/L). Mientras, que la adición de Phoslock mostró resultados similares, reduciendo la concentración de P<sub>T</sub> de 0.18 mg/L a 0.13 mg/L, pero generó un incremento de P-PO<sub>4</sub> de 0.11 mg/L a 0.13 mg/L. Las mediciones de las concentraciones monitoreadas presentaron porcentaje de error obtenido en la cuantificación de las concentraciones fue de  $0.8 \pm 25.4$  %. El análisis estadístico demostró que el efecto de los tratamiento en la concentraciones de P<sub>T</sub> y de P-PO<sub>4</sub> no presentan una diferencia estadísticamente significativa ( $\alpha = 0.05$ ). El

En lo que respecta a los parámetros de seguimiento monitoreados, se observó que la oxigenación además de reducir la concentración de P<sub>T</sub>, redujo drásticamente la presencia de Fe(II) y también de Mn<sub>T</sub>. Mientras que, Phoslock tuvo nulo efecto sobre estos metales. La comparación de ambos métodos sugiere que el efecto de la oxigenación y el adsorbente Phoslock sobre el P<sub>T</sub> y P-PO<sub>4</sub> disuelto en agua no fue estadísticamente significativo, bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo. Lo que permite rechazar la hipótesis de trabajo que sugiere al adsorbente Phoslock como el mejor método para el control de cargas internas de P. Las correlaciones observadas entre los parámetros medidos no muestran en todos los casos los patrones esperados para ambientes reducidos y oxidados; inclusive se presentan comportamientos inversos.

Con base en los resultados obtenidos se sugiere continuar evaluando estos métodos para el caso de estudio abordado, considerando algunas modificaciones en el modelo experimental; tal como la conveniencia de mantener estático el sistema experimental y evaluar la respiración de agua y sedimento para entender mejor la dinámica de P con respecto a la degradación de materia orgánica y monitorear las fracciones de P después de los tratamientos para comprender mejor el proceso de adsorción – desorción de P.

**Palabras clave:** eutroficación, control de fósforo, oxigenación, Phoslock.

## **Abstract**

Eutrophication is one of the most severe problems of water pollution worldwide. It is defined as the excessive enrichment of nutrients - phosphorus (P) and nitrogen (N) - that origin primary production, causing physical, chemical and biological alterations that limit the uses of water. The efforts to control eutrophication in lakes and reservoirs of the world have been focused on external load control (discharge of wastewater and runoff from the basin), which is the main measure to control nutrients. However, in some cases it has been observed that even controlling this, the internal load (release of nutrients from the sediment and decomposition of organic matter) might represent an important and persistent source of nutrients. Therefore, it has been chosen to use control methods of internal load in a complementary manner or in cases where controlling external load is problematic or impossible.

The methods to control internal load will aim to reduce the concentrations of nutrients to the permissible limits for a specific use, in addition to maintaining the conditions for prevent their subsequent release. In the freshwater bodies, phosphorus is the nutrient that is frequently controlled, because it comes from mineral phase and there are a large number of well-documented articles that show that this P abatement also mitigates eutrophication symptoms.

The aim of this thesis is to evaluate experimentally and compare under laboratory conditions two methods for control of phosphorus in water and sediment from the Valle de Bravo reservoir, in the State of Mexico: oxygenation and the Phoslock adsorbent, with the aim of reaching a concentration of TP = 0.035 mg / L in water, upper limit of concentration indicating a mesotrophic state according to the OECD.

To evaluate this, a sampling of water and sediment was carried out at three sites in the deep zone of the Valle de Bravo dam in August 2016. From water sample were analysed physicochemical parameters in water, which was enriched with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (J.T. Baker, 99.5%) to obtain a concentration of TP = 0.28 mg / L. While, in the sediment, moisture, organic matter and total P concentration were analyzed by the perchloric acid method.

By the other hand, the evaluation of methods was carried out with the incubation of three experimental reactors with water and sediment in a proportion of 15: 1 (w/w), without considering pressure conditions: i) experiment without treatment, in which water

and sediment were incubated with a flow of N<sub>2</sub> (g); ii) oxygenation experiment, where the water and sediment system was supplied with a flow of O<sub>2</sub> (g) and iii) adsorption experiment, where Phoslock was applied with a ratio of 100:1 (TP:Phoslock) and also a flow of N<sub>2</sub> (g) was supplied. The systems were subjected to their treatments for a period of 65 d, protected from light, at room temperature of 26.5 ± 0.2 °C and mechanical agitation (80 rpm). During this time Eh and pH were monitored and samples of the suspension were taken to analyze the content of P-PO<sub>4</sub>, TP, Fe(II), Fe(III), TFe, TMn, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, -TN and SO<sub>4</sub> with colorimetric methods.

Results show that oxygenation allow more retention of P in sediment than Phoslock adsorbent at the end of evaluation. Regarding to the concentration of P in water, none of the treatments reached the desired TP concentration of 0.035 mg/L (mesotrophic state). In the experiment without treatment, fluctuations in TP concentration were observed, but no effect was recorded in the concentration, because the initial and final concentrations were registered at 0.19 mg/L and 0.20 mg/L, respectively. While, the P-PO<sub>4</sub> increased from 0.09 mg/L to 0.13 mg/L. On the other hand, the oxygenation treatment reduced the TP from 19 mg/L to 14 mg/L; however, P-PO<sub>4</sub> remained constant (10 mg/L). Meanwhile, the addition of Phoslock showed similar results, reducing the concentration of TP from 0.18 mg/L to 0.13 mg/L, but in this case it was generated an increase of P-PO<sub>4</sub> from 0.11 mg/L to 0.13 mg/L. However, the statistical analysis showed that these differences in TP and P-PO<sub>4</sub> concentrations did not present a statistically significant difference ( $\alpha = 0.05$ ). The percentage of error obtained in the quantification of the concentrations was 0.8 ± 25.4%.

Regarding the monitoring parameters monitored, it was observed that oxygenation, in addition to reducing the TP concentration, drastically reduced the presence of Fe(II) and also of MnT. While, Phoslock had no effect on these metals. The comparison of both methods suggests that the effect of oxygenation and Phoslock adsorbent on TP and P-PO<sub>4</sub> is not statistically significant, under the experimental conditions used in this work. This also makes it possible to reject the working hypothesis that suggests the Phoslock adsorbent as the best method for controlling internal phosphorus charges. Considering the correlation analyses it was observed that the measured parameters did not present the expected behaviour in a reduced and oxidised atmosphere. In fact, in some cases it was observed an

inverse pattern. Based on these results, it is suggested to continue evaluating these methods for this case of study, considering some modifications in the experimental model, such as the convenience of maintaining static the experimental system and evaluating the water and sediment respiration to better understand the dynamics of P with respect to the degradation of organic matter and also evaluate the fractions of P that participate in the release –adsorption process.

**Keywords:** eutrophication, phosphorus control, oxygenation, Phoslok.

## 1. Introducción

La eutroficación es uno de los problemas de contaminación de agua más frecuentes y severos a nivel mundial (Smith y Schindler, 2009; Lürling et al., 2016). Se define como el enriquecimiento excesivo de nutrientes -fósforo (P) y nitrógeno (N)- en un cuerpo de agua (CEPIS, 1989). Sus consecuencias son el crecimiento explosivo de algas, cianobacterias y macrofitas, que en conjunto producen cambios físicos, químicos y biológicos indeseables en un cuerpo de agua (Moreno et al., 2010; Márquez-Pacheco et al., 2013).

Las consecuencias visibles de la eutroficación son el crecimiento explosivo de algas, cianobacterias y macrofitas (Márquez-Pacheco et al., 2013; Moreno et al., 2010). Una de las consecuencias más importantes, es el agotamiento de oxígeno (O<sub>2</sub>) en las capas profundas (hipolimnio), producido por una alta tasa de degradación de algas y macrofitas que decaen al fondo y agotan el oxígeno disuelto (OD) en la interfaz agua-sedimento.

De acuerdo con el origen de los nutrientes, pueden definirse la carga externa e interna de nutrientes. La carga externa, incluye a los nutrientes provenientes de la cuenca y contenidos en descargas de agua residual, depositaciones atmosféricas, erosión y escorrentías del suelo. Mientras que, la carga interna comprende a los nutrientes liberados por la descomposición de materia orgánica (MO), a los nutrientes liberados por los organismos acuáticos y al P liberado del sedimento por la reducción de óxidos de Fe y Mn en ambientes con bajas concentraciones de oxígeno disuelto (OD) (Mazzeo et al., 2002; Cooke, 2005; Márquez-Pacheco et al., 2013).

El P es el nutriente que se controla frecuentemente en los cuerpos de agua dulce, bajo el principio del *nutriente limitante*, que es el primero en consumirse considerando la estequiometría N:P → 16:1 (necesaria para el crecimiento de las algas) (Correll, 1999) y porque el P posee limitadas fuentes de origen, principalmente la fase minera. En el agua, la distribución de P está relacionada con los compuestos de hierro (Fe), manganeso (Mn), aluminio (Al) y calcio (Ca); su presencia disuelta o precipitada depende de las reacciones de disolución, desorción y óxido-reducción que ocurren en el cuerpo de agua y especialmente en la interfaz agua-sedimento (Wetzel, 2001).

Durante décadas el control de carga externa de fósforo (CEP) se ha considerado como la principal estrategia para controlar la eutroficación (Gächter y Müller, 2003) y es por ello que continúa siendo la estrategia más empleada actualmente. Sin embargo, en algunos casos se ha observado que aun controlando ésta, la carga interna de fósforo (CIP) representa una importante fuente de este nutriente. Por ello, actualmente se ha optado por complementar el control de CE con métodos de control de CIP, tales como: la adición de sales, aplicación de adsorbentes, remoción de sedimento, oxigenación hipolimnética y aumento de circulación (UNESCO, 1992; CEPIS, 1996; Holdren et al., 2001; Cooke et al., 2005).

La oxigenación hipolimnética—aplicación de oxígeno puro a capas profundas— y el adsorbente Phoslock -arcilla modificada con lantano— son dos métodos cuya efectividad (mediante la reducción de P disuelto en agua y su retención en sedimento) ha sido comprobada en condiciones de laboratorio y en campo (Beutel y Horne, 1999; Haghseresht et al., 2009; Bishop et al., 2014; Copetti et al., 2016). Por ejemplo, Liboriussen y colaboradores (2009), reportaron que la oxigenación hipolimnética puede reducir entre el 38 – 88 % de P disuelto, siempre y cuando se mantenga oxigenada la interfaz agua-sedimento oxigenada. Mientras, que con el adsorbente Phoslock se han observado remociones cercanas al 90% de P en la columna de agua (Haghseresht et al., 2009; Liu et al., 2012 y Bishop et al., 2014).

En el presente trabajo serán evaluados en condiciones de laboratorio la oxigenación hipolimnética y el adsorbente Phoslock para controlar la CIP, considerando ésta como una de las medidas necesarias para el control de la eutroficación. Este control será evaluado mediante la reducción de P en agua y su retención en sedimento para alcanzar una concentración de  $P_T = 0.035$  mg/L, concentración que señala el límite superior de un estado mesotrófico de acuerdo con la OCDE (1982). Este estado productividad intermedia permite el uso del agua con fines abastecimiento de agua potable. Serán empleados agua y sedimento de la presa Valle de Bravo; la cual ha sido determinada como eutrófica (Pérez et al., 2007), condición que debe revertirse ya que esta presa provee agua al sistema Cutzamala, que abastece de agua potable a la Ciudad de México y su zona conurbada (CONAGUA-IMTA, 2015).

## **1.1 Justificación**

Se sabe que la principal medida para el control de nutrientes en un cuerpo de agua es el control de carga externa. Sin embargo, se ha reconocido la importancia de controlar la carga interna, como una medida complementaria para el control de la eutroficación o bien cuando resulte impracticable limitar los nutrientes en la cuenca de escurrimiento. Esto implica limitar física o químicamente los nutrientes disponibles para los organismos fotosintéticos, para lo cual se requieren pruebas experimentales en cada caso en particular.

Por ello, en la presente tesis se planteó una evaluación y comparación bajo condiciones de laboratorio de la oxigenación hipolimnética y el adsorbente Phoslock, en un sistema de agua y sedimento proveniente de la presa Valle de Bravo, una presa eutrófica con gran relevancia económica y ambiental para la ciudad de México y su zona conurbada; con el objetivo de reducir la concentración de este nutriente en el agua y mantenerlo retenido en el sedimento.

## **1.2 Hipótesis**

El adsorbente Phoslock controlará mejor la concentración de fósforo disuelto en agua que la oxigenación hipolimnética y contribuirá a mantenerlo retenido en el sedimento, debido a su amplio rango de aplicación.

## **1.3 Objetivo General**

Evaluar experimentalmente y comparar la oxigenación hipolimnética y la aplicación de adsorbente Phoslock para control de fósforo en un sistema agua-sedimento proveniente de la presa Valle de Bravo.

### *1.3.1 Objetivos particulares*

- Determinar la distribución de fósforo en sedimento antes y después de los tratamientos.
- Evaluar experimentalmente la aplicación de oxigenación hipolimnética para reducir la concentración de fósforo a un estado mesotrófico.
- Evaluar experimentalmente la aplicación del adsorbente Phoslock para reducir la concentración de fósforo a un estado mesotrófico.
- Comparar la eficiencia de los dos métodos para control de fósforo.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Eutroficación: causas y consecuencias

La eutroficación se define como el de enriquecimiento excesivo de nutrientes –N y P- en un cuerpo de agua, que no puede ser compensado por la mineralización (CEPIS, 1996) y que favorece la producción primaria; además de provocar cambios físicos, químicos y biológicos en los cuerpos de agua (Cooke et al., 2005). Este proceso ocurre de manera natural como resultado de una larga interacción entre los cuerpos de agua, las descargas de agua residual y la cuenca que rodea. Sin embargo, la intensificación de la agricultura y el desarrollo industrial han acelerado este proceso, haciéndolo llamar eutroficación antropogénica o cultural (Elser et al., 2007; Hupfer y Lewandowski, 2008) cuya apariencia se presenta en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Apariencia de un lago eutrófico.

Si los nutrientes provienen desde el exterior de un cuerpo de agua se conocen como *carga externa de nutrientes* (CE), la cual incluye al N y P contenidos en las fuentes puntuales (efluentes fácilmente identificables) como: las descargas de aguas residuales, descargas domésticas e industriales (Figura 2.2) (Guildford y Hecky, 2000; Mazzeo et al., 2002; Moreno et al., 2010). Asimismo, la CE comprende a los nutrientes y sus transformaciones que derivan de fuentes difusas, como resultado de las actividades agrícolas, urbanas e industriales y que llegan a los cuerpos de agua mediante el escurrimiento de la cuenca y de los suelos agrícolas, depositaciones atmosféricas y materiales arrastrados por la erosión (Bravo-Inclán et al., 2013).

Por su parte, la *carga interna de nutrientes* (CI), engloba a los nutrientes liberados dentro del cuerpo de agua durante la descomposición de MO, por la lisis de células microbianas, por procesos metabólicos de organismos acuáticos y a los nutrientes liberados desde el sedimento a causa de la disolución de óxidos metálicos de Fe, Mn y Al (Mazzeo et al., 2002; Moreno et al., 2010). Estos metales también quedan disueltos y limitan los usos y actividades que se desarrollan en el cuerpo de agua (Olvera, 1992; Bravo-Inclán et al., 2013).



**Figura 2.2 Fuentes de fósforo que llegan a un cuerpo de agua (Modificado de Lake Management, 2017).**

Las manifestaciones de la eutroficación son muy evidentes en los cuerpos de agua, entre ellas figuran la excesiva proliferación de algas, cianobacterias –donde destaca el género *Microcystis*, por ser patógena- y de plantas acuáticas o macrófitas -como el lirio acuático-. A consecuencia de lo anterior, se presentan cambios físicos, químicos y biológicos en la columna de agua, tales como el cambio de color, aumento de turbidez, disminución del volumen de líquido (Mazzeo et al., 2002; Ramírez et al., 2007), alteración en la dinámica de OD, cambios de pH, presencia de sustancias tóxicas y patógenos, así como la alteración en la distribución y abundancia de especies animales y vegetales (Corell, 1999; Holdren et al., 2001).

Con el objeto de ejecutar medidas de conservación, manejo y/o restauración en cuerpos de agua contaminados con nutrientes, se debe realizar una clasificación trófica de los cuerpos de agua (Olvera, 1992). Una de las clasificaciones más empleadas es la propuesta por la Organización

para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) en 1982 (Tabla 2.1), en la que destacan cinco categorías definidas por la concentración de fósforo total ( $P_T$ ), concentración de clorofila a (Chl a) y transparencia medida con el disco de Secchi ( $D_s$ ). De las cuales el estado mesotrófico es frecuentemente el objetivo a alcanzar, ya que presenta niveles intermedios de nutrientes y producción primaria que permiten emplear el agua para muy diversos fines.

**Tabla 2.1 Valores límite de la OCDE para clasificación trófica (OECD, 1982).**

Estado trófico	$P_T$ medio ( $\mu\text{g/L}$ )	Chl a ( $\mu\text{g/L}$ )		Transparencia $D_s$ (m)	
		Media	Máxima	Mínimo	Media
Ultraoligotrófico	< 4.0	<1	< 2.5	> 6	6 > 12
Oligotrófico	< 10	<2.5	<8	> 3	> 6
Mesotrófico	10 - 35	2.5 - 8	8 - 25	3 - 1.5	6 - 3
Eutrófico	35-100	8-25	25 - 75	1.5 - 0.7	3 - 1.5
Hipertrófico	> 100	>25	> 75	< 0.7	< 1.5

Para controlar este problema, los especialistas han recurrido a la limitación de condiciones que favorecen el crecimiento de los organismos fotosintéticos. Una de las teorías más empleadas es la del *nutriente limitante*, la cual implica la limitación física o química del P o el N para evitar el crecimiento explosivo de las algas. Sin embargo, esta teoría debe aplicarse con precaución, dado que pueden ser varios los factores que en conjunto limiten el crecimiento de las algas y plantas.

De acuerdo con Guildford y Hecky (2000), Wetzel (2001) y Cooke (2005) en ambientes dulceacuícolas se limita frecuentemente el P, ya que este deriva únicamente de la fase mineral, contrario al N que se haya de manera abundante en la atmósfera y desde donde puede ser metabolizado. El presente trabajo se enfoca a el control de P, considerando esta medida como parte de una serie de actividades complementarias que se deben tomar en conjunto con el control de CE, para mitigar la eutroficación en un cuerpo de agua.

## 2.2 Fósforo en agua y sedimento

El P se encuentra de manera natural en forma disuelta y particulada en los ambientes acuáticos como: ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), pirofosfatos ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), polifosfatos, ésteres de fosfato orgánico, fosfodiésteres y fosfato orgánico (Correll, 1999). Las formas químicas más comunes en el agua

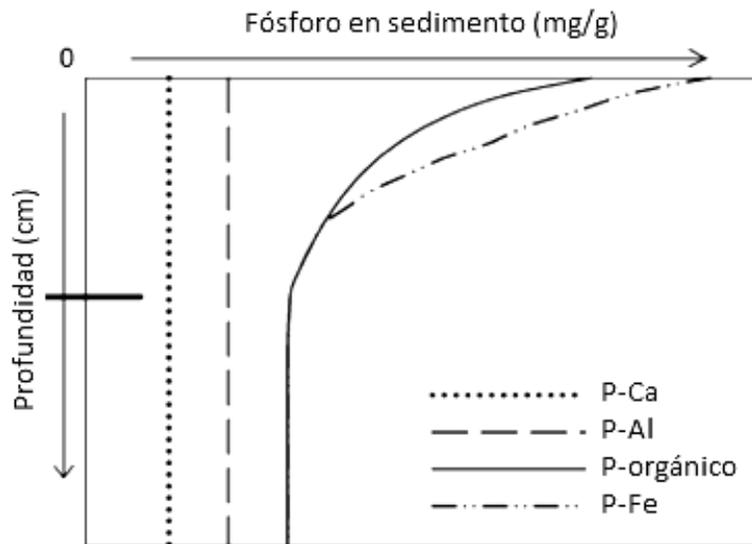
son el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), fosfato dihidrógeno ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) a  $\text{pH} = 8$  y el hidrógeno fosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a  $\text{pH} = 7$  (Canfield et al., 2005; Reynolds y Davies, 2001); que en el ambiente son química o enzimáticamente hidrolizados a ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), la única forma asimilable por las bacterias, algas y plantas (Correll, 1999).

En los sedimentos -agregación de minerales, especies orgánicas y agua- (Cristophoridis y Fytianos, 2006), el P es uno de los principales componentes y se sabe que del total de P presente en el sedimento, entre el 37 - 59% está unido a óxidos de Al/Fe, alrededor del 3 - 14% a óxidos de Fe/Mn y el 19 - 25% forma parte de las biomoléculas (Psenner, 1984; White, 2003). De acuerdo con Wetzel (2001) y White (2003) la presencia de P en la interfaz agua-sedimento se asocia a tres mecanismos:

- I. adsorción-precipitación, donde el P es inmovilizado con hidróxidos de Fe, Al y Ca, dando lugar a una fase inmóvil y a su difusión dentro de la matriz de sedimento. Esta etapa está relacionada directamente con el pH y el Eh.
- II. inmovilización e ingestión biológica, etapa donde el P es ingerido, fijado y posteriormente desechado por los microorganismos heterótrofos y autótrofos.
- III. lixiviación, que consiste en infiltraciones y lavado de suelos erosionados por las escorrentías temporales.

De acuerdo con Psenner (1984), una forma de referir al P contenido en sedimento es con respecto a los elementos que se asocia. Se definen entonces: P-intersticial, P-hidróxidos de Fe y Mn, P-soluble por reducción, P-unido a óxidos de Al y Fe, P-orgánico en sustancias húmicas, P-carbonatos y apatita, P orgánico hidrolizable y P residual. Su distribución en un perfil de sedimento puede observarse de manera general como lo indicó Boström et al., (1982) en la Figura 2.3, donde se observan mayores abundancias de P-orgánico en sustancias húmicas y de P-óxidos e hidróxidos de Fe en los primeros centímetros del sedimento; conforme la profundidad aumenta, éstas fracciones disminuyen y se vuelven constantes; tal como ocurre con las concentraciones de P-Ca y Al desde la superficie del sedimento. De acuerdo con Niemistö et al. (2011), los elementos a los que se asocia el P lo hacen más o menos susceptible a liberación, dependiendo del comportamiento de Eh y pH; de hecho él observó que el P-unido a óxidos de Al y Fe representa

la fracción más susceptible a liberarse y cuyo comportamiento presenta patrones relacionados con la estratificación térmica y con los cambios diurnos del sistema acuático.



