



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“ESCENARIOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CADMIO
EN AGUA Y SEDIMENTO EN LA PRESA
ARCEDIANO”**

T E S I S

**COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE**

**MAESTRO EN INGENIERÍA
(AMBIENTAL)**

PRESENTADA POR:

ING. SANDRA ORTIZ GÓMEZ

DIRIGIDA POR:

DRA. ANNE HANSEN HANSEN



JIUTEPEC, MORELOS JULIO DEL 2009

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M.I Martínez Palacios José Luis

Secretario: Dra. Hansen Hansen Anne

Vocal: Dra. Barceló Quintal Icela Dagmar

1er. Suplente: Dr. Vazquez Gutierrez Felipe

2do. Suplente: M.I Silva Martínez Ana Elisa

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA)

TUTOR DE TESIS

Dra. Anne M. Hansen

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada en los estudios de posgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (Campus Morelos), por el apoyo y conocimiento que me brindaron durante mi formación profesional.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por las facilidades otorgadas durante el desarrollo de la tesis.

A mis directores de tesis:

A la Dra. Anne Hansen del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por compartir su conocimiento y experiencia.

Al M. en I. José Luis Martínez del Instituto de Ingeniería de la UNAM, por su apoyo técnico, dedicación y compromiso que permitieron concluir esta trabajo.

Al Dr. Felipe Vázquez del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, por la confianza otorgada en el desarrollo de la tesis.

A la Dra. Isela Barceló de la UAM-Azcapotzalco, un reconocimiento especial por todo el tiempo, conocimiento y ayuda que me otorgó para la culminación de la tesis, además de su dedicación y compromiso. Muchas gracias.

A la M. en I. Ana Elisa Martínez, por los comentarios aportados que ayudaron a enriquecer este trabajo.

A mi hija Hannah y mi esposo Luis, por ser mi fuerza, motivación y templanza, por su cariño y tolerancia en el transcurso de los estudios y en el desarrollo de la tesis. Muchas gracias.

A mi hermana Mayra, que también contribuyó en forma especial, gracias porque cada vez que te pedía ayuda siempre me respondiste.

Un agradecimiento muy especial para mi amiga Zaida Rincón, por todo su apoyo y acompañamiento, por todos aquellos momentos agradables y momentos tristes que compartimos durante el desarrollo de la tesis, esos momentos son los que nos ayudaron a crecer y superar cualquier obstáculo de la vida. Dios te acompañe siempre.

Gracias a Dios por los amigos y compañeros que me envió y por hacer muy agradable el transcurso de mis estudios, a Tania, Claudia, Corzo, Henri, Edy e Yliana, a todos ellos un agradecimiento sincero.

DEDICATORIA

A mi Dios:

Por darme la oportunidad de concluir esta tesis y otorgarme el don de la tolerancia, eres mi roca y mi fortaleza. A ti mi señor Jesús que las veces que clamé tu nombre me respondiste. A ti toda la gloria y la honra. Alabado sea tu Santo nombre.

Sostiene Jehová a todos los que caen, y levanta a todos los oprimidos.

Los ojos de todos esperan en ti, y tú les das su comida a su tiempo.

Abres tu mano, y colmas de bendición a todo ser viviente.

Justo es Jehová en todos sus caminos, y misericordioso en todas sus obras.

Cercano está Jehová a todos los que le invocan, a todos los que le invocan de veras.

Cumplirá el deseo de los que le temen; oírás asimismo el clamor de ellos, y los salvarás.

Jehová guarda a todos los que le aman, mas destruirá a todos los impíos.

La alabanza de Jehová proclamará mi boca; y todos bendigan su santo nombre eternamente y para siempre.

Salmo 145: 14-21

CONTENIDO

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
1. ANTECEDENTES	
1.1 Definición del problema.....	4
1.2 Problemática de los río.....	5
1.3 Ubicación de la zona de estudio.....	7
1.4 Características de la presa Arcediano.....	8
2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Contaminación del agua.....	9
2.2 Origen de la contaminación del agua.....	10
2.2.1 Contaminación de origen industrial.....	10
2.2.2 Contaminación de origen municipal.....	11
2.2.3 Contaminación de origen agrícola.....	11
2.3 Contaminación de sedimentos.....	12
2.4 Metales pesados.....	13
2.4.1 Vías de entrada y origen de los metales pesados.....	15

2.4.2	Características del cadmio.....	15
2.5	Bioacumulación.....	17
2.6	Adsorción.....	18
2.6.1	Proceso de adsorción en los sedimentos.....	19
2.6.2	Adsorción de especies disueltas sobre sólidos.....	21
2.7	Modelo de tres capas.....	22
2.7.1	Modelo de equilibrio químico HYDRAQL.....	23
2.8	Otros modelos de equilibrio.....	24
2.9	Medidas correctoras de contaminación.....	25
3.	METODOLOGÍA	
3.1	Selección del sitio de muestreo.....	26
3.2	Muestreo.....	28
3.3	Preparación de la muestra.....	30
3.4	Caracterización de la muestra.....	30
3.4.1	Materia orgánica en sedimentos.....	30
3.4.2	Potencial hidrógeno (pH).....	31
3.4.3	Granulometría.....	31
3.4.4	Adsorción en función del tiempo.....	32
3.4.4.1	Técnica de dilución isotópica.....	33
3.4.4.2	Adsorción del metal en un sistema sólido-líquido en función del tiempo.....	34
3.4.5	Concentración de sitios de adsorción.....	36
3.4.6	Determinación de la constante y reacción de adsorción.....	38
3.4.7	Adsorción del metal en un sistema sólido-líquido en función del pH y fuerza iónica.....	39
3.5	Calidad del agua y sedimento.....	39
3.6	Modelo de equilibrio químico HYDRAQL.....	39
3.7	Calibración y verificación del modelo.....	40

3.8	Simulación.....	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	Caracterización de la muestra compuesta.....	43
4.1.1	Adsorción en función del tiempo.....	44
4.1.2	Concentración de sitios de adsorción.....	46
4.1.3	Constante y reacción de adsorción.....	47
4.2	Simulación de la liberación de Cd del sedimento.....	50
4.2.1	Escenario I.....	53
4.2.2	Escenario II y III.....	54
4.2.3	Escenario IV.....	54
4.2.4	Comparación de los escenarios simulados.....	54
5.	CONCLUSIONES.....	56
6.	RECOMENDACIONES.....	57
7.	REFERENCIAS.....	58
	ANEXO	
Anexo A.	Resultados de la calidad del agua.....	66
Anexo B.	Hojas de entrada para la simulación con HYDRAQL.....	70
Anexo C.	Medidas correctoras.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de los equipos utilizados durante el muestreo.....	29
Tabla 2. Condiciones de adsorción en función del tiempo.....	33
Tabla 3. Condiciones para determinar la concentración de sitios.....	37
Tabla 4. Condiciones experimentales para determinar la constante de adsorción.	38
Tabla 5. Principales parámetros de entrada para la calibración y verificación.....	41
Tabla 6. Resultados de la caracterización de sedimento seco.....	43
Tabla 7. Adsorción en función del tiempo, [NaCl]= 0.01 M y [Cd]= 5 mg L ⁻¹	45
Tabla 8. Resultados Cd adsorbido y disuelto en función de la concentración del sedimento.....	46
Tabla 9. Resultados de experimentos de adsorción de Cd en función del pH y fuerza iónica, [Cd]= 5 mg L ⁻¹	47
Tabla 10. Parámetros de entrada al modelo.....	49
Tabla 11. Reacción y constante de adsorción para Cd en el sedimento de presa Colimilla.....	50
Tabla 12. Principales reacciones y parámetros del sedimento considerados en las simulaciones de la distribución de Cd en agua-sedimento de la presa Arcediano.....	51
Tabla 13. Escenarios de simulación de la desorción de Cd de los sedimentos considerando diferentes profundidades del agua de la presa Arcediano.....	52
Tabla 14. Resultados de la [Cd] disuelto para los escenarios simulados.....	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de la zona de estudio y la confluencia de los dos ríos.....	7
Figura 2. Ciclo biogeoquímico.....	14
Figura 3. Proceso de sorción.....	18
Figura 4. Nanoporos en una muestra de carbón activo.....	19
Figura 5. Componentes de la metodología y su interrelación.....	27
Figura 6. Ubicación de la presa Colimilla.....	28
Figura 7. Crisoles con sedimento de la presa Colimilla para determinar materia orgánica.....	31
Figura 8. Cilindro de sedimentación con sedimento e hidrómetro.....	32
Figura 9. Contador de centelleo líquido utilizado para determinar la distribución de Cd en el sistema sólido-líquido.....	34
Figura 10. Metodología de adsorción en un sistema sólido-líquido.....	35
Figura 11. Separación de las fases después de la centrifugación y viales de conteo utilizados en contador de centelleo líquido.....	35
Figura 12. Lirio acuático en la presa Colimilla.....	44
Figura 13. Comportamiento de adsorción de Cd, en $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{Cd}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH} = 7.4$	45
Figura 14. Concentración de sitios de adsorción en el sedimento, $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Cd}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH} = 7.5$	46
Figura 15. Efecto de la fuerza iónica y pH sobre el porcentaje de adsorción del Cd en el sedimento	48
Figura 16. Calibración del modelo HYDRAQL en función de pH y fuerza iónica.....	49
Figura 17. Columna de agua con 5 cm de sedimento resuspendido a diferentes profundidades	53
Figura 18. Simulación con HYDRAQL en función del pe y $\text{pH} = 8$, en una columna de agua de 56m.....	53

NOMENCLATURA

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agency for Toxic Substances & Disease Registry
AyMA	Agua y Medio Ambiente
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CEA	Comisión Estatal de Agua Jalisco
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DOF	Diario Oficial de la Federación
Eh	Potencial de Óxido-reducción
g	Gramo
h	Hora
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
ISQG	Interim Sediment Quality Guidelines
kg	Kilogramos
L	Litro
mg	Miligramos
pe	- log[e]
PEL	Probable Effect Level
s	Segundo
SCM	Modelo de Coordinación Superficial

SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
[S _{tot}]	Concentración de sitios de adsorción
UdeG	Universidad de Guadalajara
ZCG	Zona Conurbada de Guadalajara

RESUMEN

La ciudad de Guadalajara ubicada en el estado de Jalisco, México, cuenta con 4.1 millones de habitantes, los cuales, están experimentando un déficit de abastecimiento de agua de $3.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Para proveer agua a la ciudad, se construirá la presa Arcediano, la cual recibirá agua del río Verde y río Santiago, permitiendo su abastecimiento con $10.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Esto ayudará a cubrir el déficit que se presenta actualmente en el abastecimiento de agua y reducirá las extracciones de los suministros del Lago Chapala y los acuíferos. El objetivo del presente trabajo es estimar el riesgo de contaminar el agua de la presa, por liberación de Cadmio (Cd) acumulado en los sedimentos, por resuspensión de éstos, ocasionadas por las avenidas generadas durante las tormentas en época de lluvias.

La distribución de Cd entre agua-sedimento fue evaluada usando un SCM, simulando la resuspensión de sedimentos durante las tormentas, como función del potencial redox presente en el sistema natural del río y utilizando la información obtenida de la calidad del agua y sedimento de las muestras de la zona de estudio, esto se realizó, aplicando el modelo de equilibrio químico HYDRAQL para predecir la concentración de Cd en la presa Arcediano.

Las simulaciones de desorción de Cd para los diferentes escenarios simulados, durante la resuspensión de 5 cm de sedimentos, indican que el metal se encuentra asociado al sedimento, es decir, no existe el riesgo de contaminar el agua de la presa Arcediano por Cd.

Palabras clave: Adsorción, cadmio, HYDRAQL, resuspensión, simulaciones.

ABSTRACT

The city of Guadalajara in the state of Jalisco, México, with 4.1 million inhabitants, is experiencing a deficit in water supply of $3.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. To provide water to the city, the Arcediano dam will receive water from the Verde and Santiago rivers to supply with $10.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. This will help to cover the actual deficit in water supply and reduce extractions from current water supplies to the city, such as surface water from Lake of Chapala and from groundwater aquifers. The objective of the present work is to estimate risk of contaminating water to be collected in the dam due to release of Cadmium (Cd) accumulate in sediments by resuspension of sediments due to stormwater runoff to the dam.

The distribution of Cd between water- sediments was evaluated by use of a SCM as sediments are resuspended during storm events, as function of redox potential ratio in a natural river system, using information obtained by water and sediment quality sampling and analyses, and applying a chemical equilibrium model HYDRAQL to predict Cd concentration in the Arcediano dam.

Simulations of Cd desorption for the different simulated scenarios due resuspension of 5 cm of sediment indicate that metal is associated with the sediment, that mean there doesn't exist risk of pollution the water in the Arcediano dam for cadmium.

Keywords: Adsorption, cadmium, HYDRAQL, resuspension, simulations.

INTRODUCCIÓN

Sobre el río Santiago, a 8 km aguas abajo de su confluencia con el río Verde, se construirá la presa Arcediano, con el propósito de disponer de una nueva fuente de suministro de agua a la Zona Conurbada de Guadalajara (ZCG). Este aprovechamiento permitirá reducir las extracciones de agua del Lago de Chapala y de los acuíferos de Atemajac y Toluquilla. La ZCG tiene aproximadamente 4.1 millones de habitantes, la cual actualmente cuenta con un déficit en el abastecimiento de agua de $3.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (CEA, 2008). Con la construcción de la presa Arcediano, que captará las aguas de los ríos Verde y Santiago, se pretende abastecer con $10.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a la ZCG durante los próximos 30 años (CEA, 2008).

A lo largo del cauce, el río Santiago recibe descargas de aguas residuales municipales, industriales y agrícolas sin tratamiento previo tanto de la ZCG como de su cuenca propia. La fuente principal de contaminación del río Verde es la actividad pecuaria, mientras que la actividad industrial, es relativamente menor; lo que es importante conocer ya que el río Verde aportará también el volumen requerido para abastecer la ZCG (CEA, 2009).

Estudios previos señalan que los fosfatos, aluminio, hierro y manganeso disueltos en el agua del río Santiago rebasan los límites de los criterios ecológicos para agua como fuente de abastecimiento. Entre las sustancias medidas en sedimentos (metales, plaguicidas clorados, hidrocarburos poliaromáticos y bifenilos policlorados), se detectó que níquel y manganeso sobrepasan los niveles recomendados por las agencias canadienses y estadounidenses del medio ambiente (Hansen y González, 2009). Sin embargo, otros como Cd no presentan este exceso, pero bajo ciertas condiciones ambientales como la resuspensión de sedimentos por avenidas, el metal adsorbido podría

ser liberado hacia la columna de agua y convertirse en un riesgo para la vida acuática y humana. Cd se clasifica como un metal pesado potencialmente tóxico, que experimenta fenómenos de bioacumulación en los organismos, permaneciendo en el hígado, riñones y el sistema óseo donde se intercambia por calcio; sus efectos toxicológicos dependen de la cantidad ingerida. También se sospecha que puede ser la causa de cáncer. El comportamiento fisicoquímico del Cd en agua depende de su compleja especiación química, regida por el pH del medio y por la dureza del agua (es decir, su contenido en bicarbonatos, calcio y magnesio) así como la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos y de metales fácilmente intercambiados por Cd. Las aguas naturales ricas en compuestos húmicos y fúlvicos contienen aún menor concentraciones de Cd libre debido a la alta estabilidad de los complejos formados entre el metal y las sustancias húmicas (Marín, 2003).

Para establecer el riesgo asociado a la contaminación en los sistemas acuáticos, es necesario conocer el comportamiento dinámico de estos contaminantes. En el caso de los metales descargados al medio ambiente por vía antropogénica, los efectos ecológicos están relacionados a sus propiedades químicas y también con las características físicas y químicas de los sedimentos. Todos estos factores intervienen en la migración química de los contaminantes en los sistemas hidrológicos. (Leckie, 1995; Benjamin y Leckie, 1995).

El alcance de este trabajo de tesis, es determinar, respecto al Cd, el riesgo asociado a su presencia en el agua de la presa Arcediano, que se utilizará como fuente de abastecimiento de agua potable, ya que puede existir liberación en condiciones de resuspensión del sedimento de la presa, por fenómenos asociados a la perturbación de los sedimentos, ocasionado por las avenidas presentes en época de lluvias y por los problemas de azolve de la misma.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Estimar los riesgos de contaminación del agua en la presa Arcediano por liberación de Cd adsorbido en sedimentos.

Objetivos específicos

- Establecer el equilibrio de adsorción – desorción de Cd en sedimentos del río Santiago.
- Determinar la distribución de Cd durante la resuspensión de sedimentos.
- Estimar la liberación del Cd adsorbido en sedimentos de la presa.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La ZCG se conforma por los municipios de Guadalajara, Tonalá, parte de Zapopan, Tlaquepaque, El Salto, Tlajomulco de Zúñiga, Ixtlahuacán de los Membrillos y Juanacatlán, se encuentra dentro de dos cuencas: la del Valle de Atemajac y de El Ahogado con una superficie total de 937 km². La población de la ZCG es de 4 095 853 habitantes, la cual cuenta con un déficit en el abastecimiento de agua de 3.5 m³ s⁻¹ (CEA, 2008).

Con el fin de satisfacer la creciente demanda de agua potable en la ZCG, la Comisión Estatal del Agua de Jalisco (CEA), conjuntamente con el Gobierno Federal, a través de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), después de analizar y evaluar diferentes propuestas, decidieron realizar la construcción de una presa de almacenamiento, para el aprovechamiento de las aguas de los ríos Verde y Santiago, en el sitio denominado “Arcediano” en el estado de Jalisco, así como, la infraestructura necesaria para conducir el agua hasta la planta potabilizadora San Gaspar. Incluyendo, además el saneamiento de los cauces que convergen en la presa Arcediano.

Para remediar el problema de abastecimiento de agua de la ciudad de Guadalajara, con un horizonte de 30 años, la solución se basó principalmente en aprovechar el río Verde porque aportaba el gasto suficiente demandado, cubriendo su déficit hasta el año 2030 y debido a su viabilidad técnica y financiera (CEA, 2007).

1.2 PROBLEMÁTICA DE LOS RÍOS

Bajo las condiciones actuales de vertido de aguas residuales sin ningún tipo de control sanitario y ambiental a los ríos Santiago y Verde, se tiene como resultado que la calidad del agua en estos ríos se encuentra comprometida debido a los desechos vertidos en su cauce.