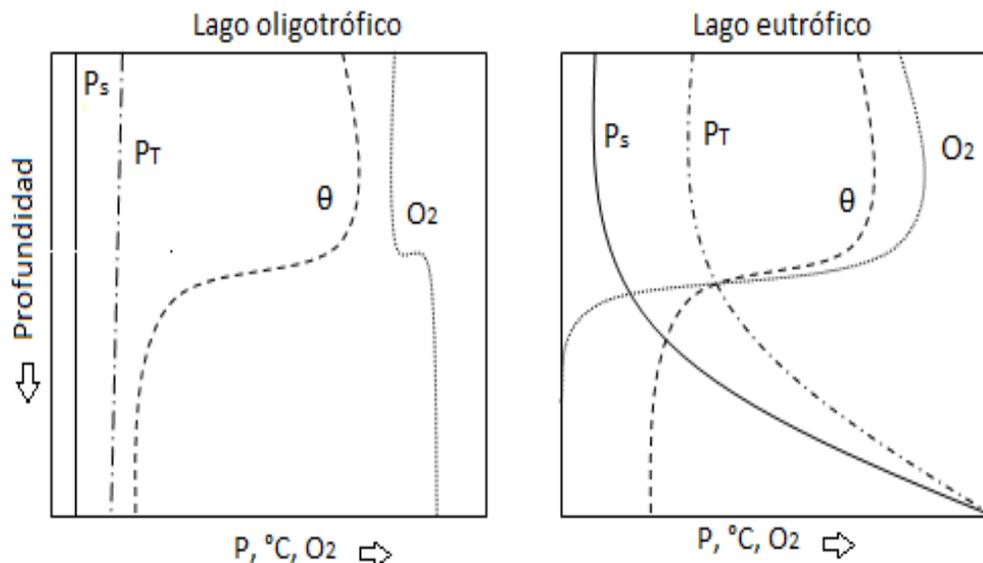
**Figura 2.3 Perfil hipotético de fósforo en sedimento (Modificado de Boström et al., 1982).**

### 2.2.1 Carga interna de fósforo

La carga interna de fósforo (CIP) se define como la liberación de este nutriente durante la degradación de MO, como producto del metabolismo de los organismos acuáticos y por disolución de minerales del sedimento. Esta liberación comprende una serie de complejas reacciones que dependen del P potencialmente liberable y su transformación diagenética, de la composición química de sedimento, las reacciones biogeoquímicas en la interfaz agua-sedimento, la carga externa de fósforo (CEP) y su sedimentación, de la hidrología y de la morfometría del lago (Hupfer y Lewandowski, 2008).

También se ha observado que la CIP está estrechamente vinculada con alta productividad de un cuerpo de agua, durante la cual se agota el  $O_2$  en las capas profundas (hipolimnio) y se produce anoxia hipolimnética ( $OD \leq 2$  mg/L) (Díaz, 2001) debido a una alta tasa de degradación de algas y macrofitas que caen en la interfaz agua-sedimento. Este fenómeno se agudiza especialmente en los lagos profundos con estratificación térmica, en los cuales se ha observado una relación positiva con el aumento en la concentración de P.

Un claro ejemplo de la relación entre el  $O_2$  y la abundancia de P en el hipolimnio fue reportado Wetzel (2001) (Figura 2.4), quien señaló que en lagos oligotróficos el P soluble ( $P_s$ ) y el P total ( $P_T$ ) presentan concentraciones bajas y constantes en toda la columna de agua. Mientras que, en un lago eutrófico con estratificación térmica (temperatura igual a  $\Theta$ ), se presenta una relación inversa entre el  $O_2$  y el  $P_s$  y el  $P_T$ , mostrando que los ambientes productivos y con bajas concentraciones de  $O_2$  se propician condiciones para la presencia y liberación de P en el hipolimnio (Hupfer y Lewandowski, 2008).



**Figura 2.4** Distribución vertical de fósforo soluble ( $P_s$ ), fósforo total ( $P_T$ ), temperatura del agua ( $\Theta$ ) y oxígeno disuelto ( $O_2$ ) en un lago estratificado de tipo oligotrófico y eutrófico (Wetzel, 2001).

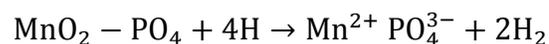
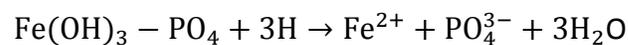
Respecto a la degradación y mineralización de MO, es el metabolismo microbiano el encargado del proceso de intercambio de P en la interfaz agua - sedimento y en la columna de agua, ya que metaboliza la alta proporción de P orgánico que se sedimenta mediante la descomposición aerobia y anaerobia. Este P es parcialmente asimilado y liberado como P inorgánico disuelto por organismos heterótrofos. Si la relación C:P > 80 en sustratos orgánicos, el P es asimilado por biomasa. Si la relación es C:P < 60, una gran cantidad de fosfato es liberado en forma inorgánica (Canfield et al., 2005). Esta vía de liberación es la que produce mayor liberación de P en ambientes óxicos; en el caso de los ambientes anóxicos la carencia de  $O_2$  obliga a los organismos a usar otros oxidantes inorgánicos como el  $NO_3^-$ , Mn(III) y (IV), Fe(III) y  $SO_4^{2-}$  (Lovley

et al., 1991). De modo que la actividad microbiana en conjunto con la dinámica de OD, crean cambios de potencial redox que afectan la reactividad, solubilidad y movilidad de los elementos presentes en el sistema.

Un segundo mecanismo de liberación de P, también relacionado con el metabolismo microbiano ocurre por parte de algunas bacterias facultativas que bajo condiciones anóxicas almacenan P como polifosfatos en sus células y luego lo liberan como fosfato ante condiciones de estrés (Kowalczevska-Madura y Gołdyn, 2009). Puesto que el metabolismo y la degradación microbiana consumen O<sub>2</sub> y libera P, se dificulta determinar si la escasez de O<sub>2</sub> es resultado de la eutroficación y le sigue la liberación de P, o bien la escasez de este gas es causa de la liberación de este nutriente (Hupfer y Lewandowsky, 2008).

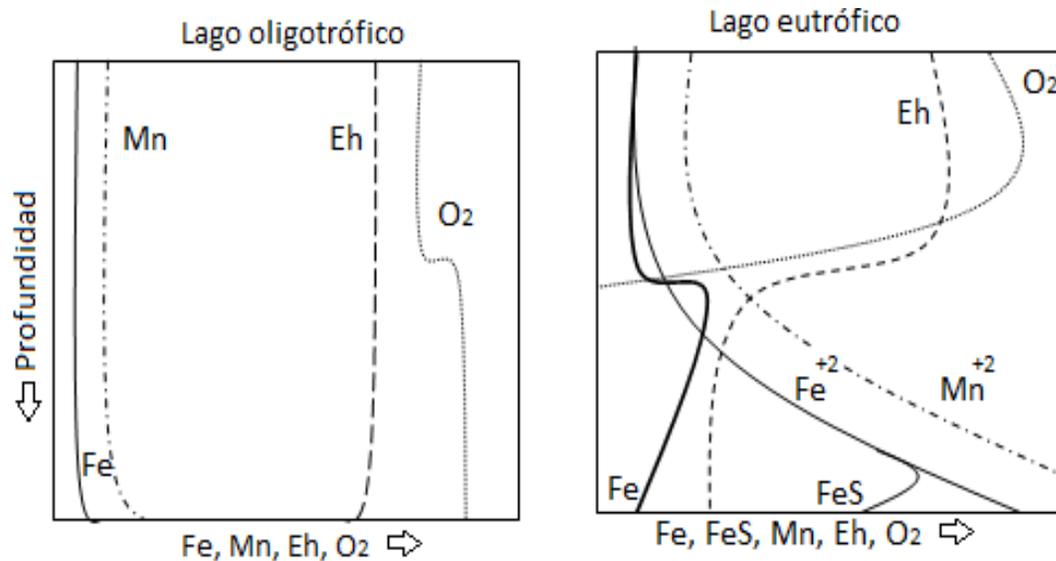
Por su parte, la liberación de P vía disolución de minerales en sedimento se debe principalmente a la disolución de óxidos e hidróxidos metálicos se ha observado en cuerpos de agua eutróficos con baja concentración de OD (Nürnberg, 1994) y un potencial redox (Eh) ≤ 50 mV (Hansen et al., 2015). En este caso, los óxidos metálicos de Fe y Mn se reducen a Fe(II) y Mn (II), respectivamente (Mazzeo et al., 2002; Moreno et al., 2010), los cuales también se liberan junto con otras sustancias en ambientes anóxicos, como el metano (CH<sub>4</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>S) y amonio (NH<sub>4</sub>) (Olvera, 1992; Bravo-Inclán et al., 2013). Las reacciones que implican la liberación de P unido a Fe y Mn se describen a continuación:

#### **Reducción de hierro y manganeso**



La relación de Fe y Mn reducidos y la presencia de P fueron estudiadas por Wetzel (2001), quien demostró bajas concentraciones de estos metales en la columna de agua en los lagos oligotróficos. Mientras que, en los lagos eutróficos con estratificación térmica y bajas concentraciones de O<sub>2</sub> se presentó una relación inversa de Fe(II) y el Mn(II) con el P<sub>s</sub> y P<sub>T</sub> (Figura 2.5). Otra fuente de liberación de P dentro de esta categoría se debe a los compuestos de Al y de Ca (carbonatos de fluorapatita) que también forman minerales con el P (Canfield et al., 2005;

Hupfer y Lewandowski, 2008) y cuya presencia disuelta o precipitada depende de Eh, pH, temperatura,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , bioturbación y mezcla (Kleeberg y Kozerki, 1997; Niemistö et al., 2011). Por su parte, la presencia de  $\text{SO}_4$  se ha postulado con un factor que interfiere en la reacción de P y Fe, debido a la formación de sulfuro de (FeS) que provoca que parte del P que puede ser inmovilizado quede libre para los organismos acuáticos.



**Figura 2.5** Distribución vertical de Fe, Mn, potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto ( $\text{O}_2$ ) en lagos estratificados de tipo oligotrófico y eutrófico (modificado de Wetzel, 2001).

Una vez liberado el P de la fase orgánica o mineral, éste se distribuye a los espacios intersticiales del sedimento y a la columna de agua mediante mecanismos de dispersión de tipo físicos, químicos y biológicos, tales como la desorción, disolución, intercambio de complejos, hidrólisis, difusión, turbulencia, bioturbación y ebullición de gases (Figura 2.6) (Cristophoridis y Fytianos, 2006; Wetzel, 2001); posteriormente continua permanentemente en un ciclo de conversión de fósforo particulado (FP) a fósforo disuelto (PD) y viceversa, como lo ilustra la Figura 2.7.

Por otra parte, la situación contraria a la liberación de P, es la retención de este nutriente en los sedimentos, condición que se busca con varios métodos de control de CIP (que se detallan más adelante) con el objetivo de inmovilizar física o químicamente el P y hacerlo inasequible para los organismos fotosintéticos. Este mecanismo depende de las características de los sedimentos,

además de la presencia de elementos de unión sensibles a cambios de potencial redox, como el hierro trivalente Fe(III), el manganeso tetravalente Mn(IV), los óxidos e hidróxidos de Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub>, respectivamente (Canfield et al., 2005); los cuales se unen al fosfato dejándolo adsorbido e inmóvil en la fase mineral, durante condiciones oxidadas. Uno los elementos más sensibles al pH es el calcio (Ca), el cual durante los periodos de alta productividad precipita al P en forma de hidroxiapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)) (Hupfer y Lewandowsky, 2008).

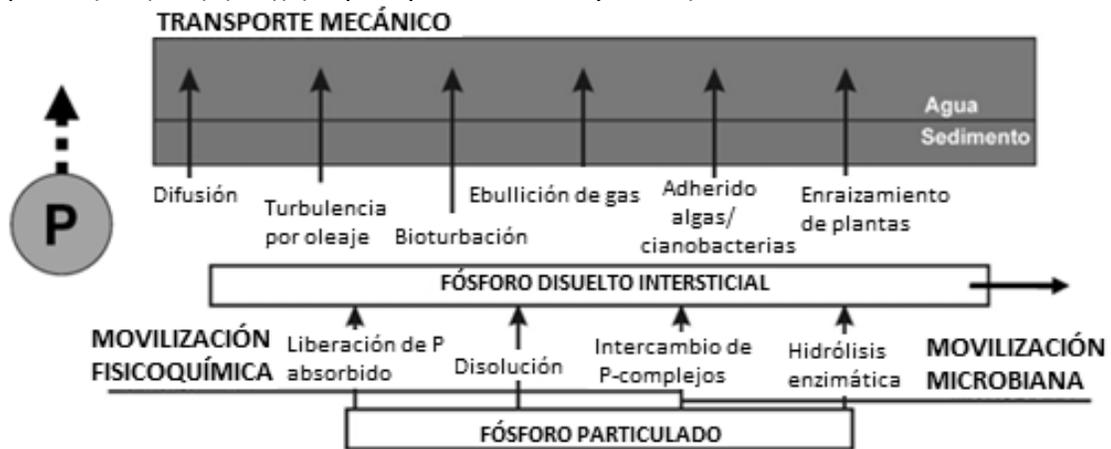


Figura 2.6 Movilidad del fósforo en la interfaz agua-sedimento de un cuerpo de agua (Modificado de Wetzel, 2001).

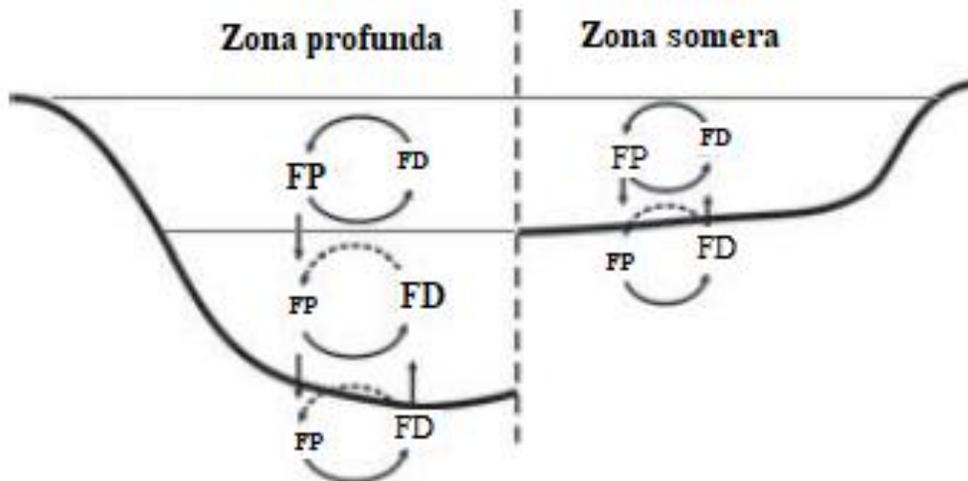
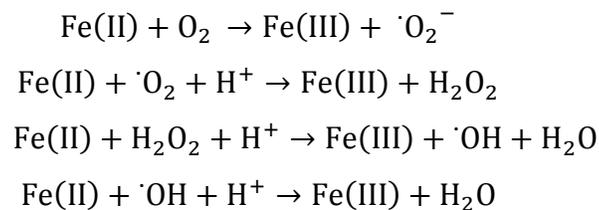


Figura 2.7 Rotación de fósforo en zona profunda y somera de un lago eutrófico. FP=Fósforo particulado; FD= Fósforo disuelto (Hupfer y Lewandowski, 2008).

En el caso específico del Fe, existen algunos trabajos que reportan el contenido de éste en sedimentos puede ser utilizado como indicador de su capacidad de retener P; Jensen et al. (1992)

reporta que una relación en peso  $\text{Fe:P}_T \geq 15$  demuestra una buena capacidad de retención. Las reacciones que implican este proceso de retención por Fe fueron descritas por Weiss (1935), a partir de cuatro pasos para la oxidación de Fe(II), en el cual el OD se reduce a agua a través de cuatro reacciones de transferencia de electrones que se muestran a continuación. Proceso de oxidación de hierro (Weiss, 1935):



### 2.3 Métodos de control de fósforo en cuerpos de agua

Desde los años 60s han sido ampliamente estudiados los métodos de control de P (Moreno et al., 2010) que implican limitar física, química o biológicamente las condiciones que favorecen el crecimiento de organismos fotosintéticos en un cuerpo de agua. De acuerdo con Holdren et al. (2001) existe tres tipos de proyectos para el control de P con base en el objetivo que se desea alcanzar:

- i. proyectos de restauración, que consideran el uso ecológico y pretenden regresar el cuerpo de agua a sus condiciones originales.
- ii. proyectos de manejo, en los que se busca mejorar la calidad para determinado uso.
- iii. proyectos de prevención, con los cuales se evitan los efectos adversos en el sistema acuático.

Por otra parte, los métodos de control de eutroficación se han dividido de acuerdo a la carga de nutrientes que controlan. Durante muchos años se ha considerado que el control de la CE (que incluye fuentes puntuales y difusas de contaminación) es la medida más eficaz y permanente para solucionar el problema de los nutrientes. Para ello, se implementaron medidas de restricción en el uso de detergentes fosfatados, manejo controlado de fertilizantes, tratamientos físico-químicos a afluentes, desvío de aguas residuales y el uso de zanjas de filtración, entre otros (UNESCO, 1992; CEPIS, 1996). Sin embargo, aun controlando la CE, existe poco control sobre las

fuentes de nutrientes difusas, como los escurrimientos de cuenca y deposiciones atmosféricas, lo que deja un proporción de nutrientes importante sin controlar.

Además, se ha observado en algunos casos que aun limitando la CE, la CI aporta cantidades considerables de nutrientes que mantienen por años las poblaciones de algas y plantas (Penn et al., 2000; Holdren et al., 2001). Estas observaciones hicieron que los especialistas comenzaran a proponer métodos para el control de CI, entre los que destacan la inactivación de nutrientes, dilución, oxigenación hipolimnética, el aumento de circulación, la remoción de aguas hipolimnéticas, disminución del nivel del lago, disminución del tiempo de retención del agua y el dragado de sedimentos (UNESCO, 1992; CEPIS, 1996; Beutel y Horne, 1999; Cooke et al., 2005); los cuales se describen en la Tabla 2.2. Estos métodos han tenido éxito por los resultados a corto plazo y porque en ocasiones los métodos de control de CE resultan más caros o impracticables.

Actualmente, se ha apostado por la combinación de técnicas que conjunten los beneficios de controlar los nutrientes que provienen del exterior, junto con el uso complementario de métodos que controlen la liberación de nutrientes dentro del cuerpo de agua. La elección del o de los métodos a aplicar estará en función de las características del cuerpo de agua (tiempos de retención, profundidad, hidrodinámica y concentraciones de nutrientes) y del objetivo que se tenga para controlar los nutrientes. Asimismo, la elección podría basarse en cuestiones de eficacia, en el tiempo que tomará en llegar a los resultados deseados, la longevidad de ellos, los efectos adversos que podría presentar y en los costos de aplicación (Holdren et al., 2001).

Previo a la aplicación de cualquier método se recurre a evaluaciones experimentales para observar la eficacia de las técnicas seleccionadas a escala laboratorio. En la presente tesis serán evaluados la oxigenación hipolimnética y el adsorbente Phoslock, los cuales han desencadenado numerosas investigaciones para evaluar su efecto y en algunos casos han resultado benéficos para el control de CIP (Beutel y Horne, 1999; Haghseresht et al., 2009; Liu et al., 2012; Bishop et al., 2014; Gerling et al., 2014 y Copetti et al., 2016).

**Tabla 2.2 Métodos de control de carga interna de fósforo en cuerpos de agua (UNESCO, 1992; CEPIS, 1996; Beutel y Horne, 1999; Holdren et al., 2001; Cooke et al., 2005).**

<b>Método</b>	<b>Descripción</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Aumento de la circulación</b>	Mezclado vigoroso de agua para romper la estratificación, impidiendo el crecimiento de algas al hacerlas circular fuera de la zona fótica.	Evita el estancamiento y la estratificación, incrementa mezcla y aireación superficial y disminuye el crecimiento de algas.	Altera la composición biótica de los cuerpos de agua y mantiene el P disponible para crecimiento de biomasa.
<b>Cobertura de sedimentos</b>	Cubrimiento de fondo con material para evitar la carga interna de nutrientes.	Reduce la interacción agua-sedimento y con ello la liberación de P, controla el crecimiento de algas y macrófitas.	Altera la comunidad microbiana en la interfaz sedimento-agua, es costoso y requiere aplicaciones periódicas.
<b>Dilución</b>	Aumento de flujo de agua de entrada, propiciando la dilución de nutrientes.	Reduce el tiempo de retención y reduce la concentración de contaminantes y controla el crecimiento de la biomasa.	Requiere grandes volúmenes de agua de buena calidad y es aplicable para cuerpos de agua pequeños.
<b>Disminución de nivel de lago</b>	Disminución de nivel de agua del lago para evitar la formación de la termoclina.	Reduce la carga interna de nutrientes y compuestos reducidos y controla la biomasa.	Requiere implementarse por largos períodos, no elimina nutrientes y altera la composición biótica.
<b>Dragado</b>	Extracción de sedimentos.	Aumenta la profundidad, remueve reservas de nutrientes, controla el crecimiento de algas y plantas.	Representa elevados costos y altera la composición biótica.
<b>Inactivación de nutrientes</b>	Adición de adsorbentes, o sales de Al y Fe como precipitantes.	Reduce la liberación de P y controla la biomasa.	Puede tener efectos tóxicos en flora y fauna acuática y se requieren aplicaciones periódicas.
<b>Oxigenación hipolimnética</b>	Disolución de oxígeno en el fondo de presas o lagos, sin alteración de termoclina, propiciando la formación de óxidos de Al, Fe y Mn.	Controla la liberación de P y compuestos en estado reducido, amplía el hábitat de organismos vivos y reduce biomasa.	Requiere de continuo suministro de energía, su eficiencia depende del control de carga externa y la presencia de Fe, y es reversible.
<b>Remoción de agua hipolimnética</b>	Remoción de agua profunda rica en nutrientes mediante bombeo.	Disminución de concentración de nutrientes.	Representa elevados costos y es aplicable en lagos de área reducida.

### 2.3.1 Oxigenación hipolimnética

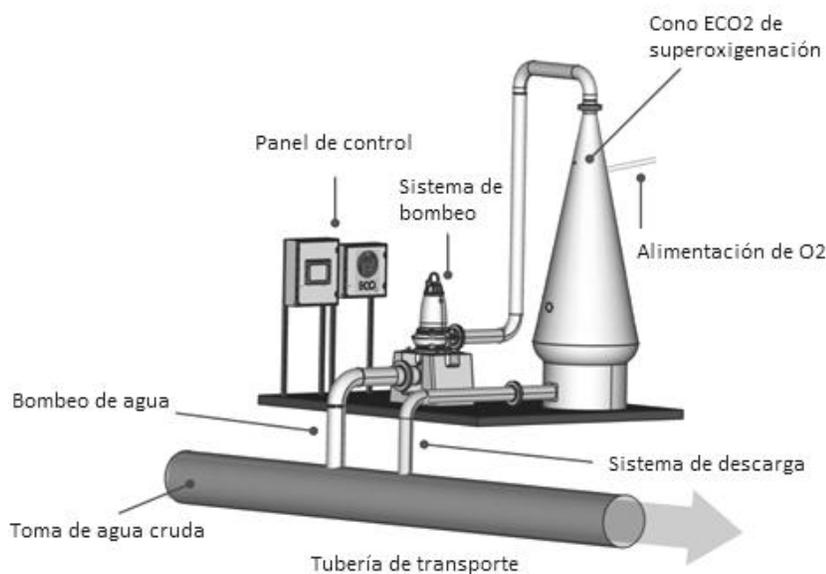
La oxigenación hipolimnética consiste en la tecnología de inyección de O<sub>2</sub> puro a las zonas profundas -donde la solubilidad de O<sub>2</sub> es mayor por la presión y baja temperatura- y permite alcanzar concentraciones de hasta 50 mg/L (Hansen y Márquez-Pacheco, 2017) conservando la estratificación térmica en el cuerpo de agua (Beutel y Horne, 1999; Gantzer et al., 2009). Este método es aplicado con el objetivo de revertir la anoxia hipolimnética -concentraciones de OD < 2 mg/L (Díaz, 2001) en lagos profundos, reducir la liberación de Fe y Mn reducidos desde el sedimento (Gerling et al., 2014); así como promover la adsorción de P por los óxidos e hidróxidos de Al, Fe y Mn P (Gerling et al., 2014).

Los sistemas empleados para oxigenación hipolimnética se dividen en:

- i. oxigenación por pluma de burbujas, el cual es un sistema que se instala a la orilla de cuerpo de agua, oxigena el agua de fondo en la superficie y la descarga de nuevo a la zona profunda.
- ii. oxigenación con difusor lineal, que consiste en la inyección de O<sub>2</sub> puro a través de difusores en el hipolimnio, mientras las burbujas suben por la columna de agua se disuelven y difunden.
- iii. oxigenación por cámara de contacto, que requiere una cámara sumergida, que mediante una sección descarga desde su fuente el O<sub>2</sub> y por la otra bombea agua que se oxigena en la cámara y posteriormente la descarga al hipolimnio (Beutel y Horne, 1999).

Aunque los mecanismos de oxigenación difieren, todos se plantean el mantenimiento oxidado de la interfaz agua-sedimento con concentraciones de OD mayores a 4 mg/L, sin alterar la termoclina creada durante el período de estratificación. Uno de los métodos comerciales de esta tecnología es el Cono ECO2 Speece, cuyo esquema aparece en la Figura 2.8. Este dispositivo consiste de un cono invertido al que se le bombea agua cruda en la parte superior y mientras ésta agua fluye a la base, las burbujas disueltas saturan de oxígeno el agua; que posteriormente se descarga en la zona profunda de cuerpo de agua.

La oxigenación hipolimnética ha sido considerada eficaz en algunos casos, porque además de controlar P, se ha observado una inhibición de la liberación de sustancias reducidas como el Fe(II), Mn(II),  $S^{2-}$  y  $NH_4$ , que alteran el olor y sabor de agua e interfieren con los tratamientos de potabilización (Olvera, 1992; Bravo-Inclán et al., 2003). Además, reduce las poblaciones de algas y cianobacterias; y en el fondo acelera el crecimiento bacteriano y la asimilación de N (Beutel y Horne, 1999; Cooke et al, 2005; Moore et al., 2012; Nygrén et al., 2017). Otras ventajas de la oxigenación son que presenta altas tasas de transferencia, requiere instalaciones compactas y menos espaciosas que las requeridas por sistemas de aireación, mantiene el hábitat de especies que habitan en el hipolimnio y aumenta su diversidad (Beutel et al., 1999; Beutel et al., 2008). También se ha observado que este método permite controlar mercurio (Hg) y metil mercurio (M-Hg) y de esta forma evita su bioacumulación en peces y zooplancton (Beutel et al., 2014).



**Figura 2.8 Sistema de oxigenación hipolimnética Cono Speece (modificado de ECO Oxygen Technologies, 2017).**

En comparación con la aireación hipolimnética, la oxigenación provee una mayor concentración de OD y presenta menores niveles de demanda de oxígeno (Beutel y Horne, 1999). Cabe mencionar que la instalación de los sistemas de oxigenación demandan conocer las concentraciones de Fe, Ca y  $SO_4$  en el sedimento (Gächter y Müller, 2003); así como propiciar un  $pH \leq 7$  (Cristophoridis y Fytianos, 2006) para aumentar la eficiencia.

Aunque este método ha sido considerado viable en términos de costo-efecto sobre todo para lagos con alto valor económico y social (Kuha et al., 2016), existen algunos trabajos que demuestran su baja eficacia en el control de nutrientes; tal es el caso del trabajo de Gächer y Müller (2003), quienes mostraron que el incremento de OD hipolimnético no redujo la liberación de P de sedimentos y tampoco incrementó la retención de P. Conjuntamente se ha observado que este método incrementa la demanda de O<sub>2</sub> en agua y sedimento y la temperatura del hipolimnio entre 0.5 y 2 °C (Gantzer et al., 2009; Liboriussen et al., 2009; Toffolon et al., 2013; Kuha et al., 2016).

Por otro lado, se conoce poco sobre los efectos adversos de la oxigenación con respecto a la liberación de contaminantes retenidos en la fase sólida, como contaminantes orgánicos y/o metales durante y posterior a su tratamiento. Asociado a lo anterior, esta técnica ha sido calificada como temporal y complementaria (Liboriussen et al., 2009), ya que sus efectos son reversibles en el momento en que los oxigenadores cesan su actividad, además de presentar variables tasas de difusión según la morfología del cuerpos de agua. Cabe mencionar, que su eficacia está sujeta a la concentración Fe en sedimento; además de ser limitada en ocasiones por la presencia S<sup>2-</sup> que compite con el P para formar complejos con el Fe (Gächer y Müller, 2003; Moore et al., 2012).

Los primeros sistemas de oxigenación se desarrollaron desde la década de los 70s, pero fue hasta los 80s que comenzaron a instalarse en diferentes países. En la actualidad, se han reportado casos de aplicación en New York, California, Tennessee, Canadá, Suiza, Ohio, Finlandia, Georgia, Washington (Beutel y Horne, 1999) y continúan siendo investigados en otros países. En la Tabla 2.3 se presentan algunos casos de lagos eutróficos en los cuales se aplicaron sistemas de oxigenación hipolimnética recientemente y se han observado reducciones en la CIP.

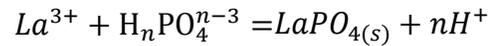
Tabla 2.3 Lagos eutróficos donde se ha empleado oxigenación hipolimnética para control de fósforo.

ND = No determinado

Autor	Ubicación	Lago	Área de lago (km <sup>2</sup> )	Profundidad (m)		Sistema de oxigenación	Volumen (m <sup>3</sup> )	Oxígeno aplicado (kg O <sub>2</sub> /d)	Período de oxigenación	P <sub>T</sub> inicial (mg/L)	Remoción final de P <sub>T</sub> (%)	Efecto en estado trófico
				media	máxima							
Liboriussen et al., 2009	Dinamarca	Hald	3.4	13.1	31	Pluma de burbujas	45 x 10 <sup>6</sup>	0.2	1985-2007	0.8	88	ND
		Vested	0.08	5	11.9		0.4 x 10 <sup>6</sup>	0.007	1995-2007	0.6	49	
		Viborg Nørresø	1.2	7	12		8.6 x 10 <sup>6</sup>	0.073	1996-2007	< 0.4	45	
		Torup	0.2	3.9	9.5		0.8 x 10 <sup>6</sup>	0.007	2002-2007	< 0.4	38	
		Fure	9.4	13.5	37.7		122.2 x 10 <sup>6</sup>	0.48	2003-2007	< 0.4	54	
Moore et al., 2012	USA	Newman	5.1	5.6	9	Cámara de contacto + aluminio	26.85 x 10 <sup>6</sup>	1360	1993-1996	~ 0.07	38	
Gerling et al., 2014	USA	Creek	1.19 x 10 <sup>-1</sup>	4	9.3	Pluma de burbuja	3.1 x 10 <sup>5</sup>	25	2013	~ 0.03	50	
Kuha et al., 2016	Finlandia	Jyväsjärvi	3.1	5.8	25	Pluma de burbuja	1.8 x 10 <sup>7</sup>	~2100	1993-2014	~ 0.03	Nula	Se mantuvo en estado oligotrófico

### 2.3.2 Adsorbente Phoslock

Phoslock es el nombre comercial de la arcilla de bentonita modificada con iones de lantano (La) (95% bentonita y 5% La), que se emplea para unir por quimisorción y de manera permanentemente el fosfato al sedimento, especialmente en su forma  $H_2PO_4^-$  (Haghseresht et al., 2009). Su composición aparece en la Tabla 2.4. Esta arcilla modificada posee alta afinidad al fosfato; y tras reaccionar forma un mineral insoluble llamado rabdofano (Haghseresht et al., 2009; Meis et al., 2013; Zamparas et al., 2015), el cual forma una barrera contra la liberación de P en capas superficiales y profundas durante movimientos de resuspensión. La formación de este mineral se observa en la siguiente reacción:



**Tabla 2.4 Composición química de Phoslock (Haghseresht et al., 2009).**

Composición química	Concentración (%)
SiO <sub>2</sub>	61.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.73
MgO	2.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.64
CaO	1.79
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.058
pH	7-7.5

Phoslock reacciona con proporción molar 1:1 (La:PO<sub>4</sub>), con resultados óptimos a pH entre 5 - 7 (Haghseresht et al., 2009; Ross et al., 2008), aunque mantiene su capacidad de adsorción bajo fluctuaciones de pH. Los resultados tras aplicar esta arcilla son inmediatos (Liu et al., 2012). Zamparas et al. (2015) observaron una eficiencia de adsorción de P de 93% en los primeros 50 minutos, a pH = 6; lo que coincide con porcentajes de remoción > 90% P que reportaron Waajen et al. (2015), Bishop et al. (2014), Liu et al. (2012) y Haghseresht et al. (2009). Al mismo tiempo, esta arcilla no afecta el pH ni la conductividad eléctrica del agua donde se aplica (Reitzel et al., 2013) y es fácil su aplicación, ya que sólo se requiere diluirla y aplicarla sobre la superficie del cuerpo de agua (como se muestra en la Figura 2.9), y esta reacciona durante su recorrido de superficie a fondo (Afsar y Groves, 2009).



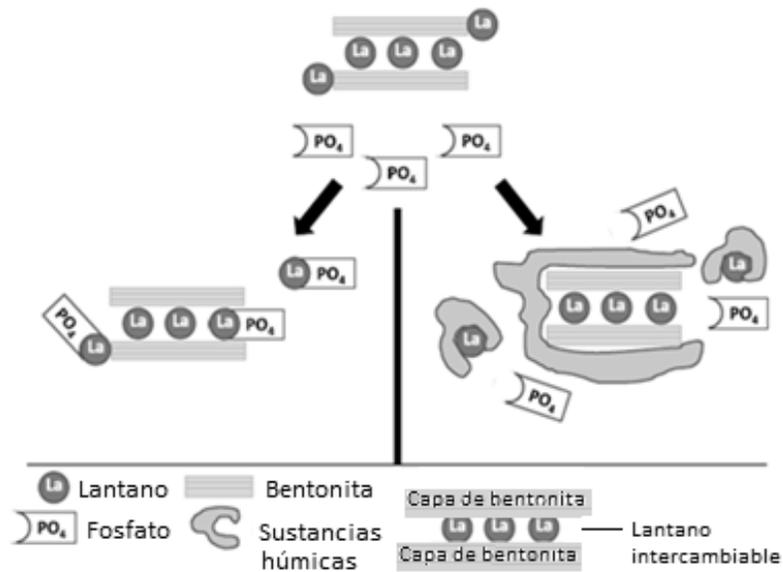
**Figura 2.9 Aplicación de Phoslock en cuerpos de agua (Aquatech, 2015).**

Entre los cambios que se observan durante su aplicación están: la turbidez temporal (Bishop et al., 2014), un posterior y progresivo aumento de claridad (Gunn et al., 2014; Waajen et al., 2015), disminución en la concentración de Chl a (Robb et al., 2003) debido a la reducción de biomasa, cambio en la comunidad de algas y macrófitas (Gunn et al., 2014; Bishop et al., 2014).

A pesar de los numerosos reportes sobre su alta eficiencia, existen algunos trabajos que han detallado interferencias con el método. Por ejemplo, los trabajos de Lürling et al. (2014), Copetti et al. (2016) y Dithmer et al. (2015) reportaron una correlación negativa de la adsorción con la presencia de carbono orgánico disuelto. También se ha observado limitación en la adsorción a causa de la presencia de oxianiones, sustancias húmicas y de pH alcalinos por la presencia de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). En este sentido, Ross et al. (2008) observó que  $\text{pH} > 9$  favorece la formación de hidróxidos de lantano, lo que contrarresta la posibilidad de controlar P.

Por su parte, la presencia de sustancias húmicas promueve la quelación de La y la bentonita, evitando de esta forma la formación de rabdofano que se ejemplifica en el Figura 2.10 (Lürling et al., 2014). Así mismo, no se recomienda su uso en agua salada, ni en época de alta actividad fotosintética (Copetti et al., 2016). A pesar de los reportes sobre su inocuidad, se ha observado que sí existe disolución de La, especialmente bajo condiciones alcalinas (Spears et al., 2013; Yamada-Ferraz et al., 2015), pero a niveles no tóxicos para los organismos acuáticos.

Phoslock ha sido evaluado en al menos en 200 casos de estudio alrededor de mundo; tanto en nivel de mesocosmos, como en laboratorio y en campo; de los cuales el 50% de los estudios se han realizado en Europa, el 30% en Australia y Nueva Zelanda, 13% en Norte América, el 2% en Asia y el 1% en África y Sudamérica (Copetti et al., 2016). En la Tabla 2.5 se citan algunos casos donde ha sido aplicada recientemente esta arcilla para el control de CIP.



**Figura 2.10 Funcionamiento de Phoslock con y sin presencia de sustancias húmicas (Modificado de Lürling et al., 2014)**

**Tabla 2.5 Lagos eutróficos donde se ha empleado Phoslock para controlar la carga interna de fósforo.**

ND = No determinado

Autor	País	Cuerpo de agua	Área de lago (km <sup>2</sup> )	Profundidad (m)		Relación (Phoslock:P)	pH	Volumen (m <sup>3</sup> )	P <sub>T</sub> inicial (mg/L)	P <sub>T</sub> removido (%)	P-PO <sub>4</sub> inicial (mg/L)	P-PO <sub>4</sub> removido (%)	Efecto en estado trófico
				media	máxima								
Haghsersht et al., 2009	Australia	Embalse Nursery	0.001	1	ND	100:1	9.1	ND	1.1	ND	0.98	98	ND
Liu et al., 2012	China	ALA River	0.008	2.5	ND	ND	7 - 9	~ 20000	2.2 - 2.4	ND	1.78 - 2	97	ND
Bishop et al., 2014	USA	Laguna Niguel	0.12	3.7	9.4	100:1	7.1 - 8.3	ND	1.1	80	0.98	95	ND
Gunn et al., 2014	UK	Loch Flemington	0.15	0.7	2.9	100:1	7	~ 441787	0.06	55	ND	ND	Eutrófico a mesotrófico
Waajen et al., 2015	Noruega	Kuil	0.06	4	9	100:1 Fe <sub>3</sub> Cl+Ca(OH) <sub>2</sub>	8.4	268000	0.05	60	ND	ND	Eutrófico a mesotrófico
Yamada-Ferraz et al., 2015*	Brasil	Mesocosmos en lago Ibirité	2.9 x 10 <sup>-7</sup>	3	6	100:1	6.5-7.5	4.7	20	ND	ND	81	ND
Márquez-Pacheco et al., 2013	México	Mesocosmos en la presa Valle de Bravo, considerando reducción de CEP	3.1 x 10 <sup>-7</sup>	ND	6	100:1	8.7	3.8	0.07	ND	0.06	75	Eutrófico a mesotrófico

## 2.4 Descripción de la zona de estudio: Presa Valle de Bravo

Las muestras de agua y sedimento empleadas en el presente estudio fueron extraídas de la presa Valle de Bravo (Figura 2.11) que se localiza en el municipio de Valle de Bravo, en el Estado de México a 19°21'30'' latitud norte y 100°11'00'' longitud oeste, a una altitud de 1830 msnm. Esta presa fue construida en 1947 como parte de Sistema Hidroeléctrico Miguel Alemán. Actualmente, este embalse aporta el 40% (6 m<sup>3</sup>/s) de agua al Sistema Cutzamala, el cual distribuye agua potable a la Ciudad de México y su zona conurbada (CCBVA, 2005).

El área superficial de la presa es de 1680 ha, tiene un volumen promedio de 328 Mm<sup>3</sup>. Su profundidad promedio de 19.5 m y la máxima es de 38 m cerca de la cortina, la temperatura media en el epilimnio es de 25°C y en el hipolimnio de 18°C (Hansen y Márquez-Pacheco, 2012; Hansen y Márquez-Pacheco, 2015).



**Figura 2.11 Imagen de la presa Valle de Bravo.**

La presa se considera monomítica ya que estratifica de marzo a octubre (Ramírez-Zierold et al., 2010; Hansen y Márquez-Pacheco, 2015). La precipitación promedio en la zona es de 928 mm, siendo los meses de julio a septiembre los que presentan mayor precipitación y en los que se presenta la mayor extracción de agua 10 m<sup>3</sup>/s (Pichardo, 2007). Este embalse se encuentra asentada sobre rocas de tipo metamórfico, en suelos de tipo vertisol y luvisol (INEGI, 2005).

Respecto a los sedimentos, abundan los limos ( $67 \pm 10\%$ ) y arcillas ( $32 \pm 10\%$ ) (CONAGUA-IMTA, 2009; Hansen y Márquez-Pacheco, 2017).

Esta presa presenta problemas de contaminación (Figura 2.12) y ha sido considerada como eutrófica (Pérez et al., 2007). Este problema se ha desarrollado por el incremento de nutrientes que son vertido a la presa por medio de descargas de aguas residuales de las poblaciones de Valle de Bravo, Avándaro y comunidades aledañas; además de descargas de granjas acuícolas, granjas porcinas, escurrimientos de zonas boscosa, pastizales y tierra agrícola. La presa recibe las aguas de los ríos Amanalco, Molino, San Diego, de los arroyos Carrizal y las Flores-Tizates y Yerbabuena-Santa Mónica y escurrimientos de la cuenca San Simón y Laderas, (CCVBA, 2005; INECC, 2009; CONAGUA-IMTA, 2014; Villanueva, 2011).

Se ha estimado que la CEP de esta presa es de 65.64 ton/año y la carga externa de N de 245.31 ton/año (Villanueva, 2011). Mientras que, la CIP se ha estimado en  $24.2 \pm 2.5$  ton/año (Hansen y Márquez-Pacheco, 2015). Puesto que la CE representa más de 50% de la concentración de nutrientes de la presa, se reconoce la gran importancia de controlar los nutrientes que entran desde el exterior; pero dadas las condiciones de la presa resulta también útil el análisis y la evaluación de las medidas de control de CIP para su saneamiento (Villanueva, 2011).



**Figura 2.12 Apariencia del agua en las orillas de la Presa Valle de Bravo en agosto de 2016.**

### **3. Metodología**

La evaluación de métodos para el control de P con oxigenación y el adsorbente Phoslock se llevó a cabo en reactores con agua y sedimento provenientes de la presa Valle de Bravo, en ellos se monitorearon: Eh, pH, P-PO<sub>4</sub>, P<sub>T</sub>, Fe(II), Fe(III), Fe<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N<sub>T</sub> y SO<sub>4</sub> para observar el efecto de estos tratamientos sobre ello. La metodología empleada se ilustra en la Figura 3.1.