El río Santiago tiene su origen en el Lago de Chapala y una longitud de aproximadamente 100 km, la parte inicial del río se ubica en una planicie agrícola los primeros 40 km, después el cauce se interna en la barranca de Huentitán. La primera aportación que recibe el río Santiago es el río Zula, que es uno de los tributarios más importantes. Después, a medida que se interna en la barranca recibe aportaciones de los ríos Zapotlanejo y Calderón. Finalmente, se tienen diversas aportaciones por ambos márgenes del río, la mayoría de las recibidas por el margen izquierda provienen de Tonalá, Coyula, San Gaspar de Las Flores, Osorio, San Andrés, entre otros, hasta finalmente recibir por su margen derecha al río Verde (AyMA, 2006).

En la actualidad el río Santiago, desde su origen en el Lago de Chapala hasta su paso por la ZCG, recibe los efluentes de aguas residuales crudas generadas en esta cuenca y el agua contaminada que proviene de la cuenca del río Verde. El agua del río Santiago, debido a que el cauce atraviesa por una zona en su mayoría industrial, está contaminada con metales, que se pueden encontrar tanto en el agua como en los sedimentos (CEA, 2007). Estudios previos (Hansen y González, 2009) indican que las concentraciones de Al, Fe y Mn rebasan los límites para agua potable (DOF, 2002). En cuanto a las concentraciones de metales en los sedimentos, solo Ni y Mn sobrepasaron los criterios establecidos por las agencias Canadienses. Por otra parte se analizó la concentración de nutrientes, encontrando resultados elevados que podrían causar eutroficación en la presa. Corzo, 2009, identificó las fuentes puntuales y difusas de nitrógeno, fósforo, DBO y Ni en la cuenca, sus resultados sugieren que el 90% de nutrientes y materia orgánica es producto de la actividad ganadera de la cuenca y que las industrias aportan el 70% de Ni.

Por otra parte, la Universidad de Guadalajara determinó las concentraciones de metales en agua y sedimento en los dos ríos, indicando que las concentraciones de metales en sedimentos son menores que los criterios ecológicos para la vida acuática. En lo que

respecta a calidad del agua, determinó que sólo el Mn rebasó los límites para agua potable (UdeG, 2004).

La principal fuente de contaminación del río Santiago es la descarga de origen municipal con un 54%, ya que las descargas de origen industrial aportan solo el 21% de la contaminación con descargas puntuales vertidas al río; por otra parte, la actividad pecuaria genera el 9% de la contaminación (AyMA, 2006). Los vertidos de agua residual de las comunidades de San Gaspar, Osorio y San Andrés, son la principal fuente de contaminación del río Santiago lo que ocasiona un impacto negativo que se agrava por la cercanía de los emisores al sitio Arcediano. Al coleccionar aguas residuales de origen industrial, comercial y servicios, los emisores de la ZCG vierten contaminantes orgánicos y metales de difícil degradación y asimilación (CEA, 2007).

En cuanto a la contaminación de Cd por parte de las industrias, se tiene que las principales industrias que descargan al río Santiago son de tipo químico (CIBA, Ale, Quimikao, Mexichem, entre otras), seguida de la industria electromecánica (Pneustone / Euzkadi y Sach's Bog) y la industria textilera que también contribuye en la descarga de contaminantes al río. Las descargas de origen pecuario son aportadas principalmente por granjas porcícolas y avícolas (AyMA, 2006).

Con respecto al río Verde, este se encuentra integrado dentro de la Región Hidrológica No. 12 "Lerma-Santiago". Su longitud rebasa los 200 km desde su origen hasta su confluencia con el río Santiago, el cual se incorpora por su margen derecha en las inmediaciones de la Barranca de Oblatos que delimita a la ciudad de Guadalajara en su parte nororiente. El cauce del río Verde fluye en tres estados del occidente de México, nace en el estado de Zacatecas, cruza Aguascalientes y recorre una parte del estado de Jalisco hasta su confluencia con el río Santiago en el sitio mencionado (AyMA, 2006 y CEA, 2009).

El río verde contribuye con el 80% del volumen necesario para el abastecimiento de agua en la ZCG, aportando por lo menos tres veces más agua de la que se extrae actualmente del lago Chapala. Con esta aportación se reunirían los volúmenes requeridos para abastecer la ZCG. La principal fuente de contaminación en la cuenca del río Verde es la

actividad pecuaria, mientras que la contaminación por actividad industrial es relativamente menor. (CEA, 2009).

En lo que se refiere a contaminación en el río verde, se obtuvieron los siguientes resultados, la concentración de metales pesados y cianuros, fueron caracterizados y comparados con los Lineamientos de Calidad del Agua, establecidos en la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua (LFDMA, 2007). Los Lineamientos establecen valores máximos para ríos con uso en abastecimiento público urbano y para ríos con uso en riego agrícola. Y se encontró que siete de los nueve parámetros evaluados, presentaron valores por debajo del límite establecido, estos parámetros son: cianuro, cadmio, cobre, cromo total, mercurio, níquel y plomo. El zinc y el arsénico presentan incrementos moderados en algunas estaciones monitoreadas (AyMA y CEA, 2007).

1.3 UBICACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El Arcediano se localiza en la confluencia del río Verde con el río Santiago (Figura 1) a una altitud de 992 msnm, su ubicación geográfica es $20^{\circ}44'13.17''$ de latitud Norte y $103^{\circ}17'10.47''$ de longitud Oeste (Hansen y González, 2009).



Figura 1. Ubicación de la zona de estudio y la confluencia de los dos ríos. (Hansen y González, 2009).

En la semana del 8 al 13 de mayo, 2006, se realizó una campaña de muestreo de agua y sedimentos sobre el cauce del río Santiago, como parte del proyecto titulado “Evaluación de los estudios ambientales y de saneamiento en el proyecto Arcediano, asesoría y seguimiento para la creación del distrito de control ambiental” (Hansen y González, 2009). De los cinco puntos de muestreo (Arcediano, Colimilla, Matatlán, Zapotlanejo y El Salto), se seleccionó la Presa Colimilla, (Figura 3) como sitio de estudio porque puede representar algunas de las situaciones con respecto a los procesos de sedimentación y resuspensión de sólidos que se presentarían en la presa una vez construida.

1.4 CARACTERÍSTICAS DE LA PRESA ARCEDIANO

La cortina de la presa se ubicará sobre el cauce del río Santiago, en la vecindad de la comunidad de Arcediano. La margen izquierda de su empotramiento estará en el municipio de Guadalajara y la margen derecha en el municipio de Ixtlahuacán del Río. Las dimensiones de la cortina serán: altura de 125 m medidos desde el cauce, longitud de 449 m y embalse de 803 ha. (CEA, 2007)

El agua del embalse recibirá un 80% del río Verde y el 20 % restante será obtenido del río Santiago, el agua de éste río tendrá un tratamiento previo antes de la entrada al embalse y aportará el caudal necesario para reunir el volumen requerido que permitirán abastecer a la ZCG. Se considera el tratamiento de las aguas residuales de las poblaciones: Ocotlán, Poncitlán, Atequiza, El Salto, Zapotlanejo, Puente Grande, y las áreas industriales que drenan al Santiago sus desechos, con la finalidad de evitar que éstas contaminen el agua de la presa; además, se contempla la construcción de la macro planta de tratamiento Agua Prieta, que saneará las aguas residuales provenientes de las subcuencas de Coyula, San Gaspar, Osorio, San Andrés, San Juan de Dios, Atemajac, Arroyo Hondo y el Caballito. Estas aguas serán captadas por un colector y conducidas por un túnel de CFE hasta la planta de tratamiento de Agua Prieta, después del saneamiento el agua será entregada al tanque de regulación de la CFE para la generación de energía eléctrica, posteriormente será vertida al río Santiago, aguas abajo de la cortina de la presa Arcediano (CEA, 2008).

El agua del embalse será enviada a través de un acueducto a la planta potabilizadora San Gaspar para su tratamiento y su distribución a la ZCG.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación se define como: cualquier sustancia (contaminante) presente en una concentración mayor que la que se presenta naturalmente como resultado de la actividad humana y que tiene efecto detrimente sobre el ambiente o sobre algo de valor en el ambiente (Manahan, 2000). Todo contaminante tiene una fuente o lugar donde se produce, que puede ser un punto discreto no identificado directamente y se le denomina fuente difusa o por el contrario, pueden tener una fuente que se conoce exactamente el lugar de su origen a ésta se le denomina fuente puntual. Según su origen la contaminación se puede clasificar en dos tipos: de origen natural que escapa a la influencia del hombre y la contaminación provocada por las actividades del hombre, denominada antropogénica.

En México, la calidad de agua se monitorea con más de 400 estaciones permanentes y 200 semifijas o móviles de la Red Nacional de Monitoreo de la Calidad de Agua. Las aguas superficiales de 535 cuerpos receptores monitoreados presentan calidad satisfactoria en un 27%, poco contaminado en un 49% y contaminado o altamente contaminado en un 24%. Al considerarse la combinación de agentes naturales y antropogénicos, los cuerpos de agua de la zona Norte del país presentan una situación crítica debido al elevado grado de desecación y contaminación, asociado a la disponibilidad escasa, producto de un clima árido. En el centro, su calidad es producto principalmente de la fuerte contaminación y del grado de desecación, que en los últimos años se ha venido incrementando considerablemente (Aguilar, 2003). El 63% del agua utilizada en el país para uso consuntivo (uso agrícola, abastecimiento público e industria)

proviene de fuentes superficiales (ríos, arroyos y lagos), mientras que el 37% restante proviene de fuentes subterráneas (acuíferos). (CONAGUA, 2008)

Los residuos descargados por fuentes puntuales y no puntuales generalmente contienen diferentes contaminantes que hacen que estos efluentes resulten inadecuados para su uso posterior, a menos que sean tratados con el objetivo de reducir la concentración de contaminantes hasta niveles que no interfieran con el empleo provechoso de las aguas receptoras por parte de los usuarios.

2.2 ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua se puede catalogar según el origen de su contaminación, y se clasifica principalmente en tres tipos: contaminación de origen industrial, de origen municipal y de origen agrícola.

2.2.1 CONTAMINACIÓN DE ORIGEN INDUSTRIAL

Toda industria requiere para su funcionamiento grandes cantidades de agua, la cual después de intervenir en procesos industriales contamina el medio en que es vertida. Uno de los tipos de contaminación que produce mayor impacto es el de origen industrial por la gran variedad de sustancias que aporta al agua: materia orgánica, metales, ácidos, bases, aceites, grasas, y en algunos casos puede provocar variaciones en la temperatura y el pH.

Las aguas residuales originadas por las industrias, debido a que contienen gran cantidad de contaminantes, son muy peligrosas cuando son descargadas sin tratamiento previo a los cuerpos de agua, debido a que afectan la vida acuática de los mismos, además la variedad de sustancias tóxicas que pueden estar presentes en los cuerpos de agua podrían llegar a los seres humanos a través de la cadena alimenticia. Para determinar la calidad del agua o el grado de contaminación de las aguas residuales vertidas por las industrias, es necesario realizar análisis físicos, químicos y biológicos, lo que permite diseñar o controlar un proceso de tratamiento específico, el tipo y grado de tratamiento depende de la fuente y el uso que se pretenda dar al agua (Manahan, 2000). En la legislación mexicana se emitieron normas técnicas para la determinación de diferentes parámetros a partir de 1975 y en diciembre de 1989 se publicaron en el diario oficial de la federación los criterios ecológicos de la calidad del agua, especificándose los niveles

máximos de los distintos parámetros de las sustancias que se encuentran en el agua. Estos niveles se establecieron tomando en cuenta el uso que se le dará al agua (Mugica y Figueroa, 1996).

2.2.2 CONTAMINACIÓN DE ORIGEN MUNICIPAL

Este tipo de contaminación generalmente consiste en una combinación de residuos domésticos, principalmente materia orgánica mezclada con cantidades variables de efluentes provenientes de pequeños comercios y que tiene su origen en las comunidades urbanas y rurales. Estas actividades además de producir principalmente residuos orgánicos generan otras sustancias como son: emisiones de automóviles (hidrocarburos, plomo y otros metales), sales, ácidos, etc. que son vertidos al alcantarillado.

El principal problema que provoca esta contaminación, es que albergan organismos patógenos que favorecen la transmisión de enfermedades como la gastroenteritis, el cólera, el tifus y hepatitis A, entre otros, debido principalmente a la materia fecal presente. La materia orgánica también representa un problema, un elevado contenido facilita la actividad microbiana, por vía anaeróbica provoca la aparición de olores desagradable, hecho que implica una disminución de oxígeno disuelto en el agua dificultando la vida acuática. Los nutrientes por su parte, contenidos en detergentes fosfatados y desechos humanos o materia fecal, facilitan el crecimiento de plantas acuáticas produciendo daños a los ecosistemas; cuando este crecimiento es excesivo y descontrolado provoca la eutroficación del sistema receptor, con la consecuente mortandad de peces y plantas (Rodríguez *et al.*, 2008).

2.2.3 CONTAMINACIÓN DE ORIGEN AGRÍCOLA

Uno de los principales problemas de contaminación del agua, es el escurrimiento proveniente de grandes extensiones de campos agrícolas. Debido a que es una fuente difusa, se considera difícil identificar y controlar. La contaminación por nitritos y fosfatos son las principales fuentes asociadas a las actividades agrícolas. Estos contaminantes son utilizados principalmente para el control de malezas, también se utilizan como fertilizantes y casi siempre se aplican en exceso provocando un aumento de nitratos y fosfatos en los cuerpos receptores de las aguas que escurren de los campos agrícolas. Durante las últimas tres décadas se han producidos químicos nuevos para usos en la agricultura, produciendo graves efectos en la vida acuática debido a la alta concentración

de nutrientes que contiene y provocando problemas de eutroficación en el cuerpo de agua donde es vertido (Sawyer *et al.*, 2001).

La eutroficación se efectuaba en el pasado por causas naturales, sin embargo, en años recientes, las causas más comunes de eutroficación se deben al uso excesivo de fertilizantes agrícolas, que son deslavados de los campos de cultivo y de los detergentes ricos en fosfatos que son vertidos, registrándose un aumento de nutrientes en cantidades tan grandes que se puede llegar a interrumpir el desarrollo de las poblaciones microbianas e incluso los peces, y en casos graves pueden ocasionar la muerte de éstos. (Rodríguez *et al.*, 2008)

2.3 CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS

La principal forma de perturbación en la calidad de los sedimentos es la alteración en su estructura por la introducción de contaminación de origen antropogénico, principalmente de sustancias tóxicas como los metales pesados (Stumm *et al.*, 1996)

Los sedimentos son importantes acarreadores de metales en el ciclo hidrológico, las actividades humanas introducen trazas de estos elementos a la hidrosfera de muchas formas, entre las que se encuentran, el quemado de combustibles fósiles y la fundición de minerales, que son transportados a través de material particulado a la atmósfera, donde después son lavados por la lluvia e introducidos al agua. Algunos efluentes de aguas residuales industriales y municipales incorporan estos metales, depositándolos directamente en los sedimentos (Drever, 1988).

Los sedimentos son definidos como partículas derivadas de rocas o material biológico que han sido transportados por fluidos o material sólido suspendido o depositado en el agua. El término sedimento implica material suspendido y material depositado, el sedimento suspendido en la mayoría de los sistemas acuáticos se encuentra centímetros arriba del material depositado y puede acumular metales traza y compuestos orgánicos desde la columna de agua. La fuerte asociación formada entre los contaminantes y sedimento implica que estos no pueda ser detectados o evaluados a través de un simple análisis de agua. (Bradford, 1982).

Un sedimento tiene una gran diversidad de componentes como: arcillas, coloides inorgánicos como los oxihidróxidos de Fe y Al (Zachara, 1987; Barceló, 2000) y materia orgánica del suelo, que consiste de sustancias húmicas, (Xing y Pignatello, 1997) y biomasa parcialmente descompuesta (Bussy, 2004). Todos estos componentes presentan grandes superficies de interacción que permiten incorporar por diferentes procesos a una gran variedad de metales (Ramos, 1999). Según Förstner (1986), los sedimentos están formados por: arena y grava (2.00-0.20 mm), arena fina (0.20-0.02 mm), limo (0.02-0.002 mm) y arcilla con tamaños de grano menores de 0.002 mm. Los sedimentos más finos, que generalmente contienen concentraciones más altas de metales, se acumulan en aguas tranquilas como por ejemplo, lagos, presas, etc (Salomons, 1985). Autores como Jenne (1977), Tessier (1994) o Solís *et al.* (1997) señalan que los oxihidróxidos de Fe y Al adsorben mucho más los metales traza que los óxidos-hidróxidos de silicio; sin embargo, tanto éstos como las arcillas funcionan como soporte de materia orgánica y de oxihidróxidos de Fe y Mn. Los metales se unen al sedimento por diferentes fenómenos fisicoquímicos, pero aun así los metales no permanecen fijos en el sedimento. Estos fenómenos fisicoquímicos, que controlan los procesos de sedimentación y los mecanismos de asociación de los diferentes contaminantes y nutrientes dependen de las condiciones de pH, temperatura, oxígeno disuelto (Thorton *et al.*, 1990). El aumento de sólidos disueltos, sólidos suspendidos, o la disminución de pH (Hansen y Maya, 1997) también afectan la incorporación de los metales a los cuerpos de agua. El estado de redox de un sistema también es uno de los factores principales que influyen en la especiación y movilidad de los metales (Grundl, 1995). Como se ha indicado, los procesos de interacción de los metales con los sedimentos son muy complejos, y el sistema sedimento-agua tiene relevancia en las diferentes reacciones químicas de los metales, como los equilibrios de adsorción y desorción (Bussy, 2004).

2.4 METALES PESADOS

Del gran número de contaminantes presentes en los sistemas acuáticos, podemos destacar a los metales pesados., los cuales se describen como aquellos que tienen una densidad de aproximadamente 5 g cm^3 cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Conjuntamente, hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales, pueden englobarse en la misma categoría al presentar orígenes y

comportamientos semejantes, caso del As, Ba y Se. Dentro del concepto de metales pesados pueden diferenciarse de la siguiente manera:

Oligoelementos o micronutrientes: son aquellos que son requeridos en pequeñas cantidades, normalmente a nivel traza, por parte de la flora y fauna para realizar sus funciones vitales. Sin embargo, estos se vuelven tóxicos al superar cierto valor límite. Los principales oligoelementos son: As, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn (García, 2008).

Metales pesados: Sin función biológica conocida, de forma que la presencia en organismos vivos conduce a disfunciones de su sistema biológico. Son altamente tóxicos y tienden a acumularse en los organismos. Básicamente Cd, Hg, Pb, Sb y Bi (García, 2008).

Los metales pesados forman parte de la corteza terrestre como constituyentes naturales y se distribuyen por la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera, a través de ciclos biogeoquímicos (Belzile *et al.*, 1989), tal y como se muestra en la Figura 2.