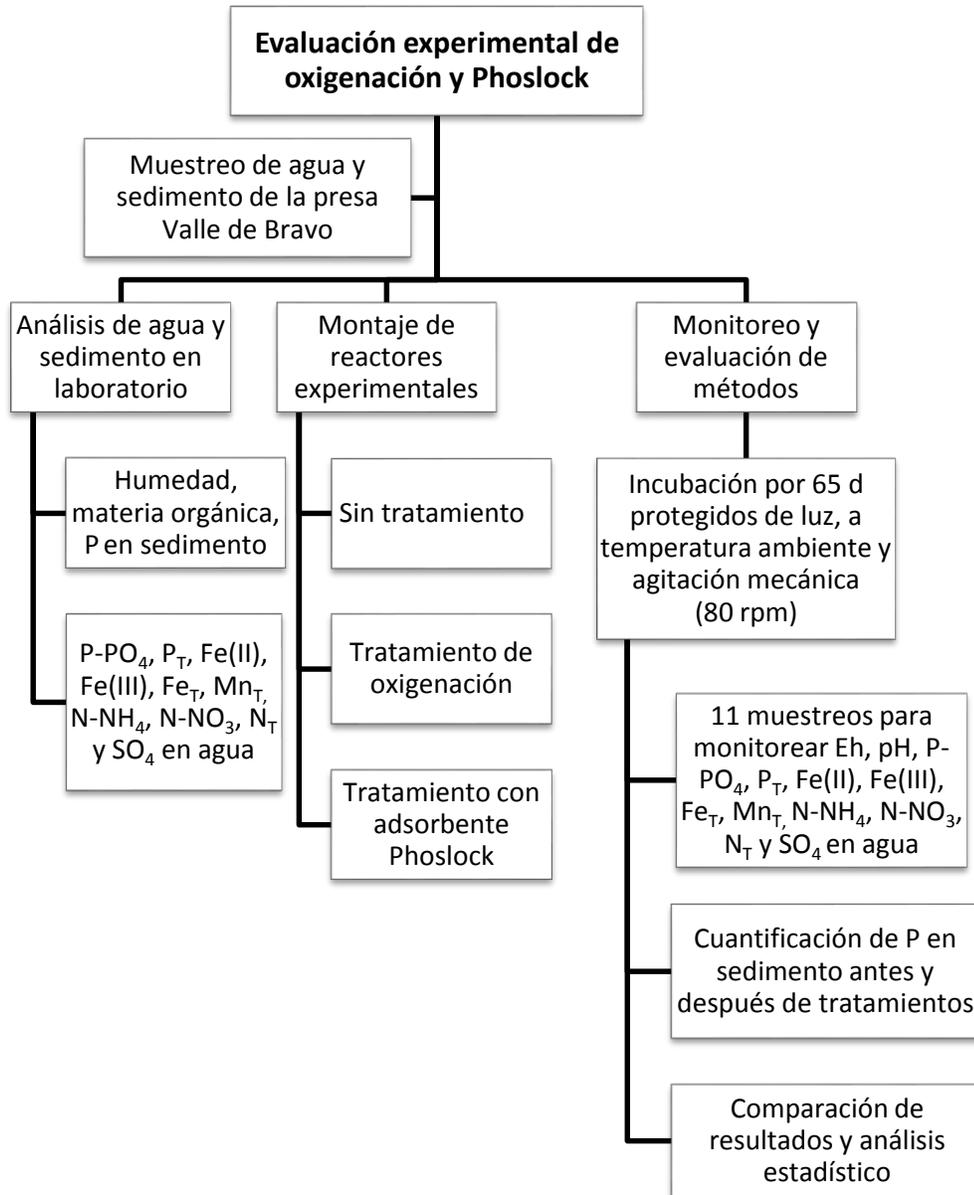


Figura 3.1 Metodología empleada para la evaluación de dos métodos para el control de fósforo.

### 3.1 Muestreo y caracterización de agua y sedimento

Durante los días 15 y 16 de agosto se tomaron muestras de agua y sedimento superficial en tres sitios de la zona profunda de la presa Valle de Bravo (Tabla 3.1 y Figura 3.2). Los sitios de muestreo fueron seleccionados por presentar altas concentraciones de  $P_T$  y MO de acuerdo con el estudio realizado por CONAGUA-IMTA (2009).

Las muestras de agua se obtuvieron con botella van Dorn horizontal de 2 L (Wildco Instruments) (Figura 3.2 A) en el punto medio del epilimnio (~ 6 m) y el punto medio del hipolimnio (~ 20 m) y fueron almacenadas en botellas de polietileno. Estos puntos de muestreo se determinaron considerando el perfil de temperatura (T) y oxígeno disuelto (OD) realizado en el punto 1, con la sonda multiparamétrica Hydrolab DS5 (Hach, Loveland, USA) tomando medición a distancias de un metro hasta la profundidad de 31 m (ver Anexo 1). Además, se analizaron los parámetros físicoquímicos del agua, tales como-. pH, Eh, Al, Fe<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N<sub>T</sub> y SO<sub>4</sub> cuyos valores se reportan en el Anexo 2. Por su parte, las muestras de sedimento se obtuvieron con la draga van Veen (Figura 3.2 B) y se colectaron los primeros cinco centímetros superficiales de cada muestra con cuchara de acero inoxidable, mismas que se almacenaron en bolsas herméticas y fueron mantenidas en hielo hasta el laboratorio, donde se refrigeraron a 4°C hasta su uso.

**Tabla 3.1 Descripción de los sitios de muestreo.**

<b>Sitio de muestreo</b>	<b>Coordenadas</b>	<b>Profundidad (m)</b>	<b>Profundidades de muestreo (m)</b>	<b>Descripción</b>
1	19° 12' 25.926''N 100° 10' 12.774''O	34.4	6 y 24	Cercano a la cortina de la presa.
2	19° 11' 20.772''N 100° 08' 29.328''O	27.8	6 y 19	Cercano de la cabecera municipal de Valle de Bravo.
3	19° 10' 47.280''N 100° 07' 53.844''O	23.0	6 y 17.5	Cercano a la desembocadura de río Molino.

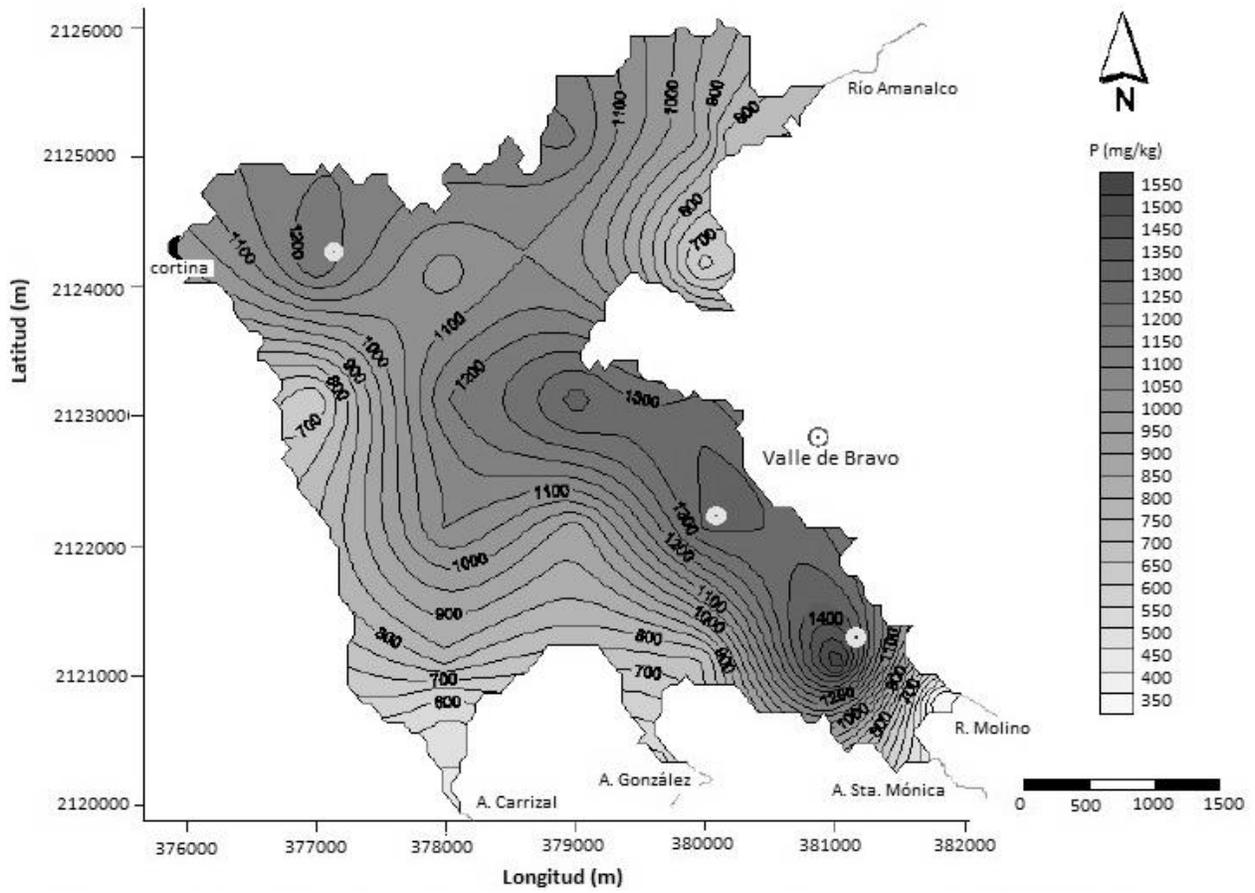


Figura 3.2 Mapa de la Presa Valle de Bravo con concentraciones de fósforo total en sedimento y sitios de muestreo (Modificado de CONAGUA-IMTA, 2009).



**Figura 3.3 (A) Muestreo de agua con botella van Dorn. (B) Muestreo de sedimento con draga van Veen.**

Al igual que con el agua, se preparó una muestra compuesta de sedimento húmedo (v/v) a partir de volúmenes iguales de cada sitio de muestreo. En la muestra compuesta se cuantificó el porcentaje de humedad por de acuerdo con el método de D 2974-00 (ASTM, 2000), para lo cual se secó el sedimento a 105°C hasta obtener el peso constante. Esta determinación permitió calcular la cantidad de sedimento y adsorbente que sería empleado en el experimento.

Por su parte el contenido de MO en sedimento se determinó por calcinación de una porción homogénea de sedimento de 5 g a 555°C por dos horas en la mufla Thermo Scientific Linderberg Blue M de acuerdo con el método de Zagal y Sadzawka (2007). El contenido de metales del sedimento se determinó en el laboratorio TestAmerica mediante el método 6020 A (EPA, 1986).

El contenido de P en el sedimento inicial y posterior a los tratamientos se analizó con la extracción de  $\text{HCl}_4$  de Kou (1996), para ello se digirió la MO en una muestra de 2 gr de sedimento seco con  $\text{HNO}_3$  concentrado sobre la parrilla caliente, posteriormente se agregó ácido perclórico al 70 % a 203 °C durante 20 min (Anexo 3).

### **3.2 Evaluación de dos métodos para control de fósforo en agua y sedimento**

En reactores de vidrio de borosilicato, con capacidad de 4 L (Figura 3.4), se adicionaron 1.2 L de muestra compuesta de agua (enriquecida previamente) y 2.4 L de muestra compuesta de sedimento húmedo (237.6 g peso seco), conservando una relación 15:1 (p/p). En total se instalaron tres reactores:

- i. experimento sin tratamiento, donde se inyectó  $\text{N}_2$  (g) industrial marca Infra (Pureza 98%) para crear una atmósfera libre de  $\text{O}_2$  y así evitar la oxidación de los metales. Este reactor asemeja las condiciones reducidas y anóxicas que se observan en la interfaz agua-sedimento durante la etapa de estratificación en la presa de origen.
- ii. experimento de oxigenación, para ello, se inyectó un flujo continuo de  $\text{O}_2$  (g) industrial marca Infra (Pureza 98%); esto con el objetivo de simular una saturación de OD en el

ambiente y lograr condiciones oxidantes como se logra con la instalación de oxigenadores hipolimnéticos.

- iii. experimento de adsorción, donde se aplicó Phoslock, para lo que se le aplicó un flujo constante de N<sub>2</sub> (g) industrial marca Infra (Pureza 98%) y con ello poder observar únicamente el efecto del adsorbente.

El adsorbente se aplicó considerando la relación 100:1 (Phoslock:PO<sub>4</sub>) recomendado por CONAGUA-IMTA (2010); en este caso resultó 6.25 gramos de arcilla. Estos reactores una vez montados se dejaron en reposo y protegidos de luz durante cuatro días para obtener las condiciones de equilibrio entre el agua y sedimento. El experimento inició con el flujo de gases y la adición de adsorbente en el tercer reactor. La evaluación se realizó por un período de 65 días con un monitoreo de parámetros físico-químicos y una cuantificación de elementos químicos, que se detallan en la Tabla 3.3 y en la siguiente sección.



**Figura 3.4 Reactores empleados para el control de fósforo.**

**Tabla 3.2 Tratamientos evaluados durante la evaluación del control de fósforo.**

Reactor	Tratamiento	Suministro de gas	Temperatura (°C)	Luz	Agitación mecánica (rpm)	Parámetros de seguimiento en agua
1	Sin tratamiento	N <sub>2</sub>	26.5 ± 0.2°C	Ausente	80	

2	Oxigenación	O <sub>2</sub>				Eh y pH, P-PO <sub>4</sub> , P <sub>T</sub> , Fe(II), Fe(III), Fe <sub>T</sub> , Mn <sub>T</sub> , N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> , N <sub>T</sub> y SO <sub>4</sub> .
3	Phoslock	N <sub>2</sub>				

### 3.2.1 Medición de parámetros de seguimiento en agua

Para la cuantificación P-PO<sub>4</sub>, P<sub>T</sub>, Fe(II), Fe(III), Fe<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N<sub>T</sub> y SO<sub>4</sub>, se obtuvieron muestras de 60 mL de la suspensión homogénea de agua-sedimento de cada reactor con jeringa y manguera de silicón previamente lavadas (USEPA, 2007) (Figura 3.5 A y B). Esta suspensión se centrifugó 10 minutos a 12 000 rpm y se separó el sobrenadante, para la medición de los elementos mencionados con colorimétricos de Merck (Figura 3.5 C) y el espectrofotómetro Pharo 300 (Merck, 2016) que se enlistan en la Tabla 3.3. El muestreo se realizó los días 0, 1, 2, 3, 4, 7, 10, 16, 22, 29 y 65, realizando el duplicado de 10% de total de los análisis realizados.

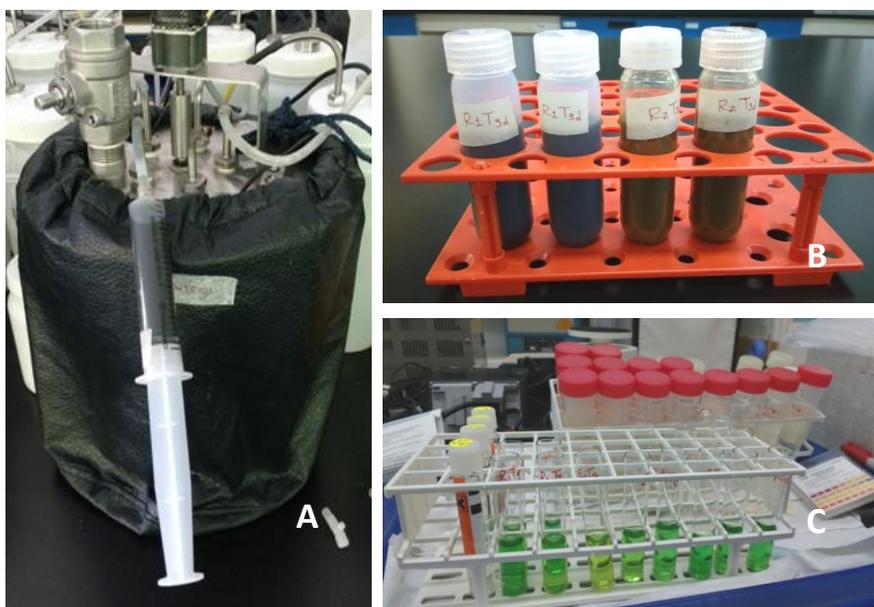


Figura 3.5 (A) y (B) Toma de suspensión agua-sedimento. (C) Análisis de compuestos con métodos colorimétricos.

Tabla 3.3 Elementos y compuestos cuantificados durante la evaluación de oxigenación y Phoslock.

Elemento/Compuesto	Prueba (Merck, 2016)	Desviación estándar de método (mg/L)	Método estándar
P-PO <sub>4</sub>	14848	±0.02	APHA 4500-P E
P <sub>T</sub>	14848	±0.02	APHA 4500-P E
Fe(II), Fe(III) y Fe <sub>T</sub>	100796	±0.01	APHA 3500-Fe B
Mn <sub>T</sub>	00816	±0.01	DIN 38406-2

N-NO <sub>3</sub>	109713	±0.10	DIN 38405-9
N-NH <sub>4</sub>	14752	±0.02	APHA 4500-NH3 F
N <sub>T</sub>	14537	±0.14	DIN ISO 11905
SO <sub>4</sub>	14548	±2.6	APHA 4500-SO

### 3.2.2 Análisis estadístico de parámetros

Para cuantificar la fuerza de las relaciones entre los parámetros medidos (Walpole y Myers, 2012) se aplicó un análisis de correlación ( $\alpha = 0.10$ ) para los datos obtenidos. El primero incluyó los datos de experimento sin tratamiento y el de oxigenación, por tratarse de condiciones experimentales opuestas, sin adición de algún elemento extra. El segundo análisis de correlación incluyó los datos de experimento de adsorbente Phoslock. Los valores cercanos a 1 y -1 presentan las correlaciones más fuertes, correlación directa e inversa, respectivamente. Además, se realizó un análisis de varianza multifactorial (ANOVA) ( $\alpha = 0.05$ ) para conocer la significancia de las diferencias entre las concentraciones de P<sub>T</sub> y P-PO<sub>4</sub>, con el programa Statgraphics 18.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Análisis de sedimento

El contenido de MO inicial (antes de los tratamientos) fue  $16.8 \pm 1\%$ , mayor a lo reportado por Márquez-Pacheco y Hansen (2017), quienes encontraron  $13 \pm 1\%$  MO en los mismos sitios de muestreo. Los resultados de esta cuantificación permitieron observar que hubo una atenuación de MO en el sedimento sin tratamiento y que ambos tratamientos aplicados permitieron una disminución de MO, pero sin observarse un efecto significativo, ya que las concentraciones de MO al cabo del tiempo de evaluación fue prácticamente el mismo. Esta disminución de MO en los sedimentos analizados puede contribuir liberación de P por esta vía (Hupfer y Lewandowski, 2008) tanto en ambientes óxicos, como anóxicos. En la Tabla 4.1 se indican los valores obtenidos de la cuantificación de MO.

En lo relativo al análisis de metales en sedimento (resultados en Anexo 5), se observó principalmente la presencia de Al (31 mg/g) y Fe (21 mg/g), siendo estos los más abundantes en el sedimento de este embalse como lo reportó CONAGUA-IMTA (2009). Este dato será retomado en el análisis del efecto del tratamiento de oxigenación, ya que este permite inferir la capacidad de retención de P en el sedimento. De acuerdo con Jensen, et al. (1992) relación en peso de Fe:P  $\geq 15$  ofrecen un buena retención de P en el sedimento oxidado.

Por su parte, el contenido de  $P_T$  mostró que sin tratamiento el sedimento pudo retener a este nutriente en la fase sólida, respecto a este que es la referencia de los tratamientos, se pudo observar que la oxigenación retuvo mayor cantidad de este nutriente, y que el adsorbente Phoslock presentó una menor retención (Tabla 4.1). Es importante destacar que aunque en este trabajo no se cuantificaron las fracciones de P, de acuerdo con la literatura, la liberación de P en los ambientes reducidos del experimento sin tratamiento y Phoslock probablemente provendrán del P soluble por reducción -P unido a hidróxidos de Fe y Mn-, del P unidos óxidos de Al y Fe y del P unidos sustancias húmicas. Por el contrario, en el método de oxigenación, el P que se logre retener estará vinculado con el aumento de los óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al. Mientras que, en el tratamiento de Phoslock, la retención de P tenderá a incrementar P que se une a los carbonatos y apatita (Meiss et al., 2013).

**Tabla 4.1 Materia orgánica y fósforo total en sedimento.**

**4.2 Evaluación de métodos para control de fósforo en agua**

**dos el**

Tratamiento	MO		P <sub>T</sub> (mg/g)
	%	mg/g	
Sedimento inicial	16.80	0.84	1.56
Sin tratamiento	15.05	0.75	1.64
Oxigenación	14.45	0.72	1.71
Phoslock	14.61	0.73	1.46

*4.2.1 Comportamiento de Eh y pH*

El comportamiento de Eh y pH en agua indicó una atmósfera reducida y ácida para el experimento sin tratamiento, en el que se registró un Eh =  $-98.81 \pm 43.31$  mV y un pH de  $5.8 \pm 0.4$ ; en el reactor en que fue evaluado Phoslock se registró un Eh =  $-117.30 \pm 30.81$  mV y un pH =  $4.0 \pm 0.6$ . Por su parte, la atmósfera del reactor con oxigenación indicó un Eh =  $244.36 \pm 247.86$  mV y valores de pH =  $4.0 \pm 0.6$ ). Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran el comportamiento de estos parámetros durante los días que se tomó muestra de agua y sedimento.

La dinámica de Eh observada en el experimento sin tratamiento y con Phoslock fue muy similar, la cual mostró una disminución continua con el paso del tiempo debido al continuo flujo de gas N<sub>2</sub>. Este comportamiento permitió inferir tendencias de liberación de P de acuerdo con el reporte de Christophoridis y Fytianos (2006) y con las observaciones de Hansen y Márquez-Pacheco (2015), donde se observó liberación de P a Eh  $\leq 50$  mV y liberación de Fe a Eh  $\leq 200$  mV. En oposición a lo anterior, el potencial redox del reactor con oxigenación se estabilizó prácticamente al día 4 de incubación, día en que se registró un cambio drástico de -124.9 a 156.5 mV, proveyendo en el resto de la incubación valores oxidados y constantes; lo permitió inferir una reducción de P disuelto en este experimento, a causa de la oxidación Fe y Mn en el sedimento (Gerling et al., 2014).

El pH que también afecta la movilidad y disolución de minerales (Hupfer y Lewandowski, 2008), mostró un incremento en el reactor sin tratamiento y con la arcilla desde el primer día a un valor de pH = 4 y un posterior aumento hacia valores de pH neutro. Mientras que, las condiciones oxidadas en el reactor con oxigenación hicieron que el pH bajaría desde el tercer día a un pH = 3.3 y así se mantuviera el resto de la incubación.

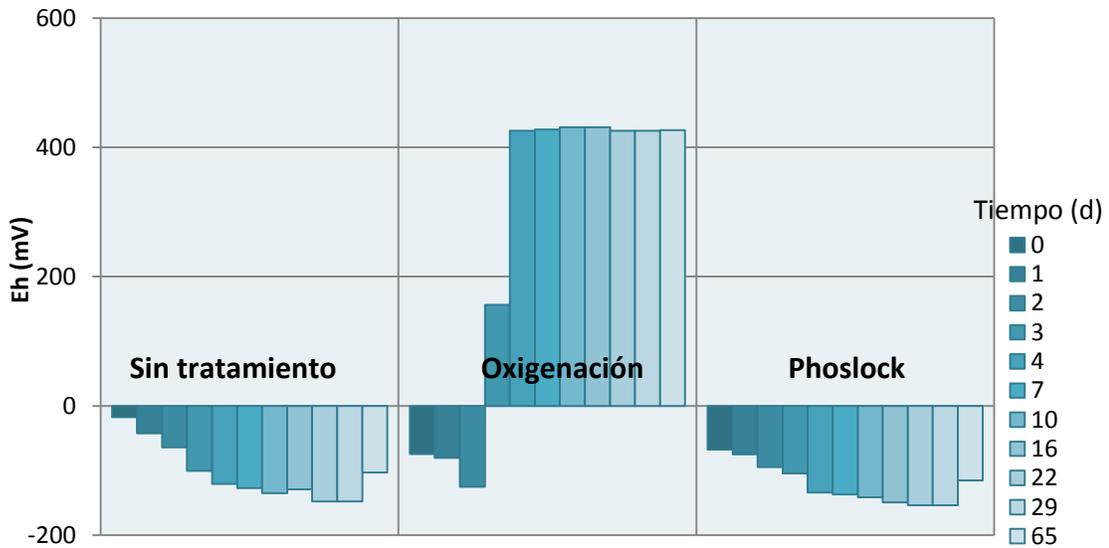


Figura 4.1 Potencial redox en los reactores experimentales.

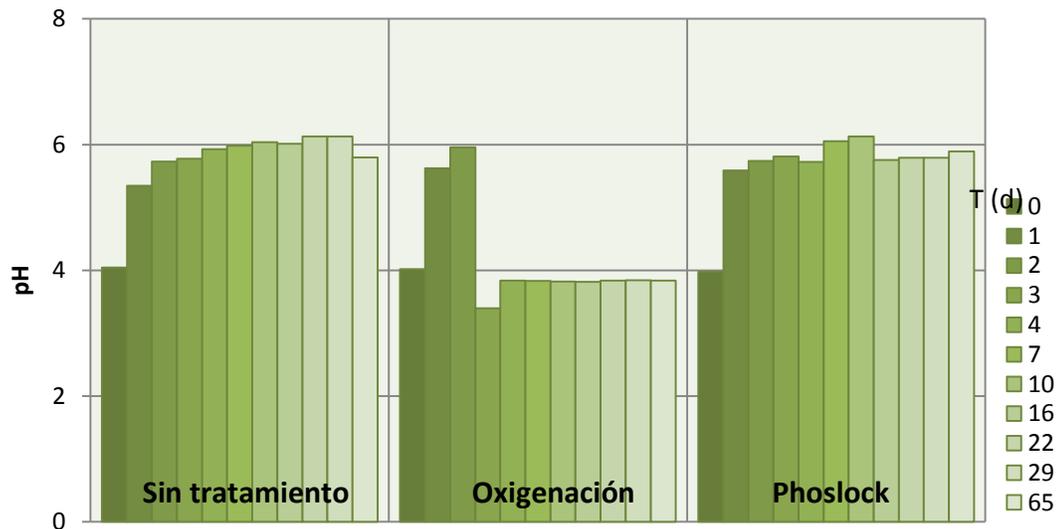


Figura 4.2 pH en los reactores experimentales.

#### 4.2.2 Efecto de los tratamientos en fósforo total

El comportamiento de  $P_T$  se presenta en la Figura 4.3, donde se observa el efecto obtenido en los tres escenarios evaluados: experimento sin tratamiento, condiciones de oxigenación y la aplicación del adsorbente Phoslock. Cabe mencionar que en ninguno de los casos se alcanzó la concentración de  $P_T = 0.035$  mg/L planteada como objetivo, la cual indica el límite superior del de concentración de  $P_T$  de estado mesotrófico (en conjunto con las mediciones de clorofila a y transparencia las cuales no fueron consideradas en este trabajo).

En el primer caso, en el experimento sin tratamiento, se observa que bajo condiciones reducidas y ácidas se registró un comportamiento dinámico en los primeros 10 d, presentando el mayor pico de concentración en los días uno y dos, mientras que la menor concentración se observó en el tercer día (0.09 mg/L). Posteriormente, la tendencia fue de incremento hasta estabilizarse en 0.22 mg/L para el día 30 y concluir con esta misma concentración en la parte final de la evaluación, que de hecho fue muy cercana a la concentración inicial. De acuerdo con Christophoridis y Fytianos (2006) y Penn et al. (2000) el comportamiento dinámico inicial puede deberse a procesos de equilibrio, como desorción y fijación. Aunque cabe precisar, que algunos autores refieren que la agitación mecánica promueve comportamientos similares de liberación durante ejercicios de resuspensión de sedimento (Niemistö et al. 2011).

En el experimento de oxigenación se observó una evidente diferencia con respecto al experimento sin tratamiento, el pico de menor concentración de  $P_T$  se presentó el segundo día cuando, aun cuando su potencial redox continuaba siendo negativo ( $E_h = -124.99$ ), después de ello, la concentración incrementó de  $P_T$  en los días tres y cuatro, y más tarde disminuyó drásticamente a 0.12 mg/L en el séptimo día. Esta concentración con pocas fluctuaciones se mantuvo hasta el día 65 de incubación y finalizó en 0.14 mg/L. Cabe mencionar, que este patrón de disminución se esperaba, ya que los reportes de Liboriussen et al., 2009; Moore et al., 2012 y Gerling et al., 2014 muestran reducciones en la concentración de  $P_T$  en el agua debido a las condiciones redox creadas por la oxigenación, los porcentajes de reducción de  $P_T$  en agua de los lagos estudiados oscilan entre el 38 - 88 % por estos autores.

De acuerdo con la hipótesis de trabajo, se esperaba un mayor control de P con Phoslock, ya que este método tiene un amplio espectro de aplicabilidad (Haghseresht et al., 2009; Zamparas et al., 2015), inclusive el pH de este reactor ( $5.7 \pm 0.4$ ) fue óptimo para su aplicación, considerando que el rango señalado como óptimo es pH = 5 -7 (Ross et al. 2008). Otros autores que trabajaron con la misma relación Phoslock:P obtuvieron mayor remoción de P en el agua. Por ejemplo, Yamada-Ferraz y colaboradores (2015) observaron una disminución de P en microcosmos del 82 % en la columna de agua y de 69% en el agua de la interfaz; empleando la relación Phoslock:P 100 a 1. Márquez-Pacheco et al. (2013) reportó una reducción de 50 %, llegando a la concentración de estado mesotrófico en sus experimentos de microcosmos en la presa Valle de Bravo. Mientras que, Zamparas y colaboradores (2015) consiguieron remover el 87% de P en reactores en solo tres horas, en un sistema con agitación a 25° C como el empleado en este trabajo.

En contraste con lo anterior, hay reportes de trabajos que han tenido menor porcentaje de remoción de P, tal es el caso de Ross et al. (2008), quienes observaron en agua eutroficada una remoción de 34 y 38% de P empleando una relación Phoslock:P de 230:1. Otro caso similar, es el trabajo de Blázquez (2015), quien reportó remoción de 25 - 35% de P con una relación de adsorbente y P de 150:1. En este sentido, se plantean tres factores que pudieron participar en la baja remoción de P:

- i. la presencia de sustancias húmicas, como producto de la degradación de MO, que de acuerdo con Ross et al. (2008) y Lüriling et al. (2014) afectan el desempeño de Phoslock, por reaccionar mediante complejación con la arcilla y evitan la adsorción de P (Tombácz et al., 2004).
- ii. la extracción de adsorbente durante los muestreos, esto puede causar que menor cantidad de arcilla quedara en el reactor para reaccionar, aunque se intentó extraer muestras homogéneas de agua-sedimento justamente para conservar la misma relación durante la evaluación.
- iii. la agitación mecánica, la cual pudo provocar resuspensión de P debido al movimiento del sedimento (Niemistö et al., 2011).

Puesto que Phoslock removió el 11 % (respecto a su concentración inicial) con la relación 100:1, se calcula que para llegar a la concentración deseada de  $P_T$  bajo las condiciones de este experimento se debió aplicar en relación 623:1 inicialmente. O bien se debieron hacer una repeticiones, que de hecho están recomendadas en el caso de que la CEP no sea controlada; pero dado que en este trabajo se trataba de un sistema sin entradas adicionales de P estas repeticiones se descartaron.

#### *4.2.3 Efecto de tratamientos en fosfato*

La Figura 4.4 ilustra los resultados de las mediciones de  $P-PO_4$  durante la evaluación. En el caso del reactor sin tratamiento, el  $P-PO_4$  se comportó dinámico mayor tiempo que el  $P_T$ , presentando en el tercer día la menor concentración de este compuesto (0.03 mg/L), posterior a ello continuó su fluctuación e incrementó hasta los 0.20 mg/L para finalizar con una concentración de 0.13 mg/L. Tanto el  $P_T$  y el  $P-PO_4$  mostraron menor liberación de la que se esperaba en condiciones reducidas, ya que a valores de Eh y pH similares se ha observado una liberación de 35 % de P de sedimento (Márquez-Pacheco et al. 2013). Reportes en campo para la presa Valle de Bravo indican una liberación de  $P-PO_4$  al doble de la concentración inicial en los sedimentos cuando el  $Eh < 200$  mV (Hansen y Márquez-Pacheco, 2015). Por su parte, Christophoridis y Fytianos (2006) señalaron liberación de  $P-PO_4$  al triple de su concentración inicial a  $Eh < 100$  mV y a  $pH \geq 9$ . Esta poca liberación observada pudo deberse a la presencia de compuestos oxidados en el ambiente que impidieron la reducción de metales y conservaron retenido P por parte al P a hidróxidos de Al (Kopacek et al., 2005) de Fe y Mn; o bien a que la fracción de P susceptible a liberarse ya había sido liberada.

El comportamiento de  $P-PO_4$  con el tratamiento de oxigenación mostró una concentración de este compuesto alrededor de los 0.09 mg/L, aunque en el tercer y cuarto día presentó las mayores concentraciones, picos que coinciden con lo observado en el  $P_T$ . Posteriormente, tuvo un período de concentración estable entre los días 7 - 16 y con pocas fluctuaciones en el resto del experimento. La concentración de  $P-PO_4$  con que finalizó fue similar a la inicial, de 0.10 mg/L. El comportamiento observado de este compuesto confirma que la aplicación de oxigenación ( $244.36 \pm 247.86$  mV y valores de  $pH = 4.0 \pm 0.6$ ) permite reducir el P en agua y por consiguiente retenerlo en el sedimento.

Por su parte, la arcilla Phoslock provocó un patrón de concentraciones de P-PO<sub>4</sub> muy similar al observado en el experimento sin tratamiento y el de oxigenación. Pero en este reactor se registraron las concentraciones menores de este nutriente, la disminución drástica del cuarto día ha sido reportada en otros estudios, como los de Waajen et al. (2015) y Yamada-Ferraz et al. (2015). Esta disminución no se mantuvo, de hecho incrementó y se mantuvo estable entre los días 10 y 22, después de este período sufrió un incremento y finalizó en 0.13 mg/L, misma concentración que se obtuvo en el experimento sin tratamiento.

#### *4.2.4 Efecto de tratamientos en hierro*

Las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 describen el comportamiento del Fe, Fe(II) y Fe(III), respectivamente. En ellas puede notarse pocas fluctuaciones de Fe<sub>T</sub> en el reactor sin tratamiento y la concentración se mantuvo en 150 mg/L aproximadamente durante el tiempo de evaluación. Adicionalmente, la Figura 4.6 permite señalar que la mayor parte del Fe cuantificado en agua pertenecía a la forma Fe(II), como era de esperar ante un ambiente reducido (Beutel et al., 2008). Por su parte, la Figura 4.7 muestra que el Fe (III) se mantuvo cercano a los 5 mg/L, excepto los días dos y siete. Cabe resaltar, que el Fe(II) presentó poca liberación respecto a su concentración inicial, de hecho después del décimo día se mantiene más o menos constante y termina en 148.8 mg/L, una concentración muy cercana a la inicial de 131.2 mg/L, a pesar de que las condiciones de incubación fueron propicias para la reducción de Fe(III) a Fe(II) y su consecuente liberación de acuerdo con Hupfer y Lewandowski, (2008) y Hansen y Márquez-Pacheco, (2015).

Considerando que el P unido a los óxidos de Al y Fe y el unido a hidróxidos de Fe y Mn son las fracciones responsables de la liberación de P en condiciones reducidas (Christophoridis y Fytianos, 2006), se deduce que la muestra de sedimento empleada (tomada de período de estratificación) ya había liberado el Fe susceptible a liberarse; y por lo tanto parte del P asociado a estas fracciones. Con base en la hipótesis anterior se descarta que las fluctuaciones de P se deban a la disolución de óxidos e hidróxidos de Fe y se plantea que el comportamiento observado en el P podría estar relacionado con la degradación de MO.

En el caso de la oxigenación, los resultados observados fueron contrastantes con los resultados encontrados en el experimento sin control. Las Figuras 4.5 refieren que desde el tercer

día de evaluación el  $Fe_T$  disminuyó drásticamente un 98.7 % y permaneció por debajo de 1 mg/L el resto de la evaluación. Esto señala que las condiciones oxidadas, en promedio  $Eh = 244.36$  mV provocaron la oxidación de Fe(II) (Figura 4.6 ) haciéndolo pasar como Fe(III) a la fase sólida como lo reportó Cristophoridis y Fytianos (2006). Esta forma química del Fe mostró poca presencia ya que esta forma es poco soluble en agua (Figura 4.7).

Los efectos observados en el Fe con el método de oxigenación permiten inferir que una vez precipitado el Fe, se tuvo un sedimento con presencia de óxidos e hidróxidos de Fe, los cuales posiblemente pudieron fungir como adsorbentes de P. Pero esta adsorción fue limitada como también fue señalado por Jensen y colaboradores (1992) quienes reportan que una relación en peso  $Fe_T:P_T \geq 15$  en sedimento es óptima para la retención de P. Considerando a estos autores, en el presente trabajo se calculó la relación  $Fe_T:P_T$ , tomando los resultados obtenidos en el análisis de metales ( $Fe_T = 21$  mg/g) y el contenido de  $P_T$  en sedimento ( $P_T = 1.56$  mg/g). La relación obtenida fue  $Fe_T:P_T = 13.46$ , por debajo de lo que Jensen y colaboradores (1992) recomiendan, demostrando que Fe pudo ser una limitación para observar mayor control de este nutriente (disminución en el agua).

Durante aplicación del adsorbente Phoslock, el comportamiento de  $Fe_T$  y Fe(II), (Figuras 4.5 – 4.7), respectivamente presentaron poca fluctuación y mantuvieron la concentración de este metal arriba de los 140 mg/L. Adicionalmente, las concentraciones de Fe(III) fueron menores a los 15 mg/L, con excepción de las concentraciones medidas en el segundo y tercer día; y en los tres casos esta forma de hierro presentó la misma dinámica, con tendencia a la disminución en la parte final. Cabe mencionar que la alta especificidad de la arcilla Phoslock al  $PO_4$ , deja los compuestos metálicos reducidos -como el Fe(II)- queden disueltos en el agua, lo que podría representar una desventaja de este método, ya que este tipo de sustancias continuaran siendo un problema en cuestión de calidad de agua y podría provocar un aumento en los costos de tratamiento (Bravo-Inclán et al., 2013).

#### *4.2.5 Efecto de tratamientos en manganeso*

Considerando que el P unido a óxidos e hidróxidos del Mn, también es responsable de la liberación y retención de P ante cambios de pH y Eh (Bryant y colaboradores 2011), se muestran

los resultados obtenidos del comportamiento de Mn ante las tres condiciones evaluadas (Figura 4.8). Los tres escenarios evaluados muestran una disminución desde el primer día, tendencia que se mantuvo hasta la parte final de la evaluación; mostrando que en el experimento sin tratamiento y el de Phoslock a pesar de las condiciones reducidas no se presentó liberación de este metal, como se esperaba.

En el reactor sin tratamiento se observaron fluctuaciones pequeñas, mismas que se mantuvieron alrededor de los 6 mg/L, para finalizar con una concentración de 8.32 mg/L. En el caso de la oxigenación, el efecto fue evidente, al segundo día se registró una disminución hasta los 2.84 mg/L, dejando ver disminuciones mayores en días posteriores. Esto señala que la oxigenación efectivamente provocó precipitación de este metal en fase sólida, indicando un comportamiento similar al de Fe, solo que más lento, como fue señalado por Gerling et al., (2014). De hecho, se considera que su vida media en ambientes oxidados es 15 - 33 d (Munger et al., 2016). Cabe mencionar, que estos mismos autores señalan la reversibilidad del control de Mn ante el cese de oxigenación, por lo que esta condición debe ser considerada durante la aplicación de esta tecnología.

Por su parte, el comportamiento de  $Mn_T$  durante la aplicación de Phoslock (ambiente reducido) no presentó la dinámica esperada en un ambiente reducido, de hecho el Mn disminuyó de 10.6 mg/L (concentración inicial) hasta alcanzar 4.96 mg/L en el día 65. Esta reducción se opone a lo observado por otros autores en condiciones reducidas. Por ejemplo, Bryant et al. (2011) ante bajas concentraciones de OD reportó un incremento de Mn(II) en el agua cercana a la interfaz sedimento y en el agua intersticial, en las primeras 48 horas de esta condición. Esta ausencia de liberación puede estar relacionada con la presencia de compuestos oxidados que impidan la reducción de este tipo de compuestos bajo condiciones de anoxia o bien con la hipótesis que plantea una previa liberación de este metal antes del experimento.

#### *4.2.6 Efecto de tratamientos en nitrógeno total y sus derivados*

El comportamiento observado en las concentraciones de  $N_T$  y sus derivados  $N-NH_4$  y  $N-NO_3$  se presenta en las Figuras 4.9 – 4.11. Es posible observar que los tres escenarios evaluados el  $N_T$  se observaron tendencias de crecimiento, de hecho como se ha observado con otros elementos

muestreados, los comportamientos en el reactor sin tratamiento y el de Phoslock son muy parecidos y en este caso presentan el mismo pico de incremento en el segundo día, con una subsecuente disminución mantenida hasta el día 16, día a partir del que se registró nuevamente un incremento hasta los 24.8 y 18 mg/L, respectivamente. En el caso del reactor con oxigenación, la tendencia fue también de crecimiento durante toda la evaluación, se observa que también se presentó un aumento considerable de este elemento en el segundo día. En este caso, la concentración final fue 34.2 mg/L.

Para explicar esta presencia de N en los reactores, debe retomarse la hipótesis que sugiere liberación de nutrientes P vía degradación de MO. En este sentido, debe mencionarse que tanto en ambientes óxicos, como anóxicos se presentan procesos metabólicos para la degradación de MO, siendo estos más favorables en presencia de O<sub>2</sub>. Precisamente, el análisis de degradación de MO mostró la mayor disminución MO en sedimento tratado con oxigenación (2.4%) en el experimento con oxigenación, la cual pudo ser causa del incremento de N<sub>T</sub> y el comportamiento de los compuestos nitrogenados como NH<sub>4</sub> y NO<sub>3</sub>.

Con base en lo anterior, se esperaba encontrar en los sistemas reducidos y anóxicos (reactor sin tratamiento y con Phoslock) mayor abundancia de N-NH<sub>4</sub> por los procesos de desnitrificación (reducción de NO<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub> y este a N<sub>2</sub>). Sin embargo, se observó que la presencia de este compuesto fue nula en todo el período de evaluación en ambos casos. De hecho fue más abundante en el reactor de oxigenación, dejando señalar que ante las condiciones oxidadas se hallaban partes aisladas en el reactor donde se mantuvieron condiciones anóxicas.

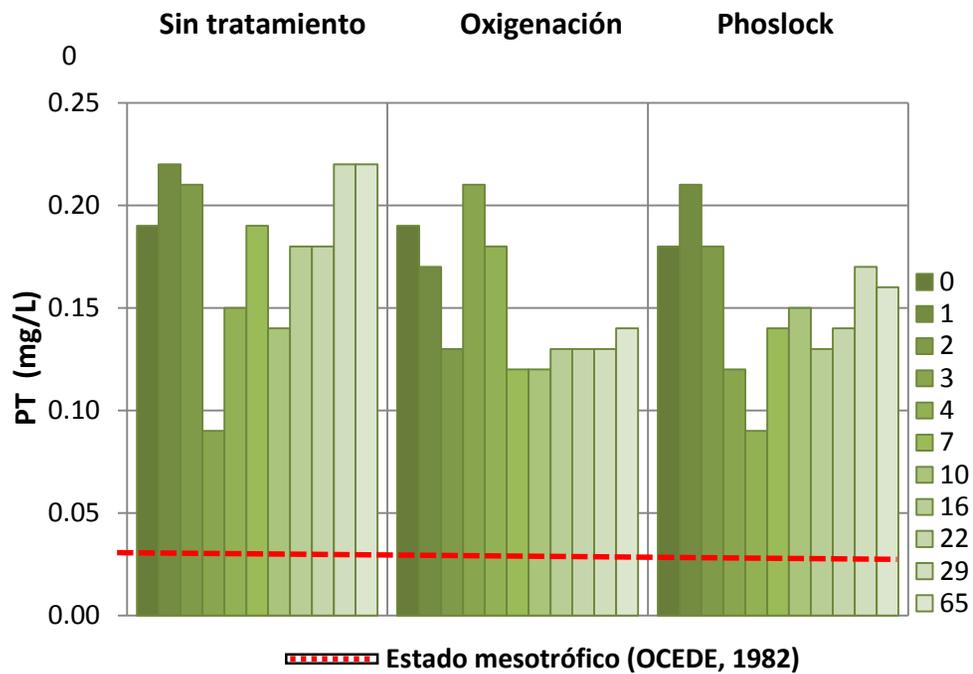
Por su parte, el N-NO<sub>3</sub> que debía ser más abundante en el reactor con oxigenación, debido al proceso de nitrificación (transformación de N-NH<sub>4</sub> a N-NO<sub>3</sub>) propio de los ambientes aerobios (Pepper et al., 2015), resultó ser similar en los tres escenarios; señalando que tanto el reactor sin tratamiento, como el reactor en que se aplicó Phoslock mantuvieron durante los 65 d compuestos oxidados como el NO<sub>3</sub> arriba de los 0.5 mg/L. A este respecto, Beutel y colaboradores (2008) observaron que concentraciones mayores a 0.1 mg/L de N-NO<sub>3</sub> inhiben la reducción de Fe y, por consiguiente la liberación de P, ya que la presencia de este compuesto oxidado modifica el potencial redox y mantiene el P unido a los óxidos de Fe y Mn. De hecho, estos autores observaron

un retraso en la liberación de P-PO<sub>4</sub> hasta seis semanas en condiciones anóxicas, dejando ver que el tiempo de experimentación de este trabajo no fue suficiente para el agotamiento de N-NO<sub>3</sub>, cuya presencia alteró los ciclos de los elementos aquí monitoreados. De acuerdo con Pepper et al. (2015), una de las causas por las que puede haber N-NO<sub>3</sub> y ausencia de N-NH<sub>4</sub> en ambientes reducidos pudo deberse ser la presencia de bacterias que oxiden de NH<sub>4</sub> a NO<sub>3</sub> bajo condiciones anóxicas, proceso conocido como anamox. Otra inferencia basada en los resultados del N, es que la acilla Phoslock no interfirió con el metabolismo microbiano encargado de la MO y de la movilización del N.