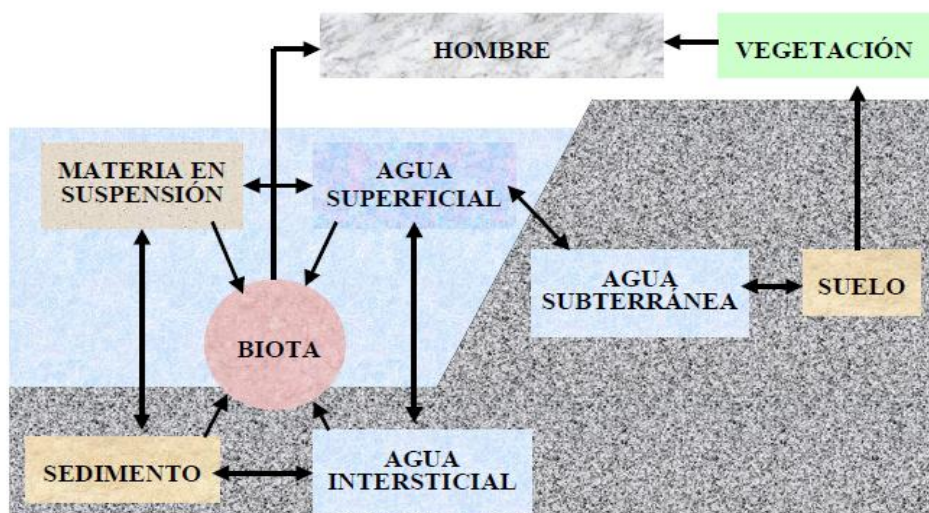


Figura 2. Ciclo biogeoquímico (García, 2008)

Estos ciclos surgen como resultado de distintas interacciones entre la materia y la energía.

Los metales pesados presentan generalmente las siguientes características:

- La mayoría experimenta una gran afinidad por el azufre, enlazándose con este elemento en los sitios activos de las enzimas.
- A pH ácido (<4.5) se encuentra normalmente en forma soluble, y a pH > 4.5 precipitan.
- Son suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales
- De acuerdo a la teoría ácido-base de Pearson (1972), se considera al cadmio como un ácido suave.

2.4.1. VÍAS DE ENTRADA Y ORIGEN DE LOS METALES PESADOS

Los metales pesados tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático (García, 2008):

- a) La **vía atmosférica**, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas por procesos naturales o antropogénicos.
- b) La **vía terrestre**, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, etc.
- c) La **vía directa** se refiere a los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

Dentro de la vía directa, existen varias fuentes antropogénicas emisoras de metales pesados; como por ejemplo:

- Industrias metal-mecánica
- Extracción de minerales
- Fundición
- Tratamientos de residuos
- Agricultura y ganadería
- Quema de combustibles fósiles

2.4.2. CARACTERÍSTICAS DEL CADMIO

El Cd es un metal poco abundante en la naturaleza, el único mineral que lo contiene es la greenockita (CdS). Forma numerosos complejos con aniones, como haluros, nitratos, sulfatos, tiosulfatos, amonio y cianuros, generalmente no demasiado estables. Además,

una gran variedad de sales y sales básicas de este metal son moderadamente solubles e incluso bastante solubles en agua, como los bicarbonatos, cianuros, fosfatos y sulfuros (Tabla 5A, Anexo A). El comportamiento fisicoquímico del Cd en agua depende de su compleja especiación química, regida por el pH del medio y por la dureza del agua (es decir, su contenido en bicarbonatos, calcio y magnesio) así como la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos y de metales fácilmente intercambiados por Cd. Las aguas naturales ricas en compuestos húmicos y fúlvicos contienen aún menor concentraciones de Cd libre debido a la alta estabilidad de los complejos formados entre el metal y las sustancias húmicas. El Cd es un metal que experimenta fenómenos de bioacumulación en los organismos, permaneciendo en el hígado, riñones y el sistema óseo donde se intercambia por calcio; sus efectos toxicológicos dependen de la cantidad ingerida (García, 2008).

Una vez absorbido, el Cd es transportado por la sangre a diversos órganos y tejidos, principalmente a riñones e hígado, en donde se retiene el 50% del Cd. Otros órganos que lo acumulan son los músculos, el páncreas, las glándulas salivales y el sistema nervioso central, pero en muy bajas concentraciones. El Cd atraviesa la barrera placentaria y puede dañar al producto. La eliminación del Cd acumulado en el organismo se realiza principalmente a través de la orina y por las heces, también puede eliminarse a través del cabello y de la leche materna. La vida media del Cd en el organismo es de 10 a 30 años periodo en el cual permanece almacenado en varios órganos (Saldívar *et al.*, 1997).

El Cd es un metal potencialmente tóxico para los organismos cuando está presente en concentraciones biodisponibles excesivas tanto en agua, sedimento y/o suelo y existe normalmente asociado a otros metales, como los de Pb, Cu y Zn. En el ambiente se encuentra en niveles muy bajos (0.03 µg/g en suelos, 0.07 µg/mL en agua dulce, y 1 ng/m³ en aire). Es más móvil en ambientes acuáticos que otros metales pesados, como el plomo (ATSDR, 1999).

Las principales fuentes de contaminación al ambiente son las actividades industriales y mineras, no dejando de ser menos importantes otras actividades como: la incineración de residuos, la combustión de desechos de la industria petrolera y el uso de fertilizantes fosfatados. Las diversas actividades antropogénicas han provocado que el Cd se encuentre en cantidades y formas diferentes a las presentes en la naturaleza, provocando

efectos peligrosos al ambiente y a la salud humana, en la actualidad la industria de galvanoplastia, las refinerías, minerías y fundidoras son algunas de las principales fuentes antropogénicas que originan contaminación por Cd. Las principales aplicaciones del Cd se agrupan en cinco categorías: galvanizado de acero por sus propiedades anticorrosivas, estabilizador de policloruro de vinilo (PVC), pigmentos en plásticos y vidrio, material de electrodos en baterías de cadmio-niquel y componente de aleaciones. La importancia relativa de estas aplicaciones han variado considerablemente los últimos 25 años, debido a las restricciones en el consumo de Cd (ATSDR, 1999).

Algunos estudios indican que las concentraciones de cadmio en sedimentos de cuerpos de agua, son al menos de un orden de magnitud mayor que lo que prevalece en el agua. El modo de adsorción del cadmio en sedimentos es importante en la determinación de su disposición para remoción (Philp, 2001).

2.5 BIOACUMULACIÓN

La bioacumulación es un término utilizado para describir el proceso de acumulación neta, con el paso del tiempo, de sustancias químicas (metales o sustancias persistentes) en organismos vivos de forma que estos alcanzan concentraciones más elevadas a las concentraciones necesarias para su vida, a partir de fuentes tanto bióticas (otros organismos) como abióticas (suelo, aire y agua).

El fenómeno de biomagnificación es distinto del de bioacumulación. La biomagnificación requiere de la transferencia de contaminantes entre los niveles tróficos por ingestión. En contraste, la bioacumulación solo requiere la ingesta de contaminantes independientemente del nivel trófico y de la especie (Mance, 1989).

Además de la condiciones fisiológicas de las especies (edad, tamaño, metabolismo, etc.), otros factores que afectan la bioacumulación son la temperatura y la salinidad del agua. La asimilación de metales aumenta con la disminución de la salinidad y el incremento de la temperatura. La contaminación de metales en organismos acuáticos debe observarse principalmente para protección de la salud humana, porque son alimento de la biota acuática y puede ocasionar algún riesgo ecológico (Mance, 1989).

Las interacciones microbianas con algunos metales, como sucede en el proceso de metilación, provoca la movilización y potenciación de los metales pesados como tóxicos ambientales. Los microorganismos son capaces de transferir diversos metales pesados y algunos metaloides como el arsénico y selenio dando como resultado el aumento en la toxicidad y la afectación de los diferentes niveles tróficos, incluyendo el hombre (Torres y Gutierrez, 2001).

2.6 ADSORCIÓN

El término de adsorción fue introducido por Kayser en 1881, para explicar la condensación de gases en superficies libres de un adsorbente, en contradicción con la absorción de gases donde las moléculas penetran dentro de la masa de sólidos absorbentes. En 1909, Mc Bain propuso el término de sorción, que abarca adsorción en la superficie (Figura 3), absorción mediante la penetración hacia la red del sólido y condensación capilar dentro de los poros. (García, 2008)

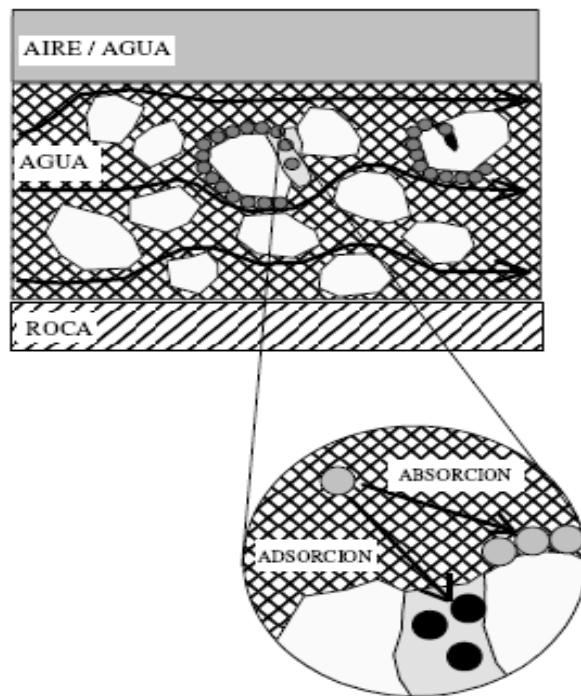


Figura 3. Proceso de sorción (García, 2008)

El término nunca ha tenido su verdadero uso y la definición o designación de adsorción es frecuentemente empleada.

La **adsorción** es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material acumulándose en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido (Douglas, 2002). La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase en que se adsorbe se llama "adsorbente" (Stumm, 1996).

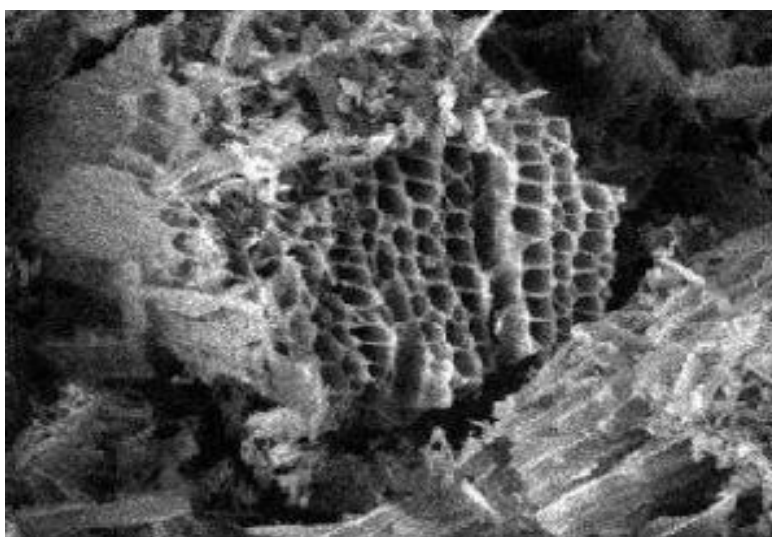


Figura 4. Nanoporos en una muestra de carbón activo

Como se observa en la Figura 4, el adsorbente dispone de nanoporos, lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos permiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

2.6.1 PROCESO DE ADSORCIÓN EN LOS SEDIMENTOS

Se ha observado que el intercambio metal-ion H^+ juega un papel importante como una primera etapa en el proceso de adsorción. Fu y Allen (1992) suponen que las especies adsorbidas pueden ser el ion H^+ y los iones metálicos presentes en la fase acuosa. El

modelo de adsorción en estos sistemas, puede complicarse por el hecho de que el adsorbente (sedimento) es químicamente complejo), en el cual cada adsorbato presenta constantes de afinidad diferentes. Mehlich (1981) y otros autores, han estudiado este proceso de adsorción (García, 2008).

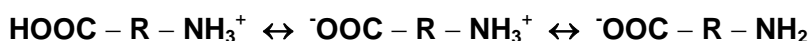
Varios sólidos en las aguas naturales tienen una carga que depende con frecuencia del pH y se ha determinado que varios de los sólidos que conforman los sedimentos presentan cargas negativas. Estas cargas se presentan como consecuencia de tres posibles mecanismos (García, 2008):

Por ionización de los grupos funcionales en la superficie, como: -OH, -COOH, -OPO₃H₂, -SH, etc.

La carga de estas partículas depende del grado de ionización y por lo tanto del pH del medio. Por ejemplo, el comportamiento en función del pH, de la carga superficial de los oxohidróxidos de metales, se puede explicar en gran parte, por las reacciones ácido-base de Brönsted-Lowry (Morel y Hering, 1993):

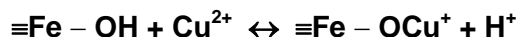


Considerando el mismo modelo ácido-base, para una superficie orgánica, por ejemplo una bacteria, un alga o residuos biológicos, puede suceder una protólisis de los grupos funcionales como:



Reacciones en el que las superficies pueden generar cargas superficiales

En este caso se produce un intercambio protónico como por ejemplo:



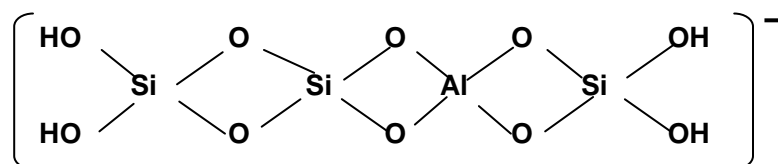
o probablemente una hidrólisis:



También pertenecen a este caso la adsorción de componentes hidrofóbicos o de surfactantes sobre las partículas como los ácidos húmicos.

La carga superficial se puede deber a imperfecciones en la superficie o a sustituciones isomorfas en la red cristalina.

Esto puede suceder en los silicatos por ejemplo en arcillas, en las que un átomo de Si(IV) puede ser reemplazado por Al(III), generando la superficie negativa como en la estructura del siguiente silicoaluminato:



Los puntos anteriores pueden explicar el porqué, por ejemplo, de la tendencia del Cu, a interaccionar fuertemente con la materia orgánica (Barceló, 2000) o el que el Cd a pH entre 6 y 9 (Chin et al, 2002), presenta asociación hacia los coloides de Fe y Mn en sedimentos oxidados.

2.6.2 ADSORCIÓN DE ESPECIES DISUELTAS SOBRE SÓLIDOS

Las superficies de los sólidos son capaces de fijar especies químicas que se encuentran en sus alrededores, a este fenómeno se le llama **adsorción**. El sólido recibe el nombre de **adsorbente** y las especies químicas que han sido fijadas en la superficie, **adsorbato**. También puede ocurrir que tenga lugar un "entrampamiento" uniforme en el seno del sólido por la capilaridad y este fenómeno se conoce como **absorción**.

Cuando el poro del sólido está formado por distancias interatómicas que pueden atrapar átomos o moléculas muy pequeñas, sobreviene el fenómeno de **oclusión**. La cantidad adsorbida depende de la naturaleza del sólido, de la superficie disponible, de la naturaleza y concentración de la especie por adsorber y de la temperatura. Se considera que los sólidos muy porosos y los polvos muy finos son buenos adsorbentes, principalmente por razones de superficie.

En el medio líquido son preponderantemente fuerzas de van der Waals, que hay en la superficie de la interfase. Las principales diferencias entre las superficies sólidas y líquidas provienen del hecho de que las primeras son heterogéneas en lo que se refiere a

la actividad, con propiedades que dependen, en cierta medida, del tratamiento previo (Glasstone, 1961).

El grado de atracción sorbente-sorbato puede tener valores muy diferentes. Cuando las fuerzas de unión entre éstos no es específica y la magnitud de las interacciones es del tipo Van der Waals (de 0 a 60 kcal/mol de enlaces superficiales), se dice que la adsorción es de tipo **físico**. Si las atracciones son específicas y su magnitud energética es semejante a la que ocurre en los enlaces químicos (mayores a 60 kcal/mol), se tiene el fenómeno de **quimisorción** (Maron y Prutton, 1967).

La adsorción es un fenómeno reversible. La adsorción es la fijación de especies químicas en el sólido, la desorción es la liberación del sorbato. Mientras que en la fisorción es posible la formación de multicapas, la quimisorción es sólo posible en capas unimoleculares; es un proceso específico que puede requerir cierta energía de activación, por lo que puede ser relativamente lenta y no fácilmente reversible. A bajas temperaturas, la quimisorción llega a ser tan lenta que sólo se observa la fisorción, y el sorbato reacciona lentamente hasta formar una capa monomolecular quimisorbida (Guerasimov, 1977).

También se define como el fenómeno por el cual una sustancia se une a una superficie, al ser atraída (la primera) por fuerzas que pueden ser electrostáticas, de van der Waals, por un periodo más o menos largo. Cuando las fuerzas que intervienen son predominantemente electrostáticas, los procesos son más o menos reversibles y se les designa como cambio iónico, debido a que además de la adsorción de un ion se libera una cantidad equivalente a otro. Cuando la unión se debe a fuerzas de van der Waals, se tiene una adsorción física y en estos casos no se tiene que liberar una sustancia adsorbida. Estas fuerzas son aditivas y de corta distancia.

2.7 MODELO DE TRES CAPAS

Los modelos de coordinación superficial tratan los sitios superficiales de adsorción de la misma manera que los ligandos en solución; es decir, describen las reacciones de adsorción de solutos en las superficies mineralógicas de los sedimentos con la misma formalidad que las reacciones de coordinación en solución. Los iones pueden perder parte de su capa de hidratación para adsorberse específicamente, formando complejos de

coordinación (de esfera interior), mientras que los iones que mantienen su capa de hidratación sólo pueden formar complejos de pares iónicos (de esfera exterior).

Para cada complejo superficial, la estequiometría debe especificarse. La única diferencia al derivar las estequiometrías de los complejos superficiales, en comparación con los complejos solubles, viene del hecho de que las concentraciones de las especies en la superficie deben relacionarse con las concentraciones en solución mediante la distribución de Boltzman. El potencial apropiado para cada capa debe incluirse en los cálculos. Los coeficientes estequiométricos del componente electrostático corresponde a la carga superficial en cada capa

2.7.1 MODELO DE EQUILIBRIO QUÍMICO, HYDRAQL

Es un programa de simulación numérica para sistemas tipo batch, que incluye modelos de coordinación en superficie para la adsorción de iones y calcula la especiación en equilibrio en las fases sólidas y disueltas (Papelis *et al.*, 1988). Hydraql se basa en la ley de acción de masas, por lo que se requiere el conocimiento de las constantes de equilibrio y de los parámetros que describen la doble capa eléctrica que rodea a las partículas sólidas en el agua (Hayes y Leckie, 1987).

Los parámetros requeridos para describir la adsorción de un metal en sedimentos o suelos y su interacción con agua son:

- ✓ fuerza iónica
- ✓ temperatura
- ✓ capacitancias entre capas superficiales
- ✓ área superficial del suelo o sedimento
- ✓ pH o intervalo de pH
- ✓ densidad o número de sitios superficiales
- ✓ concentración de sitios de adsorción
- ✓ constantes de las reacciones en superficie

Matemáticamente, el programa trabaja considerando un balance de masa, dando como resultado un sistema de ecuaciones no lineales algebraicas que es solucionado con el método iterativo Newton-Raphson. Para cada iteración se forma un sistema Jacobiano compuesto de ecuaciones lineales, este sistema se resuelve utilizando el método de eliminación-sustitución Gaussiano.

Para más información con respecto a la solución matemática del programa de cómputo leer los apéndices A2 y A3 ubicada en el manual del HYDRAQL.

2.8 OTROS MODELOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO

Para describir un modelo geoquímico es necesario contar con un programa de modelado, que utiliza un código de cómputo y una base de datos la cual contiene parámetros termodinámicos y cinéticos, produciendo resultados para un sistema químico particular.

Un código de modelado computacional, es un conjunto de instrucciones de la computadora que incluyen algoritmos para resolver un conjunto de ecuaciones matemáticas que describen equilibrio químico, balance de masa químico y controles de entradas y salidas. Es diseñado para ser lo más general posible. Como resultado, la estructura matemática para muchos programas es similar. Las bases de datos termodinámicos que acompañan al código computacional fueron hechas intencionalmente separadas del programa. Las constantes de equilibrio no son parte del código computacional, lo cual hace más fácil a los usuarios cambiar valores de las constantes de equilibrio en las bases de datos, añadir o quitar una reacción de un base datos sin afectar la funcionalidad del código computacional o modelador. Ninguna de las bases de datos que acompañan el código de modelado son compilaciones completas de todas las especies acuáticas y minerales que se puedan encontrar. Ni se asegura que los datos termodinámicos son internamente consistentes. La consistencia de las propiedades acuosas o de sólidos de las especies es responsabilidad del modelador (Zhu y Anderson, 2002).

Existen en la actualidad varios programas computacionales los cuales pueden realizar cálculos de modelado geoquímico. A continuación se presentan las más utilizadas:

MINTEQA2 Versión 3.11. La capacidad de este modelo es utilizado para el modelado de especiación, sus principales áreas de trabajo son intercambio iónico, redox y algunos modelos de superficies complejas. Existe una versión para Windows MINEQL 4.0.

PHREEQC. Está basado en un modelo de química en disolución y tiene capacidad para calcular fenómenos de disolución-reducción, precipitación y adsorción, involucrando reacciones reversibles y modelación inversa.

EQ3/6. El EQ3 es un programa de especiación, el cual puede ser usado solo o como entrada para el EQ6, para realizar patrones de reacción. Existe una opción de cinéticas. El programa tiene una base de datos relativamente completa.

NETPATH. Es un programa de modelado de balance de masa inverso para la interpretación de estos balances en una red geoquímica a través del patrón de flujo hidrológico.

2.9 MEDIDAS CORRECTORAS DE CONTAMINACIÓN

Los diferentes contaminantes presentes en el agua, ya sean de origen urbano o industrial, son eliminados en las plantas depuradoras mediante diferentes tratamientos (Cerón *et al.*, 2005), que pueden ser físicos y químicos principalmente. Algunos ejemplos de eliminación de metales del agua por diversos tratamientos se presentan en el Anexo C.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

La metodología experimental del trabajo de tesis se muestra en la Figura 5.

Esta metodología identifica como primer paso la selección del sitio de muestreo, que se ubicó en la presa Colimilla. Describe posteriormente los procedimientos de extracción de la muestra de agua y sedimento en la zona de estudio para su posterior caracterización y análisis. Esta caracterización fue utilizada en la simulación de los diferentes escenarios propuestos para evaluar la incorporación de Cd a la columna de agua durante eventos de resuspensión de sedimentos por avenidas originadas en época de lluvias en la presa Arcediano. El modelo utilizado en la simulación y para obtener la constante y reacción de adsorción intrínseca del sedimento fue HYDRAQL.

3.1 SELECCIÓN DEL SITIO DE MUESTREO

El área de muestreo se localiza en la Presa Colimilla (figura 6), a una altitud de 1154 msnm, 20°70'47.90" de latitud Norte y 103°26'37.50" de longitud Oeste, aproximadamente 8 km aguas arriba del sitio Arcediano. Este sitio fue seleccionado debido a que aún no se ha construido la presa Arcediano y la presa Colimilla puede representar algunas situaciones que se presentarían en la presa Arcediano con respecto a los procesos de sedimentación y resuspensión de sólidos.

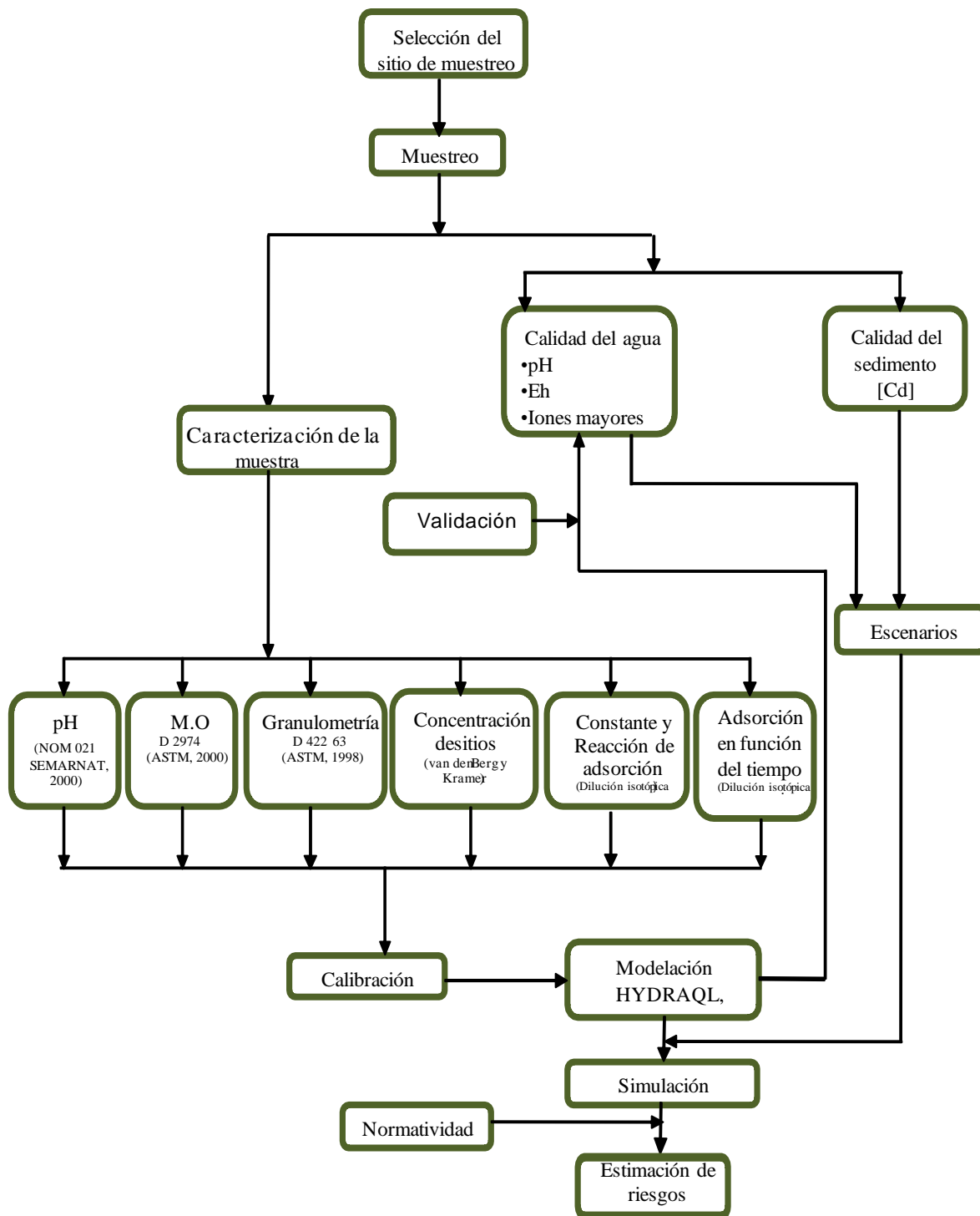


Figura 5. Componentes de la metodología y su interrelación.

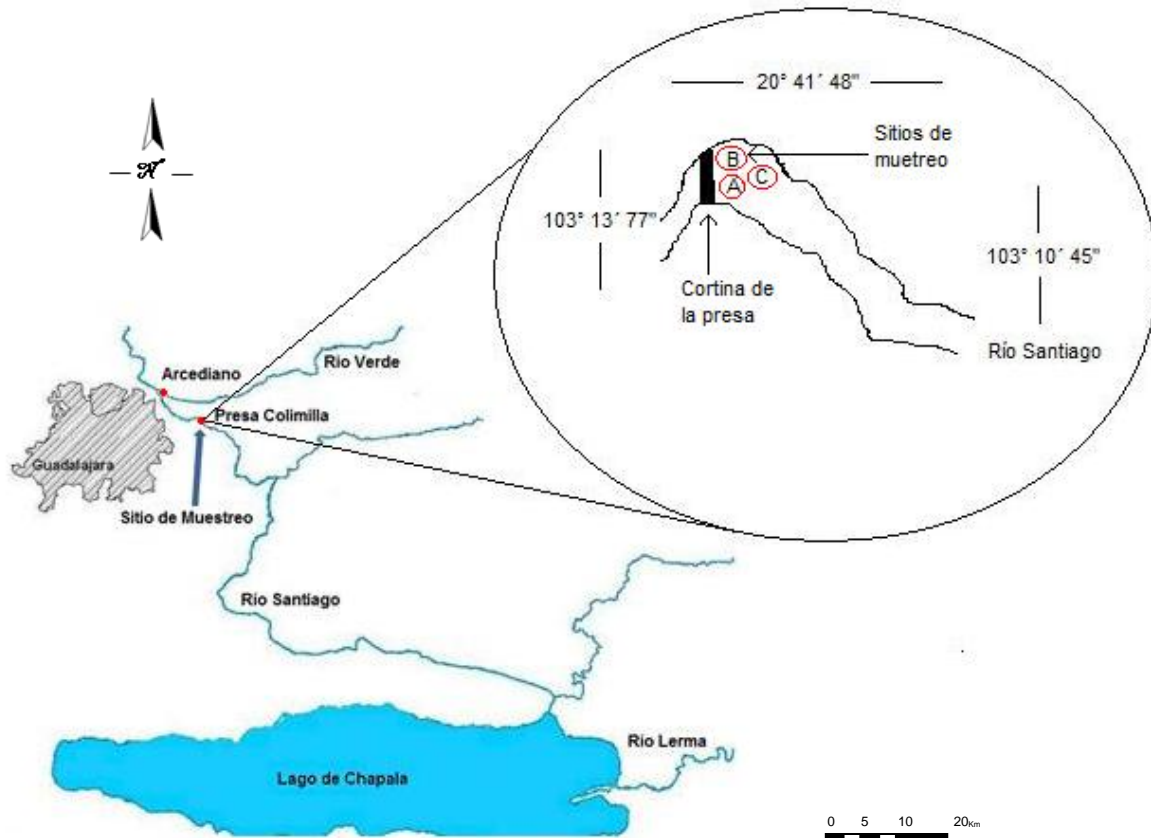


Figura 6. Ubicación de la presa Colimilla (Hansen y González, 2009).

Los sitios de muestreo se ubicaron cerca de la cortina de la presa y se establecieron tres sitios, denominados: Colimilla A, Colimilla B y Colimilla C. La profundidad promedio de la presa fue de 10 metros, debido al azolve que presentaba (Hansen y González, 2009).

3.2 MUESTREO

La toma de las muestras de agua y de sedimento se realizó en base a los procedimientos indicados en el “Manual de control de calidad analítico” del área de Hidrogeoquímica del IMTA. Así mismo, se midieron parámetros de campo con un espectrofotómetro, equipo multiparamétrico e hydrolab. Las características y aplicación de cada equipo utilizado en el muestreo se presentan en la Tabla 1. Los resultados de la calidad del agua de las muestras se encuentran en el Anexo A. Tabla 1A y 2A.

Tabla 1 Descripción de equipos utilizados durante el muestreo.

Equipo	Marca	Aplicación	Parámetros
Centrifuga de campo	Alfa Laval WSB 103B	Muestras de sedimento suspendido	Muestreo de sedimentos para análisis de metales, BPCs, HPAs y POCs
Botella de muestreo tipo van Dorn	Alpha Wildco	Muestras de agua	Muestreo de agua para análisis de metales, demanda química de oxígeno (DQO) e iones mayores
Hydrolab MS5	Hydrolab	Medición de parámetros de campo	Temp., pH, OD, salinidad, CE, potencial redox
Multiparamétrico Multi 340i/SET	WTW 340i	Medición de parámetros de campo	OD, pH, salinidad
Espectrofotómetro	Merck Spectroquant nova 60	Medición de parámetros de campo	PO_4^{3-} , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+}
Turbidímetro	HF Scientific DRT-15CE	Medición de la turbiedad	Turbidez

Las muestras de sedimentos se colectaron utilizando una draga de van Veen en la superficie de los sedimentos, y fueron colocadas en bolsas de polietileno oscuras, almacenadas bajo refrigeración a 4°C y en obscuridad durante el transporte al laboratorio de hidrogeoquímica. Los resultados de los parámetros determinados en el sedimento de la presa Colimilla se presenta en el Anexo A. Tabla 3A.

En este mismo sitio se extrajeron muestras de agua superficial y a 10 m de profundidad (fondo de la presa) con botella van Dorn para diversos análisis de calidad de agua y se transportaron en refrigeración al laboratorio. Las muestras para analizar metales se almacenaron en botellas de plástico de 500 ml y se adicionó HNO_3 para preservarlas a pH <2. Los resultados de los metales en agua se presentan en la Tabla 4A del Anexo A. Las muestras para analizar iones mayores se colectaron en botellas de plástico de 1 L, estas muestras se preservaron a 4°C y en obscuridad, y sus resultados se muestran en la Tabla 2A del Anexo A (Hansen y González, 2009).

3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Los sedimentos húmedos fueron secados en el laboratorio a temperatura ambiente hasta peso constante, y disgregados para después almacenarse en frascos de vidrio, en refrigeración hasta su caracterización.

La preparación de la muestra compuesta, consistió en pesar cantidades iguales de sedimento seco obtenido de los tres sitios de muestreo y homogeneizarla para obtener una muestra representativa del área de estudio.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

Los parámetros evaluados para caracterizar la muestra fueron: materia orgánica, pH, granulometría, concentración de sitios de adsorción, velocidad de reacción, constante y reacción de adsorción.

3.4.1 MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS

El contenido de materia orgánica presente en las muestras de sedimentos se determinó por el método D 2974-00 (ASTM, 2000). Este método se basa en la incineración de materia orgánica presente en los sedimentos, que a temperaturas altas, provocan la volatilización de los restos vegetales y/o animales en los sedimentos.

El método consistió en secar una muestra de sedimento a 105°C, para posteriormente, depositar 5 g de sedimento seco en un crisol previamente tarado, se determinó la masa. El crisol con el sedimento se colocó en la mufla (marca Furnace, modelo 550-58) a 440°C para su incineración completa durante aproximadamente 2 h (hasta que no existió variación en el peso del crisol). Después de la incineración, se colocó la muestra en un desecador, con la finalidad de que alcanzara la temperatura ambiente, para ser pesadas y determinar el contenido de materia orgánica por diferencia de peso. En la Figura 7 se presentan los crisoles con sedimento de la presa Colimilla después de determinar el contenido de materia orgánica.



Figura 7. Crisoles con sedimento de la presa Colimilla para determinar materia orgánica.

3.4.2 POTENCIAL HIDRÓGENO (pH)

Para determinar pH de la muestra de sedimento se utilizó el método potenciométrico establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF, 2002). Este método consiste en preparar una suspensión de sedimento en agua Milli Q (marca Millipore, modelo ZD-5211584).

El pH del sedimento se determinó colocando 10 g de sedimento seco en un vaso de precipitado de 50 ml, al cual se le adicionó 20 ml de agua Milli Q, obteniendo una relación sedimento/solución de 1:2. Se agitó manualmente durante un minuto y se dejó reposar durante 5 minutos, hasta completar 30 minutos. Después de completar el tiempo de agitación, se dejó reposar y se calibró el potenciómetro (marca WTW, modelo 340i) con las soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10, y una vez calibrado se agitó nuevamente la suspensión y se determinó la lectura del pH.

3.4.3 GRANULOMETRÍA

Para determinar la granulometría del sedimento se utilizó el método D422-63 (ASTM, 2002), el cual cubre la determinación cuantitativa de la distribución de los tamaños de partículas en suelos o sedimentos. La distribución de partículas mayor a 0.075 mm (retenidas sobre la malla 200) se evaluó por tamizado, mientras que aquellas partículas con un tamaño menor a este se determinaron por un proceso de sedimentación, utilizando un hidrómetro (ASTM Hydrometer, 151H).

Se colocó 50 g de sedimento seco en un vaso de precipitado y se cubrió con 125 ml de la solución dispersante de hexametáfosfato de sodio (40 g L^{-1}), se agitó la solución y se dejó reposar durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, la solución se agitó durante un minuto, se trasvasó en un cilindro de sedimentación y se aforó a un volumen total de 1 L (Figura 8). Se retiró la espuma formada por la agitación y se introdujo el hidrómetro a diferentes tiempos. Después de observar la lectura final, se transfirió la suspensión sobre la malla 200. El material retenido se clasificó como arenas, el porcentaje de limo y arcillas se determinó por la cantidad de sedimento que pasó a través de la malla.



Figura 8. Cilindro de sedimentación con sedimento e hidrómetro.

3.4.4 ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

El objetivo de este experimento es determinar el comportamiento de la adsorción del Cd en el sedimento del área de estudio, evaluando la dependencia de la adsorción en función del tiempo en muestras de sedimento y en una solución de NaCl, con la finalidad de conocer el periodo de tiempo en que el Cd tiende al equilibrio.