#### *4.2.7 Efecto de tratamientos en sulfato*

Una de las razones por las que fue monitoreado el SO<sub>4</sub> es porque existe la teoría de que ante condiciones reducidas y baja concentración de oxígeno, este compuesto se reduce a S<sup>2-</sup> y se asocia con Fe formando FeS y disminuyendo la disponibilidad de sitios de adsorción para el P (Gächer y Müller, 2003), de modo que observando su comportamiento podría inferirse su participación en el comportamiento del P.

En este estudio, el SO<sub>4</sub> se mantuvo en aumento en los tres escenarios (Figura 4.12), muy parecido a lo observado con el N<sub>T</sub>. En el caso de la oxigenación se observaron las mayores concentraciones (cercas a los 1200 mg/L desde el décimo día), como se esperaba inicialmente y confirmando la oxidación de S<sup>2-</sup> u otros compuestos azufrados a SO<sub>4</sub> (Pepper et al., 2015). En el caso del reactor sin tratamiento y el reactor con Phoslock, a diferencia de lo esperado (una disminución de SO<sub>4</sub>, el cual se oxida a S<sup>2-</sup>) debido a las condiciones anaerobias se observó que la concentración final en el reactor sin tratamiento alcanzó los 797 mg/L y en el reactor donde se aplicó Phoslock fue 839 mg/L; denotando que las condiciones desarrolladas en estos reactores reducidas no fueron propicias para la reducción de SO<sub>4</sub>; y por lo tanto este no interfirió en la unión Fe – P.



Estado mesotrófico (OCEDE, 1982)  
 Figura 4.4 Efecto de los tratamientos en fósforo total.

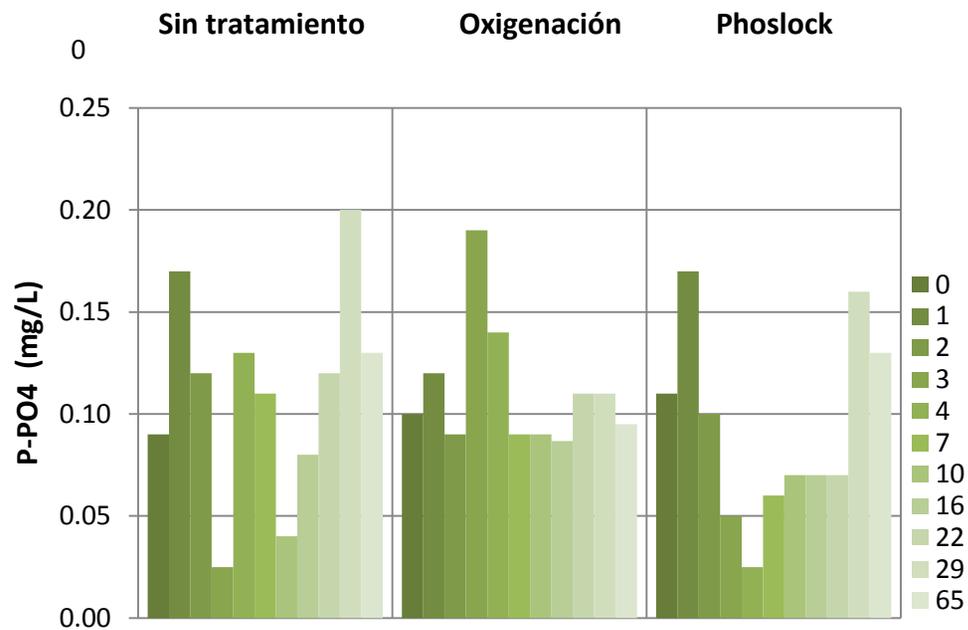


Figura 4.3 Efecto de los tratamientos en fósforo como fosfato.

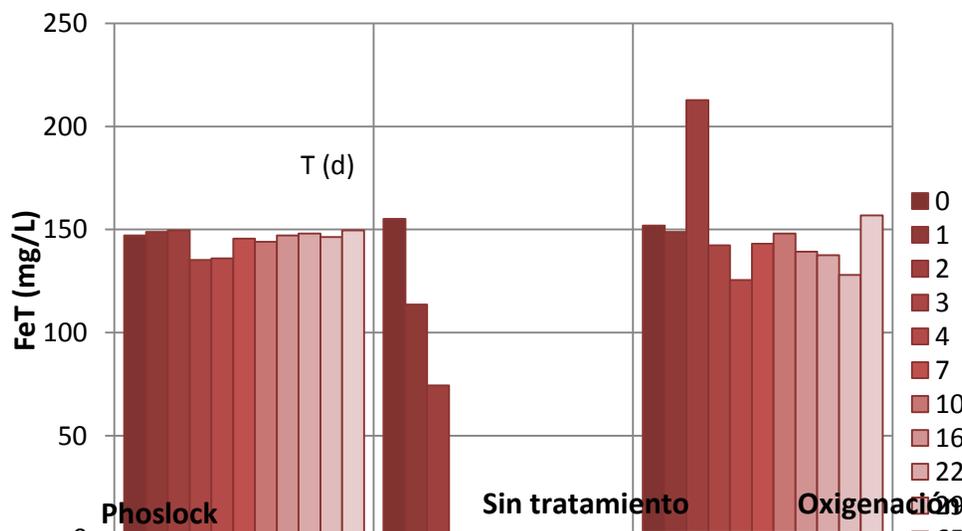


Figura 4.6 Efecto de los tratamientos en hierro total.

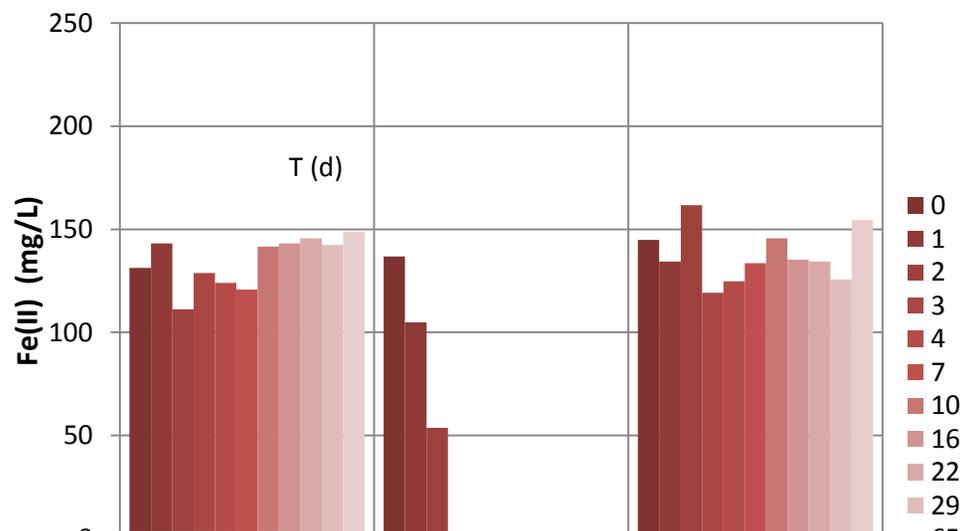


Figura 4.5 Efecto de los tratamientos en hierro divalente.

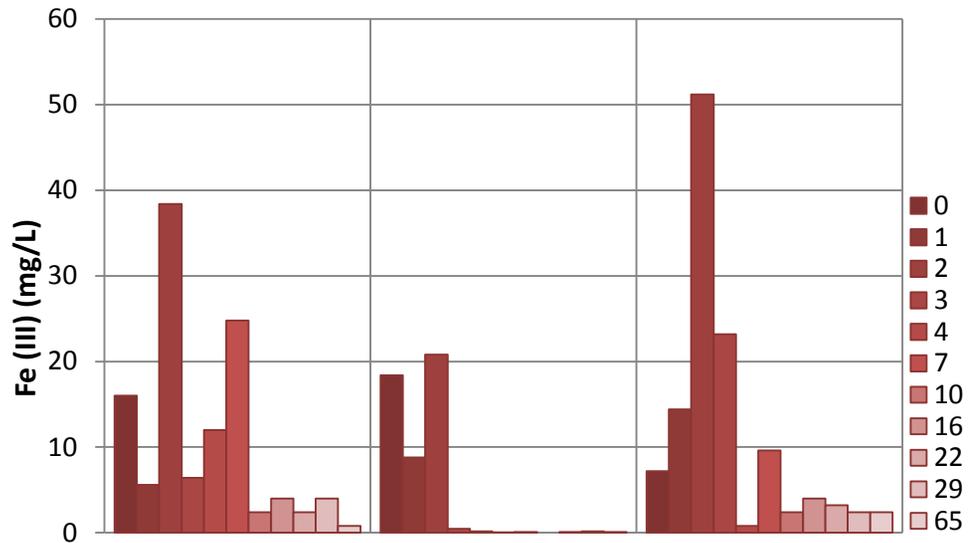


Figura 4.7 Efecto de los tratamientos en hierro trivalente.

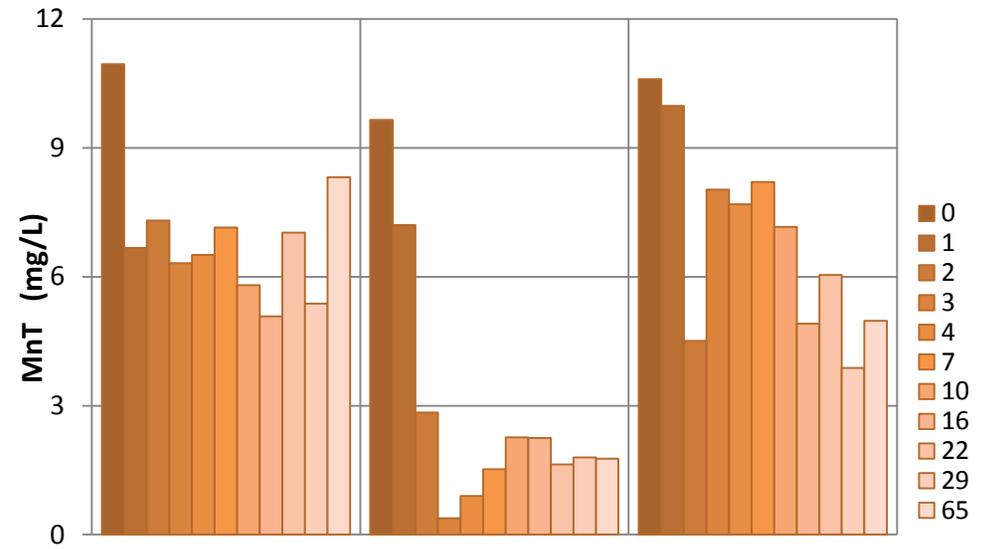


Figura 4.8 Efecto de los tratamientos en manganeso total.

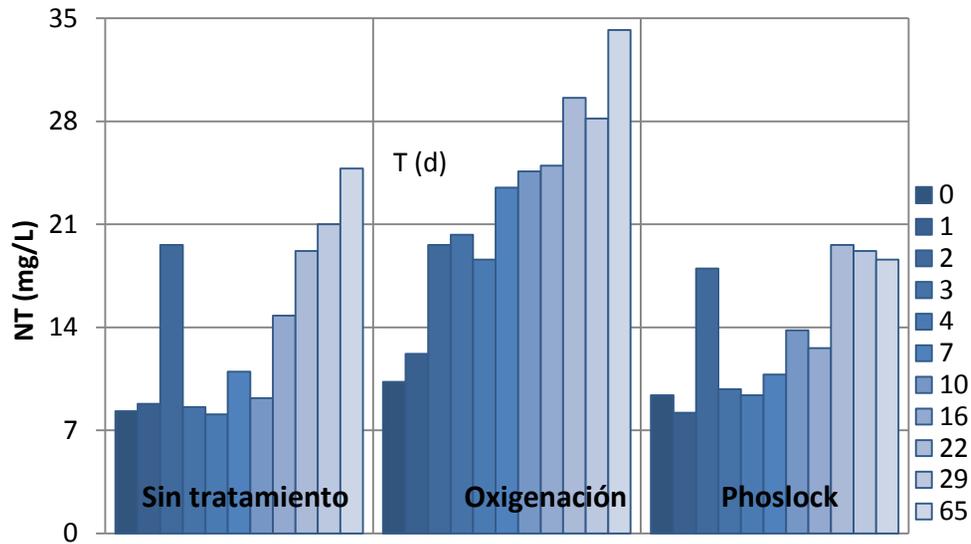


Figura 4.10 Efecto de los tratamientos en nitrógeno total.

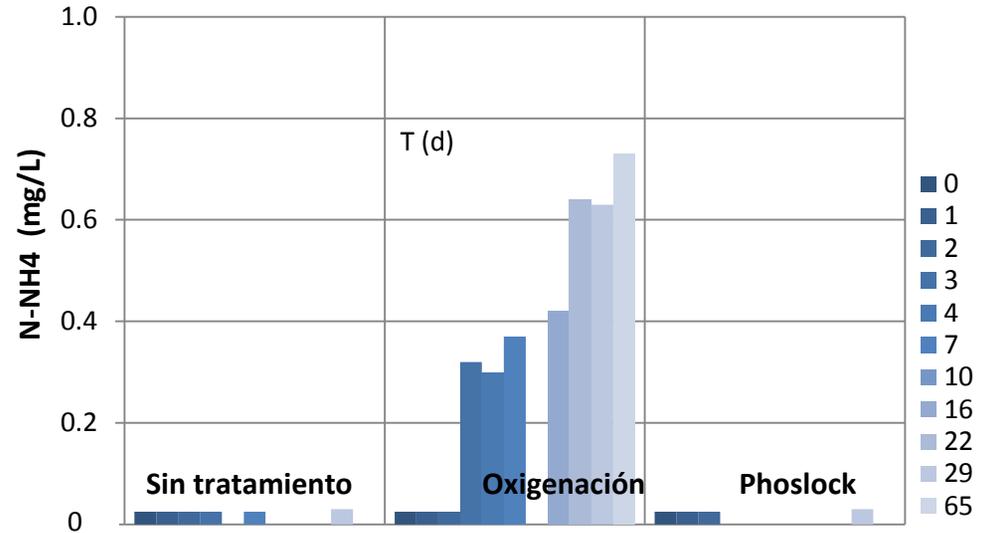


Figura 4.9 Efecto de los tratamientos en nitrógeno como amonio.

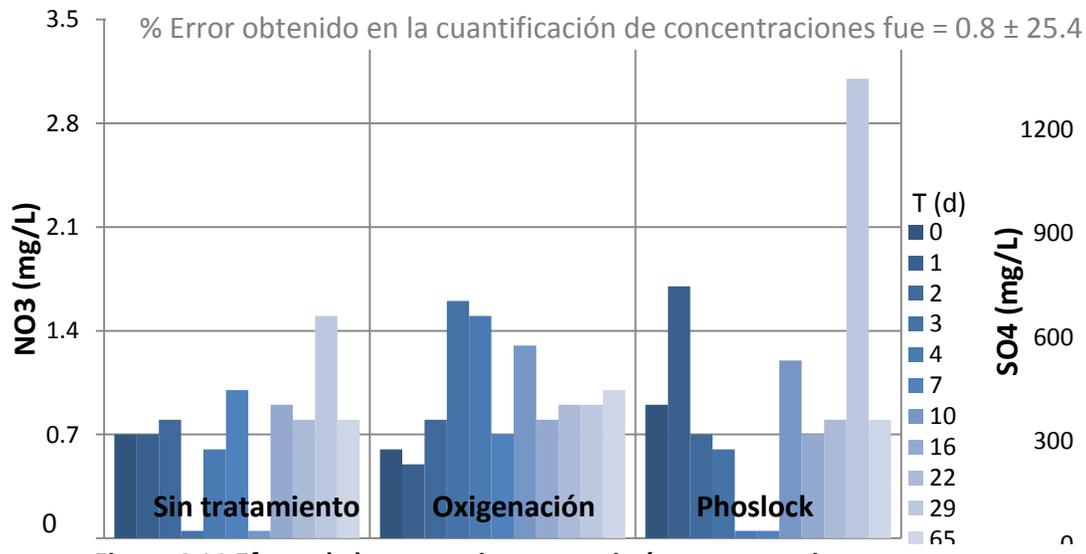


Figura 4.11 Efecto de los tratamientos en nitrógeno como nitrato

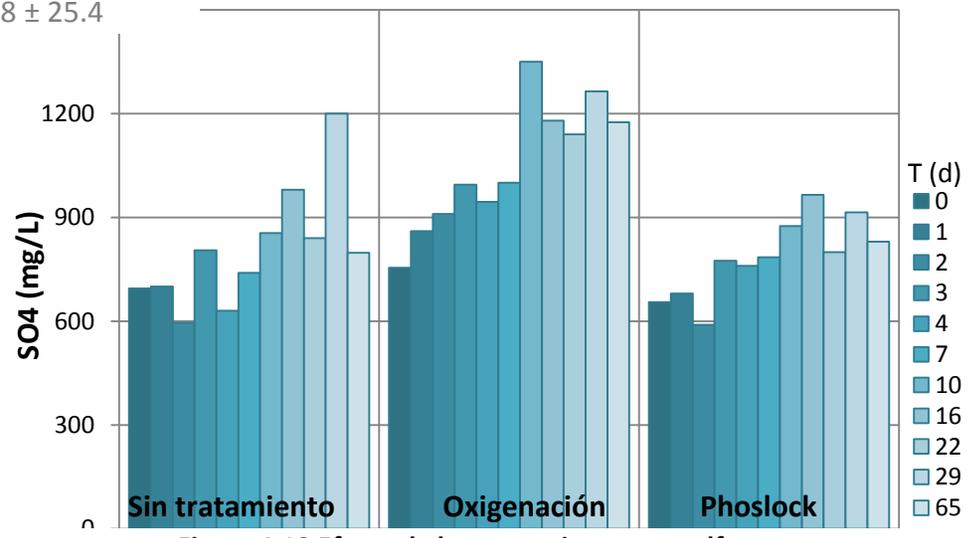


Figura 4.12 Efecto de los tratamientos en sulfato.

### 4.3 Resultados de análisis estadístico

Los resultados del análisis de correlación muestran relaciones intermedias o bajas entre los elementos de interés y difieren de las relaciones reportados por Wetzel (2001) y White (2003), en donde los ambientes reducidos promueven la presencia de compuestos como Fe(II), Mn(II), N-NH<sub>4</sub> y la consecuente liberación de P<sub>T</sub> y P-PO<sub>4</sub>. Y en los ambientes oxidados, se reportan la presencia de compuestos como el Fe(III), del N-NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> y se observa una disminución de Fe(II) y Mn<sub>T</sub>.

En la Tabla 4.2 se exponen los resultados del análisis de correlación para el experimento sin tratamiento y con oxigenación, donde aparecen en negritas las relaciones que resultaron significativas. De acuerdo con Walpole y Myers (2012), los valores cerca de 1 o -1 indican relaciones fuertes, ya sean directas o inversas, respectivamente. En este sentido, el P<sub>T</sub> se observa una relación positiva y media con el Fe(II), Mn<sub>T</sub> y N-NO<sub>3</sub> y una relación baja e inversa con el N-NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub> y el Eh; sin embargo en este caso se esperaban relaciones en el mismo sentido, pero más fuertes, sobre todo con el Fe(II) y el Eh como lo reportó Wetzel (2001). Por su parte, el P-PO<sub>4</sub>, únicamente presentó relación positiva con el N-NO<sub>3</sub> y se esperaba una fuerte correlación directa con el Fe(II) e inversa con el Eh. En el caso del Fe(II), tuvo una fuerte correlación positiva con el Mn<sub>T</sub> y pH, y una correlación fuerte y negativa con el Eh que coinciden con la literatura. En el propio caso del Eh, este indicó una fuerte correlación positiva con el N-NH<sub>4</sub>, N<sub>T</sub> y con el SO<sub>4</sub>, pero este hallazgo no coincide con los reportes sobre el N-NH<sub>4</sub> ya que este se libera principalmente en ambientes reducidos (Beutel et al, 2008); por su parte el Fe(II) y el Fe<sub>T</sub> presentaron muy buenas correlaciones negativas con este parámetro, lo que coincide con lo esperado.

En el caso de análisis hecho para el experimento de Phoslock (Tabla 4.2), por ser un ambiente reducido se esperaba observar un relación inversa entre el Eh con el P<sub>T</sub> y con el P-PO<sub>4</sub>, debido a la presencia del adsorbente, además de una correlación inversa entre Eh y Fe(II). Los resultados de este análisis mostraron que el P-PO<sub>4</sub> únicamente presentó una correlación positiva con el N-NO<sub>3</sub> y el N-NH<sub>4</sub>, aunque se esperaba únicamente la segunda correlación. Y el P<sub>T</sub> indicó una buena correlación con N-NH<sub>4</sub>; pero sin presentar las correlaciones esperadas.