Este intervalo de tiempo obtenido, se mantuvo constante en los experimentos de adsorción y sirvió como base para calcular: la constante de adsorción, la reacción de adsorción y la concentración de sitios de adsorción. Las condiciones en las que se llevó a cabo la adsorción del Cd en función del tiempo se encuentran especificadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de adsorción en función del tiempo

Tiempo (h)	Electrolito (M)	pH	[Cd] (mg/L)	Tiempo de equilibrio (h)
0.5, 0.8, 1, 1.5, 2, 5, 7, 15, 24, 30, 48, 72, 96, 144	NaCl (0.01)	7.0	5	A estimar

Este experimento se realizó a través de la metodología “Adsorción de metal en un sistema sólido-líquido en función del tiempo” cita de la cual también forma parte la técnica de dilución isotópica, que se describirá adelante, y que permite evaluar el porcentaje de adsorción del Cd en el sedimento, para conocer su comportamiento y el tiempo que tardó al llegar al equilibrio.

3.4.4.1 TÉCNICA DE DILUCIÓN ISOTÓPICA

Esta técnica se fundamenta en que los radioisótopos de un elemento tiene el mismo comportamiento fisicoquímico que sus isótopos estables. Sin embargo, la equivalencia en comportamiento químico entre moléculas marcadas y estables es una suposición, cuya certeza depende de un número de factores, incluyendo la masa atómica y el tipo de reacción química estudiado (Hansen, 1989).

La primera etapa en el uso de trazadores radiactivos consiste en seleccionar el isótopo y su forma química para la reacción que se va a estudiar. Las bases para elegir el isótopo incluyen la vida media, el tipo de radiación, la actividad específica, el nivel de energía de radiación y el comportamiento químico y físico.

Para determinar la distribución del Cd entre el sedimento y agua se marcó el metal estable utilizando un trazador radiactivo de Cd-109, que es un emisor gamma, que se cuantificó en un contador de centelleo líquido marca Beckman Coulter modelo LS 6500 (Figura 9).



Figura 9. Contador de centelleo líquido utilizado para determinar la distribución de Cd en el sistema sólido-líquido.

3.4.4.2 ADSORCIÓN DEL METAL EN UN SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

A las muestras de 0.5 g de sedimento se le adicionaron 19 ml de NaCl en tubos de teflón para centrifuga, se agitaron en un baño con agitador orbital (marca Lab-Line) a 100 rpm, y temperatura constante (25°C), durante un mínimo de 24 hrs, que permitió que se alcanzará el equilibrio entre las fases antes de adicionarle Cd trazado isotópicamente. Una vez que se encontró en equilibrio la suspensión, se agregó el Cd marcado isotópicamente (^{109}Cd), y se mantuvieron los tubos en baño de agitación a temperatura controlada hasta el momento en que se determinó la proporción del Cd en cada fase (sedimento y el sobrenadante). La concentración del metal en cada fase, se determinó durante los primeros minutos del experimento hasta aproximadamente cada tres horas durante el primer día y diariamente hasta que se consideró que se había alcanzado la región asintótica de la curva Cd incorporado o adsorbido vs. tiempo. La metodología de los experimentos de adsorción se presenta en la figura siguiente (Figura 10).

Para cuantificar la actividad en cada fase se realizó la siguiente metodología: Transcurrido el tiempo de cada experimento (equilibrio) se midió el pH final y se centrifugó la muestra a 12,000 rpm durante 15 minutos para separar agua y sedimento (Figura 11).

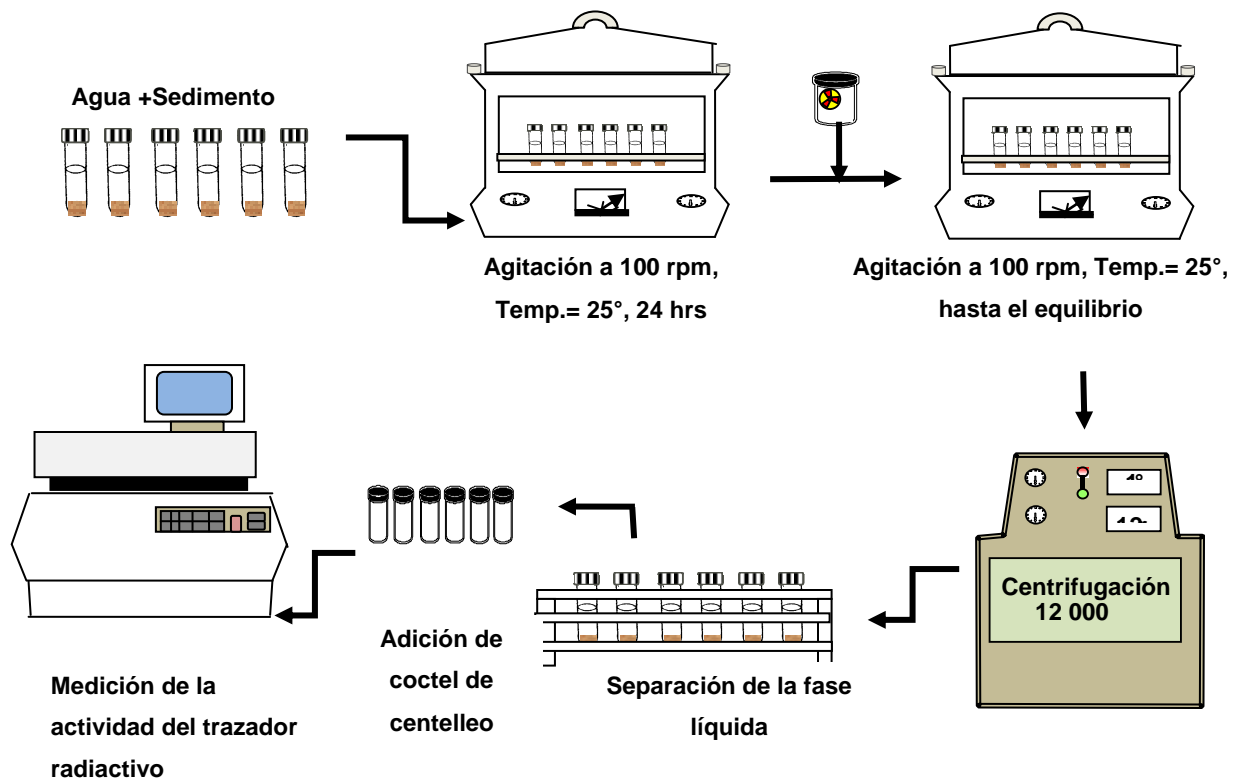


Figura 10. Metodología de adsorción en un sistema sólido-líquido.

Después, se transfirió una alícuota del sobrenadante al vial de conteo para determinar la actividad del trazador en la fase líquida. Las alícuotas de 1 ml de muestra del sobrenadante, se mezclaron con 9 ml de cóctel de centelleo antes de su análisis. Los viales de conteo se transfirieron al contador de centelleo líquido para determinar el porcentaje del Cd en la fase líquida y sólida.



Figura 11. Separación de las fases después de la centrifugación y viales de conteo utilizados en contador de centelleo líquido.

3.4.5 CONCENTRACIÓN DE SITIOS DE ADSORCIÓN

La concentración de sitios superficiales (S_{tot} en mol L^{-1}), se determinó por el método propuesto por van den Berg y Kramer (1979). Cada muestra de sedimento se tituló con el metal de trabajo (Cd). La reacción de adsorción del metal con los sedimentos puede representarse de acuerdo con la ecuación (1).



En donde la constante de equilibrio de adsorción (K_A) es dada por la ecuación (2)

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[SOMe^{n+1}][H^+]}{[SOH][Me^{n+}]} \quad (2)$$

Donde $[SOH]$ representa los sitios de adsorción, $[Me^{n+}]$ es la concentración del ión metálico disuelto, $[SOMe^{n+1}]$ la cantidad de metal adsorbido y $[H^+]$ los protones. k_a es la constante de la velocidad de adsorción ($\text{mol}^{-1}\text{dia}^{-1}$), k_d es la constante de la velocidad de desorción ($\text{mol}^{-1}\text{dia}^{-1}$).

La condición de balance de masa para el total de sitios superficiales de adsorción $[S_{tot}]$, se expresa con la siguiente ecuación:

$$[S_{tot}] = [SOH] + [SOMe] \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación (2), en la ecuación (3) y acomodando los términos se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{[Me]}{[SOMe]} = \frac{[H]}{[S_{tot}]K} + \frac{[Me]}{[S_{tot}]} \quad (4)$$

Graficando $\frac{[M]}{[SOMe]}$ versus $[Me]$ se obtiene una curva donde el inverso de la pendiente es la densidad de sitios superficiales $[Stot]$. La $[Stot]$ se calculó para el metal de trabajo (Cd) con el sedimento.

Al igual que en la isoterma de Langmuir, se consideró que las moléculas son adsorbidas en sitios definidos, en cada sitio de sorción sólo se acomoda una molécula, es decir solo se forman monocapas. Además se supuso que no hay interacciones electrostáticas ni químicas entre los adsorbatos, que todos los sitios de adsorción son equivalentes (Hansen, 1989) y tienen la misma afinidad. Se consideró, mantener constante la concentración de Cd y variar la masa de sedimento en cada reactor, con el fin de conocer el comportamiento de adsorción y evaluarlo, a través de la isoterma que describió el experimento.

Después de que se obtuvo la isoterma, se linealizó, y se determinó la concentración de sitios a partir del inverso de la pendiente de la ecuación obtenida.

Las características de los parámetros que se utilizó para calcular los sitios de adsorción se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones para determinar la concentración de sitios

Sedimento seco	Electrolito (M)	pH	[Cd] (mg L ⁻¹)	***Tiempo de equilibrio (h)
0.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5	NaCl (0.01)	7.0	50	24 h

*** se determinó en 3.4.4

El procedimiento utilizado tiene como base “la adsorción de metal en un sistema sólido y líquido”, establecido en el experimento anterior.

3.4.6 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE Y REACCIÓN DE ADSORCIÓN

Generalmente, las constantes de adsorción son determinadas por evaluación de las curvas de adsorción que dependen del pH a diferentes concentraciones del electrolito.

Para determinar la constante y la reacción de adsorción, se evaluó el comportamiento de Cd en función de la fuerza iónica, estos experimentos consistieron en variar el pH en un intervalo de 2 a 9 utilizando tres fuerzas iónicas (0.001, 0.01 y 0.1 M). Posteriormente, se determinó la reacción y la constante de adsorción a través de la modelación hidrogeoquímica utilizando el modelo HYDRAQL

La metodología utilizada en este experimento se titula “Adsorción de metal en un sistema sólido-liquido en función del pH y fuerza iónica” que se describe adelante en 3.4.7. La fuerza iónica de NaCl utilizada en el experimento fue propuesta por la metodología. La distribución del Cd entre el agua y sedimento se determinó utilizando la técnica de dilución isotópica. El pH se varió de 2 a 9, para cubrir intervalos de pH ácidos y básicos del sistema en equilibrio. En la Tabla 4 se presenta las condiciones de este experimento.

Tabla 4. Condiciones experimentales para determinar la constante de adsorción

Variable	Electrolito (M)	pH	[Cd] (mg L ⁻¹)	***Tiempo de equilibrio (h)
pH y fuerza iónica	NaCl (0.01)	2-9	0.5	24
pH y fuerza iónica	NaCl (0.1)	2-9	0.5	24
pH y fuerza iónica	NaCl (0.5)	2-9	0.5	24

*** El tiempo de equilibrio se determinó en 3.4.4

3.4.7 ADSORCIÓN DEL METAL EN UN SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO EN FUNCIÓN DEL pH Y FUERZA IÓNICA

Se pesaron 0.5 g de sedimento seco y se le adicionó a la solución de NaCl (0.1 M, 0.01 M y 0.001 M). Para cubrir un intervalo de condiciones ácidas y alcalinas, se prepararon viales con pH entre 2 y 9. Y se prepararon tres viales que se utilizaron como blancos, uno al pH del sistema, otro al pH más ácido y otro al pH más básico. Se adicionó HCl 0.5 M a los viales con pH inferior al pH del sistema y la solución de NaOH 0.1M, a los viales que se establecieron con pH superior del sistema. Posteriormente se colocaron los viales (tubos de teflón para centrifuga) en un baño de agitación orbital (marca Lab-line) a 25°C durante 72 h permitiendo que se alcanzará el equilibrio entre las fases. Pasado este tiempo, se adicionó el Cd trazado isotópicamente (^{109}Cd) y se mantuvieron los viales en el baño de agitación orbital hasta que se alcanzó el equilibrio (el tiempo de equilibrio fue el determinado en el experimento de velocidad de adsorción). Para cuantificar la actividad en cada fase se centrifugaron los tubos a 12000 rpm durante 15 minutos y se midió el pH del sistema. Para fines de modelado se aconseja trabajar tres fuerzas iónicas 0.001 M, 0.01 M y 0.1 M.

3.5 CALIDAD DEL AGUA Y SEDIMENTO

Como parte de la campaña de muestreo del río Santiago, el IMTA evaluó la calidad del agua y sedimento (Anexo A) de la Presa Colimilla (Hansen y González, 2009), algunos de estos parámetros fueron utilizados como datos de entrada del programa HYDRAQL, y se utilizaron para desarrollar la simulación de los escenarios propuestos.

3.6 MODELO DE EQUILIBRIO QUÍMICO HYDRAQL

Es un programa de simulación numérica, que incluye modelos de coordinación en superficie para la adsorción de iones y calcula la especiación en equilibrio en las fases sólidas y disueltas (Papelis *et al.*, 1988). HYDRAQL se basa en la ley de acción de masas, por lo que requiere el conocimiento de las constantes de equilibrio y de los parámetros que describen la capa eléctrica que rodea a las partículas sólidas en el agua (Hayes y Leckie, 1986).

Los parámetros de entrada requeridos para describir la adsorción de un metal en sedimentos o suelos y su interacción con agua son:

- fuerza iónica
- temperatura
- capacitancias entre las capas superficiales
- área superficial del sedimento
- pH o intervalo de pH
- concentraciones de las sustancias e iones presentes (electrolito, fuente, etc.)
- densidad o número de sitios superficiales
- Constantes de las reacciones en superficie
- Estequiometría de protones.

3.7 CALIBRACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MODELO

El proceso de calibración del modelo consistió en encontrar la reacción y la constante con las cuales las curvas modeladas se aproximan a los datos experimentales obtenidos como función del pH (entre 2 y 9) y la fuerza iónica.

Se realizó una búsqueda bibliográfica de las reacciones utilizadas en diversos trabajos con el fin de conocer la estequiometría y la constante de adsorción, los cuales se consideraron como referencia.

El procedimiento de calibración del modelo, se realizó sistemáticamente en forma manual utilizando el modelo HYDRAQL. El modelo se calibró ajustando la curva de adsorción a los resultados experimentales obtenidos en una solución diluida (fuerza iónica 0.001 M).

Posteriormente, el modelo fue validado contra los otros resultados, simulando el comportamiento de adsorción a fuerza iónica mayor (0.01M y posteriormente 0.1M) manteniendo fija la constante de adsorción. Este ejercicio permitió no sólo obtener la constante de adsorción en la superficie del sedimento, sino también la estequiometría de la reacción. Algunos parámetros de entrada introducidos en la calibración se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 Principales parámetros de entrada para la calibración y verificación

Parámetros	Valores
[Cd ²⁺]	4.48x10 ⁻⁵ M
Fuerza iónica	0.001 – 0.1 (mol L ⁻¹)
Temperatura	25°C
Reacciones con electrolito ¹ , log K	$SOH + Na^+ \Leftrightarrow SO^- - Na^+ + H^+$, log K= -5.2
	$SOH + H^+ + Cl^- \Leftrightarrow SOH_2^+ - Cl^-$, log K= 7.9
Reacciones con agua ¹ , log K	$SOH+ \Leftrightarrow SO^- + H^+$, log K= -8.5
	$SOH + H^+ \Leftrightarrow SOH_2^+$, log K= 5.5
Área superficial del sedimento ¹	130 (m ² L ⁻¹)
Intervalo de pH	2 – 9

¹Hansen y Maya (1997)

La información de la estequiometría y la constante de adsorción obtenida, es clave para predecir la sorción de contaminantes bajo diferentes condiciones ambientales.

3.8 SIMULACIÓN

Para estimar el riesgo de contaminar el agua de la presa por resuspensión de sedimentos, se formularon diferentes escenarios basados en los resultados del muestreo y la calidad de agua y sedimento. Las reacciones químicas que ocurren bajo estos escenarios fueron expresadas mediante expresiones matemáticas que se resolvieron numéricamente mediante aplicación del modelo de equilibrio químico, HYDRAQL. De esta manera y considerando la resuspensión y/o bioturbación de sedimentos y diferentes grados de oxidación (expresados como potencial redox), se describieron las interacciones con el agua y el Cd asociado al sedimento.

Los escenarios que se contemplaron para la simulación, tiene como objetivo predecir la contaminación por Cd en el agua de la presa, por resuspensión de sedimentos originados por las avenidas que llegarían a la presa Arcediano en temporada de lluvias, en función de diferentes grados de azolve de la presa, así como también se consideró el potencial redox que se encuentra en el río Santiago. La resuspensión de sedimentos en

lagos someros es principalmente función de la acción del viento, mientras que en presas más profundas la acción de las corrientes de agua puede jugar un papel más importante. En ambos casos, la bioturbación puede influir en la mezcla de los sedimentos superficiales y su interacción con el agua.

ESCENARIOS DE SIMULACIÓN

Los escenarios simulados consideran la disolución y sorción del Cd, en función de la cantidad de sedimento resuspendido por avenidas originadas en época de lluvia, también se toma en cuenta el estado de óxido-reducción (mV) del sistema. En solución los protones e iones metálicos compiten por los sitios de sorción y este equilibrio es descrito por la Ley de Acción de Masas.

Los escenarios considerados para la simulación y que podrían representar las condiciones a manifestarse una vez construida la presa Arcediano son los siguientes:

- **Escenario I.** Se simularon las concentraciones de Cd cuantificadas en sedimento de fondo de presa Colimilla, considerando una resuspensión de 5 cm de sedimento y una profundidad promedio de la columna de agua 56 m (que será la profundidad promedio de la presa Arcediano).
- **Escenario II y III.** La simulación consideró una resuspensión de 5 cm de sedimento, las concentraciones de Cd cuantificadas en el sedimento de fondo de la presa Colimilla y profundidades promedio de la columna de agua de 30 y 10 m, respectivamente, representando diferentes grados de azolve de la presa.
- **Escenario IV.** Simuló la contaminación por Cd en el agua intersticial, debido a los posibles efectos que podría ocasionar sobre la comunidad biológica, ya que el Cd es un metal tóxico y bioacumulable.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA COMPUESTA

Los resultados de la caracterización de la muestra compuesta de sedimentos de la presa Colimilla se presentan en la Tabla 6. La materia orgánica y pH se midieron por triplicado y se presenta también la desviación estándar de estos parámetros.

Tabla 6. Resultados de la caracterización del sedimento seco.

Parámetro	Resultado± desviación estándar
pH	7.27±0.03
Materia orgánica (%)	20.3±0.75
[Cd] mg kg ⁻¹	<0.34
Granulometría	
Arena (%)	30
Limo (%)	25
Arcilla (%)	45

Se observa un contenido de materia orgánica de $20.30 \pm 0.75\%$. Esta materia orgánica proviene de descargas de aguas residuales y escurrimientos de suelos en la cuenca (Corzo, 2009) así como la productividad primaria dentro de la presa (Figura 12). Debido al alto contenido de materia orgánica en el sedimento el embalse es considerado como eutrófico (Margalef, 1978).



Figura 12. Lirio acuático en la presa Colimilla.

Según la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF, 2002), el pH de 7.27 ± 0.03 clasifica al sedimento como neutro.

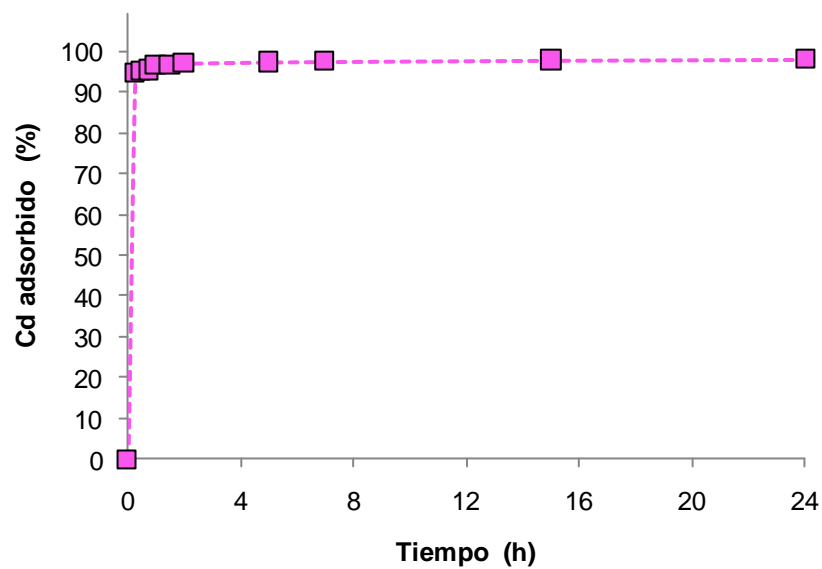
En lo que se refiere al análisis granulométrico, la muestra compuesta de sedimento de la presa Colimilla contiene 45% de arcillas, 30 de arenas y 25 de limos (Tabla 6), clasificándola como arcillosa (ASTM, 2002). La textura, igual que la mineralogía y el contenido de materia orgánica, influyen en la movilidad de metales y otros contaminantes tóxicos persistentes en los sedimentos (Mullerova *et al.*, 2003).

4.1.1 ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

Los resultados del experimento preliminar para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción de Cd en la muestra compuesta de la presa Colimilla, se muestran en la Tabla 7 y Figura 13. Se observa que 95% del metal se adsorbe en 0.5 h, seguida de una adsorción muy lenta los siguientes días. Con base en ello se fijó un tiempo de equilibrio de 24 h para los siguientes experimentos.

Tabla 7. Adsorción en función del tiempo, $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{Cd}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Tiempo transcurrido (h)	Cadmio adsorbido (%)
0.0	0.0
0.5	95.0
0.8	95.4
1.0	96.5
1.5	96.7
2.0	97.0
5.0	97.3
7.0	97.4
15.0	97.9
24.0	98.1
30.0	98.3
48.0	98.5
72.0	98.6
96.0	99.8
144.0	99.8

**Figura 13.** Comportamiento de adsorción de Cd, en $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{Cd}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH} = 7.4$.

4.1.2 CONCENTRACIÓN DE SITIOS DE ADSORCIÓN

Los resultados de adsorción de Cd en la muestra compuesta de sedimento de la presa Colimilla en función de la concentración de sedimento suspendido se reportan en la Tabla 8. En la Figura 14 se grafica la relación $[Cd \text{ adsorbido}]/[Cd \text{ disuelto}]$ contra $[Cd \text{ disuelto}]$, obteniendo una recta con coeficiente de correlación $R^2 = 0.981$. A partir de la pendiente de la recta ($1/[S_{tot}]$) se calculó la concentración de sitios de adsorción.

Tabla 8. Resultados de Cd adsorbido y disuelto en función de la concentración del sedimento.

Concentración de sedimento ($g L^{-1}$)	Cd adsorbido (%)	Cd disuelto (%)
0.25	58.9	41.1
2.5	75.0	25.0
5.0	87.3	12.7
7.5	92.1	7.9
10.0	92.4	7.6
12.5	97.3	2.7

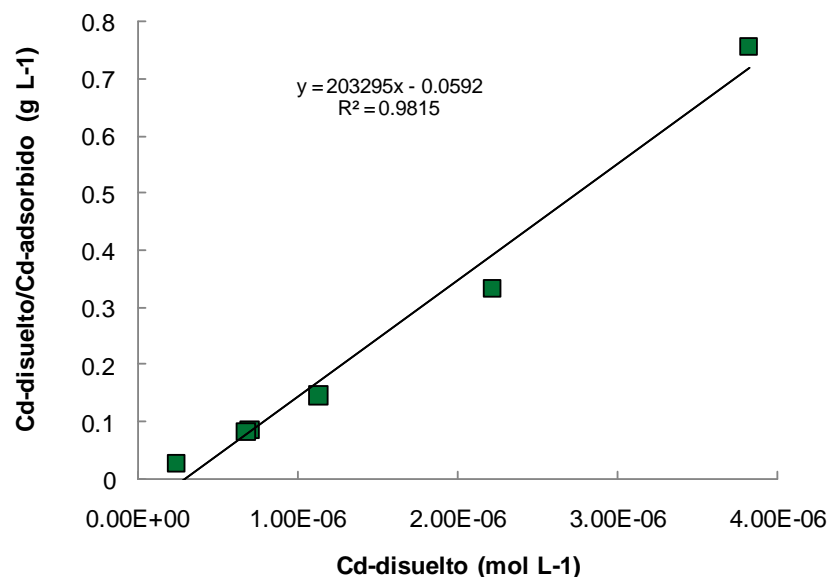


Figura 14. Concentración de sitios de adsorción en el sedimento, $[NaCl] = 0.01 M$, $[Cd] = 50 mg L^{-1}$ y $pH = 7.5$.

La pendiente de la recta de la Figura 14 ($1/[S_{tot}]$) es de $203\,295\text{ g mol}^{-1}$; por lo tanto, la concentración de sitios de adsorción es igual a $[S_{tot}] = 4.9 \times 10^{-6}\text{ mol g}^{-1}$. Esta concentración de sitios de adsorción es intrínseca del sedimento y se utiliza como parámetro de entrada para la modelación, que se describe más adelante (secciones 4.2 y 4.3).

4.1.3 CONSTANTE Y REACCIÓN DE ADSORCIÓN

Los resultados del experimento de adsorción de Cd en función del pH y la fuerza iónica se presentan en la Tabla 9 y Figura 15. En ella se muestran los porcentajes de adsorción de Cd en sedimento suspendido en diferentes concentraciones de NaCl (expresadas como fuerza iónica, I) y como función de pH.

Tabla 9. Resultados de experimentos de adsorción de Cd en función del pH y fuerza iónica, $[Cd]= 5\text{ mg L}^{-1}$.

I (mol L ⁻¹)					
0.001		0.01		0.1	
pH (equilibrio)	Cd adsorbido (%)	pH (equilibrio)	Cd adsorbido (%)	pH (equilibrio)	Cd adsorbido (%)
2.1	60.3	2.1	59.3	2.2	53.6
2.8	64.9	2.9	62.7	3.4	56.4
4.1	85.6	3.7	72.5	4.4	62.3
5.7	94.5	5.1	85.7	5.4	75.5
6.5	96.0	6.3	87.4	6.4	81.2
7.2	97.2	7.2	89.9	7.1	87.1
7.9	99.3	7.9	95.8	7.7	89.9
8.7	99.6	8.9	97.4	8.9	91.6

Se observa que tanto la fuerza iónica como el pH influyen en el porcentaje de adsorción del Cd en el sedimento de la presa. La adsorción de Cd en sedimento suspendido a pH 2, varía entre 53.6 y 60.3%, aumentando conforme sube el pH hasta alcanzar entre 91.6 y 99.6%. Este comportamiento es originado por la competencia entre Cd y H⁺ a valores bajos de pH por los sitios de adsorción en el sedimento. Se observa que a valores bajos de pH, los H⁺ son adsorbidos a la superficie mineralógica, por lo que la carga neta es positiva. Esto inhibe la adsorción de los iones de Cd, también cargados positivamente. Cuando el pH se incrementa, la concentración de OH⁻ aumenta también sobre la superficie y la adsorción de Cd sobre el sedimento se incrementa al doble.

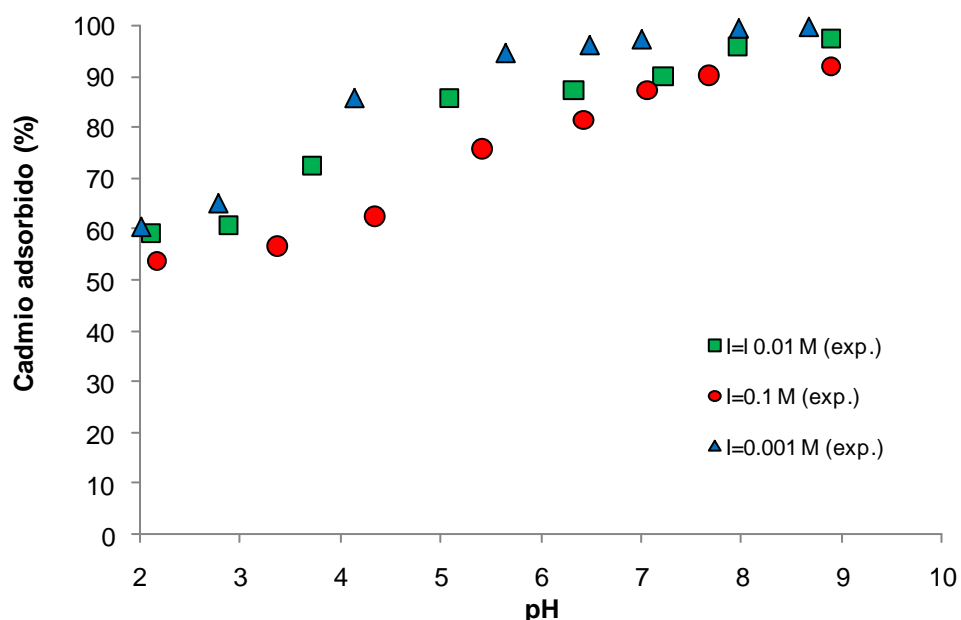


Figura 15. Efecto de la fuerza iónica y pH sobre el porcentaje de adsorción del Cd en el sedimento.

La solución de NaCl proporciona la fuerza iónica del sistema, debido a que sus constituyentes forman los iones mayores de la solución. Al estudiar el efecto de su variación, las curvas de adsorción establecen que a menor fuerza iónica, el porcentaje de adsorción de Cd es mayor, mientras que a fuerzas iónicas mayores, el porcentaje de adsorción disminuye. Esto se puede explicar por la formación de pares iónicos entre cloruro y cadmio, reduciendo la adsorción de éste en el sedimento. Asimismo, el catión Na^{2+} reduce la adsorción del Cd debido a la competencia por los sitios de adsorción en el sedimento.

Para obtener la constante de adsorción y la estequiometría de la reacción de adsorción, se aplicó el modelo HYDRAQL a los resultados de este experimento.

Los parámetros de entrada al modelo se resumen en la Tabla 10. El proceso de calibración del modelo tuvo como objetivo encontrar la reacción y la constante, con las cuales las curvas modeladas se aproximan a los datos experimentales obtenidos en función del pH (entre 2 y 9) y la fuerza iónica.

Tabla 10. Parámetros de entrada al modelo.

Parámetros	Valores
[Cd ²⁺]	4.48x10 ⁻⁵ M
Electrolito	NaCl
Intervalo de I	0.001 – 0.1 mol L ⁻¹
Temperatura	25°C
[S _{tot}]	4.9 x 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹
Área superficial del sedimento	130 m ² g ⁻¹
Intervalo de pH	2 – 9

Se obtuvieron la ecuación y la constante de adsorción intrínseca de Cd en el sedimento, mediante ajuste de la curva modelada de Cd en función de pH en sedimento suspendido en NaCl, I=0.001M. Posteriormente, se verificó el desempeño del modelo para describir la adsorción de Cd en sedimento suspendido, en las soluciones con I=0.01M y 0.1M en NaCl (Figura 16). La hoja de entrada de la calibración se encuentra en la Tabla 5B del Anexo B.

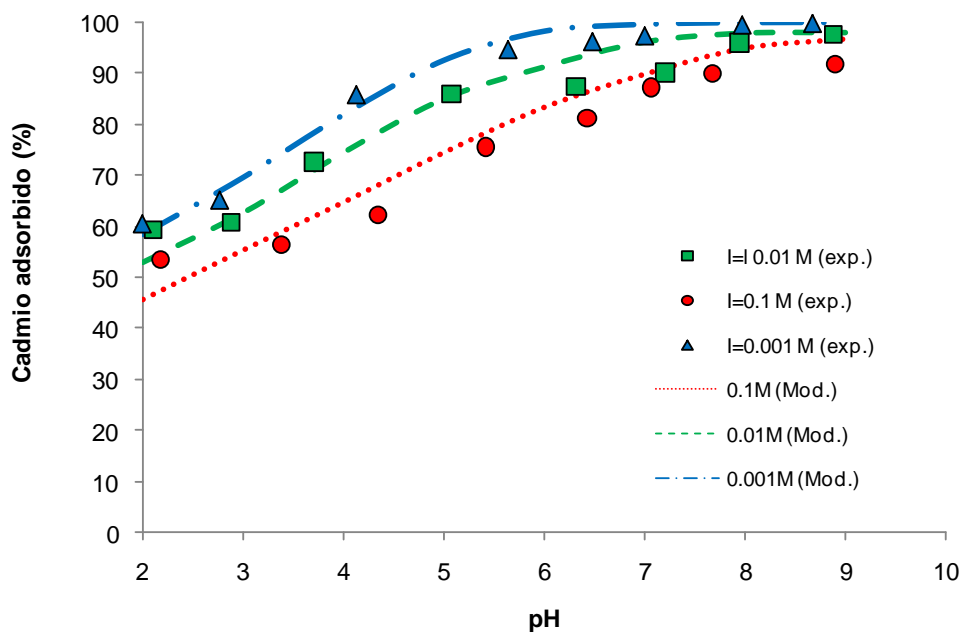


Figura 16. Calibración del modelo HYDRAQL en función de pH y fuerza iónica.

La reacción obtenida de la adsorción de Cd en el sedimento de la presa y la correspondiente constante de equilibrio, se presentan en la Tabla 11. Se observa que el Cd se adsorbe como complejo de esfera exterior, lo que era de esperarse debido al desplazamiento de las curvas de adsorción a diferentes fuerzas iónicas (Figura 16). Asimismo, la baja pendiente de las curvas de adsorción se traduce en estequiometrías de protones menor a uno en la ecuación (Tabla 11), sugiriendo que la adsorción ocurre en minerales arcillosos, donde el intercambio del metal no siempre ocurre con protones sino también como intercambio con cationes de los minerales arcillosos.

Tabla 11. Reacción y constante de adsorción para Cd en el sedimento de presa Colimilla.

Parámetro	Resultado
Reacción de adsorción	$\text{SOH}_{0.7} + \text{Cd}^{2+} = \text{SO}^- \cdot \text{Cd}^{2+} + 0.7\text{H}^+$
log K	3.2

4.2 SIMULACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE Cd DEL SEDIMENTO

Mediante la simulación con HYDRAQL, se determinó la distribución del Cd en el agua y el sedimento de la presa que se construirá, bajo diferentes escenarios de resuspensión de sedimentos provocada por avenidas que llegarán a la presa en época de lluvia, y que se refleja en la concentración de los sólidos suspendidos y Cd total, ya que este último se encuentra asociado al sedimento.

En la tabla 12 se presentan las reacciones y los parámetros que fueron introducidos al modelo HYDRAQL.

Tabla 12. Principales reacciones y parámetros del sedimento considerados en las simulaciones de la distribución de Cd en agua-sedimento de la presa Arcediano.

Características	Valores
Área superficial del sedimento	130 m ² g ⁻¹
[Stot]	4.9 x 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹
Reacciones con electrolito ¹	SOH + Na ⁺ ⇌ SO ⁻ - Na ⁺ + H ⁺ , log K= -7.5
	SOH + H ⁺ + Cl ⁻ ⇌ SOH ₂ ⁺ - Cl ⁻ , log K= 7.9
Reacciones con agua ¹	SOH ⇌ SO ⁻ + H ⁺ , log K= -9
	SOH + H ⁺ ⇌ SOH ₂ ⁺ , log K= 5.5
Reacciones de Adsorción en sedimento ²	SOH _{0.7} + Cd ²⁺ = SO ⁻ -Cd ²⁺ + 0.7H ⁺ log K=3.2

¹Hansen y Maya (1997); ²Intrínseca del sedimento

Los escenarios considerados en las simulaciones y que podrían representar las condiciones a manifestarse una vez construida la presa Arcediano se indican en la Tabla 13. Se consideró un intervalo de potencial redox de -400 a 400 mV, debido a que este intervalo cubre el rango de potencial redox observado en el agua superficial del río Santiago, que varía entre -286 y 184 mV. La concentración de los iones mayores utilizados fueron el promedio de los determinados en la presa Colimilla. La [Cd] y [Stot] está en función de la cantidad de sedimento resuspendido y de la profundidad de la columna de agua. Debido a que [Cd] en el sedimento es <0.34 mg kg⁻¹ se consideró una concentración de 0.33 mg kg⁻¹ y de esta manera considerar las [Cd] más adversa en las simulaciones. El pH=8 fue el que se determinó en la presa Colimilla y registra este valor debido a la gran cantidad de materia orgánica presente en la presa, esta materia orgánica al oxidarse forma fulvatos que al reaccionar con el agua de la presa forman ácidos fúlvicos y OH⁻, debido a esta concentración de OH⁻ el pH de la presa es ligeramente alcalino.