**Tabla 4.2 Análisis de correlación para dato de experimentos sin tratamiento y con oxigenación ( $\alpha = 0.10$ ).**

Variables	Tiempo	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>T</sub>	Mn <sub>T</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	N <sub>T</sub>	P-PO <sub>4</sub>	P <sub>T</sub>	SO <sub>4</sub>	pH	Eh
Tiempo	<b>1</b>												
Fe(II)	-0.10	<b>1</b>											
Fe(III)	<b>-0.42</b>	<b>0.39</b>	<b>1</b>										
Fe <sub>T</sub>	-0.15	<b>0.99</b>	<b>0.51</b>	<b>1</b>									
Mn <sub>T</sub>	-0.14	<b>0.88</b>	<b>0.53</b>	<b>0.90</b>	<b>1</b>								
N-NH <sub>4</sub>	<b>0.41</b>	<b>-0.79</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.80</b>	<b>-0.70</b>	<b>1</b>							
N-NO <sub>3</sub>	0.17	<b>-0.45</b>	-0.18	<b>-0.45</b>	<b>-0.48</b>	0.26	<b>1</b>						
N <sub>T</sub>	<b>0.67</b>	<b>-0.71</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.72</b>	<b>-0.67</b>	<b>0.74</b>	<b>0.48</b>	<b>1</b>					
P-PO <sub>4</sub>	0.07	-0.01	-0.04	-0.02	-0.09	0.02	<b>0.70</b>	0.13	<b>1</b>				
P <sub>T</sub>	-0.01	<b>0.47</b>	0.31	<b>0.48</b>	<b>0.43</b>	<b>-0.36</b>	<b>0.40</b>	-0.24	<b>0.73</b>	<b>1</b>			
SO <sub>4</sub>	<b>0.39</b>	<b>-0.68</b>	<b>-0.64</b>	<b>-0.73</b>	<b>-0.73</b>	<b>0.60</b>	<b>0.47</b>	<b>0.74</b>	0.02	<b>-0.41</b>	<b>1</b>		
pH	-0.02	<b>0.79</b>	<b>0.37</b>	<b>0.79</b>	<b>0.53</b>	<b>-0.70</b>	<b>-0.38</b>	<b>-0.48</b>	-0.05	0.22	<b>-0.50</b>	<b>1</b>	
Eh	0.21	<b>-0.92</b>	<b>-0.50</b>	<b>-0.93</b>	<b>-0.76</b>	<b>0.82</b>	<b>0.38</b>	<b>0.71</b>	-0.03	<b>-0.45</b>	<b>0.70</b>	<b>-0.85</b>	<b>1</b>

Los valores en negritas son diferentes de 0 con un nivel de significancia  $\alpha = 0.1$ .

Tabla 4.3 Análisis de correlación para datos de experimento con adsorbente Phoslock ( $\alpha = 0.10$ ).

Variables	Tiempo	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>T</sub>	Mn	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	N <sub>T</sub>	P-PO <sub>4</sub>	P <sub>T</sub>	SO <sub>4</sub>	pH	Eh
<b>Tiempo</b>	<b>1</b>												
<b>Fe(II)</b>	0.25	<b>1</b>											
<b>Fe(III)</b>	-0.38	0.40	<b>1</b>										
<b>Fe<sub>T</sub></b>	-0.10	<b>0.81</b>	<b>0.86</b>	<b>1</b>									
<b>Mn<sub>T</sub></b>	<b>-0.57</b>	-0.21	-0.10	-0.18	<b>1</b>								
<b>N-NH<sub>4</sub></b>	-0.22	0.19	0.37	0.34	0.06	<b>1</b>							
<b>N-NO<sub>3</sub></b>	0.21	-0.11	-0.13	-0.15	-0.26	<b>0.66</b>	<b>1</b>						
<b>N<sub>T</sub></b>	<b>0.65</b>	0.39	0.06	0.26	<b>-0.83</b>	0.06	0.35	<b>1</b>					
<b>P-PO<sub>4</sub></b>	0.31	0.26	0.04	0.18	-0.07	<b>0.75</b>	<b>0.77</b>	0.25	<b>1</b>				
<b>P<sub>T</sub></b>	0.01	0.49	0.30	0.47	0.13	<b>0.77</b>	<b>0.56</b>	0.13	<b>0.88</b>	<b>1</b>			
<b>SO<sub>4</sub></b>	0.47	-0.36	<b>-0.66</b>	<b>-0.63</b>	-0.47	-0.45	0.26	0.25	-0.11	-0.40	<b>1</b>		
<b>pH</b>	0.28	-0.13	0.01	-0.06	<b>-0.53</b>	-0.49	-0.02	0.33	-0.21	-0.32	0.45	<b>1</b>	
<b>Eh</b>	-0.34	0.32	0.47	0.48	<b>0.61</b>	0.51	-0.07	-0.46	0.36	<b>0.57</b>	<b>-0.80</b>	<b>-0.63</b>	<b>1</b>

Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significancia  $\alpha = 0.1$ .

Por su parte, la estadística descriptiva de los datos de  $P_T$  y  $P-PO_4$  demuestra que se trata de datos ajustados a una distribución normal. Los datos de  $P_T$  presentaron un sesgo estandarizado de -0.03 y una curtosis de -1.04; mientras, que los datos de  $P-PO_4$  presentaron un sesgo estandarizado de 0.58 y una curtosis de 0.003; se consideró que valores de curtosis dentro del rango -2 y 2 se ajustan a la distribución mencionada. En la Tabla 4.4 se presentan los resultados del ANOVA multifactorial para las concentraciones de  $P_T$ , dado que el valor de valor-P > 0.05 tanto para el factor tiempo, como para el factor tratamiento, se deduce que tanto el tiempo, como los tratamientos no tuvieron efecto significativo sobre las concentraciones de  $P_T$  cuantificadas. Por su parte, en la Tabla 4.5 se indican que los resultados para el caso de  $P-PO_4$ , para el cual tampoco hubo efecto significativo ni por el factor tiempo, ni por el factor tratamiento, lo que permite ver que los tratamientos bajo las condiciones evaluadas, no presentaron un efecto significativo en la concentración de  $P_T$  y  $P-PO_4$  del agua.

**Tabla 4.4 Análisis de varianza para las concentraciones de fósforo total.**

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Tiempo (d)	0.013	10	0.001	1.15	0.37
Tratamiento	0.006	2	0.003	2.78	0.08
Residuos	0.023	20	0.001		
Total (corregido)	0.044	32			

**Tabla 4.5 Análisis de varianza para las concentraciones de fósforo como fosfato.**

Fuente	Suma de Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Tiempo (d)	0.024	10	0.002	1.49	0.21
Tratamiento	0.002	2	0.001	0.81	0.46
Residuos	0.032	20	0.001		
Total (corregido)	0.059	32			

## 5. Comparación de métodos

Los reportes sobre los efectos positivos en la reducción de concentración (mg/L) o flujos de P (mg/m<sup>2</sup>/d) en el agua o en la interfaz agua-sedimento por la aplicación de oxigenación (Liboriussen et al., 2009; Moore et al., 2012; Gerling et al., 2014) y el adsorbente Phoslock (Haghseresht et al., 2009; Liu et al., 2012; Bishop et al., 2014; Yamada-Ferraz et al., 2015) permiten inferir de manera preliminar que pueden ser exitosos en otros casos de estudio. Sin embargo, se debe precisar que el control de la CIP es un proceso de gran complejidad, porque son muchas las variables que participan en el comportamiento de P en la interfaz agua-sedimento.

El presente estudio representa un ejercicio de evaluación de control de P en agua y sedimento de la presa Valle de Bravo bajo condiciones experimentales en el cual la oxigenación y el adsorbente Phoslock no permitieron alcanzar el control deseado de P<sub>T</sub>. De hecho, presentaron menores porcentajes de reducción en la concentración de este nutriente, que los señalados por la literatura. El análisis estadístico demostró que el efecto de los tratamientos sobre las concentraciones de P<sub>T</sub> y P-PO<sub>4</sub> no fue significativo. Además, las concentraciones más bajas observadas no se mantuvieron hasta el final de la evaluación, fluctuaron e incrementaron en ambos casos, demostrando menor remoción de la esperada. En la Tabla 5.1 se presenta una comparación de los requerimientos para la aplicación de oxigenación y Phoslock, además de las ventajas y desventajas de su aplicación.

Con base en los resultados obtenidos con este estudio, se plantea que los métodos evaluados bajo las condiciones antes descritas no ofrecen una herramienta viable para el control de P en agua y sedimento proveniente de la presa Valle de Bravo. Por lo que se sugiere continuar con la línea de investigación, haciendo ajustes en el diseño experimental para determinar la conveniencia de su aplicación

Tabla 5.1 Comparación de oxigenación hipolimnética y Phoslock.

	Oxigenación	Phoslock
<b>Eficiencia de remoción P<sub>T</sub> (%)</b>	38 - 88 <sup>1</sup>	55 - 80 <sup>2,3</sup>
<b>pH óptimo para su aplicación</b>	NA	5 - 7 <sup>4</sup>
<b>Modo de acción</b>	Oxida metales de sedimento y precipita P	Adsorbe P mediante bentonita modificada con La
<b>Tiempo de efecto</b>	Largo plazo	Inmediato
<b>Dosis requerida (con respecto a P)</b>	Saturación de oxígeno	100:1 <sup>5</sup>
<b>Toxicidad</b>	No es tóxico, pero se desconoce su efecto en contaminantes específicos acumulados en el sedimento	Las concentraciones de La que pueden disolverse no son tóxicas <sup>6,7</sup>
<b>Beneficios</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reducción de P</li> <li>- Reducción de compuestos reducidos (Fe, Mn, S<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub>)</li> <li>- Control de Hg y M-Hg</li> <li>- Ampliación el hábitat de especies</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reducción de P</li> <li>- Reducción de biomasa algal</li> <li>- Aumento de la claridad del agua en poco tiempo</li> </ul>
<b>Factores que reducen su eficiencia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cantidad limitada de Fe en el sedimento.</li> <li>- Presencia de S<sup>-</sup> sedimento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sustancias húmicas y Ca<sup>+</sup></li> </ul>
<b>Duración de efecto sobre P</b>	Reversible	Permanente
<b>Requerimiento de instalación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hidrodinámica para conocer la difusión de O<sub>2</sub></li> <li>- Acondicionamiento de área para maquinaria, instalación eléctrica</li> <li>- Instalación de tubería de bombeo y oxigenadores</li> <li>- Personal de operación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adquisición, importación, transporte y almacén.</li> <li>- Equipo y personal para aplicación de Phoslock</li> <li>- Costos de aplicación</li> </ul>

<sup>1</sup> Liboriussen et al., 2009, <sup>2</sup> Gunn et al., 2014, <sup>3</sup> Bishop et al., 2014, <sup>4</sup> Ross et al., 2008, <sup>5</sup> CONAGUA-IMTA, 2010, <sup>6</sup> Spears et al., 2013, <sup>7</sup> Yamada-Ferraz et al., 2015, <sup>8</sup> CONAGUA-IMTA, 2015.  
 NA= No aplica.

## 6. Conclusiones

- El método de oxigenación retuvo ligeramente mayor cantidad de P en sedimento, comparado el caso del adsorbente Phoslock al final de la evaluación.
- Se observó que tanto el tratamiento de oxigenación, como la aplicación de adsorbente Phoslock, disminuyen las concentraciones de P en el agua en comparación con la incubación sin tratamiento, pero estas reducciones no fueron estadísticamente significativas. Además, bajo las condiciones evaluadas de estos tratamientos no se alcanzó la concentración deseada de 0.035 mg/L de  $P_T$  con ninguno de los tratamientos.
- El sistema sin tratamiento presentó un aumento en la concentración de  $P_T$  de 0.19 a 0.22 mg/L y de 0.09 a 0.13 mg/L en la concentración de P- $PO_4$ . La liberación observada fue menor que el 35 % reportado por Márquez-Pacheco et al. (2013) para sedimentos de la misma presa, bajo condiciones reducidas.
- Con el método de oxigenación, se observó una reducción de 0.19 mg/L a 0.14 mg/L de  $P_T$ . Mientras que, la concentración de P- $PO_4$  se mantuvo igual a la inicial de 0.10 mg/L hasta el final del experimento. En la evaluación de este tratamiento, la cantidad de Fe pudo ser limitante para obtener mayor reducción de P, ya que la relación en peso fue  $Fe_T:P_T = 13.46$ , menor a la concentración recomendable.
- Con la aplicación del adsorbente Phoslock, se observó una reducción de 0.18 a 0.16 mg/L de  $P_T$  y un aumento en la concentración de P- $PO_4$  de 0.11 a 0.13 mg/L. Se infiere que la cantidad de adsorbente fue subestimada y que posiblemente las extracciones durante el muestreo hayan dejado menor cantidad de arcilla reaccionando.
- La comparación de ambos tratamientos bajo las condiciones experimentales de este estudio sugiere ninguno de los tratamientos presenta un buen control de P en agua y sedimento provenientes de la presa Valle de Bravo, lo que permite rechazar la hipótesis de trabajo que proponía al adsorbente Phoslock como el mejor método.

## 7. Recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos se sugiere las siguientes recomendaciones:

- Evaluar la eficiencia de remoción de P con oxigenación y Phoslock al mismo tiempo, con el objetivo de evaluar los beneficios ambos métodos, como es el control temporal de P y de metales reducidos que provee la oxigenación y la retención permanente de P en sedimento que aporta el adsorbente Phoslock.
- Determinar si el objetivo del trabajo requiere o no agitación del agua y sedimento y con base en ello determinar la dosis de Phoslock, empleando el agua y sedimento del lugar de estudio.
- Considerar si el objetivo requieren la extracción únicamente de agua, o también del sedimento y en este caso considerar la extracción de arcilla en los eventos de muestreo.
- Asimismo, es recomendable establecer un tiempo de equilibrio entre las muestras de agua – sedimento, una vez montados los reactores experimentales, para descartar ruido en los datos de concentraciones debido a fluctuaciones de esta naturaleza.
- Para un mejor entendimiento del efecto de la oxigenación podría realizarse una evaluación a mayor plazo y otro ejercicio con interrupción de oxigenación para observar el efecto de este evento.
- Para futuras investigaciones se recomienda evaluar los procesos de respiración, tanto en el agua, como en el sedimento para entender mejor la dinámica de P con respecto a la degradación de MO en las incubaciones.
- Finalmente, hacer un monitoreo de las fracciones de P en sedimento antes y después de cada tratamiento permitirá mayor entendimiento de la dinámica de P y de las fracciones que participan en el proceso de liberación-adsorción.

## 8. Referencias bibliográficas

- Afsar, A. & Groves, S. (2009). Comparison of P-inactivation efficacy and ecotoxicity of alum and Phoslock. *Phoslock Water Solutions*. Recuperado el 18 noviembre de 2016 de [http://www.phoslock.eu/media/7401/Comparison\\_of\\_P-inactivation\\_efficacy\\_and\\_ecotoxicity\\_of\\_Alum\\_and\\_Phoslock\\_July\\_2009.pdf](http://www.phoslock.eu/media/7401/Comparison_of_P-inactivation_efficacy_and_ecotoxicity_of_Alum_and_Phoslock_July_2009.pdf)
- Aquatech. (2015). Restoration of water quality in lake Lorene. Imagen recuperada el 6 de febrero de 2016 de <http://aquatechnex.com/lake-lorene/>.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). (2000). Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils. Recuperado el 9 de febrero de 2017 de <http://185.72.26.245/Astm/1/Section%2004/ASTM0408/PDF/D2974.pdf>
- Beutel, M. & 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., 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., Dent, S., Reed, B., Marshall, P., Gebremariam, S., Moore, B., Cross, B., Gantzar, 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.
- Bishop, W., McNabb, T., Cormican, I., Willis, B. & Hyde, S. (2014). Operational evaluation of Phoslock phosphorus locking technology in Laguna Niguel Lake, California. *Water, Air, Soil Pollution*. 225(7), 1-11.
- Blázquez, N. (2015). A comparison of two methods to reduce internal phosphorus cycling in lakes: Aluminium versus Phoslock. Master thesis. Swedish University of Agricultural Sciences.
- Boström, B., Jansson, M. & Forsberg, C. (1982). Phosphorus release from lake sediments. *Archiv für Hydrobiologie–BeiheftErgebnisse der Limnologie*. 18, 5-59.

- Bravo-Inclán, L., Saldaña-Fabelo, P., Izurieta-Dávila & J., Mijangos-Carro, M. (2013). La importancia de la contaminación difusa en México y en el mundo. Artículo recuperado el 2 de abril de 2018 de <http://www.atl.org.mx/images/stories/proyectos/contaminacion.pdf>.
- Bryant, L., Hsu-Kim, H., Gantzer, P. & Little, J. (2011) Solving the problem at the source: controlling Mn release at the sediment-water interfaz via hypolimnetic oxygenation. *Water Research*. 45, 6381-6392.
- Canfield, D., Kristensen, E. & Thamdrup, B. (2005). The phosphorus cycle. 419-440 p. In: *Advances in Marine Biology*. Elsevier Inc. Vol 48.
- CCVBA (Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco). (2005). A cerca de la Cuenca. Recuperado el 15 de septiembre de 2016 de <http://www.cuencaamanalcovalle.org/inic.php>
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias de Ambiente). (1996). Curso de eutroficación en lagos cálidos tropicales: medidas de control y legislación para eutroficación. Realizado en Santo Domingo, República Dominicana. Recuperado el 20 de agosto de 2016 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd33/sala13/041477-medidaseurotificacion.pdf>
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y. Ciencias de Ambiente). (1989). Curso básico sobre eutroficación. Recuperado el 5 de octubre de 2016 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/020465.pdf>
- CONAGUA-IMTA (Comisión Nacional de Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2009). Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. 1ª Etapa. Convenio de colaboración OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC. Informe final.
- CONAGUA-IMTA (Comisión Nacional de Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2010). Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. 2ª Etapa. Convenio de colaboración OAVM-DT-MEX-10-441-RF-CC. Informe final.

- CONAGUA-IMTA (Comisión Nacional de Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2014) Diagnóstico técnico y financiero de sistema de saneamiento de Valle de Bravo, Estado de México.
- CONAGUA-IMTA (Comisión Nacional de Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). (2015) Estudio de ingeniería básica para determinar el método óptimo de oxigenación de agua en la presa Valle de Bravo, Estado de México. Convenio No. SGT-OCAVM-MEX-15-571-RF-AD-CC
- Cooke, D., Welch, E., Peterson, S. & Nicholson, S. (2005). Restoration and management of lakes and reservoirs. 3<sup>rd</sup> Edition. Florida, USA. CRC Press Taylor and Francis Group.
- Copetti, D., Finsterle, K., Marziali, L., Stefani, F., Tartari, G., Douglas, G., Reitzel, K., Spears, B., Windfield, I., Crosa, G., D'Haese, P., Yasseri, S. & Lurling, M. (2016). Eutrophication management in surface water using lanthanum modified bentonite: A review. *Water Research*. 97, 162-164.
- Correll, D. (1999). Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters. *Poultry Science*. 78(5), 674-682.
- Christophoridis, C. & Fytianos, K. (2006). Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments. *Journal Environmental Quality*. 35(4), 1181-1192.
- Diaz, R. (2001). Overview of hypoxia around the world. *Journal of Environmental Quality*. 30(2), 275–281.
- Dithmer, L., Nielsen, U., Lundberg, D. & Reitzel, K. (2015). Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by lanthanum modified clay. *Water Research*. 30, 1-8.
- ECO Oxygen Technologies (2017). ECO2 Technology: the world's most efficient transfer device. Recuperado en línea el 20 de mayo de 2017 de <http://www.eco2tech.com/technology/>.
- Elser, J., Bracken, M., Cleland, E., Gruner, D., Harpole, W. S., Hillebrand, H., Ngai, J., Seabloom, E. W., Shurin, J. & Smith, J. E. (2007). Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of

primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystem. *Ecology Letters*. 10(12), 1135-1142.

EPA (Environmental Protection Agency). (1986). Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Third Edition. USA.

Gächter, R. & Müller, B. (2003). Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to the sediment surface. *Limnology and Oceanography*. 48 (2), 929-933.

Gantzer, P., Bryan, L. & Little, J. (2009). Effect of hypolimnetic oxygenation on oxygen depletion rates in two water-supply reservoirs. *Water Research*. 43(6), 1700-1710.

Gerling, A., Browne, R., Gantzer, P., Moblye, M., Little, J. & Carey, A. (2014). First report of the successful operation of a side stream supersaturation hypolimnetic oxygenation system in a eutrophic, shallow reservoir. *Water Research*. 67, 129-143.

Guildford, S. & Hecky, R. (2000). Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? *Limnology and Oceanography*. 45(6), 1213-1223.

Gunn, I., Meis, S., Maberly, S. & Spears, B. (2014). Assessing the responses of aquatic macrophytes to the application of a lanthanum modified bentonite clay, at Loch Flemington, Scotland, UK. *Hydrobiologia*. 737(1), 309-320.

Haghseresht, F., Wang, S. & Do, D. (2009). A novel lanthanum modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*. 46(4), 369-375.

Hansen, A.M. & Márquez-Pacheco, H. (2012). Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 29(1), 265-275.

Hansen, A. M. & Márquez-Pacheco, H. (2015). Internal phosphorus load in a Mexican reservoir: forecast and validation. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 34(11):2583-9.

- Holdren, C., Jones, W. & Taggart, J. (2001). Managing lakes and reservoirs. North American Lake Management Society and Terrene Institute, in cooperation with U. S. Environmental Protection Agency, Madison, WI.
- Hupfer, M. & Lewandowski, J. (2008). Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments – a long-lasting paradigm in limnology. *International Review of Hydrobiology*. 93(4-5): 415-432.
- INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático). (2009). Priorización y recomendaciones de conservación en las subcuencas de sistema Cutzamala. Recuperado el 15 de octubre de 2016 de [http://www.inecc.gob.mx/descargas/cuencas/subcuencas\\_cutzamala.pdf](http://www.inecc.gob.mx/descargas/cuencas/subcuencas_cutzamala.pdf)
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2005). Marco Geoestadístico Municipal: Valle de Bravo. Versión. 3.1 Recuperado el 20 de octubre de 2016 de [http://www3.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos\\_geograficos/15/15110.pdf](http://www3.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/15/15110.pdf)
- Jensen, H., Kristensen P., Jeppesen, E., & Skytthe A. (1992). Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediment in shallow lakes. *Hydrobiologia*. 235(1), 731-743.
- Kleeberg, A. & Kozerski, H. (1997). Phosphorus release in Lake Grober Muggelsee and its implications for lake restoration. *Hydrobiologia*. 342(343), 9-26.
- Kopacek, J., Borovec, J., Hejzlar, J. & Norton, S. (2005). Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments. *Environmental Science Technology*. 39(22), 8784-8789.
- Kou, S. (1996). Phosphorus. In: Sparks, D. L. (ed). Methods of soil analysis: part 3 - Chemical methods. Book series 5. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Kowalczywska-Madura, K. & Goldyn, R. (2009). Internal loading of phosphorus from sediments of Swarzedzkie lake (western Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*. 18(4):635-643.
- Kuha, J., Palomäki, A., Tapio, J. & Karjalainen, J. (2016). Negligible effect of hypolimnetic oxygenation on the trophic state of Lake Jyväsjärvi, Finland. *Limnologica*. 58, 1-6.