Para todos los escenarios se consideraron la resuspensión de 5 cm de la capa de sedimento. Se simuló la resuspensión de sedimento para la presa nueva (profundidad promedio 56 m) y profundidades de agua de 30 y 10 m, que representan diferentes grados de acumulación de sedimentos en la presa. El agua intersticial se consideró para predecir si existe riesgo para la biota bentónica.

Tabla 13. Escenarios de simulación de la desorción de Cd de los sedimentos considerando diferentes profundidades del agua de la presa Arcediano.

Parámetro	56 m	30 m	10 m	Agua Intersticial
Temperatura°C	25	25	25	25
pH	8	8	8	8
Eh mV	-400 a 400	-400 a 400	-400 a 400	-400 a 400
[Cd] mol L ⁻¹	8.91E-10	1.66E-09	4.99E-09	1.51E-06
[Stot] mol L ⁻¹	1.49E-06	2.78E-06	8.3E-06	2.5E-03
Área superficial m ² L ⁻¹	39.5	73.7	221	66960
[NO ₃] mol L ⁻¹	1.21E-04	1.21E-04	1.21E-04	1.21E-04
[CO ₃ ²⁻] mol L ⁻¹	2.5E-05	2.5E-05	2.5E-05	2.5E-05
[SO ₄ ²⁻] mol L ⁻¹	8.89E-04	8.89E-04	8.89E-04	8.89E-04
[Cl ⁻] mol L ⁻¹	3.1E-03	3.1E-03	3.1E-03	3.1E-03
[Na ⁺] mol L ⁻¹	9.2E-03	9.2E-03	9.2E-03	9.2E-03
[Mg ²⁺] mol L ⁻¹	8.8E-04	8.8E-04	8.8E-04	8.8E-04
[Ca ²⁺] mol L ⁻¹	2.0E-03	2.0E-03	2.0E-03	2.0E-03

Todas las simulaciones consideran la resuspensión de los 5 cm de sedimento disueltos en toda la columna de agua y además el Cd se encuentra asociado al sedimento resuspendido (Figura 17).

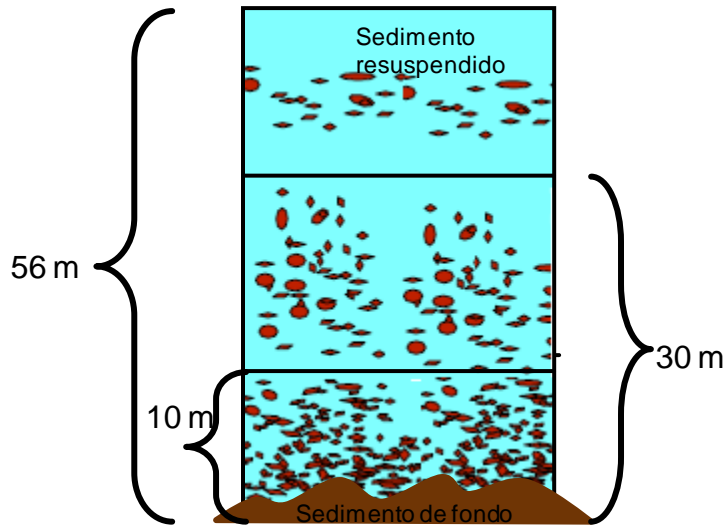


Figura 17. Columna de agua con 5 cm de sedimento resuspendido a diferentes profundidades.

4.2.1 ESCENARIO I

El primer escenario considera la profundidad promedio de la presa nueva. La hoja de entrada del modelo para este escenario se encuentra en la Tabla 1B del Anexo B. Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 18 y la Tabla 14. Se observa que casi 100% del Cd se adsorbe al sedimento bajo este escenario.

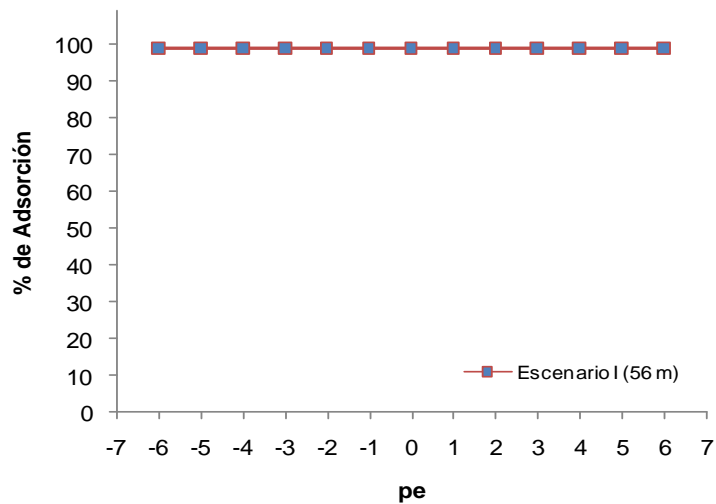


Figura 18. Simulación con HYDRAQL en función del pe y pH=8, en una columna de agua de 56m.

4.2.2 ESCENARIO II Y III

El segundo y tercer escenario consideran profundidades promedio del agua de 30 m y 10 m, respectivamente, representando diferentes grados de azolve de la presa. Las hojas de entrada que describen estos escenarios se presentan en la Tablas 2B y 3B, respectivamente, del Anexo B. Los resultados indican que, al igual que para el primer escenario, se encuentra adsorbido más que 99% del Cd total en el sistema (Tabla 14).

El modelo HYDRAQL considera en su base de datos (Papelis *et al.*, 1988) la disolución reductiva de óxidos de manganeso y la precipitación de sulfuro de hierro al disminuir el potencial redox en el sistema. Como los resultados de los experimentos de adsorción de Cd en los sedimentos de la presa sugieren, que la incorporación del metal ocurre principalmente en los minerales arcillosos, no se incluyeron las reacciones de disolución de los minerales de hierro y manganeso en las simulaciones. Por lo tanto, no se observa influencia de los cambios en potencial redox, sobre el grado de adsorción de Cd. Al ser clasificado como sedimento arcillosos esto justifica el por qué de la adsorción de Cd, resultados similares han sido observados por Espinosa (2008) y Barceló (2000).

4.2.3 ESCENARIO IV

El cuarto escenario considera el agua intersticial en los sedimento de la presa. La hoja de entrada de este escenario se encuentra en la tabla 4B, del Anexo B. Bajo este escenario, la concentración de Cd disuelto asciende a $8.736E-07$ mg L⁻¹. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

4.2.4 COMPARACIÓN DE LOS ESCENARIOS SIMULADOS

Las concentraciones simuladas de Cd liberado del sedimento bajo los diferentes escenarios, no muestran variación alguna con el Potencial Redox. Esto se justifica por la adsorción preferencial de este metal en los minerales arcillosos del sedimento en lugar de óxido de hierro y manganeso donde se hubieran observado cambios por el estado de oxidación de estos minerales.

Tabla 14. Resultados de la [Cd] disuelto para los escenarios simulados.

Profundidad de la columna	[Cd] disuelto		
	%	mol L ⁻¹	mg L ⁻¹
56 m	0.182	4.6506E-12	5.20867E-07
30 m	0.543	4.6698E-12	5.23018E-07
10 m	1.011	4.6956E-12	5.25907E-07
Intersticial	0.001	7.8E-12	8.736E-07

En la columna de agua con profundidad de 10 m y considerando un pH=8, se observa una mayor concentración del Cd debido a que es un ión metálico que tiende a formar especies con sulfuros ya que a 10 m baja la oxigenación y forma compuestos pocos solubles, el Cd que es un ácido Pearson suave tiende a unirse a bases suaves de Pearson como son los S²⁻ y húmicos. Además la solubilidad (Tabla 5A, Anexo A) del CdS es muy pequeña indicando con esto que se puede presentar esta especie química a los 10 m de profundidad de la presa.

Al comparar las concentraciones disueltas con los criterios ecológicos de la calidad de agua para uso como fuente de abastecimiento de agua, se encuentra que los valores están por debajo del límite establecido de 0.01 mg L⁻¹. (DOF, 1999). Esto indica que el agua de la presa no presentará problemas de contaminación por Cd en el agua de la presa Arcediano. Los resultados de la simulación en agua intersticial no rebasa los límites de los criterios ecológicos para la vida acuática (DOF; 1999). Esto resultados fueron determinados bajos las condiciones de trabajo propuestas.

CONCLUSIONES

Las reacciones superficiales entre Cd y los sedimentos que se acumularán en la presa Arcediano, son procesos importantes que afectan la distribución y sobre todo la adsorción de Cd en el sedimento con una rápida adsorción del 98% en 24 horas.

El modelo de equilibrio químico utilizado en este trabajo incluye la descripción de la interacción agua-sedimento, que permite incorporar la especiación en solución y la estequiometría para reacciones de formación de complejos en superficie. La reacción de adsorción describe que el Cd se adsorbe como complejo de esfera exterior, y la constante de adsorción obtenida intrínseca del sedimento permitió simular con la constante propia del área de estudio.

Usando el modelo HYDRAQL, se obtuvo la reacción de equilibrio y la constante de adsorción de Cd en sedimentos de la zona de estudio que corresponde a una $K = 10^{3.2}$ con esta información, la caracterización de los sedimentos, los sitios de adsorción y la calidad del agua se pronosticó la desorción de Cd durante eventos de resuspensión de sedimentos para las profundidades de 10, 30 y 56 m. De ahí que, el Cd se mantendrá adsorbido en los sedimentos bajo los escenarios simulados, que incluyen diferentes grados de sedimentación en la presa y la simulación de la concentración de Cd en el agua intersticial de los sedimentos.

Según dicha simulación, la presencia de Cd en los sedimentos de la presa no tendrá un efecto adverso sobre la calidad del agua en la misma, siempre y cuando contenga suficiente oxígeno disuelto y bajas concentraciones del metal.

La aplicación de los modelos de formación de complejos en superficie tiene un amplio desarrollo en estudios teóricos de la distribución de contaminantes entre agua y minerales puros. Sin embargo, existen pocos estudios que aplican esta herramienta a sistemas naturales, aunque para evitar incertidumbre se requiere alimentar con más parámetros estos modelos, y de esta forma no limitar su estudio.

RECOMENDACIONES

Dado que las concentraciones de Ni en sedimentos de la zona de estudio rebasan los criterios de efecto a la vida acuática (Hansen y González, 2009), se recomienda aplicar la metodología presentada en este trabajo para el estudio de la desorción de este metal en la presa Arcediano.

Se requiere de otros muestreos durante la temporada de lluvias y otros más en estiaje, además de realizar otras simulaciones con otros programas, ya que en esta simulación con el HYDRAQL solo se consideró el potencial redox sin variación de pH, para no limitar el estudio y no generar incertidumbre en los resultados.

Debido a la alta capacidad adsorptiva que presenta el sedimento de los sitios de muestreo, es recomendable la caracterización por rayos x mediante la técnica de polvos. Se sospecha la presencia de arcillas tipo cánditas (Barceló, 2000) que presentan áreas superficiales muy grandes por lo tanto deben de contener a su vez muchos sitios activos

ANEXO A. RESULTADOS DE LA CALIDAD DEL AGUA

Tabla 1A. Resultados de parámetros de campo del río Santiago.

Parámetro	Unidad	Arcediano	Colimilla	Matatlán	Zapotlanejo	El Salto
Oxígeno disuelto	mg L ⁻¹	5.6	4.2	6.5	3.2	0.3
Conductividad eléctrica	μS cm ⁻¹	1075.0	1426	1419	1510	1618
Sólidos disueltos totales	mg L ⁻¹	730	960	SD	SD	1036
pH	s/ unidad	8.6	8.0	8.2	8.0	6.9
Potencial redox	mV	184	71	88	75	-286
Temperatura	°C	23.5	25.0	25.6	24.8	20.9
Profundidad	m	0.5	10.0	0.2	0.2	0.3
Turbidez agua cruda	UNT	22.0	4.1	7.2	SD	37.6
Turbidez agua filtrada	UNT	7.6	3.0	2.0	SD	11.6
NH ₃	mg L ⁻¹	7.5	6.7	6.6	11.6	10.6
PO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	11.0	19.8	22.2	5.3	24.4
P-PO4	mg L ⁻¹	3.6	6.5	7.3	1.7	7.9
N-NO ₃	mg L ⁻¹	1.3	3.0	7.2	2.9	0.2
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	111	224	110	219	56
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	27.0	43.5	25	21	54

SD – Sin determinación

Tabla 2A. Resultados de iones mayores en la presa Colimilla.

Parámetro mg L ⁻¹	Colimilla A	Colimilla B	Colimilla C
Alcalinidad total	456.1	451.4	451.4
Ca ²⁺	82	82.1	82.4
Cl ⁻	112.2	112.3	111.5
Mg ²⁺	21.2	21.5	21.4
N-NO ₃	8.5	7.4	6.5
K ⁻	42.9	40.8	41.9
Na ⁻	213	213.3	212.9
SO ₄ ²⁻	85.3	85.5	85.3

Tabla 3A. Resultados de metales y COT en sedimentos de fondo del río Santiago (mg kg^{-1})

Parámetro	Colimilla	El Salto	ISQG	PEL
aluminio	37 363.2	30 438.8	SL	SL
arsénico	< 1.1	< 1.1	5.9	17.0
cadmio	< 0.34	< 0.34	0.6	3.5
cobalto	12.6	7.8	SL	SL
cromo	43.2	73.4	37.3	90.0
cobre	50.5	123.9	35.7	197.0
hierro	28 739.4	18 034.3	SL	SL
manganeso	1 182	147	460	1 100
níquel	45	109	SL	36
plomo	16.9	30.5	35.0	91.3
zinc	185.1	178.2	123.0	315.0
mercurio	0.14	0.16	0.17	0.486
COT	106 613	84 694	SL	SL

COT – Carbón orgánico total

SL- Sin límite

ISQG - Guía provisional de calidad de sedimentos

PEL – Nivel de Probable Efecto

Debido a la carencia de una normatividad en México que establezcan límites para los niveles de contaminantes en sedimentos, en esta tesis se usaron los límites ecológicos establecidos por Canadá para la protección de la vida acuática (CCME, 2002). Estos límites se dividen en ISQG (guía provisional de calidad de sedimentos) donde se espera que casi no ocurran efectos adversos (<25%). El siguiente nivel es el PEL (Nivel de Probable Efecto), donde los efectos adversos ocurren con una probabilidad entre 25 y 50%.

Tabla 4A. Resultados de metales suspendidos y totales en agua (mg L⁻¹)

Metal	El Salto susp.	Zapotlanejo total	Matatlán total	Matatlán susp.	Colimilla susp.	Arcediano susp.
aluminio	0.07	0.34	0.43	0.15	0.03	0.18
arsénico	0.00002	0.0053	0.0053	0.025	0.000001	0.000034
cadmio	0.000003	0.001	0.001	0.005	0.000003	0.00017
cobalto	0.00005	0.004	0.004	0.000072	0.000009	0.000057
cromo	0.0002	0.004	0.004	0.0004	0.0001	0.0024
cobre	0.0005	0.0045	0.0045	0.00051	0.00017	0.0079
hierro	0.044	0.84	0.40	0.115	0.019	0.092
manganeso	0.002	0.421	0.304	0.036	0.003	0.013
mercurio	0.000001	0.0006	0.00045	0.000001	0.000001	0.00004
níquel	0.0004	0.004	0.004	0.0006	0.00005	0.0004
plomo	0.00012	0.006	0.006	0.00014	0.000033	0.00057
zinc	0.0015	0.032	0.073	0.002	0.0005	0.015

Tabla 5A. Solubilidad de compuestos de Cd (g /100 ml)

Formula	Agua fría	Agua caliente
CdCO ₃	insoluble	insoluble
CdCl ₂	90 ^{0°}	147 100°
CdCl ₂ .H ₂ O	168 ^{20°}	180 ^{100°}
Cd(OH) ₂	0.00026 ^{25°}	S/V
Cd(NO ₃)	109.7 0°	326 59.5°
Cd(NO ₃).4H ₂ O	215 0°	S/V
CdO	insoluble	insoluble
CdSO ₄	76.5 ^{0°}	60.8 ^{100°}
CdS	0.00001 ^{20°C}	S/V

Perry.R, 2001

ANEXO B. HOJAS DE ENTRADA PARA LA SIMULACIÓN CON HYDRAQL

Tabla 3B. Hoja de entrada para la simulación de adsorción de Cd en 10 m de columna de agua

```

Adsorción de Cd en función del pE y pH=8. Columna de agua 10 m
  [Cd]= 4.99E-9, área superficial= 221 m2/L
0.001 1 0 25.00 1.000E-5 31 100 /XMU KEYMU ACTCOR TEMP EPS NCASES ITMAX
1 0 0 1 1 1 /IHYDRA IINPUT ICHARG IPDIST IPCENT
IALLPC
2 1 4 0 80000 /KEY IADS MODEL IDIFOP LIMADS
0.8 0.2 0 221 0 0 0 /C11 C21 C31 AREA1 C12 C22 C32 AREA2
11 5070 5080 5090 5100 5210 5220 5230 5240 5250 5260 5270 5930 5940 5950
5951 20570 20620 86150 0 /
8 8.01 1 /LINE FOR PH STEPPING
99 -6 6 1 /LINE FOR pE STEPPING
11 -9.000 4.9900E-9 /DATA FOR COMPONENTS Cd++
157 -4.000 5.3000E-4 / NO3-
50 -8.000 0.0000E-0 / H+
101 -12.000 0.0000E-0 / CO32-
4 -3.000 1.0000E-3 / K+
102 -4.00 8.8000E-4 / SO42-
103 -3.000 3.1000E-3 / Cl-
5 -3.000 9.2000E-3 / Na+
1 -3.00 1.9000E-3 / Ca++
2 -4.00 8.8000E-4 / Mg++
184 -6.000 8.3600E-6 / SOH
180 -1.000 0.000 / PSIO
182 -1.000 0.000 / PSIB
183 -1.300 0.000 / PSID
0 0.000 0.000 /
2 /
86105 -8.5 184 1 50 -1 180 -1 0 0 0 0 0 0 /
86110 5.5 184 1 50 1 180 1 0 0 0 0 0 0 /
86115 -5.2 184 1 50 -1 180 -1 5 1 182 1 0 0 /
86120 7.9 184 1 50 1 180 1 103 1 182 -1 0 0 /
86125 -5.85 184 1 50 -1 180 1 1 1 0 0 0 0 /
86130 9.79 184 1 50 1 180 1 157 1 182 -1 0 0 /
86135 -5.2 184 1 50 -1 180 -1 2 1 103 1 182 1 /
86150 3.2 184 1 50 -0.7 180 -1 11 1 182 2 0 0 /
0 0.0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /
3 /
50 8.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /
0 0.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /
6 /
180 0.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /
182 0.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /
183 0.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 /

```


ANEXO C. MEDIDAS CORRECTORAS

Intercambio Iónico

Esta operación unitaria también se incluye dentro de los tratamientos terciarios. De manera análoga que con la operación anterior, este es un tratamiento muy específico, y en consecuencia, de aplicación a casos muy concretos. De costes también elevados, tanto de implantación como de mantenimiento, a pesar de su regeneración. Esto hace que no se utilice demasiado en el campo de aguas residuales (más en las industriales que en las urbanas). Sólo se aplica en aquellos casos en los que la eliminación del contaminante venga impuesta por su toxicidad (metales pesados, etc...) o que se recupere un producto de alto valor. Algunas de estas aplicaciones son:

- Eliminación de isótopos radiactivos.
- Descontaminación de aguas con mercurio.
- Eliminación y recuperación de cromatos y cianuros.
- Eliminación y recuperación de antibióticos.
- Recuperación de oro.

El proceso consiste en la sustitución de uno o varios iones presentes en el agua a tratar por otros que forman parte de una fase sólida finamente dividida, denominada cambiador, sin alterar su estructura física y pudiendo posteriormente regenerarlo para volverlo a su estado primitivo. Los cambiadores más utilizados son las <Resinas orgánicas sintéticas (ácidas o básicas)>. La capacidad de una resina viene definida por la cantidad de iones (aniones y cationes) que puede retener por unidad de peso o volumen, expresada en miliequivalentes/ml o miliequivalentes/g. Dependiendo dicha capacidad, de su naturaleza, cantidad y tipo de regeneración utilizada. La regeneración de la resina se realiza haciéndole pasar una disolución concentrada del ión desplazado en la operación de cambio.

Los equipos utilizados para esta operación, son los INTERCAMBIADORES IÓNICOS, generalmente columnas de relleno. (Cerón *et al.*, 2005)

Osmosis Inversa

Se incluye dentro de los tratamientos terciarios y presenta análogas características al caso anterior: tratamiento muy específico, de aplicación a casos muy concretos, de costes

elevados, hace que no se utilice demasiado en el campo de aguas residuales. Sólo se aplica en aquellos casos en que es necesario recuperar y revalorizar ciertos compuestos:

- Concentración de metales de aclarados procedentes de baños de galvanización (niquelado, cobreado, cadmiado, latonado,...).
- Recuperación de nitrato amónico (de abonos nitrogenados).
- Procesos farmacéuticos.

La Osmosis Inversa tiene su origen en la comprobación de la reversibilidad del fenómeno de ósmosis directa o natural.

Si se dispone de dos disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana semipermeable habrá un paso de disolvente por efecto de la presión osmótica, de la disolución más diluida a la más concentrada, hasta que ambas adquieren la misma concentración (*ósmosis directa*).

Ahora bien, si se aplica a la disolución concentrada una presión superior a la osmótica, se producirá un paso de disolvente de la disolución más concentrada a la más diluida, hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Este fenómeno se denomina *ósmosis inversa*.

Normalmente, se suelen utilizar entre otras muchas, sólo dos tipos de membranas: la de acetato de celulosa y las de poliamidas aromáticas. Las primeras soportan un mayor caudal que las segundas. La mayor dificultad de este proceso de ósmosis inversa estriba en la obtención de membranas suficientemente estables y de una vida aceptable (es decir de larga duración de aplicación). (Cerón *et al.*, 2005)

Oxidación-Reducción

Los procesos redox se caracterizan por la existencia de una transferencia de electrones entre los compuestos que intervienen en la reacción, de tal forma que un compuesto los cede y otro los capta. Es decir, es una reacción entre un compuesto oxidante y uno reductor. Los equipos que se utilizan son *TANQUES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN*. (Cerón *et al.*, 2005)

Su aplicación al campo del tratamiento de agua se centra en la eliminación de compuestos tóxicos: cianuros y cromatos. Los cianuros proceden de Plantas de acabado de superficies y de material y proceso fotográfico. Los cromatos de fábricas de curtidos y recubrimientos.

Cianuros: Consiste en transformar por oxidación el cianuro a cianato, empleando como oxidante cloro u ozono en medio básico (hidróxido sódico) y posterior conversión del cianato en gases de anhídrido carbónico y nitrógeno por nueva oxidación con cloro u ozono en el mismo medio básico (pH = 8-9.5).

Cromatos: Consiste en transformar por reducción el cromo 6+ en cromo 3+, empleando como reductor sulfato ferroso en medio ácido (ácido sulfúrico) (pH = 2-3), y posterior precipitación del hidróxido insoluble por neutralización con cal.

Precipitación

Consiste en la dosificación de determinados productos químicos al agua a tratar, con el fin de llevar a cabo una reacción con un contaminante o grupo de ellos, obteniéndose compuestos insolubles que por posterior sedimentación o filtración son eliminados del medio.

Es necesario realizar ensayos en el laboratorio para conocer el consumo de reactivos, y en consecuencia, llevar a cabo el diseño correcto de los equipos de dosificación. Los equipos empleados son los *PRECIPITADORES*. (Cerón *et al.*, 2005)

Las principales aplicaciones en el tratamiento de agua se centra en la eliminación de: Fosfatos, Compuestos tóxicos (metales pesados) y Fluoruros.

Fosfatos: Se precipitan con sales de aluminio o hierro (generalmente sulfatos).

Metales pesados: Se precipitan en medio básico con hidróxido cálcico. Se suele hacer a dos niveles de pH:

- pH= 8 Precipitan: Fe, Al, Cr³⁺, Cu.
- pH= 10,5 Precipitan: Pb, Mn, Hg, Ni, Cd, Zn.

REFERENCIAS

Aguilar, V. (2003). *Aguas continentales y diversidad biológica de México un recuento actual*. Biodiversitas. Mayo 2003, Num. 48, pp 4-6. Disponible en web: <http://www.conabio.gob.mx/otros/biodiversitas/doctos/pdf/biodiv48.pdf> [Consulta: 5-diciembre-08]

ASTM. (American Society for Testing and Materials). 2000. *Standard test methods for moisture, ash and organic matter of peat and other organic soils*. D2974-C. Disponible en web: http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D2974.htm?L+mystore+wyr0614 [Consulta: 20-Julio-2006]

ASTM. (American Society for Testing and Materials). 2002. *Standard test method for particle-size analysis of soils*. D422-63. Disponible en web: http://www.techstreet.com/cgi-bin/detail?product_id=4130 [Consulta: 4-Enero-2007]

ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry). 1999. *Toxicological profile for cadmium*. Public health service Department of health and human service. Atlanta, GE. USA. Disponible en web: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>. [Consulta: 5-Diciembre-2009]

AyMA (Agua y Medio Ambiente). 2006. *Identificación y caracterización de fuentes de contaminación de las cuenca directa del río Santiago, entre los municipios de Ocotlán y*

Tonalá, y directa del río Zula. Informe final. CEA. Guadalajara, Jalisco. Disponible en web: http://www.ceajalisco.gob.mx/nota_ops.html [Consulta: 01-Diciembre-2008].

Barceló, Q.I. 2000. *Estudio de la Movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn en sedimentos de la presa José Antonio Alzate en el Estado de México*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México. México, D.F.

Barceló, Q., Bussy, A., Solís, Carapia, L. y Barrios, L. 2002. *Evaluación de los contaminantes metálicos de los sedimentos de la presa J. A Alzate en el edo. de México*. Memorias del XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México del 27 al 31 de octubre.

Belzile, N., Lecomte, P. y Tessier, A. 1989. *Testing readsorption of trace metals during partial chemical extractions of botton sediments*. Environ.Sci.Technol. Vol. 23. pp1015.

Benjamin, M. y Leckie, J. 1995. Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. En: Maya, P. y Hansen, A.M. *Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del Lago de Chapala, México*. Ingeniería Hidráulica en México. Enero-abril. Vol. X, núm. 1, pp. 35-36.

Bradford, W. y Horowitz, A. 1982. *The role of the chemistry of aquatic systems proceedings of the sediment chemistry workshop*. Technical paper, Water resources division of the USA Geological Survey. Febrero, pp. 8-12.

Bussy, A. en Barceló 2002. *Evaluación de los contaminantes metálicos de los sedimentos de la presa J. A Alzate en el edo. de México*. Memorias del XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México del 27 al 31 de octubre.

Bussy, B., Barceló, Q.I. y Solís C. 2004. *Transporte de Fe, Cd y Zn en los sedimentos del río Lerma: influencia de la presa J.A. Alzate, Edo. de México*. Memorias del XIV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales (FEMISCA). Mazatlán, Sinaloa del 12 al 14 de mayo.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. En: Canadian Environmental Quality Guidelines, No. 1299. ISBN 1-896997-34-1. Winnipeg.

CEA (Comisión Estatal de Agua de Jalisco). 2007. *Memoria Documental del proyecto "Arcediano"*. Capítulo 1 PONERLO GENERAL Antecedentes. Febrero del 2007.

CEA (Comisión Estatal del Agua de Jalisco). 2008. *Zona conurbada de Guadalajara, información general y sistema Integral de saneamiento de abastecimiento para la zona conurbada de Guadalajara*. Disponible en web: <http://www.ceajalisco.gob.mx> [Consulta: 30-Noviembre-2008].

CEA (Comisión Estatal del Agua de Jalisco). 2009. *Actualización y caracterización de fuentes de contaminación de la Cuenca del Río Verde en el Estado de Jalisco*. Disponible en web: http://www.ceajalisco.gob.mx/nota_ops.html [Consulta: 8-Febrero-2009].

Cerón, G., Moreno, L. y Olías, A. 2005. *Contaminación y tratamiento de aguas. Módulo III*. Segunda edición. Universidad de Huelva, España. ISBN: 84-608-0077-6. Pp. 130-139.

Chin, H. L., Chih Y., Ch., Bai L. W. and Shu H. Y. 2002. *Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid*. Water Researc. Volumen. 36. Pp. 4943-4950.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2008. *Estadísticas del agua en México*. Disponible en web: <http://www.aneas.com.mx/documentos.html> [Consulta: 30-Julio-2008].

Corzo-Juárez, C.E. 2009. *Contaminación de la cuenca del Arcediano y propuesta de saneamiento*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. 80 p.

DOF (Diario Oficial de la Federación). 1989. Criterios ecológicos de la calidad del agua, CE_CCA_001/89. México, 2 de diciembre de 1989.

DOF (Diario Oficial de la Federación) 2002. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Diciembre 31.

Douglas, M. R. 2002. *Adsorption Chemical Engineering*. University of Maine. Pp. 2-18.

Drever, I. 1988. *The geochemistry of natural waters*. Segunda edición. Editorial Prentice-Hall. ISBN: 0-13-351396-3. New York. 437p.

Espinosa, I.U. 2008. Movilidad geoquímica de Cd, Fe y Pb en los sedimentos del río Lerma antes de la entrada de la presa J.A. Alzate. Tesis maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. México, D.F.

Förstner U. 1986. *Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles*. Proceedings of the international symposium on metal speciation, separation and recovery, Chicago, Illinois. Editorial Lewis Publ. 3-26 pp.

Fu, G. y Allen H.E. 1992. *Cadmium adsorption by oxic sediments*. Water Research. Volumen 26. Pp. 225-233.

García, J.A. 2008. *Determinación de la capacidad de adsorción de Cd, Cu y Pb por el sedimento de la presa José Antonio Alzate en el estado de México*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. México, D.F. 110p.

Glasstone, S. 1961. *Tratado de Quimica Física*. Cuarta edición. Colección Ciencia y Técnica, Editorial. Aguilar, Madrid, España.

Grundl, T. 1995. *Metal contaminated aquatic sediments*. Editado por Allen Herbert. Editorial Ann Arbor Press, Inc. ISBN: 1- 57504-010-7. Chelsea, Michigan. Pp149-153

Guerasimov, Y. A., Drevin, V., Eriomin, E., Kiseliov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G. y Shliguin, A. (1977). *Curso de Química Física*. 2ª Edición, Tomo I. Ediciones MIR, Moscú, Rusia. 449-456.

Hansen, A.M. 1989. *Adsorción de cobalto en sedimentos marinos: Evaluación experimental y simulación numérica*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. 132 p.

Hansen, A.M. 1992. *Metales pesados en el sistema Lerma-Chapala: distribución y migración*. Ingeniería hidráulica en México. Vol.VII, núm. 2, pp 92-98.

Hansen, A.M. y Maya, P. 1997. *Adsorption-desorption behaviors of Pb and Cd in Lake Chapala, México*. Environment international. Vol. XXIII, núm. 4, pp. 553-564.

Hansen, A.M y González-Marquez, L.C. (2009). *Estimation of risks to contaminate water in the Arcediano dam, Jalisco, México*. Sometido a Journal of environmental science and health.

Hayes, K. y Leckie, J. 1986. *Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface*. In: Geochemical processes at mineral surfaces. Editores Davis y Hayes. American Chemical Society, pp 114-141.

Jenne. E. 1977. *Trace element sorption by sediment and soils—sites and processes*. Symposium on Molybdenum in the Environment. Chappell W. and Petersen K. Eds. Marcel Dekker. Volumen 2. Pp 425-553.

Leckie, J.O. 1995. Adsorption and transformation of trace metals element species at sediment/water interface. En: Maya, P. y Hansen, A.M. *Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del Lago de Chapala, México*. Ingeniería Hidráulica en México. Enero-abril. Vol. X, núm. 1, pp. 35-40.

LFDMA (Ley Federal de Derechos en Materia de Agua). 2007. *Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales*. Diciembre 27, pp. 17-18.

Manahan, S. 2000. *Environmental chemistry*. Séptima edición, editorial Lewis publishers. ISBN: 1-56 670492-8. New York. 898 p.

Mance, G. 1989. *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*. Editorial Elsevier. Series Pollution monitoring . New York. 372p.

Margalef, R. 1978. *Limnología*. Editorial Omega. Madrid. 1010 pp.

Marín, R., (2003). *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España. Pp. 311.

Maron, S. H. y Prutton C. F. (1967). *Principles of Physical chemistry*. Cuarta Edición, Editorial The Macmillan Company, New York, USA.

Maya, P. 1996. *Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del lago de Chapala, México*. Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.

Morel, F. y Hering J.G. 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. Editorial John Wiley & Sons Publ. Capítulo. 8.

Mugica, A. y Figueroa, L. 1996. *Contaminación ambiental causas y control*. Documento técnico. UAM-Azcapotzalco. Mexico, D.F. 58p.

Müllerová, H., Kruml, O. y Muller, P. 2003. *Adsorption of copper and cadmium from aqueous solution by various types of sediments under static and dynamic conditions*. Czech geological survey. Vol. 78, núm. 3, 169-178 pp.

Papelis, C., Hayes, F. y Leckie J.1988. *Hydraql. A program of the computation of chemical equilibrium composition on aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface*. Tech. Rep. 306, Dept. Civil Eng., Stanford University, Stanford. USA.

Pearson, R. G. 1972. Hard and soft acids and bases. Inorganic chemistry. Volumen 11. Pp. 3146-3154.

Perry, 2001. *Manual del ingeniero químico*. Propiedades físicas y químicas, sección 2. Pp. 2-10 al 2-11.

Philp, R. 2001. *Ecosystems and human health: Toxicology and Environmental Hazards*. Segunda edición, Editorial Lewis Publishers. ISBT 1566705681. 352 pp.

Ramos M. (1998). *Caracterización de sitios activos de adsorción en sedimentos, mediante la competencia de los sistemas: Cu(II)-Zn(II), Mg(II)-Zn(II) y Pb(II)-Zn(II)*. Proyecto Terminal de Ingeniería Química, UAM-Azcapotzalco, 101 pp.

Rodríguez, I., Comas, J. y Poch, M. 2008. *Contaminación del agua: origen, control y monitoreo*. Reporte técnico. ISBN: 978-84-96742-37-6. Girona España, pp. 285-287.

Saldívar, L. Tovar, A. y Fortoul, G. 1997. *Cadmio*. Introducción a la toxicología ambiental. CEPIS. Pp. 211-226.

Salomons, W. 1985. *Sediments and water quality*. Science Technology. Volumen 6. Pp 315-326.

Sawyer, C., McCarty, P. y Parkin, G. 2001. *Química para ingeniería ambiental*. Cuarta edición. Editorial McGraw Hill. ISBN 958-41-0164-1. 713p.

Solís H., Barceló I., Rodríguez J., González C. y Avila P. (1997) Adsorción de Cu y Zn en el sedimento de un sitio de la presa J.A. Alzate en el Estado de México. Memorias Técnicas del XI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales A.C., Zacatecas, México.

Stumm, W. y Morgan, J. 1996. *Aquatic chemistry*. Tercera edición, Editorial Wiley Interscience. ISBN 0-471-51184-6. New York pp. 780.

Tessier, A. 1994. *Análisis de los mecanismos de interacción entre sólidos y metales tóxicos de interés ambiental en ecosistemas acuáticos*. Curso realizado en el CIEP de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 12-15 de abril.

Thorton, K., Kimmel, B. y Forrest E. 1990. *Reservoir limnology. Ecological perspectives*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Publ.

Torres, R. Y Gutierrez, F. 2001. *La metilación en sedimentos anaeróbicos, su importancia en el ciclo del mercurio y la salud humana*. UAM-I, Hidrobiología. *Contactos* 40, pp 21-32.

UdeG (Universidad de Guadalajara). 2004. *Estudio para la caracterización de lodos de los ríos Verde y Santiago*. Informe final CEAS-UdeG. Universidad de Guadalajara. Jalisco, México.

Van den Berg y Kramer, en Ortega, V. 1994. *Modelado de adsorción de Sr y Cs y su interacción partícula-agua en el gradiente salino*. Tesis Maestría, Universidad de baja California, pp 12-19.

Xing, B y Pignatello J.J. (1997). *Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly VinylChloride and Soil Organic Matter*. *Environmental Science and Technology*, Volumen 31. Pp 792-799.

Zachara, J.M. 1987. *Factors influencing the sorption of metals. Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems*. Volumen 1: Fate and Transport, Case Studies, Modeling, Toxicity. Baker R.A. Ed. Ann Arbor Science Publ. Pp. 429-444.

Zhu, c. y Anderson, G. 2002. *Environmental applications of geochemical modeling*. Segunda edición. Editorial Cambridge University. ISBN 0 521 80907. Cambridge, New York. 281p.