- Liboriussen, L., Sondergaard, M., Jeppesen, E., Thorsgaard, I., Grünfeld, S., Jakobsen, T. & Hansen, K. (2009). Effect of hypolimnetic oxygenation on water quality: results from five Danish lakes. *Hydrobiologia*. 625, 157-172.
- Liu, B., Liu, X.G., Yang, J., Garman, D., Zhang, K. & Zhang, H. (2012). Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies. *Water Science and Technology*. 65(7), 1190-1199.
- Lovley, D., Phillips., E. & Lonergan, D. (1991). Enzymatic versus non-enzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments. *Environmental Science Technology*. 25, 1062–1067.
- Lürling, M., Mackay, E., Reitzel, K. & Spears, B. (2016). A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research*. 97, 1-10.
- Lürling, 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. (2017). Internal phosphorus load in a Mexican reservoir through sediment speciation analysis. *Environmental Science Pollution Restoration*. 24(32), 24947-24952.
- Márquez-Pacheco, H. (2015). Evaluación de la carga interna de fósforo en un cuerpo de agua y propuesta de su regulación mediante inmovilización en sedimento. *Tesis de Doctorado*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México.
- Márquez-Pacheco, H., Hansen, A. y Falcón-Rojas, A. (2013). Phosphorus control in a eutrophied reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*. 20(12), 8446-8456.
- Mazzeo, N., Clemente J, García-Rodríguez, F., Gorga, J., Kruk, C., Larrea, M., Meerhoff- Quitana F., Rodríguez-Gallego, L. & Scasso, F. (2002). Eutroficación: causas, consecuencias y manejo. pp 39-55 en A. Domínguez and R. G. Prieto, editores. Perfil ambiental de Uruguay. Nordan, Montevideo. Recuperado el 13 de febrero de 2017 de <http://imasd.fcien.edu.uy/difusion/pasantias/eutrofizacion.pdf>

- Meis, S., Spears, B., Maberly, C. & Perkins, R. (2013). Assessing the mode of actions of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*. 47(13), 4460-4473.
- Merck. (2016). Test Spectroquant. Recuperado el 4 de noviembre de 2016 de <http://www.merckmillipore.com/MX/es>.
- Moore, B., Croos, B., Beutel, M., Dent, S., Preece E. & Swanson, M. (2012). Newman Lake restoration: A case study Part. III Hypolimnetic oxygenation. *Lake Reservoir Management*. 28,311-327.
- Moreno, D., Quintero, J. & López, M. (2010). Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar la eutrofia. *Contacto*. (78), 25-33.
- Müller, B., Lee, B., Matzinger A. & Wüest, A. (2012). Hypolimnetic oxygen depletion in eutrophic lakes. *Environmental Science Technology*. 46, 9964-9971.
- Munger, Z., Carey, C., Gerling, A., Hamre K., Doubek, J., Klepatzi, S., McClure, R. & Madeine, E. (2016). Effectiveness of hypolimnetic oxygenation for preventing accumulation of Fe and Mn in a drinking water reservoir. *Water Research*. 106, 1-14.
- Niemistö, J., Holmroos, H. & Horppila, J. (2011). Water pH and sediment resuspension regulating internal phosphorus loading in a shallow lake-field experiment on diurnal variation. *Journal of Limnology*. 70(1), 3-10.
- Nürnberg, G. (1994). Phosphorus release from anoxic sediments: what we know and how we can deal with it. *Limnética*. 10(1), 1-4.
- Nygrén, N., 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*. 60(5), 947-960.

- OECD (*Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico*). (1982). *Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control*. Paris: Organization for Economic Co-Operation and Development.
- Olvera, V. (1992). Estudio de eutroficación de la presa Valle de Bravo, México. *Ingeniería Hidráulica en México*. (2-3):148-161 pp.
- Penn, M., Auer, M., Doerr, S., Driscoll, C., Brooks, C. & Effler, S. (2000). Seasonality in phosphorus release rates from sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 57(5), 1033-1041.
- Pepper, I., Gerba, C. & Gentry, T. (2015). *Environmental microbiology*. 3rd Edition. Elsevier. USA
- Pérez, G., Espinosa, C.A., Zarco, E. A., Mazari-Hiriart M. y Bonfil, H. (2007). Calidad de agua en la cuenca Valle de Bravo- Amanalco, una propuesta para su manejo. Artículo recuperado el 13 de septiembre de 2016 de [http://www.ine.gob.mx/dgioece/cuencas/descargas/cong\\_nal\\_06/tema\\_05/11\\_gustavo\\_](http://www.ine.gob.mx/dgioece/cuencas/descargas/cong_nal_06/tema_05/11_gustavo_)
- Pichardo, I. (2007). Presa Valle de Bravo. En “El agua: ciclo de un destino”. Secretaría de Agua y Obra Pública de Estado de Gobierno de Estado de México. Recuperado el 20 de septiembre de 2016 de <http://www.cuencaamanalcovalle.org/index.php?obj=seccompuestos&IdMostrar=140>
- Psenner, R., Puesko, R. & Sager, M. (1984). Die fraktionierung organischer und anorganischer hosphorverbindungen von Sedimenten–Versuch einer Definition Ökologisch Wichtiger Fractionen. (Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds of sediments-attempt to define ecologically important fractions). *Archivfür Hydrobiologie*. (10), 115–155.
- Ramírez, P., Martínez, E., Martínez, M. & Eslava, C. (2007). Cianobacterias: microorganismos de fitoplancton y su relación con la salud humana. Artículo recuperado el 18 de septiembre de 2016 de <http://www2.inecc.gob.mx/publicacompuestos/libros/440/cap4.html>
- Ramírez-Zierold, J., Merino-Ibarra, M., Monroy-Ríos, E., Olson, M., Castillo, F., Gallegos, M. & Vilaclara, G. (2010). Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo

reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area. *Lake and Reservoir Management*. 26(1), 23-34.

Reitzel, K., Andersen, F., Egemose, S. & Jensen, H. (2013). Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*. 47, 2787–2796

Reynolds, C. & Davies, P. (2001). Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: A British perspective. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*. 76(1):27-64.

Robb, M., Greenop, B., Goss, Z., Douglas, G. & Adeney, J. (2003). Application of Phoslock, innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: Preliminary findings. *Hydrobiologia*. 494(1-3), 237-243.

Ross, G., Haghseresht, F. & Cloete, T. (2008). The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock, a phosphorus binding clay. *Harmful Algae*. 7(4), 545-550.

Schindler, D. (2012). The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society*. Recuperado el 4 de noviembre de 2017 de <http://rspb.royalsocietypublishing.org/content/royprsb/early/2012/08/14/rspb.2012.1032.full.pdf>

Smith, V. & Schindler, D. (2009). Eutrophication science: where do we go from here?. *Trends Ecology and Evolution*. 24(4), 201-207.

SOLitude Lake Management. (2017). A proven solutions for reducing Phosphorus pollution in ponds. Recuperado el 16 de enero de 2017 de <http://www.solitudeakemanagement.com/a-proven-solution-for-reducing-phosphorus-pollution-in-ponds1>

Spears, B., Lurling, M., Yasserli, S., Castro-Castellom, A., Gibss, M., Meis, S., McDonald, C., McIntosh, J., Sleep, D. & Van, F. (2013). Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock) application: an analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Research*. 47(15), 5930-5942.

- Toffolon, M., Ragazzi, M., Righetti, M., Teodoru, C., Tubino, M., Defrancesco, C. & Pozzi, S. (2013). Effect of artificial hypolimnetic oxygenation in shallow lake. Part. 1: Phenomenological description and management. *Journal of Environmental Management*. 114, 520-529.
- Tombácz, E., Libor, Z., Ille' S., Z., Majzik, A. & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*. 35(3), 257-267.
- UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura). (1992). El control de la eutrofización en lagos y pantanos. España. Pirámide.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2007). Inorganic Analytes. SW-846. Recuperado el 15 de octubre de 2016 de [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/chap3\\_1.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/chap3_1.pdf)
- Villanueva, J. (2011). Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo propuesta de solución. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. UNAM, México.
- Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G. & Lürling, M. (2015). Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using a combined flocculant. *Water Research*. 30, 1-13.
- Walpole, R., Myers, R., Myers, S. & Ye, K. (2012). Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. 9ª Ed. México. Pearson.
- Weiss, J. (1935). *Naturwissenschaften*, 23, 64-69.
- Wetzel, R. (2001). *Limnology: lake and river ecosystems*. London, UK. Academic Press.
- White, W. (2003). *Geoquímica*. España. John-Hopkins University Press.
- Yamada-Ferraz, T., Sueitt, A., Oliveira, A., Botta, C., Fadini, P., Nascimento, M., Faria, B. & Mozeto, A. (2015). Assesment of Phoslock application in a tropical eutrophic reservoir: An integrated evaluation from laboratory to field experiments. *Environmental Technology and Innovation*. 4, 194-205.

Zagal, E. & Sadzawka, R. (2007). Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía Chillán, Chile.

Zamparas, M., Gavriil, G., Coutelieris F. & Zacharias, I. (2015). A theoretical and experimental study on the P-adsorption of Phoslock. *Applied Surface Science*. 335, 174-152.

## 9. Anexos

### *Anexo 1. Perfiles de temperatura y oxígeno disuelto*

En el perfil de temperatura (T) y oxígeno disuelto (OD) realizado en el muestreo se presenta en la Figura 9.1, donde se puede observar que a partir de los 10 m las concentraciones de OD son nulas hasta el fondo de la presa (aproximadamente 32 m), lo que coincide con el comportamiento durante la estratificación térmica reportado para esta presa durante los meses de marzo a octubre (Ramírez-Zierold et al., 2010; Hansen y Márquez-Pacheco, 2015).

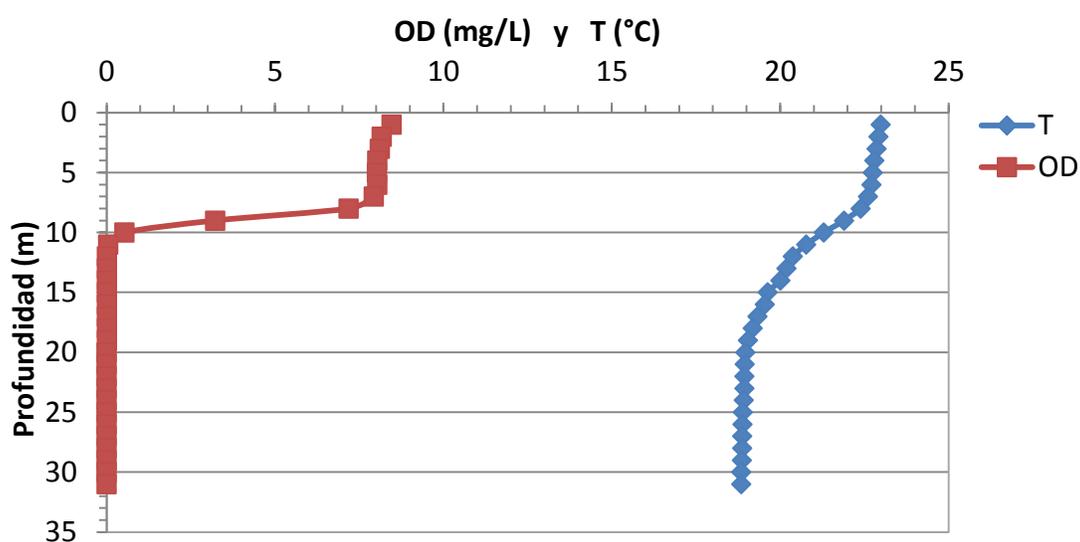


Figura 9.1 Perfil de oxígeno disuelto y temperatura en la presa Valle de Bravo (agosto 2016).

*Anexo 2. Características del agua en la presa Valle de Bravo*

Las características del agua muestreada en agosto de 2016 en la presa Valle de Bravo se presentan en la Tabla 9.1, donde puede observarse pH básicos tanto en superficie como en profundidad, siendo menos básicos los primeros. En cuanto al potencial redox, a pesar de haber muestreado esta agua durante período de estratificación, en ambas profundidades se registraron valores positivos. Por su parte, las concentraciones  $P_T$  y  $P-PO_4$  denotan un estado eutrófico en el agua de acuerdo con las concentraciones de  $P_T$  que menciona la OCDE (1982), siendo muy cercanas entre sí, a excepción de la medición del punto 1 en la profundidad a 24 m.

El Al presentó una concentración similar en los tres puntos de muestreo y en ambas profundidades. Las concentraciones de  $Fe_T$  y  $Mn_T$  fueron mayores en el fondo, que en agua superficial. Mientras, que el  $N-NH_4$  y el  $N-NO_3$  presentaron concentraciones similares en ambas profundidades. Finalmente, las concentraciones de  $N_T$  y  $SO_4$  no se observó ningún patrón.

**Tabla 9.1 Características del agua de la presa Valle de Bravo.**

	Unidades	Sitio 1		Sitio 2		Sitio 3	
<b>Profundidad</b>	m	6	24	6	19	6	17.50
<b>pH</b>	-	10.14	8.39	9.11	8.67	9.18	8.81
<b>Eh</b>	mV	395.50	250	306	167.90	183.10	136.90
<b>Al</b>	mg/L	0.07	0.05	0.07	0.06	0.05	0.06
<b>Fe<sub>T</sub></b>		0.17	0.49	0.12	0.54	0.15	0.65
<b>Mn<sub>T</sub></b>		0.49	1.19	0.23	0.29	0.31	0.32
<b>N-NH<sub>4</sub></b>		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>N-NO<sub>3</sub></b>		1.10	1.40	0.90	0.90	0.80	1.00
<b>N<sub>T</sub></b>		2.60	1.60	1.70	1.42	1.70	2.60
<b>P-PO<sub>4</sub></b>		0.05	0.28	0.04	0.05	0.04	0.04
<b>P<sub>T</sub></b>		0.07	0.08	0.04	0.06	0.05	0.06
<b>SO<sub>4</sub></b>		7	3	3	5	5	3

### *Anexo 3. Método de extracción de fósforo en sedimento*

Reactivos: ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 70%, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado 15.8 M, hidróxido de sodio 5 M y p-nitrofenol 0.25%

La metodología de extracción de fósforo se basó en el método de Kou (1996). En la primera parte de este método, se digirió la MO de la muestra de sedimento (2 g con diámetro de partícula sea menor a 0.5 mm), agregando 1 o 2 ml de  $\text{HClO}_4$  para eliminar cualquier partícula negra pegada a los lados del matraz. Posteriormente, se agregaron 2.0 30 ml de 70%  $\text{HClO}_4$  en un matraz aforado de 250 ml o en un matraz Erlenmeyer cubierto con un embudo pyrex para garantizar el reflujo del  $\text{HClO}_4$ . A continuación, se digirió la mezcla en placa de calentamiento a 130 ° C en una campana de acero inoxidable bien ventilada; hasta obtener un color oscuro, lo que indicó que la materia orgánica había desaparecido. Posteriormente, se continuó calentando a 203 ° C durante 20 min, tiempo en el que aparecieron humos blancos, que indicaron una completa la digestión.

Cuando la digestión estuvo completa, se retiró el matraz y enfrió la mezcla. Posteriormente se diluyó con agua desionizada a 250 ml, se mezcló bien y se transfirió una alícuota de 2 a 40 ml a un matraz volumétrico de 50 ml. Consecutivamente, se agregaron cinco gotas de indicador de p-nitrofenol al 0.25% y ajuste el pH de la solución con adición gota a gota de NaOH 5 M hasta que el color del indicador cambie de incoloro a amarillo.

*Anexo 4. Determinación de cantidad de adsorbente Phoslock*

La cantidad de adsorbente Phoslock a aplicar se calculó considerando los mismo parámetros que Waajen et al. (2015), los cuales incluyen la concentración de  $P_T$  en los primeros cinco centímetros, el porcentaje de liberación de P en el mismo grosor (30% de  $P_T$ ) de acuerdo con lo reportado por Márquez-Pacheco (2015); y la concentración promedio de  $P_T$  en agua. Finalmente, la proporción de Phoslock empleada fue 100:1 (Phoslock:P) recomendada por CONAGUA-IMTA (2010) y Márquez-Pacheco et al. (2013). Las concentraciones empleadas se señalan en la Tabla 9.2. Su aplicación se realizó después de tomar la muestra de tiempo cero, para ello se tomó agua de reactor y en ella se diluyó la cantidad de Phoslock (6.25 g) y posteriormente se agregó de nuevo a la suspensión agua y sedimento de reactor.

**Tabla 9.2 Determinación de dosis de Phoslock para control de fósforo en agua y sedimento.**

Concentraciones de $P_T$	
$P_T$ en agua (mg/L)	0.28
$P_T$ en los primeros 5 cm (mg/Kg) (Márquez-Pacheco, 2015)	851.65
Liberación (%)	30
Liberación en los primeros 5 cm (mg/K)	255.50
$P_T$ en agua + sedimento (mg)	62.51
Relación Phoslock: $P_T$ (100:1) (g)	6.25

*Anexo 5. Contenido de metales en sedimento de la presa Valle de Bravo*

Los resultados del contenido de metales en sedimento de la presa Valle de Bravo se enlistan en la Tabla 9.3, mostrando que el aluminio y el hierro, son los más abundantes en el sedimento de la presa como lo reportaron CONAGUA e IMTA (2009).

**Tabla 9.3 Concentraciones de metales en sedimento.**

<b>Metal</b>	<b>Concentración (mg/g)</b>
Aluminio	31
Hierro	21
Manganeso	0.5
Arsénico	0.006
Cadmio	0.0002
Cromo	0.023
Níquel	0.021
Zinc	0.059
Plomo	0.014

Anexo 6. Compuestos monitoreados en la evaluación de oxigenación y Phoslock

En las 9.4 - 9.6 aparecen los resultados de la cuantificación de P-PO<sub>4</sub>, P<sub>T</sub>, Fe(II), Fe(III), Fe<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N<sub>T</sub>, y SO<sub>4</sub> en agua durante la evaluación de oxigenación y Phoslock.

**Tabla 9.4 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación sin tratamiento.**

Tiempo (d)	Concentración mg/L									
	P <sub>T</sub>	P-PO <sub>4</sub>	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>T</sub>	Mn <sub>T</sub>	N <sub>T</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
0	0.19	0.09	131.2	16.0	147.2	10.95	8.3	0.03	0.70	695
1	0.22	0.17	143.2	5.6	148.8	6.67	8.8	0.03	0.70	700
2	0.21	0.12	111.2	38.4	149.6	7.31	19.6	0.03	0.80	595
3	0.09	0.03	128.8	6.4	135.2	6.32	8.6	0.03	0.05	805
4	0.15	0.13	124.0	12.0	136.0	6.51	8.1	0	0.60	630
7	0.19	0.11	120.8	24.8	145.6	7.15	11.0	0.03	1.00	740
10	0.14	0.04	141.6	2.4	144.0	5.81	9.2	0	0.05	855
16	0.18	0.08	143.2	4.0	147.2	5.08	14.8	0	0.90	980
22	0.18	0.12	145.6	2.4	148.0	7.03	19.2	0	0.80	840
29	0.22	0.20	142.4	4.0	146.4	5.38	21.0	0.03	1.50	1200
65	0.22	0.13	148.8	0.8	149.6	8.32	24.8	0	0.80	797.5

**Tabla 9.5 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación de oxigenación.**

Tiempo (d)	Concentración mg/L									
	P <sub>T</sub>	P-PO <sub>4</sub>	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>T</sub>	Mn <sub>T</sub>	N <sub>T</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
0	0.19	0.10	136.80	18.40	155.20	9.65	10.3	0.03	0.6	755
1	0.17	0.12	104.80	8.80	113.60	7.21	12.2	0.03	0.5	860
2	0.13	0.09	53.60	20.80	74.40	2.84	19.6	0.03	0.8	910
3	0.21	0.19	1.54	0.44	1.98	0.38	20.3	0.32	1.6	995
4	0.18	0.14	0.78	0.16	0.94	0.90	18.6	0.30	1.5	945
7	0.12	0.09	0.42	0.04	0.46	1.52	23.5	0.37	0.7	1000
10	0.12	0.09	1.30	0.08	1.38	2.26	24.6	0.00	1.3	1350
16	0.13	0.09	0.50	0	0.50	2.25	25.0	0.42	0.8	1180
22	0.13	0.11	0.52	0.08	0.60	1.63	29.6	0.64	0.9	1140
29	0.13	0.11	0.50	0.16	0.66	1.80	28.2	0.63	0.9	1265
65	0.14	0.10	0.37	0.08	0.45	1.77	34.2	0.73	1.0	1175

**Tabla 9.6 Concentraciones de elementos y compuestos en evaluación de Phoslock.**

Tiempo (d)	Concentración mg/L									
	P <sub>T</sub>	P-PO <sub>4</sub>	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>T</sub>	Mn <sub>T</sub>	N <sub>T</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
<b>0</b>	0.18	0.11	144.8	7.2	152.0	10.60	9.4	0.03	0.90	655
<b>1</b>	0.21	0.17	134.4	14.4	148.8	9.98	8.2	0.03	1.70	680
<b>2</b>	0.18	0.10	161.6	51.2	212.8	4.51	18.0	0.03	0.70	590
<b>3</b>	0.12	0.05	119.2	23.2	142.4	8.03	9.8	0	0.60	775
<b>4</b>	0.09	0.03	124.8	0.8	125.6	7.69	9.4	0	0.05	760
<b>7</b>	0.14	0.06	133.6	9.6	143.2	8.21	10.8	0	0.05	785
<b>10</b>	0.15	0.07	145.6	2.4	148.0	7.16	13.8	0	1.20	875
<b>16</b>	0.13	0.07	135.2	4.0	139.2	4.91	12.6	0	0.70	965
<b>22</b>	0.14	0.07	134.4	3.2	137.6	6.04	19.6	0	0.80	800
<b>29</b>	0.17	0.16	125.6	2.	128.0	3.88	19.2	0.03	3.10	915
<b>65</b>	0.16	0.13	154.4	2.4	156.8	4.98	18.6	0	0.80	830